โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

**ชื่อโครงการ** สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการอบอ่อน

Physical and electrical Properties of Annealed Lead Free Piezoelectric Ceramics


**ชื่อนิสิต** นางสาวปภาณิน จิตจำ เลขประจำตัว 5933238823

นางสาวสุพรรษา สุวรรณสินธุ์ เลขประจำตัว 5933263423

**ภาควิชา** วัสดุศาสตร์

แขนงวิชาเซรามิกและวัสดุศาสตร์


**ปีการศึกษา** 2562

## คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี**

เรื่อง

# สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการอบอ่อน
# (Physical and electrical Properties of Annealed Lead Free Piezoelectric Ceramics)

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์


1. นางสาวปภาณิน จิตจำ เลขประจำตัว 5933238823
2. นางสาวสุพรรษา สุวรรณสินธุ์ เลขประจำตัว 5933263423


อนุมัติโดย

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฏฐพล แรงทน)
อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ปีการศึกษา 2562

**หัวข้องานวิจัย** สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการอบอ่อน

**โดย** นางสาวปภาณิน จิตจำ

นางสาวสุพรรษา สุวรรณสินธุ์

**สาขาวิชา** วัสดุศาสตร์

**แขนงวิชา** เซรามิกและวัสดุศาสตร์

**อาจารย์ที่ปรึกษา** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฏฐพล แรงทน

**ปีการศึกษา** 2562

---

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำงานศึกษากระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ โดยทำการศึกษาเงื่อนไขและตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยเราจะแบ่งเงื่อนไขในการเตรียมผง เป็น 4 เงื่อนไข ดังนี้ 1. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, 2. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, 3. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ และ 4. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อ x = 0.01 การศึกษาพบว่า การเกิดเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ โดยอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 °C/min เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากทำให้ผงของเงื่อนไขที่ 1,3,4 เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ และนำผงที่เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดแล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1400 °C Heating rate 3 °C/min ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากทำเม็ดเซรามิกที่ได้ให้เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์

**Title** Physical and Electrical Properties of Annealed Lead Free Piezoelectric Ceramic

**Authors** Paphanin Jitjum
Supansa Suwannasin
**Department** Materials Science
**Field** Ceramics and Materials Science
**Advisor** Assistant Professor Dr. Natthaphon Raengthon

**Academic Year** 2019

---

## Abstract

In this research, the processing and properties $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ lead free piezoelectric materials were studied. The effects of processing parameters on phase formation, microstructure, physical and electrical properties of ceramic were investigated the following 4 compositions were selected, i.e, 1. Stoichiometric $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, 2. Ba-deficient $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, 3. Ca-deficient $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ and 4. Ba-Ca-deficient $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ all of which (x = 0.01) It was found that phase formation, microstructure, physical and electrical properties significantly depend on calcination temperature. The calcination condition at 1300 °C for 5 h and heating rate 5 °C/min is the suitable condition for composition 1,3, and 4 to generate pure perovskite powder At sintering temperature 1400 °C and heating rate of 3 °C/ min, it is the suitable condition to maintain pure perovskite phase of ceramics.

# กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุน และความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ การดำเนินงาน และเงินทุนสนับสนุนจากคณาจารย์ ท่านทั้งหลายและหน่วยงานต่าง ๆ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์.ดร.ณัฏฐพล แรงทน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำให้ความช่วยเหลือ และคำปรึกษาตลอดการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณพี่นิสิตปริญญาเอกปริญญาโท สาขาเซรามิกและวัสดุศาสตร์ และเพื่อนนิสิตปริญญาตรีชั้นปีที่ 4 ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และเป็นกำลังใจในการศึกษาวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัวผู้ทำวิจัย ที่เป็นแบบอย่างที่ดี ตลอดจนส่งเสริมการศึกษาและให้กำลังใจเป็นอย่างดี ทำให้การศึกษาวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาวปภาณิน จิตจำ

นางสาวสุพรรษา สุวรรณสินธุ์

# สารบัญ

**หน้า**

บทคัดย่อภาษาไทย.....ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ข
กิตติกรรมประกาศ.....ค
สารบัญ.....ง
สารบัญตาราง.....ช
สารบัญรูป.....ซ
**บทที่ 1 บทนำ**.....1
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....2
**บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**.....3
2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....3
2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....4
2.2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....4
2.3 โครงสร้างเพอรอฟสไกด์.....8
2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว.....10
2.5 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....11
2.5.1 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล.....11
2.5.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....12
2.6 การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว.....13
2.7 กระบวนการซินเตอร์.....15
2.8 ไดอิเล็กทริก.....15
2.8.1 วัสดุไดอิเล็กทริก.....18

2.8.2 การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก.....19
2.8.3 ไดอิเล็กทริกเซรามิก.....19
2.9 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางความร้อน.....20
2.9.1 การอบอ่อนแบบสมบรูณ์.....20
2.9.2 การอบอ่อนแบบไม่สมบรูณ์.....21
2.10 LCR Meter.....21
2.10.1 LCR Meter แบบมือถือหรือพกพา.....21
2.10.2 LCR Meter แบบตั้งโต๊ะ.....21
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....22
2.12 การทดสอบทางกายภาพ.....25
2.12.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....25
2.12.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....26
**บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน**.....28
3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....28
3.1.1 สารเคมี.....28
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....28
3.2 ขั้นตอนการทดลอง.....29
3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต.....29
3.2.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปเซรามิกและเผาผลึก.....30
3.2.3 ขั้นตอนการวัดสมบัติต่าง ๆ.....30
3.3 ตารางการดำเนินงาน.....31
**บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง**.....32
4.1 ผลการศึกษาการเตรียมผง.....32
4.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$.....32
4.1.2 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.84},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ .....33
4.1.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$.....34
4.1.4 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง$(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ .....35

4.2 ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิก (Ba,Ca)(Zr,Ti)$O_3$.....36
4.2.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ($Ba_{0.85}$,$Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$.....37
4.2.2 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ($Ba_{0.85}$,$Ca_{0.14}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$.....37
4.2.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ($Ba_{0.84}$,$Ca_{0.14}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$.....38
4.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....39
4.3.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิการซินเตอร์ต่อโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก ($Ba_{0.9}$,$Ca_{0.10}$)($Zr_{0.15}$,$Ti_{0.85}$)$O_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....39
4.3.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิการซินเตอร์ต่อความหนาแน่นและขนาดของวัสดุเซรามิก ($Ba_{0.9}$,$Ca_{0.1}$)($Zr_{0.15}$,$Ti_{0.85}$)$O_3$.....39
4.3.3 ผลจากการศึกษาอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก ($Ba_{0.9}$,$Ca_{0.1}$)($Zr_{0.15}$,$Ti_{0.85}$)$O_3$.....40
4.3.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก ($Ba_{0.85}$,$Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....41
4.3.5 ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อความหนาแน่นและสมบัติทางด้านอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก($Ba_{0.85}$,$Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$.....42
4.3.6 ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก($Ba_{0.85}$,$Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}$,$Ti_{0.9}$)$O_3$.....43
4.3.7 ผลขององค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์.....43
**บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง**.....45
**เอกสารอ้างอิง**.....46

# สารบัญตาราง

**หน้า**

ตารางที่ 2.1 ความหนาแน่นและสมบัติอิเล็กทริกของ BCZT เซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน.....22
ตารางที่ 2.2 ผลของความหนาแน่น, ขนาดเกรน และอัตราส่วน c/a ต่อ $d_{33}$.....23
ตารางที่ 4.1 ตารางเปรียบเทียบความหนาแน่นและสมบัติทางด้านอิเล็กทริกของวัสดุ BCZT ในการอบอ่อน
ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....42

# สารบัญรูป

**หน้า**

รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม.....3
รูปที่ 2.2 P-E hysteresis loop ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....5
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (a) โครงสร้าง Cubic ที่อุณหภูมิสูง (b) โครงสร้าง Tetragonal ที่ อุณหภูมิห้อง.....6
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต($BaTiO_3$).....7
รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณ.....8
รูปที่ 2.6 โครงสร้างเพอรอฟสไกด์การเกิดโพลาไรเซชันของผลึก.....9
รูปที่ 2.7 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$ ).....9
รูปที่ 2.8 ภาพตัดขวางแสดงลักษณะการบดย่อยด้วยลูกบอล.....12
รูปที่ 2.9 การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว.....14
รูปที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$.....24
รูปที่ 2.11 แบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....25
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C.....33
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C.....34
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C.....35
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C.....36
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C.....37
รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C.....38

รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.85},Ca0_{.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$
เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C.....38
รูปที่ 4.8 สัณฐานวิทยาของวัสดุเพียโซอิเล็กทริคที่ผ่านการซินเตอร์ ในอุณหภูมิที่ต่างกัน.....39
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยที่อุณหภูมิการซินเตอร์ต่างกัน.....40
รูปที่ 4.10 สมบัติทางไดอิเล็กทริก, P-E curves, ค่าของ $2P_r$ และ $2E_c$
สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BCZT ที่เผาผนึกในอุณหภูมิที่ต่างกัน.....41
รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของวัสดุเพียโซอิเล็กทริค ที่ผ่านการอบอ่อน ในอุณหภูมิที่ต่างกัน.....42
รูปที่ 4.12 ค่าไดอิเล็กทริคคงที่และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริคในอุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน.....43

# บทที่ 1

# บทนำ

## ที่มาความและความสำคัญ

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าและเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลเช่น การเปลี่ยนแปลงโพราไรเซชันเมื่อได้รับแรงทางกลหรือ การเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าโดยเมื่อได้รับแรงเค้น (Mechanical stress) จะเกิดเหนี่ยวนำให้เกิดประจุไฟฟ้า (Electrical charge) หรือการจัดเรียงตัวทางไฟฟ้าขึ้น (Polarization) หรือในทางกลับกัน เมื่อวัสดุอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดแรงเครียดอัดภายในผลึก (Compressive strain) ทำให้วัสดุเกิดการบิดรูปไปจากเดิม และหากกลับทิศทางของสนามจะเกิดแรงเครียดดึง (Tensile strain) เซรามิกจะเกิดการหดและขยายตัว จากคุณสมบัติพิเศษดังกล่าวทำให้เพียโซอิเล็กทริกเป็นหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของระบบ micro-electro mechanical system (MEMS) ในทศวรรษที่ผ่านมาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ที่ใช้ตะกั่วเป็นหลักโดยเฉพาะ lead zirconate titanate ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น เซ็นเซอร์ (Sensor) แอ็กทูเอเตอร์ (Actuator) ตัวบันทึกแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric memories) และการเก็บเกี่ยวพลังงาน (Energy harvesting) เป็นต้น อย่างไรก็ตามตะกั่วเป็นที่รู้จักกันดีว่าเป็นพิษ แต่เราทราบกันดีว่าโลหะหนักประเภทตะกั่วเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตวัสดุทางไฟฟ้าหลายชนิด โดยในหลายขั้นตอนของกระบวนการผลิตการปลดปล่อยไอระเหยของตะกั่วและสารประกอบของตะกั่วซึ่งมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ส่งผลทำให้มีการปนเปื้อนของตะกั่วทั้งในดิน น้ำ และอากาศ วัสดุกลุ่มเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันมี สารประกอบตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยแสดงพฤติกรรมทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นกว่าสารประกอบอื่น แต่เนื่องจากตะกั่วมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและร่างกายมากกว่าสารประกอบอื่น จึงมีความสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยเน้นการพัฒนาและปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาค เพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าใกล้เคียงกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ซึ่งจากการศึกษาเราพบว่า สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่มีองค์ประกอบทางเคมีของ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบและมีสามารถในการแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ และแสดงค่าสัมประสิทธิ์ของเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) โดยงานวิจัยนี้จะเน้นไปที่การปรับสัดส่วนทางเคมีของ Ba และ Ca ให้ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของสารประกอบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ โดยจะศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของการอบอ่อนต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริก

**วัตถุประสงค์**

1. เพื่อศึกษาการเตรียมเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีองค์ประกอบทางเคมีไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์
2. เพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

**ขอบเขตการศึกษา**

งานวิจัยนี้มีขอบเขตของการศึกษาอยู่ที่การควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ซึ่งจะเน้นไปที่การเตรียมให้ Ba และ Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ และนำเอาสารประกอบไปทำการอบอ่อนที่เงื่อนไขต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลกระทบจากองค์ประกอบทางเคมีต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

**ผลที่คาดว่าจะได้รับ**

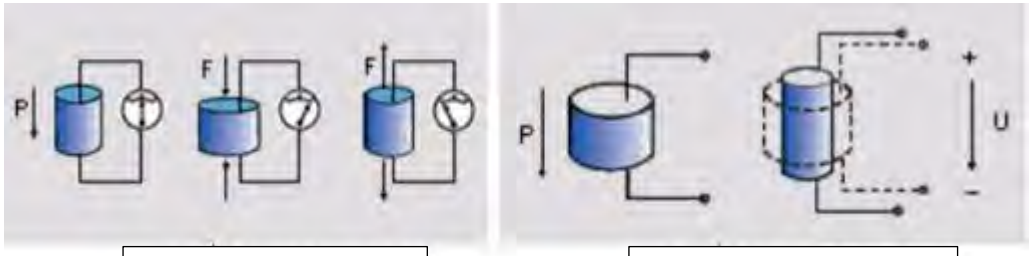
ได้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ที่สมบัติทางไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงจากการปรับองค์ประกอบทางเคมีและกระบวนการอบบอ่อน

# บทที่ 2
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางเอกสารวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของเฟสในแร่เพอรอฟสไกด์ และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแร่เพอรอฟสไกด์เมื่ออุณหภูมิในการเผาเปลี่ยนแปลงไป รวมไปถึงปริมาณสารสัมพันธ์ของแร่เพอรอฟสไกด์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

## 2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)

วัสดุเซรามิกที่เมื่อได้รับแรงกดหรือแรงดึงจะ เปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า Direct effect (ดังรูปที่ 2.1a) หรือ เมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้รับ กระแสไฟฟ้าจะเกิดการยืดหดตัวเองได้ ขนาดของการยืดหดนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของกระแสไฟฟ้าที่ได้รับ คือ เปลี่ยนจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล เรียกว่า Converse effect (ดังรูปที่ 2.1b) [1]




a. Direct Piezo Effect

b. Indirect Piezo Effect

รูปที่ 2.1 (a) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (b) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม [1]

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติ ทางไฟฟ้าและการยืดหยุนของวัสดุ คือ

$$D = dE + \boldsymbol{\varepsilon}^{T} E \text{ (Direct effect)} \qquad (2.1)$$

$$S = s^{E} T + dE \text{ (Indirect effect)} \qquad (2.2)$$

โดยที่ D คือ ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)

T คือ ความเค้น (Stress)

E คือ สนามไฟฟ้า (Electric field)

S คือ ความเครียด (Strain)

d คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)

s คือ ความหยุนของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)

**ε** คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

E โดยตัวยกกำลังในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่งในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่า ความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน $s^E$ ในสมการที่ 2.2 นั้น มีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่จากรูปแบบของสมการทั้ง สองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้น ๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึง เงื่อนไขของสภาวะที่กำหนด เช่น $d_{33}$ เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ใน การเกิดโพลาไรเซชัน (ปรากฏการณ์โดยตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้ง ของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังแสดงในรูปที่ 2.2) และค่า $d_{33}$ ที่ แสดงการเกิดโพลาไรเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น

$$D = d_{33}T_3 \text{ (Direct Effect)} \qquad (2.3)$$

$$S = d_{33}E_3 \text{ (Indirect Effect)} \qquad (2.4)$$

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมประสิทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ทีมีการสั่นและการเคลื่อนไหว [2]

## 2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ.1921 ในรูป ผลึกเชิงเดี่ยว(Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง โดยไม่ต้องถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอกและโพลาไรเซชันสามารถสลับขั้ว (Switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้า ภายนอกที่เหมาะสม โดยวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น แบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ ปกติ (Normal ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของ เฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสามแบบ มีดังนี้

**2.2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ**

**2.2.1.1การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก**

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จาก ปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วย พื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดง สมบัติ เพียโซอิเล็กทริกนี้มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองโดยกลุ่มผลึกที่มี ลักษณะการเกิดโพลาไรเซชัน ได้เองที่ขึ้นกับ อุณหภูมินั้น จะเรียกว่า “ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)” ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient ) ดังสมการที่ 2.5 [2]

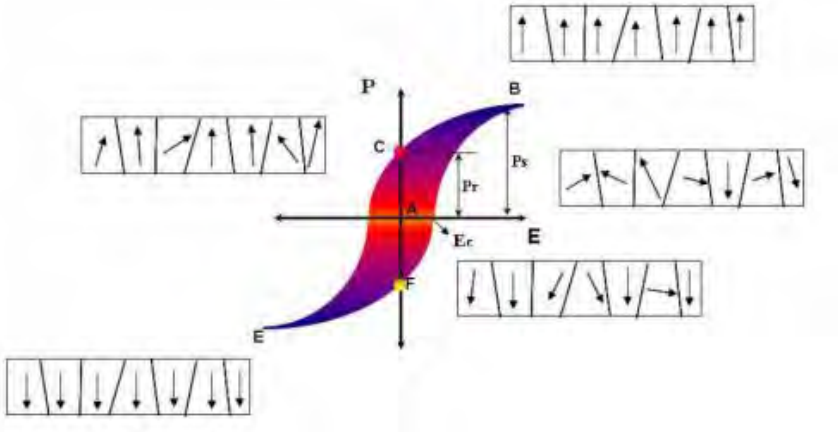
$$\Delta P_s = \pi \Delta T \qquad (2.5)$$

เมื่อ $\Delta P_s$ คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาไรเซชัน (มีหน่วยเป็น $mC/cm^2$)

$\Delta T$ คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น °C)

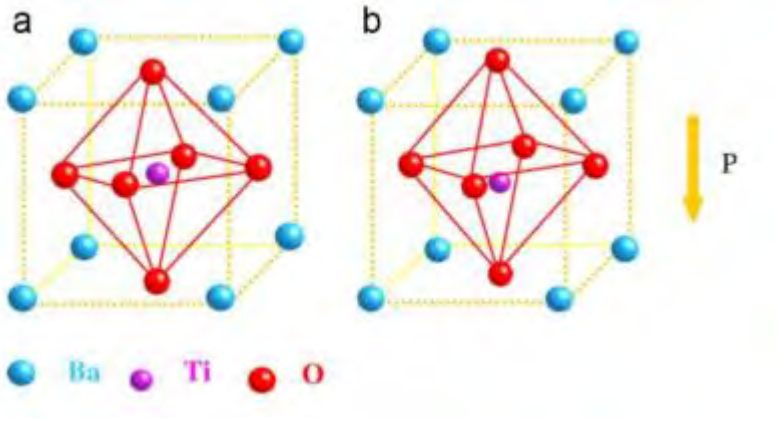
$\pi$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีบริเวณที่เกิดโพลำไรเซชัน ในลักษณะที่เหมือนกันและวางตัวในทิศทาง เดียวกัน เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric Domain) ซึ่งอาจจะมีหนึ่งโดเมนหรือหลายโดเมนก็ ได้รอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain Wall) เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะ ทำ ให้เกิดการเลื่อนของโดเมน และเมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่แรงพอ ก็จะสามารถสลับทิศทางโพลาไรเซชัน ใน โดเมนได้ เรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain Switching) ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก นั้นสามารถสลับขั้วโพลาไรเซชัน ตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้ด้วย Hysteresis Loop (รูปที่ 2.2)




รูปที่ 2.2 P-E hysteresis loop ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก [3]

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในทางบวก จะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวตามทิศทางสนามไฟฟ้า ที่ใส่เข้าไปจนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ได้ปริมาณของการโพลาไรเซชันมีค่าสูงสุด เรียกว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (Saturated Polarization หรือ $P_s$ ) และเมื่อนำสนามไฟฟ้าออก ค่าโพลาไรเซชันจะไม่ลดลงมาถึงศูนย์เนื่องจากยังมีบางโดเมนที่ยังคงสภาพโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ จึงทำให้เกิดค่า โพลาไรเซชันคงค้าง (Remnant Polarization หรือ $P_r$ ) และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามหรือในทางลบ ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงเรื่อย ๆ จนเท่ากับศูนย์ เรียกว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive Field หรือ $E_c$ ) และเมื่อ สนามไฟฟ้ามากกว่า $E_c$ จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทางทำให้เกิดเป็นลักษณะของ Hysteresis Loop ขึ้น ตัวอย่างของวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองตามธรรมชาติ ได้แก่ แบเรียมไททาเนต (รูปที่ 2.3) เนื่องจากแบเรียมไททำเนตมีโครงสร้างเป็น Tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง เมื่ออะตอมของไทเทเนียมเลื่อน ตำแหน่งไปอีกด้านของหน่วยเซลล์ (รูปที่ 2.3(b)) จะทำให้เกิดขั้วทางไฟฟ้าหรือโพลาไรเซชันขึ้น [3]

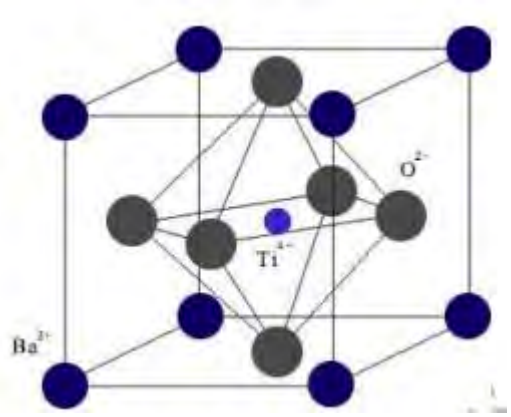



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (a) โครงสร้าง Cubic ที่อุณหภูมิสูง (b) โครงสร้าง Tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง [3]

**2.2.1.2 แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$ )**

แบเรียมไททานต ($BaTiO_3$ ) เป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจ และมีงานวิจัยออกมามากมาย เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย และมีคุณสมบัติที่น่าสนใจ เช่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) ที่สูง และมีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังมีการเจือ ธาตุลงในแบเรียมไททาเนต เพื่อการประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวต้านทาน (Thermistors) และอุปกรณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) เป็นต้น แบเรียมไททาเนตมีโครงสร้างเป็น

Perovskite ที่มีสูตรทำงเคมีเป็น $ABO_3$ โดยที่ A ($Ba^{2+}$) และ B ($Ti^{4+}$) เป็นไอออนบวก ซึ่ง A ที่มีขนาดใหญ่กว่า B จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์และ B จะอยู่ที่ใจกลาง ของหน่วยเซลล์ หรือภายใน Octahedral Void ของออกซิเจน ส่วนไอออนลบของออกซิเจนจะอยู่ที่ใจกลาง ของด้านทั้งหกของหน่วยเซลล์ [4]




รูปที่ 2.4 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต($BaTiO_3$) [4]

แบเรียมไทเทเนตเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกได้หลาย แบบตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป โดยอุณหภูมิที่ท ำให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส สำหรับอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสจาก Tetragonal เป็น Cubic เรียกว่า อุณหภูมิคูรี(Curie Temperature; $T_c$ ) ซึ่งค่า Dielectric Permittivity ($\boldsymbol{\varepsilon}_r$ ) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีสามารถ อธิบายได้ด้วย กฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss Law)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_r = \boldsymbol{\varepsilon}_0 + C/(T-Tc) \qquad (2.6)$$

โดยที่ $\boldsymbol{\varepsilon}_r$ คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า (Dielectric Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด (F/m)

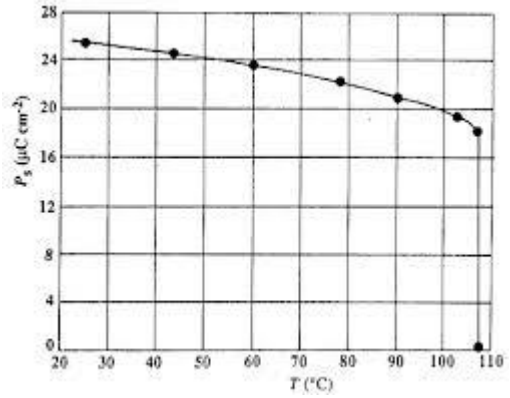
$\boldsymbol{\varepsilon}_0$ คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ ($8.854 \times 10^{-12}$ F/m)

C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie Constant)

$T_c$ คือ อุณหภูมิคูรี (°C)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (°C) [4]

การเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก $BaTiO_3$ จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ $T_C$) (รูป 2.7) [2]

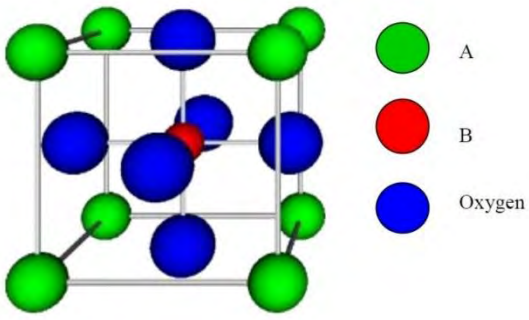



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ [2]

**2.3 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์**

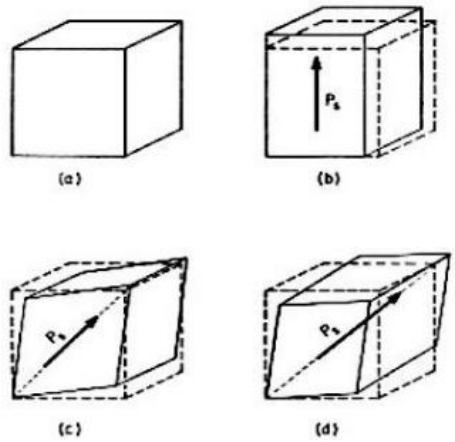
โครงสร้างแบบเพอรอสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามแร่แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $ABO_3$ เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงตามรูป 2.7 โครงสร้างแบบเพอรอสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจน จะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral side) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบใน กลุ่มไททาเนต (Titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนาไปประยุกต์ใช้ ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น $BaTiO_3$ , $SrTiO_3$ และ $PbTiO_3$

สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (Zirconates) อย่างเช่น $PbZrO_3$ และ $BaZrO_3$ และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ และ $KNbO_3$ เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ก็ยังจัด เป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่น สารตัวนำยิ่งยวด (Superconductors) อีกด้วย [2]




รูปที่ 2.6 โครงสร้างเพอรอฟสไกด์ [2]

แบเรียมไทเทเนตมีโครงสร้างเป็น Perovskite โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีคือที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงสร้างเป็น Tetragonal แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า Tc แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงร้างเป็น Cubic จนถึงอุณหภูมิ 1460 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้โครงสร้างจะเป็น Hexagonal สำหรับในกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส โครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต จะเป็น Orthorhombic และที่ -90 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิต่ำ ๆ จะเป็นโครงสร้าง Rhombohedral
(รูปที่ 2.6) [3]




รูปที่ 2.7 แสดงหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบเรียมไทเทเนต (BaTiO3 ) (a) Cubic ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120℃ , (b) Tetragonal ที่อุณหภูมิ 5 ℃ ถึง 120 ℃, (c) Orthorhombic ที่อุณหภูมิ -90 ℃ ถึง 5 ℃ และ (d) Rhombohedral ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -90 ℃ [3]

## 2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead–free piezoelectric material)

ถึงแม้ว่า PZT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางวัสดุนี้มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริก และ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะ อย่างยิ่งบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) อย่างไรก็ตาม วัสดุเพียโซอิเล็กทริก
ดังกล่าวนี้ มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนัก ที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้น ผู้ที่มี อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบอยู่ก็มีโอกาสเสี่ยงที่จะได้รับสารตะกั่วนี้สูง
อันเนื่องมาจากการสัมผัส การปนเปื้อนและการสูดดมสารตะกั่ว ที่จากการระเหิดจากความร้อน เนื่องจากการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีผลต่ออวัยวะส่วนต่าง ๆ ของร่างกายโดยตรง เช่น สมองระบบประสาท ตับ และไต เป็นต้น ดังนั้น จึงมีประเทศต่าง ๆ ได้ให้ความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบที่มีใจความสำคัญ อยู่สองข้อ โดยข้อแรกเป็นระเบียบว่าด้วย การกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์(Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้ รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตนเองผลิตขึ้นโดยจะต้องรับคืนจาก ผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลาย หรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ ส่วนข้อที่สอง เป็นระเบียบว่า ด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้า เข้าไปในประเทศสมาชิก (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่าง ๆ ที่มีสารที่เป็นอันตรายหรือ สารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซวาเลนซ์ โครเมียม ($Cr^{6+}$) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ether (PBDE) [8] นอกจากนั้นยัง มีประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าว สาหรับนักวิจัยเองก็ได้มีการตื่นตัว ในเรื่องนี้ด้วยเช่นเดียวกัน โดยมีนักวิจัย หลายกลุ่มได้พยายาม ศึกษาค้นคว้า และ พัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มี สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จากกการตีพิมพ์งานวิจัย ที่เป็น วัสดุเพียเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ในกลุ่มต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารในกลุ่มดังกล่าวนี้ยัง ด้อยกว่า สารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องทำการศึกษาค้นคว้า และพัฒนา สารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ใหม่ให้มีประสิทธิภาพเทียมทัดหรือมากกว่า สารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก [2]

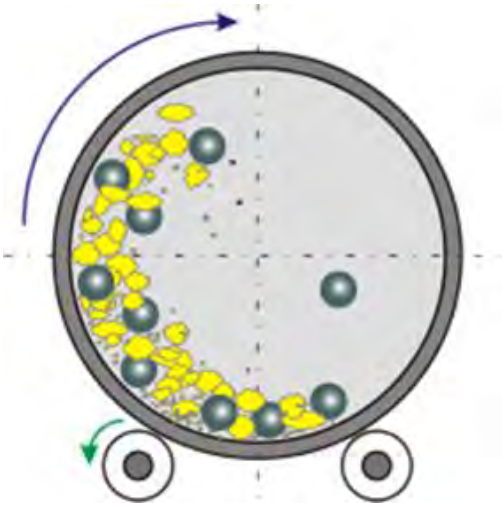
## 2.5 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

การเตรียมเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์เพื่อนำไปใช้ในงานเฉพาะเจาะจงนั้น จำเป็นควบคุม โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมี ของวัสดุที่ผลิตขึ้นเป็นพิเศษ เพื่อให้ได้วัสดุที่มีสมบัติ ที่ครบถ้วนถูกต้องและสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก นั้นสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน แต่วิธีที่ได้รับความนิยมมากคือการผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powder) เป็นวัตถุดิบ โดยคุณภาพผงที่นำมาใช้จะเป็นตัวกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่จะผลิต ได้ในการเตรียมผงนั้นสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โซล-เจล (Sol-gel) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) การทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying) และการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) ซึ่งแต่ละเทคนิคก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันออกไป ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาการเตรียมโดยวิธี ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่ยังมีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้มีการเกาะกลุ่มกันของ อนุภาค (Agglomerate) และมีสิ่งเจือปน (Impurity) ได้ง่าย จากกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธี ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักดังนี้ [4]

### 2.5.1 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling)

กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล คือ การบดวัตถุที่ผ่านการบดหยาบมาแล้ว ให้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงจนถึงขั้นละเอียดมาก (Pulverization) และเกิดการผสมผสานเข้าไป พร้อม ๆกัน โดยใช้หลักการหมุนของหม้อบดโดยมีลูกบด (Grinding Media) และสารที่ช่วยใน การหล่อลื่นอยู่ภายใน โดยจะต้องปรับอัตราส่วนของ องค์ประกอบเหล่านี้ให้เหมาะสม ให้ระบบ เกิดพฤติกรรมการบดย่อยในลักษณะดังแสดงในรูป 2.8 เพื่อให้เกิดการกระทบ กระแทก และการเสียดสีกันระหว่างวัตถุดิบ ตัวลูกบด และตัวบุผนังของหม้อบด (Lining) กล่าวคือ ลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากด้านล่างไหลขึ้นไป แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง และมีการหมุนเบียดเสียดกันต่อไป เกิดเป็นวัฏจักรเช่นนี้ ไปเรื่อย ๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง การที่จะต้องบดอนุภาคของวัตถุดิบให้มีขนาด เล็กละเอียด เพื่อที่จะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาของวัตถุดิบต่าง ๆ ที่อยู่ในสูตร ของผลิตภัณฑ์เซรามิกเร็วและสมบูรณ์ขึ้น เพื่อให้ได้คุณสมบัติต่าง ๆ เช่น ความแข็งแรงหลัง การเผา เปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ปริมาณเนื้อแก้ว (glassy phase) ตามต้องการกระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล สามารถแบ่งได้เป็น การบดแบบเป็นครั้ง

คราว (Batch Mill) และการบดแบบต่อเนื่อง (Continuous Mill) โดย การบดทั้งสองแบบนี้ สามารถบดวัตถุได้ทั้งแบบเปียก (Wet Milling) และแบบแห้ง (Dry Milling) [4]



รูปที่ 2.8 ภาพตัดขวางแสดงลักษณะการบดย่อยด้วยลูกบอล[4]

**2.5.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)**

วิธีการนี้เป็นที่นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่าย เป็นวิธีการ ที่จะอาศัยการเกิดการสลายตัว หรือทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ที่มีสถานะเป็น ของแข็งโดยอาศัยการแพร่ระหว่างไอออน แล้วเกิดเป็นสารใหม่ ด้วยกระบวนการทางความร้อน ซึ่งจะเรียกกระบวนการนี้ว่า การแคลไซด์ (Calcination) ซึ่งเป็นการเผาเพื่อไล่ ความชื้นน้ำในโครงสร้างผลึก และสารอินทรีย์ น้ำหนักของชิ้นงานอาจเปลี่ยนไป แต่ขนาดจะ ไม่เปลี่ยนมากนักหรืออาจจะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยกระบวนการนี้จะเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขต ของการแพร่ในช่วงขั้นตอนการซินเตอร์ได้ การเกิดการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่าง ๆ และยังขึ้นกับลักษณะทางธรรมชาติเคมีของตัวทำปฏิกิริยา โดยมีกระบวนการดังต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกิริยาที่พื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่ เกิดปฏิกิริยา (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตาม ช่องรูพรุนต่าง ๆ ของอนุภาคผง ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้ อาทิ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยา สถานะ

ของแข็งนั้นมีต้นทุนการผลิตค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้มักจะมีการเกาะกลุ่มกันเป็น ก้อนโต จึงจำเป็นต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ แต่เนื่องจากการบดย่อยลดขนาดจำเป็นต้องมี การใช้ลูกบด จึงมีโอกาสที่ผงที่ได้จะมีสิ่งเจือปน และอาจทำให้การควบคุมรูปร่างของอนุภาค ที่เตรียมได้นั้นทำได้ยาก ซึ่งเมื่อนำไปใช้งานสารแปลกปลอมเหล่านี้อาจไปทำให้เกิดเฟสที่ ไม่ต้องการขึ้นในผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นตัวการสำคัญที่ไปทำให้ขีดความสามารถของเซรามิกที่ เตรียมได้ด้อยลงกว่าที่ควร [4]

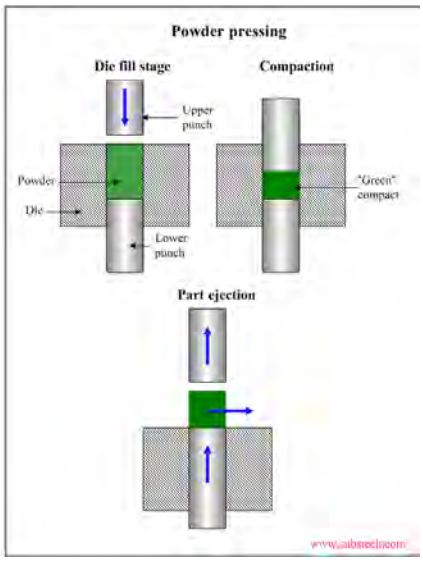
**2.6 การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว (Uniaxial pressing)**

การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวคือกระบวนการที่ใช้แรงอัดในทิศทางเดียวกัน เป็นการขึ้นรูปที่ง่าย และมีอัตราการผลิตสูงเหมาะกับชิ้นงานที่มีขนาดเล็กและไม่ซับซ้อน เช่น วัสดุทนไฟ กระเบื้องเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น โดยการอัดเม็ดจะต้องทำให้ผงที่จะอัดมีความสม่ำเสมอทุกบริเวณ และไม่มีจุดบกพร่อง (Defect) หรือรอยแตกร้าว (Crack) อยู่ภายในชิ้นงาน การอัดแกนเดียวใช้ความดันในทิศทางตามแนวแกน เดียวผ่านกระบอกลูกสูบ โดยมีการให้แรงไฮโดรลิคและรอบการกด 6-100 ครั้ง/นาทีแบ่งเป็น 2 ชนิด คือการอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวแบบแห้ง โดยที่ผงสเปรย์แบบแห้งที่มีความชื้น 0-4% เหมาะสำหรับการทำงานอัตโนมัติได้ง่าย มีความคลาดเคลื่อนที่น้อย และการอัดขึ้นรูปแบบ ทิศทางเดียวแบบเปียกมีความชื้น 10-15% เหมาะสำหรับการทำงานโดยไม่ใช้เครื่องมีความคลาดเคลื่อนที่มาก การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.9

1. Die filling หัวไดจะอยู่ด้านบนของเครื่อง

2. Compaction เมื่อให้แรงไฮโดรลิกแล้วหัวไดจะทำการบดอัดผงตัวอย่าง

3. “Green” compact partejection and removal จะได้เม็ดที่ทำการอัดแล้วมีขนาด ทรงกลมซึ่ง Green หมายถึงผงที่มาจากการอัด [5]




รูปที่ 2.9 การอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว [5]

**ปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปด้วยการอัด**

1. ความชื้นของผงตัวอย่างถ้าความชื้นสูงเกินไปจะทำให้ผงติดหน้าโมลด์หากความชื้นต่ำเกินไปจะเกิด ปัญหามุมบิ่นง่าย

2. การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Grain size distribution) ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของเม็ดตัวอย่างที่อัดได้ถ้าการกระจายตัวของผง ไม่เหมาะสมจะทำให้ค่าความหนาแน่นของเม็ดตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อ การหดตัวของหลังการเผา

3. แรงดันในการอัด ถ้าแรงดันสูงจะส่งผลให้เม็ดตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นสูงการหดตัวหลังการเผาจะมีค่าต่ำในทางตรงข้ามถ้าความดันต่ำจะส่งผลให้ค่าความหนาแน่นต่ำลง

4. การออกแบบโมลด์ทำให้ความหนาแน่นของเม็ดตัวอย่างในแต่ละจุดไม่เท่ากัน ส่งผลให้มีการหดตัวไม่เท่ากันทำให้เกิดเม็ดที่อัดร้าวได้ในขณะอบแห้ง [5]

## 2.7 กระบวนการซินเตอร์

การซินเตอร์ (Sintering) หรือการเผาผนึก คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาค เกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล เป็นขั้นตอนที่ทำให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคของของแข็งรวมทั้ง ช่องว่างที่เกิดจากการสลายตัวออกไปของวัสดุประสานภายหลังการเผาไล่ตัวประสานเกิดการ เชื่อมติดกัน ทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัด รูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคเริ่มต้นได้อีกด้วย

ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกันดังนี้ คือ

1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) เป็นขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิด พันธะที่แข็งแรง หรือที่เรียกว่า คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุดสัมผัสของอนุภาคผง ในขั้นตอนนี้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นเป็น 50–60% เนื่องจากที่ อนุภาคผงแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง

2) การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและความพรุนในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคชิดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีการหดตัวอย่างชัดเจนและเกิดมากที่สุดในช่วงนี้ จะเริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง ในขั้นตอนนี้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานอาจเพิ่มสูงขึ้นถึง 90% ได้

3) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวลงและค่อยๆ ถูกกำจัดไปจนหมดอย่างช้า ๆ โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวขอบเกรน และหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงนี้ ในขั้นตอนนี้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย [4]

## 2.8 ไดอิเล็กทริก (Dielectric)

สารทุกชนิดจะประกอบด้วยโมเลกุลซึ่งโมเลกุลจะประกอบไปด้วยกลุ่มโปรตอนและกลุ่มอิเล็กตรอนซึ่งจะมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกันจะอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรง ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม จะมีแรงจากสนามไฟฟ้าที่กระทำต่อโมเลกุล ทำให้กลุ่มประจุบวก ถูกผลักไปในทิศของสนามไฟฟ้า และกลุ่มประจุลบจะถูกผลักไปในทิศตรงกันข้ามโมเลกุล ทุกโมเลกุลของสารจะรวมตัวเป็นโมเลกุลที่มีขั้วคู่ (Dipole

moment) จะมีขั้วเล็ก เรียงกันไปในทิศทางเดียวตามทิศสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามสารไดอิเล็กทริกชนิดนี้เป็นสารชนิดโมเลกุลไม่มีขั้ว (Non-polar molecule) สารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่โมเลกุลเรียงตัวด้วยขั้วคู่ไฟฟ้า (Dielectric dipolar) ชี้ในทิศทางที่ไม่เป็นระเบียบจะมีแรงจากภายนอกมากระทำ ทำให้ขั้วคู่เล็ก ๆ จะเรียงตัวในทิศที่เป็นระเบียบจะเรียกโมเลกุลชนิดนี้ว่า ขั้วคู่ถาวร (Permanent dipole) ลักษณะการที่โมเลกุลมีขั้วคู่สารไดอิเล็กทริกรวมตัวเป็นขั้วเล็ก ๆ และจัดเรียงตัวในสนามไฟฟ้า เรียกว่าโพลาไรเซชัน (Polarization) โดยกำหนดให้โพลาไรเซชันเป็นจำนวนโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหน่วยปริมาตร ดังนั้นจะได้สมการดังนี้ [6]

$$P = Np \qquad (2.7)$$

เมื่อ N คือ โมเลกุลต่อหน่วยปริมาตร

P คือ โมเลกุลที่มีขั้วเป็นคู่

และเมื่อสารไดอิเล็กทริกถูกโพลาไรซ์สมบัติแม่เหล็กทางไฟฟ้าจะเปลี่ยน ดังสมการ

$$D = \varepsilon_0 E + P \qquad (2.8)$$

เมื่อ D คือ ค่า Electric displacement vector

E คือ สนามไฟฟ้าในตัวกลาง

$\varepsilon_0$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ ($\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ F/m)

สมบัติอีกอย่างของไดอิเล็กทริก คือ มีสภาพอ่อนไหวหรือความซึมซาบทางไฟฟ้า $\chi$ (Electric susceptibility) ดังสมการ

$$P = \varepsilon_0 \chi E \qquad (2.9)$$

ในสุญญากาศจะไม่เกิดโพลาไรเซชัน (P = 0) ดังนั้น $\chi$ จึงเท่ากับศูนย์เพราะฉะนั้นค่า D จะขึ้นกับสนามไฟฟ้าภายนอก ถ้าสนามไฟฟ้าภายนอกเป็น E0 ดังนั้นสนามไฟฟ้าอิเล็กทริก จะเป็นดังสมการ

$$D = \varepsilon_0 E_0 \qquad (2.10)$$

จากสมการข้างต้น จะได้ดังนี้

$$D = \varepsilon_0 E_0 + \varepsilon_0 \chi E \qquad (2.11)$$

$$D = \varepsilon_0 (1+\chi) E \qquad (2.12)$$

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \qquad (2.13)$$

จะเรียกเทอม $(1+\chi)$ หรือ $\varepsilon_r$ ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (relative dielectric constant) ดังสมการ

$$D = \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \qquad (2.14)$$

เมื่อ $\varepsilon_0$ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของฉนวนที่อยู่ระหว่างเพลททั้งสอง ($\varepsilon_0$ = 8.85×10-12 F/m)

$\varepsilon_r$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุ

สารไดอิเล็กทริกจะใช้เป็นฉนวนคั่นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกั้นหรือให้แรงดัน ที่สูงกว่าแก๊สรวมทั้งอากาศด้วยจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบค่าคงความจุของตัวเก็บประจุที่สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศดังสมการนี้

$$C = \varepsilon C_0 \qquad (2.15)$$

เมื่อ $C_0$ คือ ค่าความจุตัวเก็บประจุสุญญากาศ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกมีค่า คงที่ไดอิเล็กทริกเป็น $\varepsilon_r$

โดยปกติค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงค่าสัมพันธ์ ($\varepsilon_r$) เทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ของสุญญากาศ $\varepsilon_0$ คือ

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \qquad (2.16)$$

และจากความสัมพันธ์ของ C = Q/V ในกรณีที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก จะได้

$$C = \varepsilon_0 A/d \qquad (2.17)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกเท่ากับ $\varepsilon_r$ ได้เป็น

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d \qquad (2.18)$$

### 2.8.1 วัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric material)

วัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric material) หมายถึง วัสดุฉนวนไฟฟ้า หรือวัสดุที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ไม่ดี เนื่องจากไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในการนำไฟฟ้า ทำให้กระแสไฟฟ้าไม่สามารถไหลผ่านได้สามารถต้านทานหรือคงสภาพภายใต้สนามไฟฟ้า มีความสามารถในการกักเก็บ ประจุไฟฟ้าได้ มีเพียงการเคลื่อนย้ายหรือการปรับตำแหน่งของประจุอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้า ภายนอกที่จะทำให้หน่วยย่อยของโครงสร้างระดับจุลภาค เช่น อะตอม ไอออน โมเลกุล หรือผงตัวนำในเนื้อวัสดุไดอิเล็กทริกเกิดขั้วบวกและลบ (Polarized) ขึ้นมาในทิศที่ตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าดังกล่าว [7]

**สมบัติพื้นฐานของวัสดุไดอิเล็กทริก**

1.) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นถือเป็นคุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุ ยิ่งวัสดุมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง วัสดุนั้นจะจัดเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีความเป็นขั้ว (Polarized) สูง สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้า ไว้ได้มาก และยังสามารถผลิตตัวเก็บประจุที่มีขนาดเล็กได้มาก ที่ค่าความถี่ (Frequency) หรือค่าคาปาซิแตนซ์ (Capacitance) ค่าใดค่าหนึ่ง

2.) ค่าการต้านทานไฟฟ้าทางไดอิเล็กทริก (Dielectric breakdown strength) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถของวัสดุในการกักเก็บพลังงานไว้ไดที่ความต่างศักย์สูงๆ หรืออาจกล่าวได้ว่า เป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาสภาพ ความเป็นฉนวนไว้ได้ โดยมีหน่วยเป็น V/mil หรือ kV/mm (1 mil = 0.001 นิ้ว)

3.) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณที่สูญเสียไปในรูปของพลังงานความร้อนของตัวเก็บประจุในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ[7]

### 2.8.2 การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก

เมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกอยู่ในสนามไฟฟ้าที่เป็นกระแสสลับหรือกระแสตรง พฤติกรรมของ วัสดุจะแตกต่างออกไป ภายในวัสดุอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงกลับไปมาตามความถี่ ของสนามไฟฟ้า สนามไฟฟ้าเป็นพลังงานแบบหนึ่งซึ่งเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริก ไดโพลในวัสดุไดอิเล็กทริกจะใช้พลังงานที่ให้ในการกลับตัวไปมา แต่เมื่อที่ความถี่สูง ไดโพลกลับตัวไม่ทัน จึงไม่กลับตัว เมื่อไม่กลับตัวแต่ยังรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าอยู่ พลังงานที่ได้รับจะคอยๆสะสมเกิดเป็นความร้อนขึ้นเป็นการสูญเสียไดอิเล็กทริก[7]

### 2.8.3 ไดอิเล็กทริกเซรามิก (Dielectric ceramic)

ไดอิเล็กทริกเซรามิก คือ วัสดุฉนวนไฟฟ้าประเภทเซรามิกที่สามารถเกิดโพราไรเซชัน ที่นำไปใช้ประโยชน์ในวงจรไฟฟ้าได้ไดอิเล็กทริกเซรามิกและฉนวนนั้นมีสมบัติที่แตกต่างกันจาก สเตียไทต์ (Steatite) ซึ่งมีสภาพะยอมสัมพัทธ์ประมาณ 6 จนถึงสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ซับซ้อนที่มีสภาพะยอมสัมพัทธ์มากกว่า 20,000 ดังนั้นเพื่อความสะดวกฉนวนจึงถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของไดอิเล็กทริกที่มีสภาพะยอมสัมพัทธ์ต่ำ แม้ว่าฉนวนจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่สูงเกินกว่าที่ใช้ในตัวเก็บประจุสำหรับการเลือกใช้งาน ชิ้นส่วนแบบไดอิเล็กทริกเซรามิก (Dielectric ceramic components) ในระบบอิเล็กทรอนิกส์ ต้องนำคุณสมบัติพิเศษต่าง ๆ มาพิจารณาร่วมด้วย ไม่ว่าจะเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า (Dielectric Loss) ค่าความเสถียรของอุณหภูมิ (Temperature stability) ค่าความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) รวมทั้งคุณสมบัติ ของวัสดุขณะอยู่ในสนามไฟฟ้าความเข้มสูงโดยจะสามารถแบ่งไดอิเล็กทริกเซรามิกได้ออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้ คือ

1.) ไดอิเล็กทริกเซรามิกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์ต่ำ

ไดอิเล็กทริกเซรามิกในกลุ่มนี้ถูกใช้งานอย่างกว้างขวางโดยใช้เป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งในกรณีนี้ สมบัติเชิงกลอาจมีความสำคัญมากกว่าสมบัติไดอิเล็กทริก และเมื่อคำนึงถึงสมบัติ ไดอิเล็กทริกจะพิจารณาวัสดุที่มีราคาต่ำเป็นหลัก แต่ถ้าหากจะใช้เป็นวัสดุฐานรอง (Substrate) สมบัติไดอิเล็กทริกจะถือเป็นตัวแปรสำคัญที่ต้องคำนึงถึง นอกจากนี้สมบัติไดอิเล็กทริกเซรามิกใน กลุ่มนี้จะมีความสำคัญมากขึ้นหากต้องใช้งานในกรณีที่ต้องการตัวเก็บประจุที่มีค่าความจุต่ำ ในการใช้งานที่ความถี่สูง หรือบางกรณีที่ต้องมีกระแสไฟฟ้าสูงไหลผ่านตัวเก็บ ประจุจึงต้องการ ตัวเก็บประจุที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งมีอัตราการถ่ายเทความร้อนที่ดีกว่า

2.) ไดอิเล็กทริกเซรามิกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์ปานกลาง

ไดอิเล็กทริกเซรามิกในกลุ่มนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย จัดเป็นไดอิเล็กทริกประเภท I (Class I dielectric) ซึ่งจำต้องมีตัวแปรการสูญเสียต่ำ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไม่สามารถนำสารประกอบ เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งมีการสูญเสียที่สูงมาใช้ได้ โดยเฉพาะในสภาวะที่อยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสสลับแม้ว่าวัสดุสูญเสียต่ำ (Low-loss material) ที่มีสภาพะยอมสัมพัทธ์เกินกว่า 500 นั้นจะหาได้ง่าย แต่เนื่องจากมีข้อเสีย คือ มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิสัมพัทธ์มากกว่า 10,000 M/K ดังนั้นการใช้งานโดยทั่วไปของไดอิเล็กทริกเซรามิกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์ปานกลางมักจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุ ($\boldsymbol{\varepsilon}_r$) สำหรับผลึกเดี่ยวมากที่สุดถึงประมาณ 80,000 โดยเมื่อ ค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์มีค่าสูงขึ้นจะสามารถเก็บประจุได้มากขึ้น และสามารถออกแบบแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์ให้มีขนาดที่เล็กลงได้

จะเห็นได้ว่าเซรามิกเพอร์รอฟสไกด์แลนทานัมซิงค์ไททาเนตมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ โดดเด่น จึงมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูงเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น และยังมีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่กว้าง ทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย[7]

## 2.9 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางความร้อน

### 2.9.1 การอบอ่อนแบบสมบูรณ์ (Full Annealing)

มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับคุณสมบัติของวัสดุให้มีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงาน ปรับขนาดของผลึก ให้ละเอียดขึ้น ทำให้วัสดุอ่อนตัวลง ทำให้วัสดุมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กสม่ำเสมอ ช่วยให้กลึงหรือไสได้ง่าย หรือในบางกรณีอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการรับแรงเฉือนของวัสดุ การอบอ่อนแบบสมบูรณ์ของเหล็กกล้า ทำโดยการให้ความร้อนแก่เหล็กกล้าไปยังอุณหภูมิที่เหมาะสมแล้วหลังจากนั้นปล่อยให้เหล็กกล้าเย็นตัวลงอย่างช้า ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปล่อยให้เย็นตัวในเตาอบหรือเย็นตัวในภาชนะห้องบรรจุที่มีการหุ้มฉนวนอย่างดี[2]

**2.9.2 การอบอ่อนแบบไม่สมบูรณ์ (Incomplete Annealing)**

การอบอ่อนที่กระทำที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้นอุณหภูมิวิกฤติล่าง (Lower Critical Temperature) ทำเพื่อทำลายความเค้นที่ค้างอยู่ในเนื้อวัสดุที่เกิดขึ้นเนื่องจากการขึ้นรูปเย็นหรือเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติในการง่ายต่อการตกแต่ง การกลึงหรือการไส สำหรับเหล็กบางชนิดการอบอ่อนแบบไม่สมบูรณ์มีอยู่ 2 ลักษณะ

2.9.2.1 การอบอ่อนเพื่อขจัดความเค้นตกค้าง (Stress-relief Annealing)

2.9.2.2 การอบอ่อนเพื่อความอ่อนตัวสูง เพื่อปรับโครงสร้างให้เป็นลูกกลมเล็ก (Spheroidize Annealing) [2]

**2.10 LCR Meter**

เป็นเครื่องมือที่วัดค่าของอุปกรณ์คอมโพแนนท์ (Component parts) ทางอิเล็กทรอนิกส์ คือ ตัวเหนี่ยวนำ (L), การเก็บประจุ (C) และความต้านทาน (R)) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการเหนี่ยวนำ, ความจุและความต้านทานขององค์ประกอบเซ็นเซอร์หรืออุปกรณ์อื่น ๆ ที่ดำเนินการขึ้นอยู่กับความจุเหนี่ยวนำหรือความต้านทาน ดิจิตอล LCR เมตรวัดในปัจจุบัน (I) ที่ไหลผ่านอุปกรณ์ภายใต้การทดสอบ (DUT) แรงดันไฟฟ้า (V) ทั่ว DUT และมุมเฟสระหว่าง V วัดและกระแสจากทั้งสามวัดทั้งหมดต้านทานพารามิเตอร์นั้นจะสามารถ คำนวณ LCR เมตรโดยทั่วไปมี สี่สายเชื่อมต่อ Kelvin เชื่อมต่อกับอุปกรณ์ DUT ภายใต้การทดสอบ การเชื่อมต่อเคลวินช่วยลดข้อผิดพลาดเนื่องจากสายและการเชื่อมต่อกับ DUT

LCR มิเตอร์ มี 2 ประเภทคือ

2.10.1. แอลซีอาร์มิเตอร์ แบบมือถือหรือพกพา (Handheld LCR Meter) เป็นมิเตอร์น้ำหนักเบาเหมาะกับการพกพาเป็นแบบใช้แบตเตอรี่ในการทำงาน ส่วนใหญ่รุ่นใหม่มีความถี่การทดสอบหลายและการเชื่อมต่อ USB สำหรับการถ่ายโอนข้อมูลไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ เหล่านี้ได้รับการออกแบบสำหรับการใช้งานทั่วไปโดยเฉพาะอย่างยิ่งในการบำรุงรักษาข้อมูลและการประยุกต์ใช้บริการ ความถูกต้องแม่นยำอยู่ใน 0.2% เป็น 0.1%

2.10.2. แอลซีอาร์มิเตอร์ แบบตั้งโต๊ะ (Bench-top LCR Meter) โดยทั่วไปมีคุณสมบัติมากกว่าแบบมือถือพกพา เช่น ความถี่โปรแกรมที่ดีกว่า ความแม่นยำในการวัด 0.01% การควบคุมเครื่องคอมพิวเตอร์และข้อมูลที่เก็บรวบรวมสำหรับการใช้งานโดยอัตโนมัติ คุณลักษณะขั้นสูงกว่า เช่น DC Bias voltage, DC Bais Current และความสามารถในการกวาด ล้วนแล้วเป็นฟังก์ชั่นปกติของ LCR มิเตอร์[13]

**2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**

วัสดุเพอร์รอฟสไกด์กลุ่มหนึ่งที่นักวิจัยให้ความสนใจในการพัฒนาเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว ซึ่งมีพื้นฐานจาก (Ba,Ca)(Zr,Ti)$O_3$ เพื่อให้ได้คุณสมบัติใกล้เคียงกับเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยขึ้นกับปัจจัยหลาย ๆ อย่างในการผลิต จะเห็นได้จากงานวิจัยของ S.B. Li, C.B. Wang, L. Li, Q. Shen, L.M. Zhang ได้ทำการศึกษาเรื่อง Effect of annealing temperature on structural and electrical properties of BCZT ceramics prepared by Plasma Activated Sintering [10] จะพบว่า การอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิในช่วง 900 ºC -1400 ºC จะให้คุณสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วใกล้เคียงกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

ตารางที่ 2.1 ความหนาแน่นและสมบัติอิเล็กทริกของ BCZT เซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน [10]

| Annealing temperature (°C) | 900 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Grain size (μm) | 5.5 | 9.1 | 10.3 | 15.1 | 24.4 | 31.2 |
| Volume density (g/cm$^3$) | 5.68 | 5.70 | 5.73 | 5.74 | 5.68 | 5.55 |
| Relative density (%) | 98.8 | 99.1 | 99.7 | 99.8 | 98.8 | 96.5 |
| $d_{33}$ (pC/N) | 155 | 174 | 223 | 286 | 501 | 385 |
| $T_C$ (°C) | 100 | 95 | 91 | 84 | 81 | 78 |
| $\varepsilon_m$ | 5870 | 6587 | 7559 | 8544 | 14000 | 10447 |
| $\Delta T_m$ | 42 | 33 | 30 | 27 | 25 | 26 |
| $\gamma$ | 1.91 | 1.85 | 1.80 | 1.73 | 1.60 | 1.65 |

จากข้อมูลในตาราง เราจะพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อนมากขึ้นจาก 900 ºC - 1400 ºC พบว่า ยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดของ grain ก็จะเพิ่มขึ้นทำให้ค่าความหนาแน่นของโครสร้างเพิ่มขึ้นด้วย และค่าที่บ่งบอกถึงสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก ($d_{33}$) ซึ่งค่า $d_{33}$ จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะเพิ่มสูงสุดที่อุณหภูมิ 1400 ºC และลดลงอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1500 ºC เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1500 ºC จะเกิดการ over burning และจะทำให้เกิดรูพรุน และ defect ต่าง ๆ ดังนั้นการอบอ่อนที่ 1400 ºC จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด

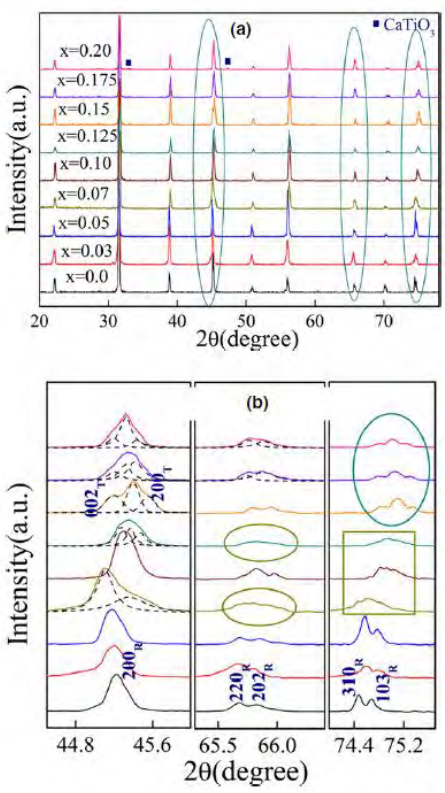
จากงานวิจัยโดย Yang Bai, Ales Matousek, Pavel Tofel, Vijay Bijalwan, Bo Nan, Hana Hughes, Tim W.Button ที่ได้ทำการศึกษาเรื่อง (Ba,Ca)(Zr,Ti)$O_3$ lead-free piezoelectric ceramics—The critical role of processing on properties [11] โดยทำเลือกอุณหภูมิ sinter ระหว่าง 1300 ºC - 1525 ºC มี heating rate และ cooling rate 5 ºC/min เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ ผง BCZT ที่มีคุณภาพดี

ตารางที่ 2.2 ผลของความหนาแน่น, ขนาดเกรน และอัตราส่วน c/a ต่อ $d_{33}$ [11]

| Sample composition (BZT/BCT) | Relative density (%) | Average grain size (μm) | Average *c/a* ratio | Phase structure | $d_{33}$ (pC/N) | Sintering |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/9 | 93.1 ± 0.7 | 16.2 ± 1.2 | 1.0092 | Tetragonal | 97 ± 2 | 1475 °C slow cooling |
| | 87.6 ± 0.5 | 20.9 ± 2.3 | | | 104 ± 3 | 1450 °C |
| | 90.2 ± 0.7 | 26.1 ± 1.2 | | | 112 ± 1 | 1475 °C |
| | 90.0 ± 2.5 | 26.1 ± 1.4 | | | 113 ± 1 | 1500 °C |
| 3/7 | 94.6 ± 1.3 | 17.2 ± 1.9 | 1.0074 | Tetragonal | 184 ± 2 | 1475 °C slow cooling |
| | 92.8 ± 1.1 | 17.6 ± 1.0 | | | 175 ± 4 | 1475 °C |
| | 88.3 ± 1.6 | 22.6 ± 0.9 | | | 181 ± 1 | 1450 °C |
| | 92.5 ± 1.5 | 28.9 ± 1.4 | | | 192 ± 2 | 1500 °C |
| 4/6 | 91.7 ± 1.4 | 13.6 ± 1.6 | 1.0064 | Tetragonal | 250 ± 9 | 1475 °C |
| | 96.0 ± 1.8 | 21.8 ± 1.7 | | | 255 ± 8 | 1425 °C |
| | 89.2 ± 0.2 | 33.4 ± 2.7 | | | 268 ± 9 | 1500 °C |
| | 92.5 ± 0.3 | 36.6 ± 4.8 | | | 299 ± 6 | 1525 °C |
| 5/5 | 92.1 ± 1.5 | 19.4 ± 1.9 | 1.0043 | Tetragonal + Orthorhombic | 301 ± 34 | 1450 °C |
| | 94.3 ± 0.6 | 21.9 ± 1.4 | | | 454 ± 24 | 1475 °C |
| | 96.3 ± 0.6 | 31.5 ± 1.0 | | | 466 ± 21 | 1475 °C slow cooling |
| | 95.6 ± 1.5 | 33.1 ± 1.2 | | | 387 ± 27 | 1500 °C |
| 6/4 | 94.8 ± 1.9 | 17.0 ± 2.2 | – | Rhombohedral | 213 ± 17 | 1425 °C |
| | 92.0 ± 1.9 | 19.7 ± 2.3 | | | 261 ± 6 | 1450 °C |
| | 88.8 ± 0.7 | 28.4 ± 3.1 | | | 295 ± 10 | 1475 °C |
| | 91.2 ± 0.5 | 37.8 ± 4.7 | | | 289 ± 7 | 1500 °C |
| 7/3 | 95.1 ± 0.7 | 79.5 ± 10.0 | – | Rhombohedral | 167 ± 9 | 1525 °C |
| | 97.6 ± 0.5 | 79.8 ± 8.3 | | | 165 ± 14 | 1500 °C |
| | 96.1 ± 0.4 | 84.8 ± 8.4 | | | 187 ± 10 | 1425 °C |
| | 98.1 ± 0.6 | 84.9 ± 10.7 | | | 190 ± 21 | 1475 °C |

จากข้อมูลในตารางตัวอย่างทั้งหมดมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 87% อัตราส่วน c/a ที่วัดได้จะถูกจัดกลุ่มตามส่วนประกอบ จะเห็นได้ว่าแม้ว่าจะมีอัตราส่วน c/a ที่เล็กที่สุด แต่ 5/5 ตัวอย่างก็มีค่า $d_{33}$ สูงกว่าค่ากว่าตัวอย่างอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นอาจไม่ใช่ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของเพียโซอิเล็กทริก แต่พบว่าการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนส่งผลต่อคุณสมบัติของเพียโซอิเล็กทริก ($d_{33}$)

จากงานวิจัยโดย Ye Tian, Lingling Wei, Xiaolian Chao, Zonghuai Liu, and Zupei Yang ที่ได้ทำการศึกษาเรื่อง Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics [12] ได้ทำการวิเคราะห์ XRD ของสารประกอบ $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ในช่วง 44.5°–46°, 65.3°–66.4° และ 74°–75.7°




รูปที่ 2.10 (a) XRD patterns of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics. (b) The magnification of รูปที่ 2.12 (a) in the range of 44.5°–46°, 65.3°–66.4° and 74°–75.7°. [12]

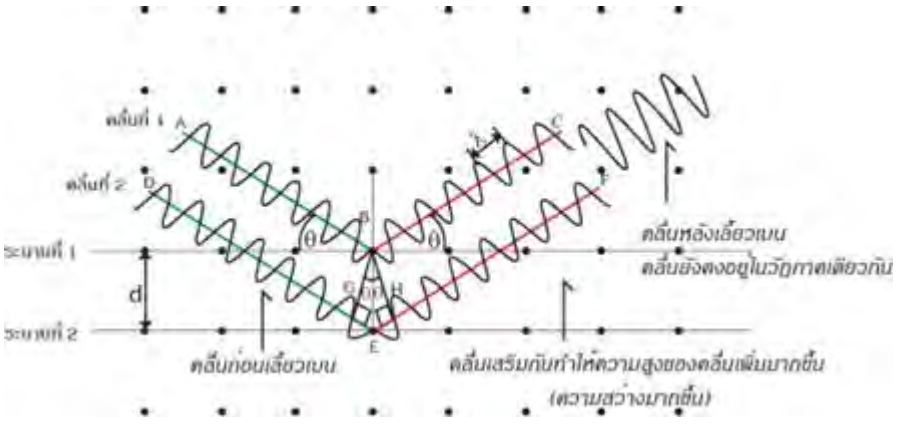
จากรูปพบว่าเมื่อ x = 0.05 จะแสดง Rhombohedral Phase เมื่อ x = 0.07 ที่ $2\theta$ = 65 - $75^o$ จะแสดง Orthorhombic และ Rhombohedral Phase เมื่อ x = 0.1 ที่ $2\theta$ = $75^o$ จะแสดง Rhombohedral Phase การเปลี่ยนนี้แสดงให้เห็นถึงขอบเขต morphotropic จากด้าน Rhombohedral Phase ที่ x = 0.15 จะแยกออกเป็นพีคเลี้ยวเบนแบบผสมสามแบบ ซึ่งกำหนดให้จุดเลี้ยวเบนเป็น Rhombohedral จุดยอดจะมีลักษณะ เป็น tetragonal ซึ่งปรากฏทั้ง 2 เฟสพร้อมกัน ทำให้ x = 0.15 เป็นปริมาณสัมพันธ์ที่เหมาะสมกับคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก

## 2.12 การทดสอบทางกายภาพ

### 2.12.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis : XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุม ต่าง ๆ กัน ผลการวิเคราะห์จะถูกนำไปเทียบ กับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Stand: JCPDs) เพื่อตรวจสอบระบบวัฏภาคของสารตัวอย่าง ผลึกจะมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ ซึ่งการจัดเรียงตัวนี้จะ แตกต่างกันไปในแต่ละชนิด เป็นค่าเฉพาะตัว

เมื่อปี ค.ศ.1915 W. H. Bragg และ W. L. Brang นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษเสนอ แนวคิดที่ สามารถมองผลึกของระนาบของอะตอมซึ่งจะสะท้อนและตกกระทบโดยที่ มุมสะท้อนจะเท่ากับมุมที่ตกกระทบ ลำคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมี ความเข้มสูง หากความแตกต่างระหว่าง ระยะเดินทางของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบ ที่อยู่ข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นตก กระทบดังรูป 2.11 [8]




รูปที่ 2.11 แบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [8]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นกับ

1. รังสีตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีขนาดใกล้เคียงกันกับความยาวของรังสีเอกซ์

พิจารณาเมื่อยิงรังสีเอกซ์ไปตกกระทบที่ผลึก จะเกิดการสะท้อนแสงและกระเจิงแสง ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการดังนี้

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2.15)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl

$\theta$ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็มใด ๆ (n = 1,2,3,...)

$\lambda$ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่า 1.54056 Å

โดยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมี หรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้

### 2.12.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope:SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่ง กำเนิดแสง เกิดจากการสแกนลำแสงอิเล็กตรอนตกกระทบกับชิ้นงานและได้เป็น สัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมจากการ ดูดกลืนพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ทำให้ได้อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่มีพลังงาน ต่ำเกิดกับธาตุที่มีเลขอะตอมน้อย

2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการ สูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมแล้วเกิด การกระเจิงแสงออกมาเกิดกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electron) คืออิเล็กตรอนที่เหลือจากการดูดกลืน พลังงานของชิ้นงานสามารถทะลุผ่านออกมาได้

การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะวัดสัญญาณ อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Backscattering electron) และสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ทั้งสอง

สัญญาณต่างกันที่ค่าพลังงานโดยที่อิเล็กตรอนทุติยภูมิมี พลังงานต่ำ กว่าส่วนสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมีความสามารถในการแจกแจงที่ต่ำกว่า ความคมชัดของ ภาพของสัญญาณอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับขึ้นกับเลขอะตอมของชิ้นงาน คือ ถ้ามีเลขอะตอมมากจะส่งผลให้ภาพมีความคมชัด ส่วนความคมชัดของภาพของสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้นกับเลข อะตอมและลักษณะพื้นผิว (Topography) [9]

# บทที่ 3
# วิธีการดำเนินงาน

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของอุปกรณ์สารเคมีและขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมไททาเนต โดยงานวิจัยนี้จะเน้นไปที่การปรับสัดส่วนทางเคมีของ Ba และ Ca ให้ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของสารประกอบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$

## 3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

### 3.1.1 สารเคมี

1) แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$)

2) แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$)

3) เซอร์โคเนียไดออกไซค์ ($ZrO_2$)

4) ไทเทเนียมไดออกไซค์ ($TiO_2$)

5) น้ำกลั่น ($H_2O$)

### 3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1) บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

2) แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวนสาร (Magnetic bar) ขนาด 4 เซนติเมตร

3) ช้อนตักสาร

4) เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม

5) อลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil)

6) ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด

7) เครื่องบดผสมความเร็วสูง (High-speed ball milling)

8) ลูกบดเซอร์โคเนีย (Zirconia)

9) ตะแกรงกรอง

10) เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)

11) คีมหนีบ (Forceps)

12) ครกบดสาร

13) Uniaxial pressing machine

14) ถ้วยอลูมินาสำหรับเผาสาร (Alumina crucible)

15) หลอดหยดสาร (Dropper)

16) กล่องพลาสติกสำหรับใส่เซรามิก

17) กระดาษทราย

18) เวอร์เนียคาลิปเปอร์

19) ตู้อบสาร

20) เตาเผาอุณหภูมิสูง

**3.2 ขั้นตอนการทดลอง**

**3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต**

การเตรียมผงแบเรียมไทเทเนตจะเตรียมจากปฏิกริยาสถานะของแข็ง (Solid state) โดยทำการปรับสัดส่วนทางเคมีของ Ba และ Ca ให้ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของสารประกอบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ชุด ได้แก่

3.2.1.1 stoichiometric $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$

3.2.1.2 Ba ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$

3.2.1.3 Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$

3.2.1.4 (Ba,Ca) ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$

เมื่อ $x = 0.01$

1) คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

2) ชั่งน้ำหนักสารตามที่คำนวณไว้

3) บดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในหม้อบดที่บรรจุลูกบด Zirconia โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง

4) กรองสารที่ได้ใส่ลงในบีเกอร์

5) กวนสารด้วย Magnetic bar บน hot plate เป็นเวลา 20 นาที

6) นำสารที่ได้ไประเหยเอาเอทานอลออกโดยใช้เตาสำหรับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

7) เตรียมสารที่สัดส่วนอื่น ๆ ด้วยวิธีเดียวกัน จนครบทั้ง 4 เงื่อนไข

8) นำผงแบเรียมไทเทเนตที่ได้ทั้งหมดไปเผาแคลไซน์ (Calcine) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 °C/min โดยนำสารใส่ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible)

9) นำสารที่เผาแคลไซน์แล้วมาบดผสมอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที ในหม้อบดที่บรรจุลูกบด Zirconia โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง

10) กรองสารที่ได้ใส่ลงในบีกเกอร์

11) กวนสารด้วย Magnetic bar บน hot plate เป็นเวลา 20 นาที

12) นำสารที่ได้ไประเหยเอทานอลออกโดยใช้เตาสำหรับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

13) บรรจุลงในขวดพลาสติกหลังจากที่เตรียมผงตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว จะนำผงตัวอย่างที่ได้ไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกและนำเม็ดเซรามิกที่ได้ไปเผาผนึก (sinter) ที่อุณหภูมิ 1475 °C ต่อไป

14) นำเม็ดเซรามิกที่ได้จากการเผาผลึก (sinter) ไปทำการอบอ่อน ที่ช่วงอุณหภูมิ 900-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

### 3.2.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปเซรามิกและการเผาผนึก

1) นำผงแบเรียมไททาเนตที่สัดส่วนต่าง ๆ มาบดผสมในครกบดสาร

2) ทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดโดยใช้เครื่อง Uniaxial pressing machine ด้วยแรงดัน 50 MPa เป็นเวลา 2 นาที

3) นำเม็ดเซรามิกไปเผาผนึก (Sinter) ที่อุณหภูมิ 1475 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 °C/min

4) ขัดเม็ดตัวอย่างโดยใช้กระดาษทรายและเอทานอลเพื่อเตรียมวัดสมบัติต่าง ๆ ต่อไป

### 3.2.3 ขั้นตอนการวัดสมบัติต่าง ๆ

1) นำแบเรียมไททาเนตทั้งแบบผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์และแบบเม็ดที่ผ่าน การเผาซินเทอร์แล้ว ไปทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis : XRD)

2) นำเม็ดเซรามิกไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด ( Scanning Electron Microscope : SEM)

3) นำเม็ดเซรามิกไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า โดยวัดค่า Dielectric constant และ ค่า Dielectric Loss ด้วยเครื่อง LCR Meter ด้วยความถี่ 0.1, 1 และ 10 KHz

**3.3 ตารางการดำเนินงาน**

| ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย | ระยะเวลาดำเนินงาน | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | มี.ค. | เม.ย. | พ.ค. | มิ.ย. | ก.ค. | ส.ค. | ก.ย. | ต.ค. | พ.ย. | ธ.ค. | ม.ค. | ก.พ. | มี.ค | เม.ย. |
| ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | | | | | | | | | | | | | | |
| เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ | | | | | | | | | | | | | | |
| ปรับสัดส่วนและเริ่มเตรียมชิ้นงาน | | | | | | | | | | | | | | |
| วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างจุลภาคสมบัติทางไฟฟ้า ที่เตรียมได้ | | | | | | | | | | | | | | |
| เขียนสรุปโครงการ | | | | | | | | | | | | | | |

# บทที่ 4

# ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเซรามิกในระบบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยแบ่งการเตรียมสารออกเป็น 4 เงื่อนไข ซึ่งได้ผลการทดลอง ดังรายละเอียดต่อไปนี้

## 4.1 ผลการศึกษาเซรามิก $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ได้ทำการเตรียมตัวอย่างสารโดยแบ่งออกเป็น 4 เงื่อนไข คือ

1. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

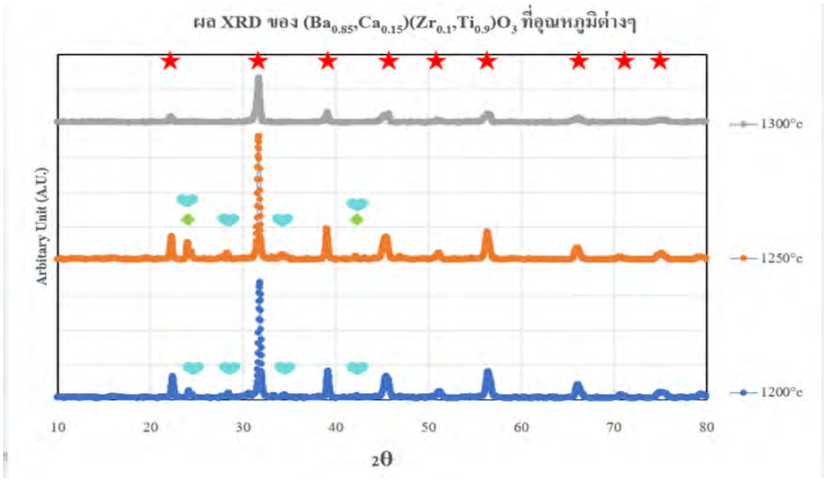
2. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

3. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

4. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba และ Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ เมื่อ X = 0.01 ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 ºC เป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง ด้วย Heating rate 5 ºC/min ได้ผลการทดลองดังนี้

### 4.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

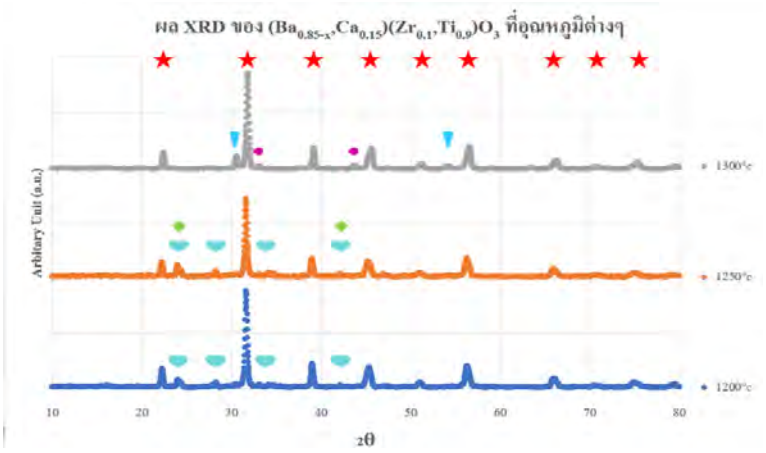
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริก ที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณา $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ที่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 ºC, 1250 ºC และ 1300 ºC ที่ 1200 ºC ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ และ $ZrO_2$ ที่ 1250 ºC ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ , $ZrO_2$ และ $BaCO_3$ และที่อุณหภูมิ 1300 ºC ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.1) จึงสรุปได้ว่าสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วที่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ควรจะเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 ºC เพื่อให้ที่บริสุทธิ์ได้สารประกอบ $BaTiO_3$ ที่บริสุทธิ์




รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C (กำหนดให้ ★ แทนเฟสของ $BaTiO_3$, 💙 แทนเฟสของ $ZrO_2$, 🔷 แทนเฟสของ $BaCO_3$)

### 4.1.2 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.84},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

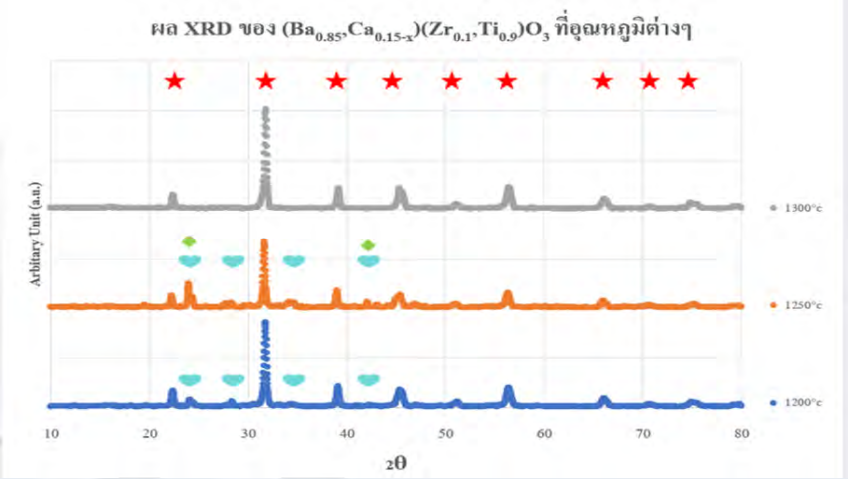
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยจะพิจารณาสารประกอบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C ที่ 1200 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ และ $ZrO_2$ ที่ 1250 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ , $ZrO_2$ และ $BaCO_3$ และที่อุณหภูมิ 1300 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ , $CaTiO_3$ และ $ZrTiO_2$ (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.2)




รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C (กำหนดให้ ★ แทนเฟสของ $BaTiO_3$, ♥ แทนเฟสของ $ZrO_2$, ◆ แทนเฟสของ $BaCO_3$, ● แทนเฟสของ $CaTiO_3$, ▼ แทนเฟสของ Srilankite ($Zr_{0.33}Ti_{0.67}O_2$))

**4.1.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)**

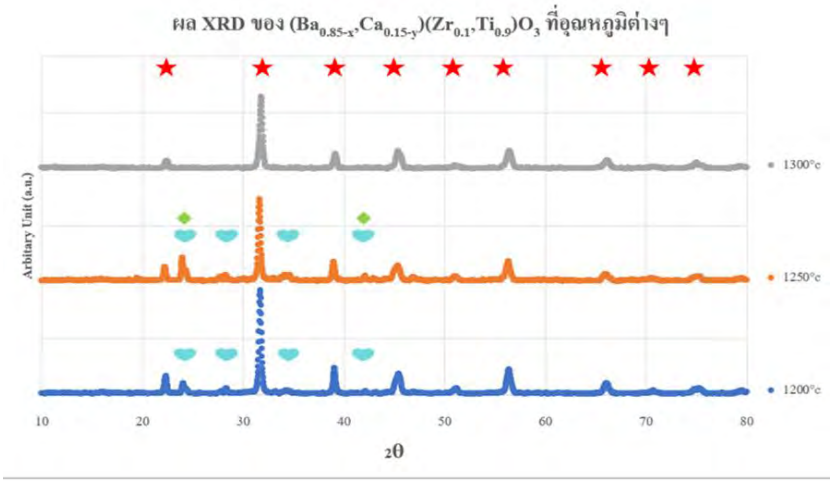
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณาสารประกอบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C ที่ 1200 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ และ $ZrO_2$ ที่ 1250 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ , $ZrO_2$ และ $BaCO_3$ และที่อุณหภูมิ 1300 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.3) จึงสรุปได้ว่าสารประกอบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ควรจะเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 °C เพื่อให้ที่บริสุทธิ์ได้สารประกอบ $BaTiO_3$ ที่บริสุทธิ์




รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C (กำหนดให้ ★ แทนเฟสของ $BaTiO_3$, ♥ แทนเฟสของ $ZrO_2$, ◆ แทนเฟสของ $BaCO_3$)

**4.1.4 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของผง $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)**

เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณาสารประกอบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba และ Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C ที่ 1200 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ และ $ZrO_2$ ที่ 1250 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$, $ZrO_2$ และ $BaCO_3$ และที่อุณหภูมิ 1300 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4) จึงสรุปได้ว่าสารประกอบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ควรจะเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 °C เพื่อให้ที่บริสุทธิ์ได้สารประกอบ $BaTiO_3$ ที่บริสุทธิ์




รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของผงในระบบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C (กำหนดให้ ★ แทนเฟสของ $BaTiO_3$, 🩵 แทนเฟสของ $ZrO_2$, 🟢 แทนเฟสของ $BaCO_3$)

**4.2. ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิก $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ที่ผ่านการเผาผนึกโดยแบ่งออกเป็น 4 เงื่อนไข คือ**

1. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

2. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

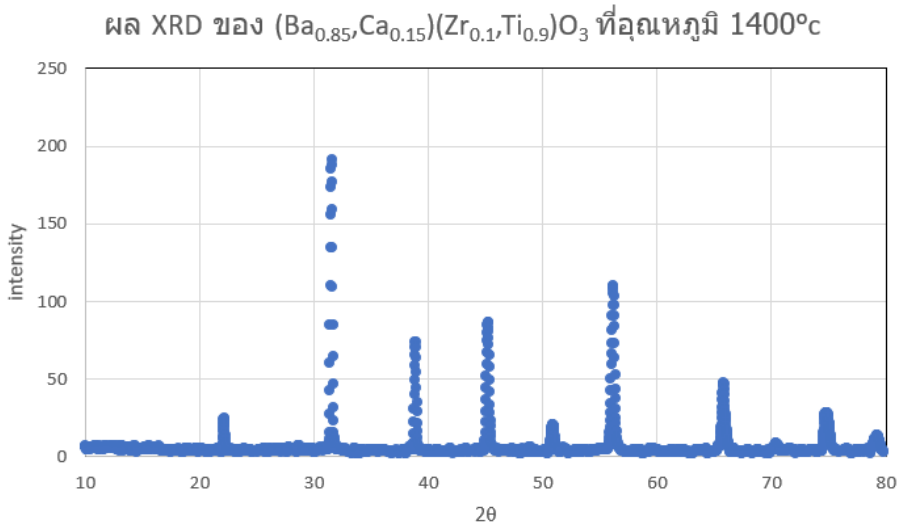
3. $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

4. $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ซึ่ง Ba และ Ca ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

เมื่อ X = 0.01 ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วย Heating rate 3 °C/min และ ทำการ soak ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังนี้

**4.2.1. ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)**

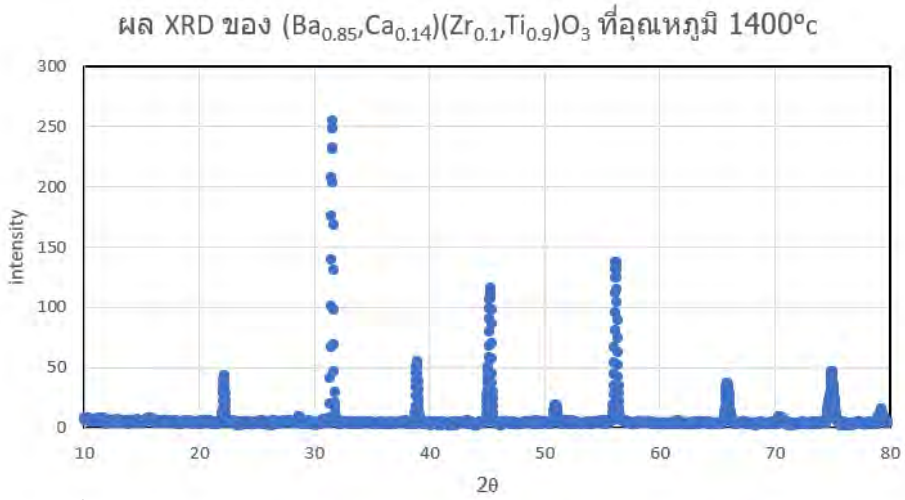
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณา $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ ที่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.5)




รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C

**4.2.2. ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)**

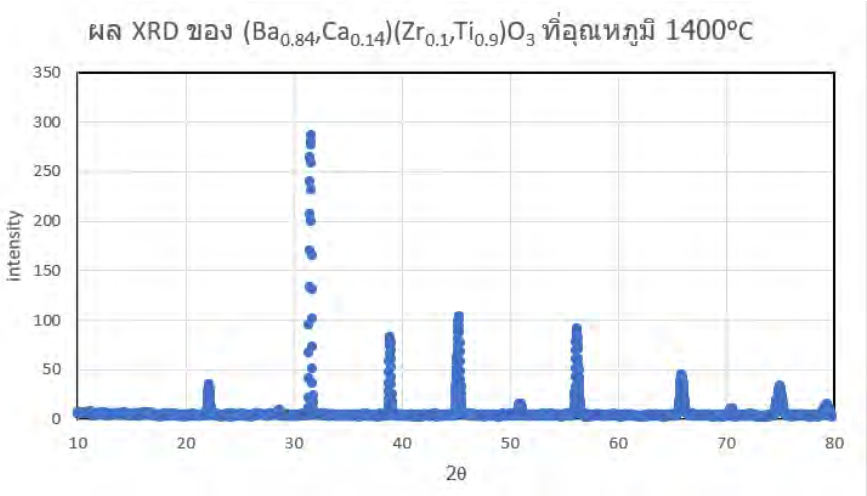
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณาสารประกอบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.6)




รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C

**4.2.3. ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)**

เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วโดยเราจะพิจารณาสารประกอบ $(Ba_{0.84},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ปรากฏเฟส $BaTiO_3$ เพียงเฟสเดียว (ดังที่แสดงในรูปที่ 4.7)



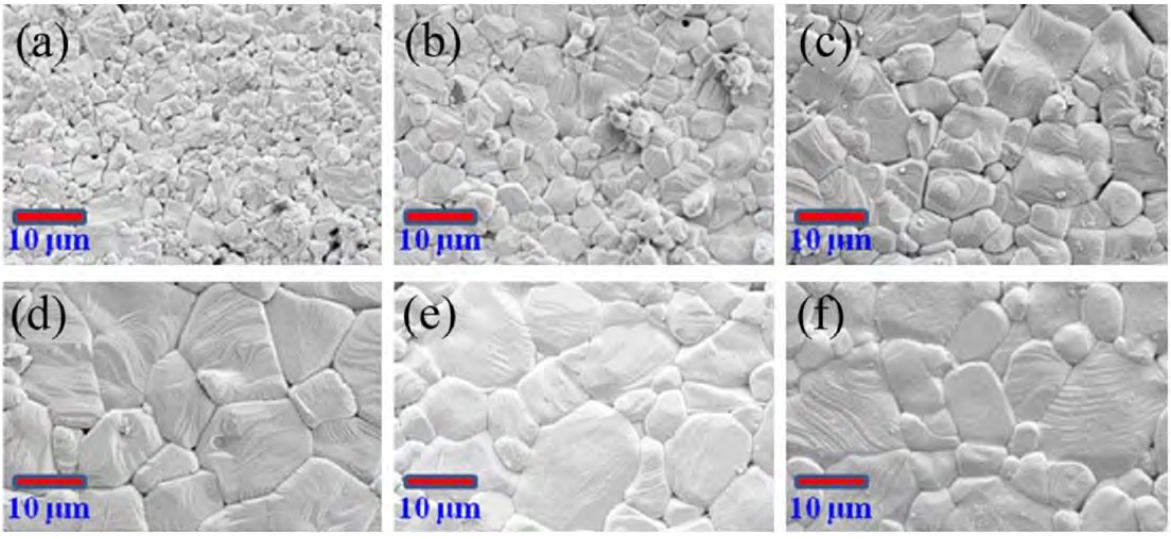
รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนซ์รังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{0.85},Ca_{0.14})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C

**4.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับ**

เนื่องจากสถานการณ์ COVID-19 ทำให้การทดลองส่วนที่เหลือไม่สามารถดำเนินการได้เสร็จสิ้น ทางผู้วิจัยจึงได้หาข้อมูลเพิ่มเติมจากวารสารวิชาการ เพื่อนำมาอภิปรายผลการทดลองที่คาดว่าจะเกิดขึ้นกับงานวิจัยนี้ โดยแบ่งเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

**4.3.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิการซินเตอร์ต่อโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $(Ba_{0.90},Ca_{0.10})(Zr_{0.15},Ti_{0.85})O_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)**

จากงานวิจัยของ Jiagang Wu และคณะ ที่ทำการศึกษาเซรามิกใน composition 1 พบว่าการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1350 °C ตัวอย่างจะมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก การเพิ่มอุณหภูมิการซินเตอร์สูงกว่า 1350 °C จะช่วยให้ตัวอย่างมีความหนาแน่นและมีขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น (ดังรูปที่ 4.8) [14]

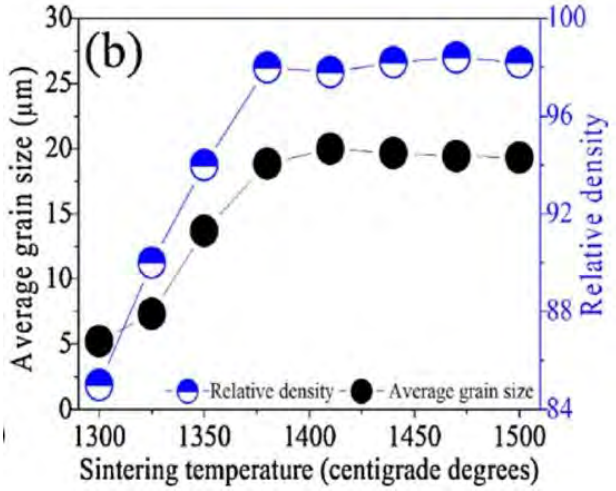



รูปที่ 4.8 สัณฐานวิทยาของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ที่ผ่านการซินเตอร์ ในอุณหภูมิที่ต่างกัน [14]

**4.3.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิการซินเตอร์ต่อความหนาแน่นและขนาดของวัสดุเซรามิก $(Ba_{0.90},Ca_{0.10})(Zr_{0.15},Ti_{0.85})O_3$**

ในงานวิจัยเดียวกันที่ศึกษากราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน (ดังรูปที่ 4.9) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการซินเตอร์จะทำให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้น และชิ้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้น โดย

ในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ที่ทำให้ความแน่นของวัสดุ BCZT มีความเสถียรจะอยู่ในช่วง 1380 °C -1500 °C และมีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนอยู่ในช่วง 5.2 - 20.1 ไมครอน [14]

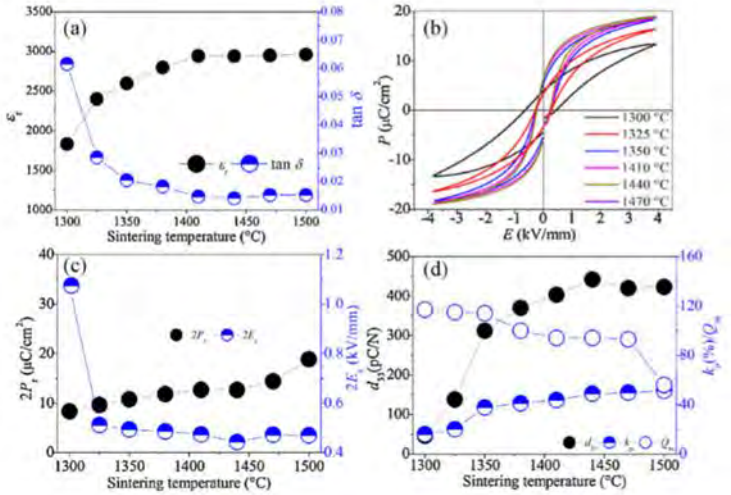



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยที่อุณหภูมิการซินเตอร์ต่างกัน [14]

**4.3.3 ผลจากการศึกษาอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $(Ba_{0.90},Ca_{0.10})(Zr_{0.15},Ti_{0.85})O_3$**

ในงานวิจัยเดียวกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มมากขึ้นทำให้ค่า$\varepsilon_r$ ของวัสดุเพิ่มขึ้นและค่าของ tan ลดลง ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ ค่า $\varepsilon_r$ เป็นผลมาจากการเพิ่มขนาดเกรนของวัสดุตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น(ดังรูปที่ 4.10a)ซึ่งเป็นผลให้จำนวนขอบเกรนลดลง และการลดลงของค่า tan สามารถเป็นตัวบอกความหนาแน่นของวัสดุ(ดังรูปที่ )จากกราฟ P-E ของวัสดุเซรามิก BCZT เมื่อวัดที่ความถี่ 100Hz จะพบว่า P-E loop ของวัสดุ จะเกิดการอิ่มตัว ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น (ดังรูปที่ 4.10b) ส่วนรูปที่ 4.12d แสดงถึงคุณสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ($d_{33}$ และ $k_p$)และคุณลักษณะเชิงกล($Q_m$)ของวัสดุเซรามิก BCZT เมื่อเผาในอุณหภูมิการซินเทอร์ที่แตกต่างกันออกไป จากกราฟเราจะพบว่าค่า $d_{33}$ จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเทอร์เพิ่มขึ้นในช่วง 1410-1500 °C เราจะเห็นว่าค่า $k_p$ จะมีการเปลี่ยนแปลงที่คล้ายกับค่า $d_{33}$ ในขณะที่ค่า $Q_m$ ของวัสดุเซรามิก มีค่าต่ำมาก เมื่อนำวัสดุ BCZT มาเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1440 °C เราจะได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด คือ มีค่า $d_{33}$ ประมาณ 442pC/N และ ค่า $k_p$ ประมาณ 48.9% เนื่องจาก การเพิ่มขึ้นของสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเป็น

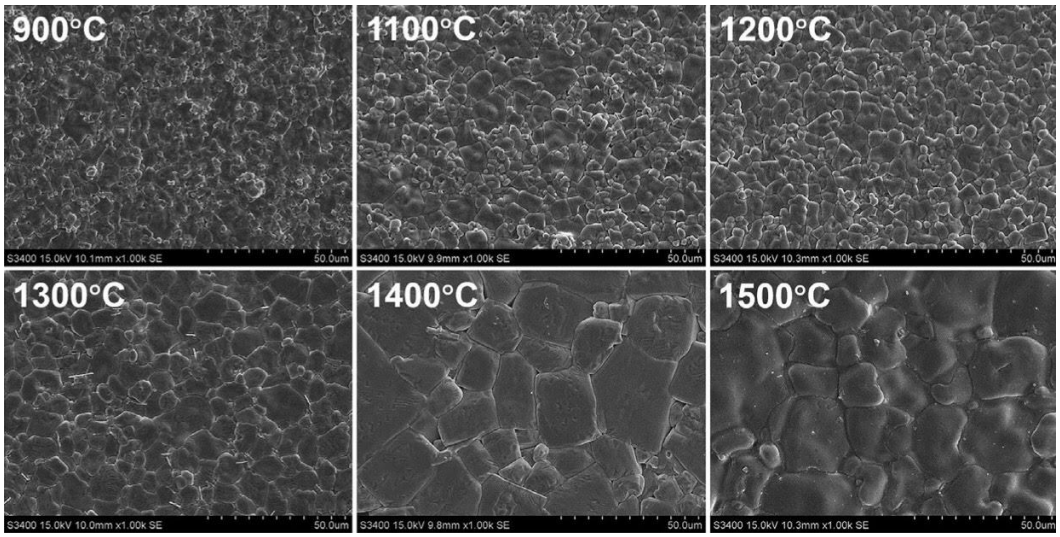
ผลมาจาก การเกิด เฟสของrhombohedral และ tetragonal พร้อมๆ กัน ทำให้มีการเรียงตัวของโครงสร้าง และขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น [14]




รูปที่ 4.10 (a) สมบัติทางไดอิเล็กทริก (b)P-E curves (c)ค่าของ $2P_r$ และ $2E_c$ (d) สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BCZT ที่เผาผนึกในอุณหภูมิที่ต่างกัน [14]

### 4.3.4. ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากงานวิจัยของ S.B. Li และคณะ ได้ทำการศึกษาเซรามิกใน composition 1 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผา Annealing ที่อุณหภูมิ 900 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C และ 1500 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จะพบว่าที่อุณหภูมิ 1500 °C ตัวอย่างจะสุกตัวเกินไป ในการอบอ่อนที่แตกต่างกัน ทำให้มีผลต่อขนาดเกรนของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารประกอบเป็น $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ ที่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ (ดังรูปที่4.11) ซึ่งเราจะพบว่า เมื่อเราใช้อุณหภูมิในการอบอ่อน สูงขึ้น ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น [10]




รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ที่ผ่านการอบอ่อน ในอุณหภูมิที่ต่างกัน [10]

**4.3.5. ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อความหนาแน่นและสมบัติทางด้านอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก$(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$**

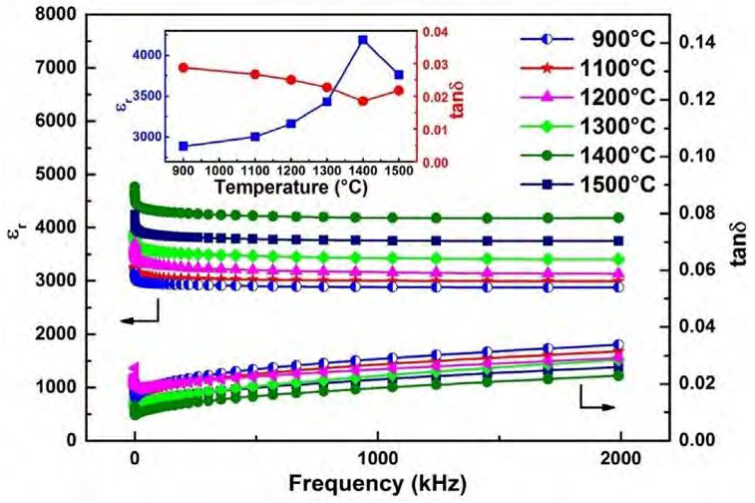
ในงานวิจัยเดียวกัน พบว่า ความหนาแน่นและสมบัติทางด้านอิเล็กทริกของวัสดุ BCZT ที่ผ่านการอบอ่นในอุณหภูมิ 900 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C และ 1500 °C ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่นเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นความหนาแน่นของวัสดุเพิ่มขึ้น จนเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1500 °C เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นจะลดลงอีกครั้ง และ เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นและสูงที่สุดถึง 501 pC/N ที่อุณหภูมิ 1400 °C แต่ที่อุณหภูมิ 1500 °C ผลิตภัณฑ์จะเกิดรูพรุนและเกิดตำหนิ จนไปถึง overburn ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าลดลง (ดังตารางที่ 4.1) [10]

**ตารางที่ 4.1 ตารางเปรียบเทียบความหนาแน่นและสมบัติทางด้านอิเล็กทริกของวัสดุ BCZT ในการอบอ่อน ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [10]**

| Annealing Temperature ($^0$c) | 900 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Grain size (μm) | 5.5 | 9.1 | 10.3 | 15.1 | 24.4 | 31.2 |
| Volume density (g/cm$^3$) | 5.68 | 5.70 | 5.73 | 5.74 | 5.68 | 5.55 |
| Relative density (%) | 98.8 | 99.1 | 99.7 | 99.8 | 98.8 | 96.5 |
| $d_{33}$ (pC/N) | 155 | 174 | 223 | 286 | 501 | 385 |

### 4.3.6. ผลการศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$

จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริคและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริคที่อุณหภูมิห้องพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริคจะสูงขึ้นเมื่อความถี่ต่ำลง และจะลดลงเรื่อย ๆ เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น และจะหยุดนิ่ง ถ้าเพิ่มความถี่สูงเกินไป การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1400°c จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริคสูงที่สุดและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริคต่ำที่สุด เพราะตัวอย่างที่มีเกรนหยาบมีความเป็นฉนวนไฟฟ้า [10]




รูปที่ 4.12 ค่าไดอิเล็กทริกคงที่และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกในอุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน [10]

### 4.3.7. ผลขององค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

อิทธิพลต่อโครงสร้างทางจุลภาค

1. ขนาดเกรนชิ้นงานจาก Composition 2,3, และ 4 น่าจะมีขนาดใหญ่กว่าชิ้นงานจาก Composition 1 เมื่อนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C โดยคาดว่าน่าจะมาจาก ในกรณีของ composition 2,3, และ 4 มีอนุภาคบางตัวที่ขาดหายไปทำให้ในอนุภาคเกิดช่องว่าง และเมื่อเรานำไปเผาผนึกจะทำให้เกิดการแพร่ของไอออนได้มากขึ้นจึงทำให้วัสดุหลังเผาผนึกของชิ้นงานใน composition 2,3, และ 4 มีขนาดเกรนใหญ่กว่าชิ้นงานจาก composition 1

2. อุณหภูมิในการอบอ่อน จะส่งผลต่อ %relative density ของชิ้นงานใน Composition 2,3,4 เราไม่สามารถอธิบายได้อย่างแน่ชัดแต่คาดว่าน่าจะมีแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของ %relative density เหมือนกับชิ้นงานใน Composition 1 โดยคาดว่าน่าจะมาจาก ในกรณีของ composition 2,3, และ 4 มีขนาดเกรนที่ใหญ่ และเมื่อเรานำไปอบอ่อนจะทำให้เกิดความหนาแน่นของชิ้นงานมากขึ้นจึงทำให้วัสดุหลังอบอ่อนของชิ้นงานใน composition 2,3, และ 4 มี %relative density ของมากกว่าชิ้นงานจาก composition 1

อิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

1. ชิ้นงานที่ผ่านการ annealed จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า ชิ้นงานที่ไม่ผ่านการ annealed โดยคาดว่าน่าจะมาจาก เมื่อเราทำการ annealed สารในอุณหภูมิที่ต่างกัน ทำให้ไอออนเกิดการขยับตัวจึงเกิดการปรับมุมของพันธะ และเมื่อมุมของพันธะเปลี่ยนจะทำให้ค่าไดอิเล็กทริกเปลี่ยนด้วย
2. สารที่ไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ (Composition 2,3,4) น่าจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไอออนได้ดีขึ้น ทำให้น่าจะมีค่าไดอิเล็กทริกสูงกว่าสารในComposition 1

อิทธิพลต่อค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก

1. ค่า $d_{33}$ คาดว่า Composition 2,3,4 น่าจะมีค่า $d_{33}$ สูงกว่า Composition1 อุณหภูมิในการอบอ่อนจะส่งผลต่อ สัดส่วนของโครงสร้างที่เป็น Orthorhombic กับ Tetragonal ซึ่งส่งผลต่อค่า $d_{33}$ ของชิ้นงาน ดังนั้น เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเปลี่ยนแปลงค่า $d_{33}$ ของชิ้นงานน่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปด้วย

# บทที่ 5
## สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ โดยได้ทำการศึกษาทั้ง 3 เงื่อนไขและตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาค ที่มีผลต่อสมบัติทางด้านกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิก ดังนี้

1. ศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์ รูปแบบการเผาแคลไซน์ และเวลาในการเผาแคลไซน์ของผงทั้ง 4 เงื่อนไข คือ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, และ $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อ x = 0.01 ต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์คือ 1300 °C เป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 °C/min พบว่าทำให้เซรามิกเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ยกเว้นสารประกอบ $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$
2. ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์รูปแบบการเผาซินเตอร์และเวลาในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกทั้ง 3 เงื่อนไข คือ $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$, $(Ba_{0.85},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ และ $(Ba_{0.85-x},Ca_{0.15-x})(Zr_{0.1},Ti_{0.9})O_3$ เมื่อ x = 0.01 ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางด้านกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิก โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาซินเตอร์คือ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง Heating rate 3 °C /min พบว่าทำให้เซรามิกทั้ง 3 เงื่อนไข เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์

**ข้อเสนอแนะ**

1. หลังจากสังเคราะห์เม็ดเซรามิกได้ควรตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีที่อยู่ในเม็ดเซรามิกว่าเป็นไปตามสัดส่วนที่ต้องการหรือไม่

# เอกสารอ้างอิง


[1] ศันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ. วัสดุเพียโซอิเล็กทริก.(วันที่ค้นข้อมูล 14 เมษายน 2562). http://www.dss.go.th/images/st-article/ct-10-2555-pieso.pdf

[2] สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. (2562). บทที่2 ทฤษฎีวัสดุเพียโซอิเล็กทริก. ไทย: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[3] ณัฐพงศ์ วงษ์ดำเนิน. (2557). สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์ เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง. ไทย: คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ.

[4] กฤศริล ตัญศิริ, วราภรณ์ มะลิวัลย์, กานต์พิชชา เหมืองสอง. (2557). การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$. ไทย: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[5] Dr. Dmitri Kopeliovich. (2012). Methods of shape forming ceramic powders. Retrived April 14, 2019, from http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders

[6] ฐิติมา เฮ้งเจริญ. 2554. การวัดสภาพยอมเชิงซ้อนของของเหลวที่ความถี่ไมโครเวฟ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

[7] ผศ.ดร.พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์, ผศ.ดร.นวภัทรา หนูนาค, ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.นิธิยา รัตนาปนนท์. วัสดุไดอิเล็กตริก. (วันที่ค้นข้อมูล: 1 พฤษภาคม 2562). http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0645/dielectric-constant-%E0%B8%84%E0%B9%88%E0%B8%B2%E0%B8%84%E0%B8%87%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%88%E0%B9%84%E0%B8%94%E0%B8%AD%E0%B8%B4%E0%B9%80%E0%B8%A5%E0%B9%87%E0%B8%81%E0%B8%97%E0%B8%A3%E0%B8%B4%E0%B8%81

[8] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2013. การวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray driffraction). (วันที่ค้นข้อมูล: 1 พฤษภาคม 2562). http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction

[9] ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7001F. (วันที่ค้นข้อมูล: 1 พฤษภาคม 2562). http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf

[10] S.B. Li, C.B. Wang, L. Li, Q. shen, L.M. Zhang, Effect of annealing temperature on structural and electrical properties of BCZT ceramics prepared by Plasma Activated Sintering, Journal of Alloys and Compounds 730 (2018) 182-190

[11] Yang Bai, Ales Matousek, Pavel Tofel, Vijay Bijalwan, Bo Nan, Hana Hughes, Tim W.Button. (Ba,Ca)(Zr,Ti)$O_3$ lead-free piezoelectric ceramics-The critical role of processing on properties, Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 3445-3456

[12] Ye Tian, Lingling Wei, Xiaolian Chao, Zonghuai Liu, and Zupei Yang. Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics, Journal (2013) 496-502

[13] เทคโนโลยีเทสท์ซิสเต็ม. LCR METER. (วันที่ค้นข้อมูล: 1 พฤษภาคม 2562). http://www.technotestsystem.com/14952234/แอล-ซี-อาร์-มิเตอร์

[14] Jiagang Wu, Dingquan Xiao, Bo Wu, Wenjuan Wu, Jianguo Zhu, Zhengchun Yang, John Wang, Sintering temperature-induced electrical properties of $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ lead-free ceramics, Material Research Bulletin 47 (2012) 1281-1284