



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิก
นาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูง

Development of Conventional Sintering Technique for the
Preparation of High Quality Ferroelectric Ceramic Nanocomposites

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรรณวิทย์ วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิก
นาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูง

Development of Conventional Sintering Technique for the
Preparation of High Quality Ferroelectric Ceramic Nanocomposites

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิทย์ วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ซ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ณ
กิตติกรรมประกาศ	ญ
สารบัญ	ค
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	4
1.4 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
1.6 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎี สมมุติฐาน กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	7
2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	22
3.1 การเลือกกลุ่มของสารตัวอย่าง	22
3.2 สารเคมีที่ใช้	22
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้	23
3.4 กระบวนการเตรียมผงผสม	24
3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต	26
3.6 กระบวนการซินเตอร์	27
3.7 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ได้	29
บทที่ 4 ผลการวิจัย	34
4.1 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering)	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	34
4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	35
4.1.3 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	37
4.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	39
4.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก	41
4.2 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่ผ่าน กระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)	42
4.2.1 แผนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนและผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	42
4.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	44
4.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	46
4.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	48
4.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก	50
4.3 ผลการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่เตรียมด้วยกระบวนการซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering) และแบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	53
5.1 สรุปผลการวิจัย	53
5.2 ข้อเสนอแนะ	54
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้งานวิจัย	55
6.1 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ	55
6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	55
เอกสารอ้างอิง	56
ภาคผนวก	58
ประวัตินักวิจัย	59

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจากการเผาซินเตอร์	16
ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขในการซินเตอร์แบบปกติที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิก นาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10$ 0.20 และ 0.35	34
ตารางที่ 4.2 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ Fe_2O_4 เมื่อ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.2$ และ 0.35	38
ตารางที่ 4.3 เงื่อนไขสำหรับการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BT}-0.2\text{CNFO}$	43
ตารางที่ 4.4 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่าน การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน	46
ตารางที่ 4.5 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน	48
ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ 0.8BaTiO_3- $0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติและแบบสองขั้นตอน	52

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 เครื่องกำเนิดไฟฟ้านาโนที่มีโครงสร้างเป็นแบบนาโนคอมโพสิตซึ่งพัฒนาโดย KAIST	2
รูปที่ 1.2 การแบ่งประเภทนาโนคอมโพสิต	2
รูปที่ 1.3 ภาพถ่าย TEM ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต Alumina/SiC	3
รูปที่ 2.1 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริก	8
รูปที่ 2.2 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุพาราอิเล็กทริก (A) วัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริกแบบปกติ (B) วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เล็กทริก (C) และวัสดุแอนติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (D)	8
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการนำสารเฟอร์ไรต์เล็กทริกไปใช้งาน	9
รูปที่ 2.4 เซรามิกนาโนคอมโพสิต 4 แบบ ตามแนวคิดของ Niihara โดยที่ (ก) intergranular (ข) intragranular (ค) inter- and intra-granular และ (ง) nano/nano composites	12
รูปที่ 2.5 เซรามิกนาโนคอมโพสิต 4 แบบ ตามแนวคิดของ Kuntz โดยที่ (ก) nano-nano composite (ข) nano-micro composite (ค) nano-fiber composite และ (ง) nano-nanolayer composites	13
รูปที่ 2.6 แผนภาพการซินเตอร์แบบต่าง ๆ	15
รูปที่ 2.7 (ก) ลักษณะการเกิดคอเมือสารผ่านกระบวนการซินเตอร์ และ (ข) ลักษณะการเกิดเกรน และช่องว่างภายในระหว่างเกรนที่ลดลงส่งผลให้สารมีความหนาแน่นสูง	17
รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเกิดพื้นที่ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เมื่อได้รับพลังงานขับเคลื่อน $\Delta(\gamma A)$	19
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling)	24
รูปที่ 3.2 ตู้อบสาร	25
รูปที่ 3.3 ครกบดสาร	25
รูปที่ 3.4 การขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียว	26
รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์	26
รูปที่ 3.6 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบปกติ	27
รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน	28
รูปที่ 3.8 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	29
รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	31
รูปที่ 3.10 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบชิ้นงานสั้น (VSM)	32
รูปที่ 3.11 แผนภาพการทำงานของเครื่อง VSM	33
รูปที่ 4.1 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ	35

	หน้า
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบปกติที่เงื่อนไขที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด	36
รูปที่ 4.3 ขนาดเกรนของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ a) และ c) คือภาพ SEM ในโหมดปกติ ที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.20 ตามลำดับ ส่วน b) และ d) คือภาพ SEM ในโหมด back scatter ที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.20 ตามลำดับ	38
รูปที่ 4.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ความถี่ 1 kHz	39
รูปที่ 4.5 ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ความถี่ 1 kHz	40
รูปที่ 4.6 ววนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0\ 0.05\ 0.10\ 0.20$ และ 0.35	41
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิของเซรามิกตั้งต้น BaTiO_3 และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	43
รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน	45
รูปที่ 4.9 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน	45
รูปที่ 4.10 ปริมาณของสารที่บริเวณต่าง ๆ บนเซรามิกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS โดยภาพ (a) เป็นโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (b) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีแบเรียมไทเทเนตอยู่ในปริมาณมาก (BT rich) และ (c) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์อยู่ในปริมาณมาก (CNFO rich)	47
รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาแตกต่างกัน	49
รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาแตกต่างกัน	49
รูปที่ 4.13 ววนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนดโดยมีระยะเวลาในการเผาแตกต่างกัน	51

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูง.....
แหล่งเงิน ..ทุนอุดหนุนวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.....
ประจำปีงบประมาณ..... 2557..... จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน..... 530,000..... บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย..... 1..... ปี ตั้งแต่..... 1 ตุลาคม 2556..... ถึง 30 กันยายน 2557.....
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ ..ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิทย์ วิทยากร.....
หน่วยงานต้นสังกัด ..วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง.....

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการปรับปรุงสมบัติและควบคุมขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก โดยได้เลือกเตรียมสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ให้เป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบปกติและแบบสองขั้นตอน โดยในการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นได้ทำการแบ่งขั้นตอนการให้ความร้อนออกเป็น 2 ขั้นตอนโดยขั้นแรกเป็นการให้อุณหภูมิที่ T_1 เพื่อกระตุ้นการเติบโตของเกรน จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ T_2 และแช่ทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลานานต่าง ๆ กันเพื่อให้เซรามิกเกิดการแน่นตัวโดยไม่มีการเติบโตของเกรนเกิดขึ้น โดยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิสอาร์คิมิตัส เครื่องวัด LCR และเครื่องวัด VSM ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่ากราฟ XRD สามารถยืนยันการเกิดการผสมกันเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตได้ในทุกชิ้นงาน สำหรับภาพถ่าย SEM ก็แสดงให้เห็นเกรนที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรในทุกเงื่อนไข ซึ่งเป็นการพิสูจน์ว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีขนาดเล็กกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติได้ ส่วนค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องวัด LCR ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 200 °ซ ที่ความถี่ที่หลากหลาย รวมไปถึงสมบัติทางแม่เหล็กที่วัดด้วยเครื่อง VSM นั้นก็พบว่ามีความสัมพันธ์กับตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการซินเตอร์อย่างมากและจะเปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนองค์ประกอบที่เปลี่ยนไป

คำสำคัญ : การซินเตอร์ ; เฟอร์ไรต์อิเล็กทริก ; นาโนคอมโพสิต

Research Title:.....Development of Conventional Sintering Technique for the Preparation of High Quality Ferroelectric Ceramic Nanocomposites.....

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

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

ABSTRACT

This work investigated the improvement of properties and controllable grain size of ferroelectric ceramic by using the system of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites via normal and two-stage sintering techniques. For the two-stage sintering process, it was divided into two steps. Firstly, samples were fired at the optimized temperature of T_1 to activate grain boundary migration in order to obtain an initial high density. Secondly, the samples were cooled immediately to the temperature of T_2 and soaked at various times to enable dense ceramics without grain growth. Effect of processing conditions on phase formation, microstructure evolution, physical, electrical and magnetic properties of all ceramics are determined by using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), Archimedes' method, LCR meter and VSM, respectively. For the result, the XRD graphs confirmed that all samples were nanocomposite ceramics. SEM micrographs showed the nano-size of grains for all samples and proved that the two-stage sintering technique achieved finer grain than prepared by normal sintering. Dielectric constant and dielectric loss of all the samples were investigated using an LCR meter at room temperature to 200 °C with various frequencies, and magnetic properties were characterized by a vibrating sample magnetometer. It can be concluded that phase formation, microstructure and properties of all nanocomposites in the $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ system strongly depend on sintering conditions and varied with compositions.

Keywords : Sintering ; Ferroelectric ; Nanocomposite

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ ขอขอบคุณ ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ อ.ดร. รุ่งสรรค์ เมืองเหลือ หน่วยวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก และเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการทุกท่านที่ช่วยให้งานวิจัยนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์ หากมีข้อผิดพลาดประการใดทางผู้วิจัยขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิทย์ วิทยากร

บทที่ 1

บทนำ

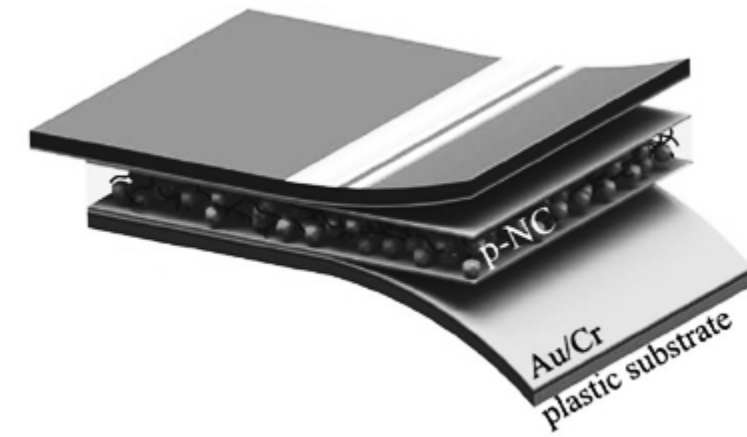
ในบทนี้จะกล่าวถึงความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย ขอบเขตของโครงการวิจัย วิธีการดำเนินการวิจัย แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย ประโยชน์ ผลสำเร็จ และความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ โดยมีรายละเอียดดังนี้

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

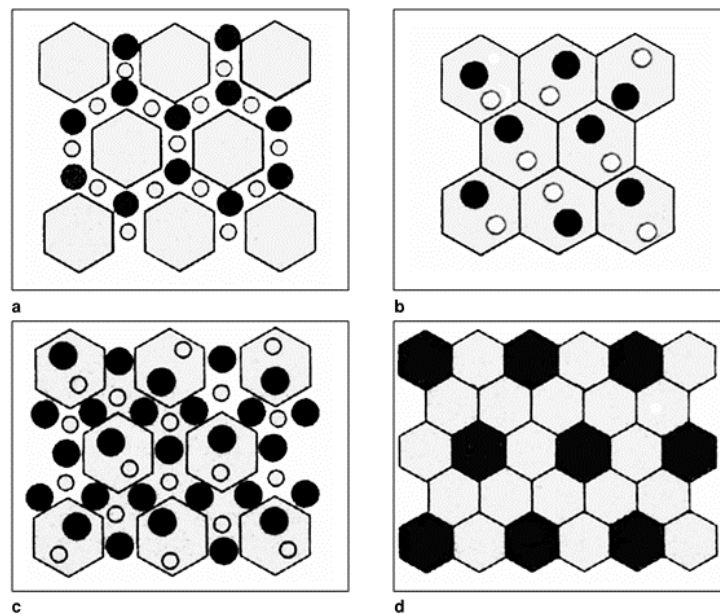
เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารเซรามิกที่สามารถแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าได้อย่างโดดเด่นและ มีค่ามาก จึงนิยมนำไปประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นตัวเก็บประจุ ทรานซิสเตอร์ แอคทูเอเตอร์ และเซนเซอร์ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าอุตสาหกรรมไฟฟ้าและ อิเล็กทรอนิกส์ของประเทศไทยนั้นเป็นอุตสาหกรรมที่มีศักยภาพสูง มีมูลค่าการส่งออกเป็นอันดับแรกของ ประเทศ สามารถครองส่วนแบ่งในตลาดการส่งออกได้ถึงร้อยละ 1.9 ของการส่งออกทั่วโลก [1] ทั้งนี้จากผล การประชุมเชิงปฏิบัติการเพื่อระดมความคิดเห็นในประเด็นการเตรียมความพร้อมยกระดับขีดความสามารถ ของธุรกิจไทย และการขอรับการสนับสนุนจากภาครัฐที่จัดโดยกรมเจรจาการค้าระหว่างประเทศในวันที่ 5 มิถุนายน พ.ศ. 2555 ที่ผ่านมานั้นพบว่าจุดอ่อนของอุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของไทย คือ การ พึ่งพิงการลงทุนและเทคโนโลยีจากต่างประเทศ ขาดอุตสาหกรรมต้นน้ำ (upstream industry) ทำให้ต้อง นำเข้าวัตถุดิบต้นน้ำจากต่างประเทศ ขาดแคลนทรัพยากรแรงงานในระดับช่างเทคนิคและการออกแบบ ผลิตภัณฑ์ และขาดการส่งเสริมงานวิจัยและการนำงานวิจัยมาต่อยอดให้เกิดมูลค่าทางเศรษฐกิจส่งผลให้ ขาดการพัฒนาอย่างยั่งยืน อย่างไรก็ตามในประเทศไทยเองก็ยังมีอุตสาหกรรมต้นน้ำอยู่บ้างแต่ที่มีอยู่นั้น ยังใช้กระบวนการผลิตที่เป็นเทคโนโลยีขั้นต่ำอยู่ซึ่งอาจมีเหตุผลในเรื่องค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าสำหรับเทคโนโลยี ขั้นสูงขึ้น ขาดผู้มีความรู้ความเชี่ยวชาญ หรือการขาดความรู้ในการพัฒนาเทคโนโลยีให้สูงขึ้นก็เป็นได้ ดังนั้น หากมีงานวิจัยที่ช่วยพัฒนาเทคโนโลยีโดยที่ไม่เพิ่มค่าใช้จ่ายให้แก่กระบวนการผลิตอีกทั้งยังได้รับผลิตภัณฑ์ ที่มีคุณภาพสูงขึ้นด้วยก็คงจะดีไม่น้อย

นาโนคอมโพสิต (nanocomposite) คือ วัสดุผสมที่มีเฟสใดเฟสหนึ่งหรือทั้งสองเฟสมีขนาดเล็กอยู่ ในระดับนาโนเมตร ซึ่งในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์นั้นก็ได้มีการเตรียมชิ้นงานหรือผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในรูป ของนาโนคอมโพสิตจำนวนมาก เนื่องมาจากความต้องการชิ้นงานที่สามารถแสดงสมบัติได้หลายอย่างในชิ้น เดียว หรือผลิตภัณฑ์ที่สามารถทำงานได้หลายหน้าที่ (multifunction) ในชิ้นเดียว และมีขนาดเล็กนั่นเอง ซึ่งนาโนคอมโพสิตสามารถตอบสนองความต้องการเหล่านี้ได้เป็นอย่างดี ตัวอย่างเช่น เครื่องกำเนิดไฟฟ้านา โน (power nanogenerator) ซึ่งพัฒนาโดยกลุ่มวิจัยของนักวิจัยชาวเกาหลีจากสถาบัน KAIST [2] (The Korea Advanced Institute of Science and Technology) โดยการนำสารเพียโซอิเล็กทริกมาผสมกับ สารกลุ่มคาร์บอน แล้วบังคับโครงสร้างให้อยู่ในรูปของนาโนคอมโพสิตซึ่งนอกจากเครื่องกำเนิดไฟฟ้านี้จะมี ขนาดเล็กมากแล้ว ยังสามารถกำเนิดไฟฟ้าได้ด้วยตัวเองโดยอาศัยพลังงานสะอาด เช่น คลื่นและลม และมี

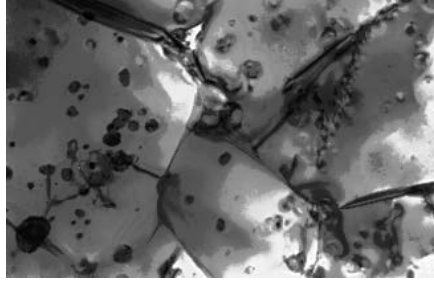
ราคาถูกรอีกด้วย ทั้งนี้ก็ได้มีการขยายการพัฒนาเครื่องกำเนิดไฟฟ้านาโนนี้ให้สามารถทำหน้าที่เป็นเซนเซอร์ และสามารถแฝงตัวอยู่กับเสื้อผ้าเพื่อให้สามารถใช้ในการชีวิตประจำวันได้



รูปที่ 1.1 เครื่องกำเนิดไฟฟ้านาโนที่มีโครงสร้างเป็นแบบนาโนคอมโพสิตซึ่งพัฒนาโดย KAIST [2]



รูปที่ 1.2 การแบ่งประเภทนาโนคอมโพสิต [3]



รูปที่ 1.3 ภาพถ่าย TEM ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต Alumina/SiC [4]

สำหรับการแบ่งประเภทเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทตามลักษณะของเฟส คือ ประเภทแรกคือนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาคนาโนเมตรกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร และประเภทที่สองคือทั้งสองเฟสมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยได้มีการเสนอแบบจำลองการแบ่งประเภทของเซรามิกนาโนคอมโพสิตไว้ดังรูปที่ 1.2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองจริงในรูปที่ 1.3 โดยลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันก็จะให้สมบัติที่แตกต่างกันด้วย ทั้งนี้ในความเป็นจริงการบังคับให้โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเป็นไปตามแบบจำลองนั้นไม่ใช่เรื่องง่าย เนื่องจากมักจะมีการเติบโตของเกรนเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการทางความร้อนทำให้ไม่เกิดเป็นโครงสร้างของนาโนคอมโพสิตตามที่ต้องการส่งผลให้สมบัติที่ได้ผิดเพี้ยนไป อีกทั้งยังมีเรื่องของพฤติกรรมการแน่นตัวของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ต้องให้ความสนใจด้วยเนื่องจากเซรามิกจะแสดงประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อความหนาแน่นสูงที่สุด ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนหนึ่งให้ความสนใจพัฒนาเทคนิคการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้ ไม่ว่าจะเป็นการนำเทคนิคการให้ความร้อนแบบแอคทีฟเข้ามาใช้ [5] การใช้ความดันช่วยในระหว่างกระบวนการเตรียม [6] หรือการเติมสารเจือเข้าไปช่วยในกระบวนการแน่นตัว [7] ซึ่งวิธีเหล่านี้ล้วนแล้วแต่เป็นวิธีที่ต้องมีเครื่องมือที่ทันสมัยและมีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น ซึ่งก็ไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมในบ้านเรา ดังนั้นจากแนวคิดนี้จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาและพัฒนากระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนซึ่งประกอบไปด้วย ค่าอุณหภูมิ ระยะเวลาในการให้ความร้อน และลำดับขั้นตอนในการให้ความร้อน เพื่อให้สามารถเกิดเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีพฤติกรรมการแน่นตัวที่ดีได้ ซึ่งวิธีนี้จะเป็นการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือพื้นฐานที่จำเป็นในการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีอยู่แล้ว ไม่จำเป็นต้องมีอุปกรณ์เสริมใด ๆ จึงจะไม่มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นซึ่งเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมในบ้านเราเป็นอย่างดี

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ซึ่งประกอบไปด้วย อุณหภูมิ ระยะเวลาในการให้ความร้อน และลำดับขั้นในการให้ความร้อน เพื่อให้สามารถเกิดเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีพฤติกรรมการแน่นตัวที่ดีได้
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างจุลภาค กับสมบัติที่ได้ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก
- 1.2.3 เพื่อพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูงได้
- 1.2.4 เพื่อตีพิมพ์ผลงานวิชาการในวารสารวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งการเผยแพร่ผลงานให้แก่นักเรียน นักศึกษา นักวิจัย และผู้ที่สนใจ รวมไปถึงภาคอุตสาหกรรมด้วย

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ทำการศึกษาและพัฒนาศักยภาพของเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิมซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายน้อย ให้สามารถประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีพฤติกรรมการแน่นตัวที่ดีได้ พร้อมกับทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ซึ่งประกอบไปด้วย ค่าอุณหภูมิ ระยะเวลาในการให้ความร้อน และลำดับขั้นในการให้ความร้อน ที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น กระบวนการแน่นตัว ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก โดยในโครงการนี้ได้เลือกสารเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) เป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากเป็นวัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกดั้งเดิมที่มีการศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลานานแล้วจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ทำให้สามารถนำไปประยุกต์งานได้หลากหลายประเภท โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำไปปรับปรุงด้วยวิธีการต่าง ๆ ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ได้เลือกแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3 หรือ BT) ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารแม่เหล็กโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ หรือ CNFO) ให้อยู่ในรูป BT-CNFO เนื่องจากพบว่าเมื่อผสมสารสองตัวนี้เข้าด้วยกันแล้วจะเกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ (multiferroic materials) ขึ้นมาซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานแบบหลากหลายหน้าที่ (multifunction) สอดคล้องกับความต้องการของเทคโนโลยีในปัจจุบัน

1.4 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

แผนงานวิจัย	เดือนที่											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2.จัดเตรียมสารเคมีและอุปกรณ์												
3.ทำการเตรียมเม็ดอัดสำหรับทำเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตของสารในระบบ BT-CNFO ที่องค์ประกอบต่าง ๆ												
4. เฝ้าติดตามเตอร์สารแต่ละกลุ่มตามขั้นตอนที่ได้ออกแบบไว้พร้อมเปลี่ยนแปลงปัจจัยที่มีผลในระหว่างกระบวนการเผาให้หลากหลาย												
5.ตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นสมบัติกายภาพ และลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งหมด												
6.ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของชิ้นงานทั้งหมด												
7.อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัย ตลอดจนข้อเสนอแนะ												
8.สรุปความสัมพันธ์ของปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารสากลและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต พร้อมทั้งสามารถพัฒนาศักยภาพของเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ที่มีความหนาแน่นสูง และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี
- 1.5.2 ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีต่อพฤติกรรมการณ์แน่นตัว ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ ซึ่งคาดว่าข้อมูลเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญในการเข้าใจถึงการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีคุณภาพสูงสามารถแสดงประสิทธิภาพได้อย่างเต็มที่ และเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานในอนาคต อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยและพัฒนาต่อไปอีกด้วย
- 1.5.3 เกิดองค์ความรู้ใหม่ซึ่งเป็นประโยชน์ในเชิงวิชาการ อีกทั้งยังได้แนวทางการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีคุณภาพสูงด้วยเทคนิคที่พัฒนาจากเทคนิคดั้งเดิมซึ่งไม่ได้เพิ่มภาระค่าใช้จ่ายให้สูงขึ้น จึงเหมาะสำหรับประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต้นน้ำของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เพื่อลดต้นทุนการผลิตและลดการนำเข้าจากต่างประเทศ
- 1.5.4 ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งจะได้เตรียมความพร้อมและพัฒนาทั้งบุคลากรและหน่วยงานให้คุ้นเคยและเข้าใจงานวิจัยนี้และปรับระดับคุณภาพให้เป็นที่ยอมรับทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้ เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาวงการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ตลอดจนวงการอุตสาหกรรมในประเทศให้มีความก้าวหน้าทัดเทียมนานาชาติ
- 1.5.5 สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมถึงการจดสิทธิบัตร เพื่อเป็นกรณีศึกษาและข้อมูลสำหรับนักเรียน นักศึกษา บุคลากรรุ่นใหม่ และผู้ที่สนใจในการศึกษาค้นคว้าต่อไป

1.6 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 ได้รับเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ที่มีคุณภาพสูงที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่ได้รับการพัฒนาแล้ว
- 1.6.2 ทราบเงื่อนไขของการซินเตอร์ที่ใช้ประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ให้มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี พร้อมทั้งสามารถนำข้อมูลของพฤติกรรมการณ์ซินเตอร์ไปปรับใช้กับนาโนคอมโพสิตในระบบอื่น ๆ ได้
- 1.6.3 เผยแพร่ผลงานวิจัยและองค์ความรู้ที่ได้รับในงานสัมมนาและการประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ ให้แก่นักเรียน นักศึกษา ผู้ที่สนใจ และภาคอุตสาหกรรมให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงต่อไป

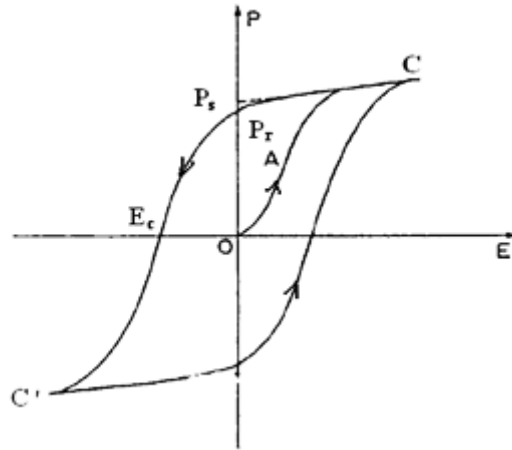
บทที่ 2

ทฤษฎี สมมุติฐาน กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในเรื่องของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุนาโนคอมโพสิต และกระบวนการซินเตอร์ สมมุติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย จากนั้นในส่วนสุดท้ายจะเป็นการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังนี้

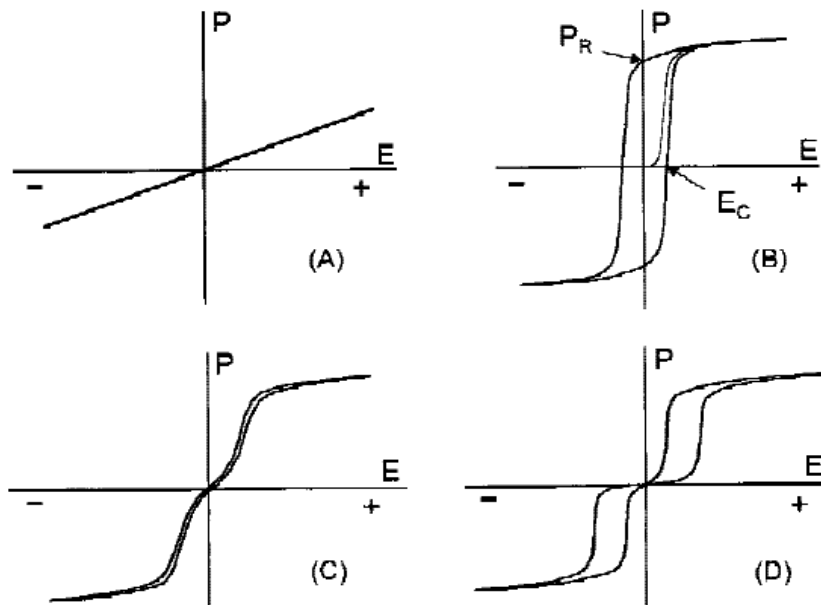
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดยโจเซฟ วาลาเซค (J. Valasek) ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยวของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) [8] โดยปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกคือปรากฏการณ์ที่วัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองแม้จะไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นนี้สามารถกลับทิศทาง (switching) ได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม โดยสนามไฟฟ้าที่ให้นั้นจะต้องไม่มีค่าสูงไปกว่าค่าความแข็งแรงต่อการเสียหายทางไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) ซึ่งเป็นค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดก่อนที่วัสดุนั้นจะกลายเป็นตัวนำไฟฟ้า โดยจะเรียกวัสดุที่สามารถเกิดปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกนี้ว่า *วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก* โดยการเกิดโพลาไรเซชันของวัสดุเทียบกับสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุนั้นจะแสดงลักษณะเฉพาะตัวออกมาเป็นวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นวงวนคล้ายรูปสี่เหลี่ยมดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่า เมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าไปทางบวก โพลาไรเซชันจะมีทิศทางไปทางบวกตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้ ไปจนถึงจุดที่ปริมาณของการโพลาไรเซชันมีค่าสูงสุด (จากรูปคือบริเวณ ณ จุด C) เรียกจุดนี้ว่า จุดแสดงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (saturated polarization; P_s) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาไรเซชันก็จะไม่ลดลงมาจนเป็นศูนย์ แต่จะเหลือค่าโพลาไรเซชันค้างไว้อยู่เรียกว่า ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (remnant polarization; P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าไปในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้โพลาไรเซชันมีค่าลดลงจนถึงบริเวณที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ เรียกสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field; E_c) จากนั้นเมื่อให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าไปทางลบมากขึ้น จะส่งผลให้เกิดการกลับทิศทางของการโพลาไรเซชันซึ่งจะเกิดในลักษณะเดียวกับทิศทางที่เป็นบวกส่งผลให้เกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้นมา



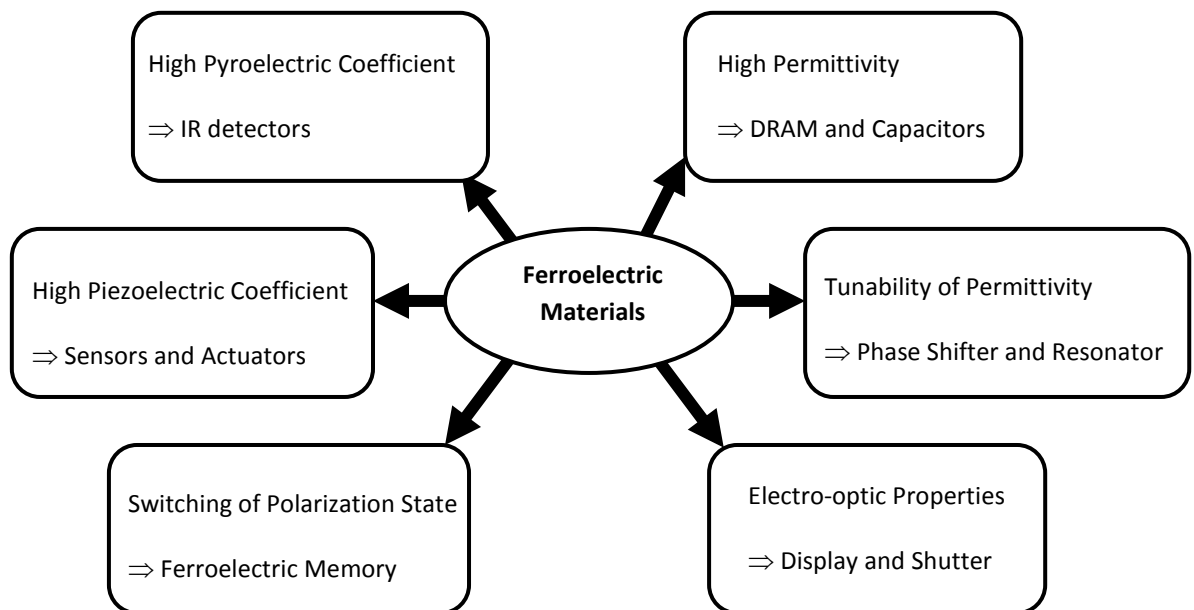
รูปที่ 2.1 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นถูกแบ่งออกเป็นประเภทต่าง ๆ โดยอาศัยรูปแบบของการเกิดโพลาริเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าหรือลักษณะของการเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสนั่นเอง ซึ่งรูปแบบวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือที่เรียกว่าวัสดุพาราอิเล็กทริก (paraelectric) นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric หรือ FE) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric หรือ RFE) และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric หรือ AFE) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุพาราอิเล็กทริก (A) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (B) วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (C) และวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (D) [9]

จะเห็นได้ว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทซึ่งแต่ละประเภทก็มีสมบัติและลักษณะเฉพาะที่โดดเด่นไม่ว่าจะเป็นค่าสภาพยอมที่สูงมาก (high permittivity) หรือค่าสภาพยอมที่สามารถปรับค่าได้ (tunability of permittivity) ได้แก่สารกลุ่ม BaTiO_3 , BaSrTiO_3 , PbTiO_3 และ PbSrTiO_3 ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุ (capacitor) หน่วยความจำ DRAM ตัวเลื่อนเฟส (phase shifter) และเครื่องสะท้อนเสียงที่มีประสิทธิภาพสูง (high Q resonator) ส่วนสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีค่าเพียโซอิเล็กทริกสูง (high piezoelectric coefficient) มีการสลับขั้ว (switching) ของโพลาริเซชันเมื่ออยู่ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมนิยมนำไปประยุกต์เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducer) เซนเซอร์ (sensor) แอคทูเอเตอร์ (actuator) และหน่วยความจำ (memory) ซึ่งได้แก่สาร PbZrTiO_3 , PbMnNbO_3 , SrBiTiO_3 , BaZrTiO_3 และ BiLaTiO_3 นอกจากนี้ยังมีสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่ไวต่อความร้อน มีค่าคงที่ทางไพโรอิเล็กทริกสูง (high pyroelectric coefficient) นิยมนำไปทำเป็นตัวตรวจจับความร้อน (IR detector) ซึ่งได้แก่ SrBiNbO_3 , KTaNbO_3 , PbLaTiO_3 และ BaSrTiO_3 และสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติไฟฟ้า-แสง (electro-optic property) ก็นิยมนำไปประยุกต์เป็นจอภาพ (display) และชัตเตอร์ (shutter) ดังแผนภาพในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไปใช้งาน

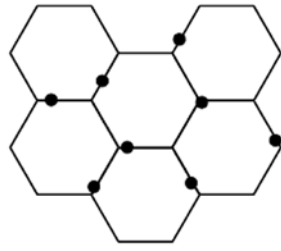
ทั้งนี้ในการนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไปใช้งานปัจจุบัน จะมุ่งให้ความสนใจไปที่การลดขนาดอุปกรณ์อำนวยความสะดวกรวมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ลง ในขณะที่ประสิทธิภาพยังคงเท่าเดิมหรือเพิ่มมากยิ่งขึ้นเพื่อให้สามารถพกพาไปไหนได้ง่ายและสะดวกในการใช้งานมากยิ่งขึ้น ซึ่งจากความต้องการนี้เองส่งผลให้นักวิจัยจำนวนมากหันมาสนใจศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับนาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยีเนื่องจากเป็น

ศาสตร์ที่ศึกษาสิ่งต่าง ๆ ในระดับนาโนเมตร (10^{-9} เมตร) โดยมีความเชื่อว่าในระดับที่เล็กขนาดนี้วัสดุจะแสดงสมบัติที่แตกต่างจากระดับมหภาคอย่างสิ้นเชิง ดังนั้นในปัจจุบันวิทยาศาสตร์แทบทุกแขนงต่างมุ่งความสนใจมาที่การศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับนาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยีแทบทั้งสิ้น ทั้งนี้เทคโนโลยีที่มีการพัฒนาทางด้านขนาดที่เห็นได้ชัดที่สุดคือเทคโนโลยีเกี่ยวกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนในชีวิตประจำวัน ไม่ว่าจะเป็นโทรศัพท์มือถือหรือคอมพิวเตอร์แบบพกพาที่มีขนาดเล็กลงเรื่อย ๆ ในขณะเดียวกันประสิทธิภาพก็สูงขึ้นเรื่อย ๆ เช่นกัน โดยภายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวนั้นล้วนแล้วแต่ทำจากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) แทบทั้งสิ้น ซึ่งก็ด้วยเหตุผลอันเดียวกัน นักวิจัยในแวดวงเฟอร์โรอิเล็กทริกก็หันมาสนใจนาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยีของวัสดุกลุ่มนี้ด้วย โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ผงของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีขนาดอนุภาคเล็กระดับนาโนเมตร และการประดิษฐ์เซรามิกให้มีโครงสร้างจุลภาคเล็กระดับนาโนเมตร เพื่อที่จะศึกษาสมบัติที่วัสดุเหล่านั้นแสดงออกมาเปรียบเทียบกับสมบัติของวัสดุที่มีขนาดอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคระดับไมโครเมตรซึ่งเป็นขนาดปกติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป อย่างไรก็ตามการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีขนาดอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคเล็กระดับนาโนเมตรนั้นไม่ใช่เรื่องง่าย เนื่องจากธรรมชาติของวัสดุการที่อนุภาคใด ๆ จะอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้อย่างเสถียรนั้นจะต้องมีพลังงานภายในมากพอที่จะอยู่ร่วมกับพลังงานจากสิ่งแวดล้อมได้ ซึ่งการจับตัวอยู่ร่วมกันของกลุ่มอนุภาคและการขยายขนาดของเกรนนั้นก็เป็นการรักษาสมดุลของพลังงานอย่างหนึ่ง ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าอนุภาคหรือเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะเกิดขึ้นและอยู่ได้อย่างเสถียรในธรรมชาตินั้นเป็นไปได้ยาก ด้วยเหตุนี้เองนักวิจัยจำนวนมากจึงได้พยายามค้นคว้าหาวิธีการต่าง ๆ รวมทั้งเทคนิคใหม่ ๆ เพื่อที่จะเตรียมวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีขนาดอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรพร้อมทั้งคงสภาพนี้ให้อยู่อย่างเสถียรได้ ซึ่งจากความพยายามเหล่านี้ทำให้มีเทคนิคใหม่ ๆ ในการเตรียมสารเกิดขึ้นมากมายไม่ว่าจะเป็นเทคนิค Solvothermal กระบวนการ Sol-gel thermolysis เทคนิค Electrodeposition กระบวนการ mechanochemistry และวิธี colloidal templating ซึ่งก็นับได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีผงและโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้ด้วยวิธีการดังกล่าว อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีและการพัฒนาไม่มีการสิ้นสุดยังคงมีความพยายามค้นคว้าหาเทคนิคและวิธีการใหม่ ๆ เพื่อให้ได้วัสดุขนาดเล็กและมีประสิทธิภาพมากที่สุดเกิดขึ้นมากมาย รวมไปถึงเทคนิคการเตรียมสารให้เป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิต (nanocomposite ceramics) ด้วย ซึ่งเทคนิคนี้นอกจากจะสามารถเตรียมสารให้มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรแล้วยังสามารถบังคับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเหล่านั้นเพื่อให้เอื้อต่อสมบัติที่วัสดุจะแสดงออกมาได้ตามความต้องการ

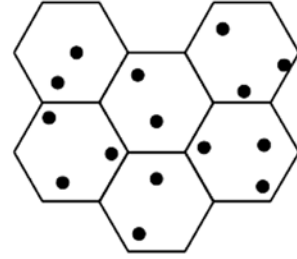
เซรามิกนาโนคอมโพสิต คือ เซรามิกที่ประกอบด้วยองค์ประกอบมากกว่าสองชนิดขึ้นไปมารวมตัวกันโดยที่มีย่านเฟสใดเฟสหนึ่งมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยที่เฟสดังกล่าวสามารถอยู่ในรูปของผลึก (crystalline) กึ่งผลึก (semicrystalline) หรืออสัณฐาน (amorphous) ซึ่งการนำวัสดุเซรามิกมาทำให้อยู่ในรูปของนาโนคอมโพสิตนั้นเริ่มมีการศึกษาค้นคว้ามากกว่า 20 ปีแล้ว โดย Roy และคณะ [10, 11] โดยได้ทดลองเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่างเซรามิกกับโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล พร้อมทั้งวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการใช้เฟสหนึ่ง ๆ ในรูปของกึ่งผลึกที่แยกออกมาอิสระจากเฟสหลักโดยมีขนาด

อยู่ในช่วง 1-10 นาโนเมตร พร้อมทั้งทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเซรามิกกับโลหะด้วย อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้และงานวิจัยต่อ ๆ มา ก็ไม่ได้มีการให้คำนิยามของเซรามิกนาโนคอมโพสิตอย่างชัดเจน จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1991 Niihara และคณะ [12, 13] ได้ให้นิยามและคำอธิบายของเซรามิกนาโนคอมโพสิตไว้อย่างเป็นทางการ พร้อมทั้งนำเสนอผลการทดลองที่สนับสนุนว่าเซรามิกโครงสร้าง (structural ceramic) และเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramics) ที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบนาโนคอมโพสิตนั้นสามารถแสดงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบธรรมดา โดย Niihara ได้จัดแบ่งประเภทของเซรามิกนาโนคอมโพสิตตามลักษณะการจัดเรียงตัวของเฟสหลัก (matrix phase) และเฟสรอง (dispersed phase) ซึ่งเฟสรองดังกล่าวจะมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรกระจายตัวอยู่ในเนื้อเซรามิกที่เป็นเฟสหลัก โดยพบว่าลักษณะการจัดเรียงและการกระจายตัวที่ต่างกันนั้นส่งผลต่อเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ได้แตกต่างกัน ซึ่งลักษณะโครงสร้างที่เป็นไปได้ตามแนวคิดของ Niihara นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 แบบ (ดังแสดงในรูปที่ 2.4) ดังนี้

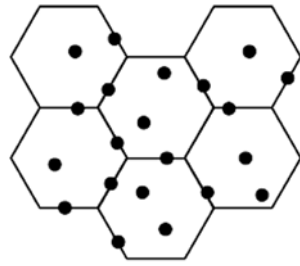
- (ก) *Intergranular* เป็นโครงสร้างที่อนุภาคของเฟสกระจายวางตัวอยู่บริเวณขอบเกรนของเนื้อเซรามิกเฟสหลัก ซึ่งโครงสร้างแบบนี้พบว่าจะช่วยเพิ่มความสามารถในการทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดียิ่งขึ้น
- (ข) *Intragranular* เป็นโครงสร้างที่อนุภาคของเฟสกระจายวางตัวอยู่บริเวณภายในเกรนของเนื้อเซรามิกเฟสหลัก ซึ่งโครงสร้างแบบนี้พบว่าทำให้วัสดุมีความเหนียวและความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากอนุภาคดังกล่าวจะคอยขัดขวางการเคลื่อนที่ของรอยร้าวที่จะเคลื่อนที่ผ่านเกรน
- (ค) *Inter-intra-granular* เป็นโครงสร้างที่อนุภาคของเฟสกระจายวางตัวอยู่ที่ทั้งบริเวณขอบเกรนและภายในเกรนของเนื้อเซรามิกเฟสหลัก ซึ่งโครงสร้างแบบนี้จะเป็นการผสมผสานสมบัติที่ดีของทั้งสองแบบที่กล่าวมาข้างต้นเข้าด้วยกัน และ
- (ง) *Nano/nanocomposites* เป็นโครงสร้างที่ทั้งเฟสหลักและเฟสกระจายมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งโครงสร้างแบบนี้จะทำให้วัสดุมีความยืดหยุ่นสูงมาก



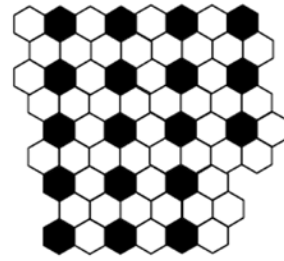
(ก)



(ข)



(ค)



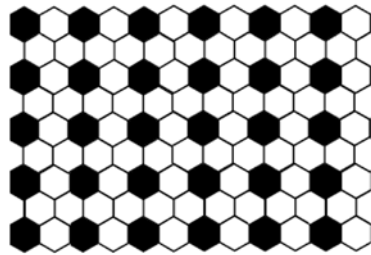
(ง)

รูปที่ 2.4 เซรามิกนาโนคอมโพสิต 4 แบบ ตามแนวคิดของ Niihara โดยที่ (ก) intergranular (ข) intragranular (ค) inter- and intra-granular และ (ง) nano/nano composites (สีขาวแทนเฟสหลัก และสีดำแทนเฟสรอง)

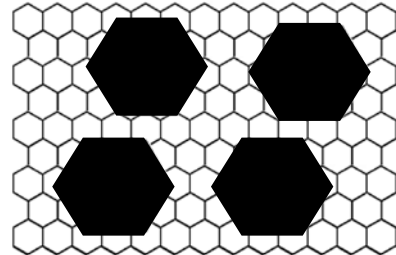
อย่างไรก็ตามอาจกล่าวได้ว่าแบบจำลองโครงสร้างเซรามิกนาโนคอมโพสิตตามแนวคิดของ Niihara นั้นเป็นการรวมกันระหว่างไมโคร-นาโนคอมโพสิตมากกว่ามีเพียงแบบจำลองสุดท้ายเท่านั้นที่เป็นโครงสร้างของนาโนคอมโพสิตที่แท้จริง จึงทำให้ Kuntz และคณะ [14] เสนอแนวคิดการจัดแบ่งประเภทของเซรามิกนาโนคอมโพสิตตามลักษณะโครงสร้างจุลภาคขึ้นมาใหม่ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยแนวคิดของ Kuntz นี้ได้ให้เซรามิกมีเฟสหลักที่มีโครงสร้างจุลภาคเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (nano-crystalline) ส่วนเฟสรองจะมีลักษณะหลากหลายแตกต่างกันไป ซึ่งสามารถแบ่งได้ 4 แบบ ดังนี้

- (1) *Nano-nano composite* เป็นโครงสร้างที่ทั้งเฟสหลักและเฟสรองมีขนาดสม่ำเสมอเท่ากันโดยมีขนาดเกรนน้อยกว่า 100 นาโนเมตร
- (2) *Nano-micro composite* เป็นโครงสร้างที่เฟสหลักเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีเฟสรองขนาดไมโครเมตรกระจายตัวอยู่
- (3) *Nano-fiber composite* เป็นโครงสร้างที่เฟสหลักเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีเฟสรองเป็นเส้นใย (fibers) ที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรกระจายตัวอยู่
- (4) *Nano-nanolayer composite* เป็นโครงสร้างที่เฟสหลักเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และที่บริเวณขอบเกรนของเฟสหลักเหล่านี้มีเฟสรองวางตัวอยู่เสมือนเป็นชั้น ๆ (layer)

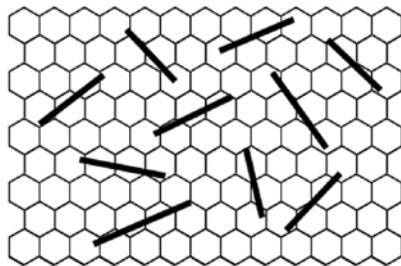
ซึ่งลักษณะโครงสร้างของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่หลากหลายนี้ นอกจากจะทำให้วัสดุมีความเหนียวและความแข็งแรงมากขึ้นแล้ว ยังส่งผลให้สมบัติอื่นที่แสดงออกมาหลากหลายอีกด้วย



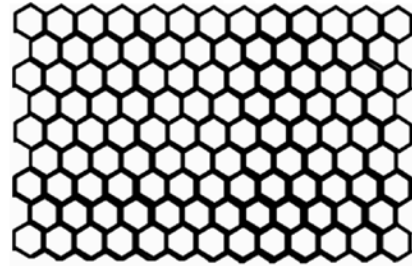
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

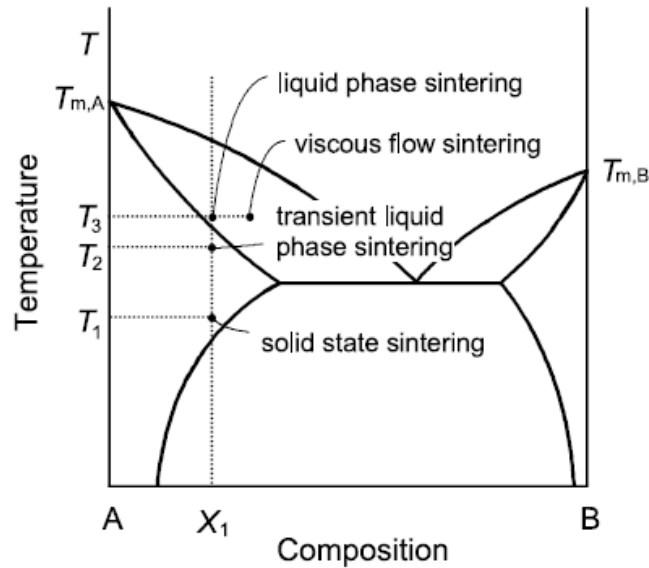
รูปที่ 2.5 เซรามิกนาโนคอมโพสิต 4 แบบ ตามแนวคิดของ Kuntz โดยที่ (ก) nano-nano composite (ข) nano-micro composite (ค) nano-fiber composite และ (ง) nano-nanolayer composites [14] (สีขาวแทนเฟสหลัก และสีดำแทนเฟสรอง)

ซึ่งจากจุดนี้เองก็มีนักวิจัยจำนวนมากหันมาศึกษาวัสดุนาโนคอมโพสิตและพบว่านอกจากจะมีสมบัติที่แปลกและแตกต่างไปจากวัสดุโครงสร้างปกติแล้ว ยังมีลักษณะพิเศษบางอย่างที่ไม่สามารถพบได้เลยในวัสดุโครงสร้างปกติ ส่งผลให้เกิดการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นวัสดุทางการค้าจำนวนมาก ทั้งนี้อุปสรรคอย่างหนึ่งที่นักวิจัยหลายกลุ่มกล่าวอย่างตรงกันนั้นก็คือการขึ้นรูปให้ทรงรูปร่างแข็งที่มีความหนาแน่นสูงไว้โดยที่ยังคงรักษาขนาดของเกรนให้อยู่ในระดับนาโนเมตรไว้ให้ได้นั้นมีข้อจำกัดค่อนข้างมาก เนื่องจากมีปัญหาการเติบโตของเกรน (grain growth) ขึ้นเมื่อได้รับความร้อน

หากพิจารณาถึงกระบวนการแน่นตัว (densification) ของวัสดุนั้นจะเริ่มจากการนำผงอนุภาคขนาดเล็กมาอัดรวมกันเรียกว่า เม็ดอัด (green body) ซึ่งความหนาแน่นของเม็ดอัดจะขึ้นอยู่กับแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคของผงที่เกิดจากแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic) แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) และแรงดูดซับของผิวหน้า (surface adsorption) โดยแรงเหล่านี้จะมีค่าสูงมากในอนุภาคนาโนที่จับตัวกันแน่น (hard agglomerate) และเมื่อพิจารณาในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ในเรื่องของการหดตัวของรูพูนนั้นก็จะพบว่า รูพูนที่มีขนาดเล็กที่สุดจะส่งผลให้เกิดการแน่นตัวในอัตราที่สูงที่สุดโดยที่รูพูนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ไม่ได้ต้องการเพียงอุณหภูมิที่สูงกว่าเท่านั้น แต่ยังต้องการเวลาในการให้ความร้อนที่นานกว่าอีกด้วยจึงจะสามารถกำจัดรูพรุนได้อย่างสำเร็จ ซึ่งการให้ความร้อนที่สูงกว่าและนานกว่านั้นเองที่ส่งผลต่อการควบคุมขนาดของเกรนและโดเมนให้ทำได้ยากมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้รูพรุนที่มีขนาดใหญ่และวางตัวอยู่ที่บริเวณขอบเกรนนั้นจะเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรนส่งผลให้กระบวนการแน่นตัวเพื่อให้เกิดค่าความหนาแน่นสูงสุดยิ่งทำได้ยากมากขึ้น ซึ่งในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการแน่นตัวนั้น หากรูพรุนดังกล่าวมีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤติก็จะหดตัวลงและหายไป ในที่สุด ในขณะที่รูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤติจะเคลื่อนตัวไปอยู่ที่ขอบเกรนแทนส่งผลให้เกิดความบกพร่อง (defects) ในเนื้อวัสดุขึ้นนั่นเอง โดยกระบวนการให้ความร้อนแก่วัสดุเพื่อให้เกิดการแน่นตัวนี้เรียกว่า *การซินเตอร์ (sintering)*

กระบวนการซินเตอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) และการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) โดยการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งนั้นจะเป็นกระบวนการแน่นตัวของผงอัดที่มีแต่สถานะของแข็งเกิดขึ้นเท่านั้น ส่วนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวจะเป็นกระบวนการแน่นตัวของผงอัดที่มีเฟสของเหลวเข้ามาเกี่ยวข้องนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีการซินเตอร์แบบอื่น ๆ อีกดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 โดยที่ผงของวัสดุ A-B ที่องค์ประกอบ X_1 จะเกิดการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ T_1 แต่เมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกที่ T_3 จะเกิดการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาตรของเฟสของเหลวให้มากขึ้นก็จะเกิดการซินเตอร์แบบการไหลหนืด (viscous flow sintering) ซึ่งส่งผลให้สามารถเกิดการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์โดยที่ไม่ทำให้รูปร่างของเกรนเปลี่ยนไป นอกจากนี้ยังมีการซินเตอร์ที่เป็นการผสมกันระหว่างเฟสของเหลวและสถานะของแข็งเรียกว่า การซินเตอร์แบบเฟสของเหลวชั่วคราว (transient liquid phase sintering) โดยในกระบวนการซินเตอร์แบบนี้ช่วงแรกจะมีเฟสของเหลวเกิดขึ้น จากนั้นเฟสของเหลวจะหายไปเหลือแต่เฟสของแข็งให้กระบวนการแน่นตัวดำเนินต่อไปดังตัวอย่างที่อุณหภูมิ T_2 ในรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อยู่เหนือจุดยูเทคติก (eutectic temperature) เล็กน้อยทำให้มีเฟสของเหลวเกิดขึ้นในช่วงแรก จากนั้นเฟสของเหลวจะหายไปเหลือเพียงเฟสของแข็งให้กระบวนการซินเตอร์ดำเนินต่อไปจนเสร็จสิ้น ทั้งนี้หากเปรียบเทียบกันระหว่างการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งและแบบเฟสของเหลวนั้นพบว่าการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวจะสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคได้ดีกว่า และมีค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตที่ต่ำกว่าแต่สมบัติบางอย่างจะด้อยกว่าด้วย เช่น สมบัติเชิงกล ในทางกลับกันผลิตภัณฑ์บางอย่างต้องการใช้ประโยชน์จากสมบัติของเฟสที่อยู่บริเวณขอบเกรนดังนั้นจึงจำเป็นต้องให้เกิดการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว เช่น วาริสเตอร์ ZnO และตัวเก็บประจุหลายชั้น SrTiO_3

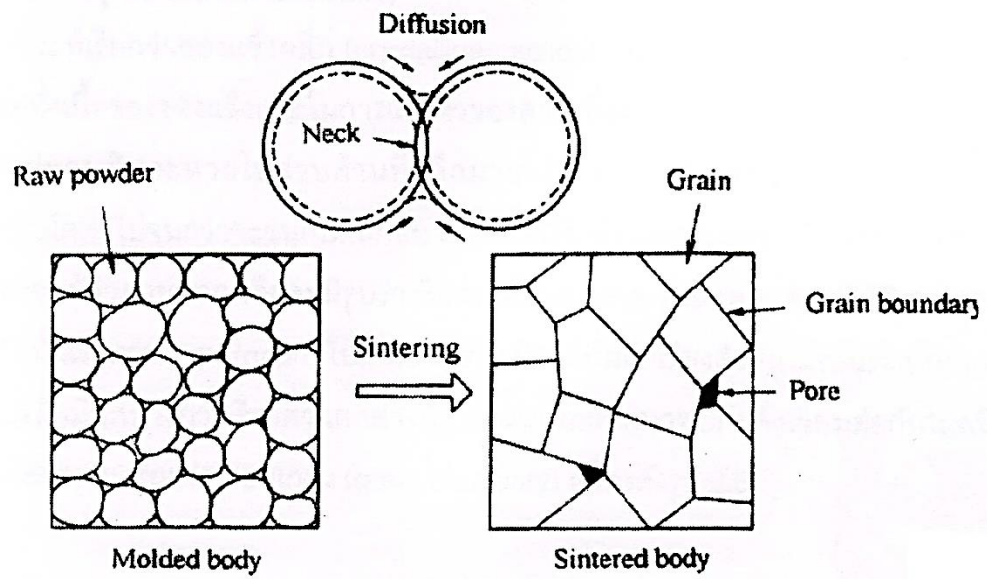


รูปที่ 2.6 แผนภาพการซินเตอร์แบบต่าง ๆ [15]

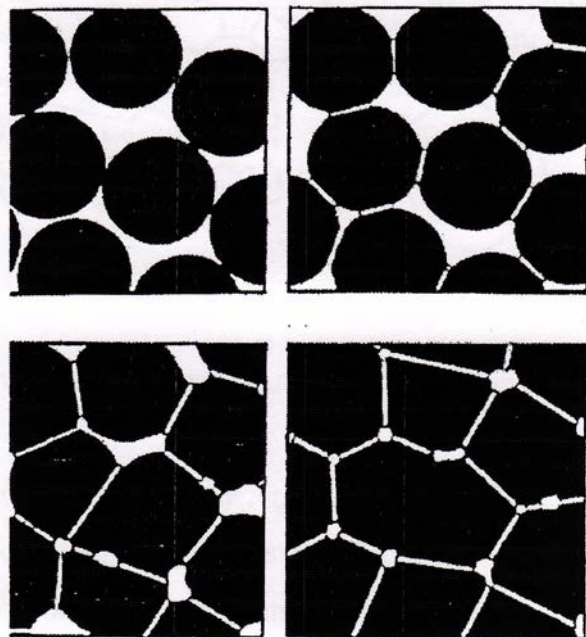
กลไกของการเผาซินเตอร์นั้นจะเป็นการใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าไปยึดเกาะกันแน่นมากขึ้น โดยบริเวณที่อนุภาคมีการเชื่อมต่อกันนี้เรียกว่า คอ (neck) ซึ่งจะมีความหนาเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยในกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง จะสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระยะด้วยกัน คือ ระยะแรก (initial state) ระยะกลาง (intermediate state) และระยะสุดท้าย (final state) โดยที่การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจุลภาคที่สามารถสังเกตได้จากระยะทั้งสามของกระบวนการเผาซินเตอร์ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.2 และเนื่องจากการเผาซินเตอร์จะทำให้อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าหากัน และเชื่อมติดกันแต่ไม่ใช่หลอมรวม เกิดเป็นลักษณะของรอยคอดที่เรียกว่าคอ เมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มสูงขึ้นพอที่จะทำให้คอเกิดการโต ส่งผลให้ช่องว่างภายในระหว่างเกรนนั้นลดลง ทำให้สารมีความหนาแน่นสูงขึ้นได้ แสดงดังรูปที่ 2.7 สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์นั้น ถ้าผงสารไม่บริสุทธิ์เท่าที่ควรสารอาจจะมีการหลอมเหลวที่อุณหภูมิจำกัด ในขณะที่ผงสารชนิดเดียวกันแต่มีความบริสุทธิ์มากกว่าจะไม่หลอมเหลว และเวลาที่ใช้ในกระบวนการเผาซินเตอร์ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญมาก มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์โดยตรง กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงอะตอมของสารจะเกิดการแพร่อย่างรวดเร็ว จึงใช้เวลาในการเผาซินเตอร์สั้น แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำการแพร่จะเป็นไปได้อย่างช้า ๆ จึงต้องใช้เวลาในการเผาเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจากการเผาซินเตอร์ [16]

ระยะการเปลี่ยนแปลง	การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น
ระยะแรก (initial state)	ผิวหน้าของอนุภาคที่มีความเรียบจะมีการเกิดเส้นขอบเกรน (grain boundary) เกิดคอ (neck) และมีการเชื่อมต่อเกิดขึ้นที่รอบ ๆ อนุภาค ความพรุนจะน้อยลง ร้อยละ 12
ระยะกลาง (intermediate state)	มีการหดตัวของรูที่เปิดเชื่อมต่อระหว่างเส้นขอบเกรน นั่นคือเกิดรูพรุนเพิ่มขึ้นมีการเติบโตของเกรนอย่างช้า ๆ
ระยะสุดท้าย 1 (final state 1)	รูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นรูปปิด มีแก๊สที่เกิดขึ้นจากการเผา โดยมีความหนาแน่นประมาณร้อยละ 92 รูพรุนที่เกิดขึ้นระหว่างเส้นขอบเกรนจะปิด ซึ่งการหดตัวของรูพรุนจะเป็นตัวจำกัดขนาดของเกรน
ระยะสุดท้าย 2 (final state 2)	เกรนส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น รูพรุนที่อยู่ระหว่างเกรนขนาดใหญ่ขึ้นนั้นจะมีการหดตัวลงอย่างช้า ๆ



(ก)

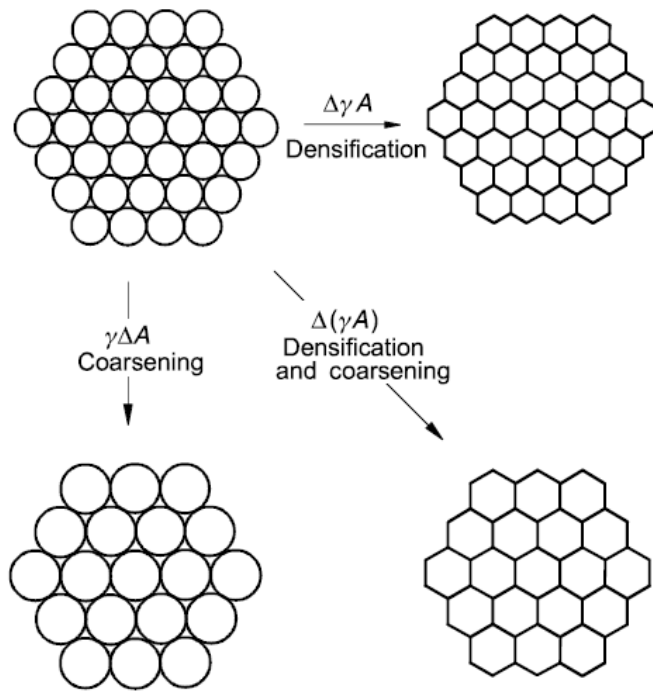


(ข)

รูปที่ 2.7 (ก) ลักษณะการเกิดคอเมื่อสารผ่านกระบวนการซินเตอร์ และ (ข) ลักษณะการเกิดเกรนและช่องว่างภายในระหว่างเกรนที่ลดลงส่งผลให้สารมีความหนาแน่นสูง [16]

สำหรับพลังงานขับเคลื่อน (driving force) ที่ใช้ในกระบวนการขึ้นเตอรืนั้นจะเป็นการพยายามลดค่าพลังงานรวมระหว่างรอยต่อเฟสของอนุภาคลง ซึ่งค่าพลังงานนี้จะมีค่าเท่ากับ γA เมื่อ γ คือ ค่าพลังงานพื้นผิวจำเพาะ (specific surface energy) และ A คือ พื้นที่ผิวรวม (total surface area) ของเม็ดอัด ซึ่งการลดค่าพลังงานรวมสามารถเขียนเป็นสมการได้ว่า $\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A$ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานพื้นผิว $\Delta\gamma$ จะสัมพันธ์กับความหนาแน่น ส่วนการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวจะสัมพันธ์กับความหยาบของเกรน (grain coarsening) โดยในกระบวนการขึ้นเตอรืแบบสถานะของแข็งนั้นค่า $\Delta\gamma$ จะสัมพันธ์กับการแทนที่รอยต่อเฟสของแข็ง/ก๊าซด้วยรอยต่อเฟสของแข็ง/ของแข็งดังรูปที่ 2.8 ซึ่งการลดค่าพลังงานพื้นผิวรวมจะแสดงออกมาในรูปของความหนาแน่นและการเติบโตของเกรน และโดยทั่วไปหากผงอนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง 0.1 – 100 ไมโครเมตร ค่าพลังงานพื้นผิวรวมจะเท่ากับ 500 – 0.5 J/mole ซึ่งถือว่าน้อยมากหากเทียบกับค่าพลังงานที่ใช้ในการก่อตัวขององค์ประกอบออกไซด์ที่โดยทั่วไปจะมีค่าราว 300 – 1500 kJ/mole แต่สำหรับกรณีของผงอัดที่มีขนาดอนุภาคเล็กระดับนาโนเมตรนั้นพบว่า พื้นผิวรวมและค่าพลังงานพื้นผิวรวมมีค่าแตกต่างจากกรณีผงขนาดไมโครเมตรมาก นั้นหมายถึงหากเราเข้าใจตัวแปรและสามารถควบคุมค่าพลังงานเหล่านี้ได้ ก็จะสามารถบังคับลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่จะเกิดขึ้นภายหลังผ่านกระบวนการขึ้นเตอรืได้นั่นเอง โดยในกระบวนการขึ้นเตอรืนั้นสามารถแบ่งประเภทของตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการขึ้นเตอรืและลักษณะโครงสร้างจุลภาคได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

- (1) *ตัวแปรของวัสดุ (material variable)* ซึ่งประกอบไปด้วย รูปร่างของผง ขนาดและการกระจายตัวของผง การเกาะตัวแน่น ความเป็นเนื้อเดียวกันของการผสม องค์ประกอบเคมี สิ่งปนเปื้อน และปริมาณสารสัมพันธ์ เป็นต้น
- (2) *ตัวแปรของกระบวนการเตรียม (processing variable)* ซึ่งประกอบไปด้วย อุณหภูมิ เวลา ความดัน บรรยากาศ และอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ เป็นต้น



รูปที่ 2.8 ปรากฏการณ์พื้นฐานที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เมื่อได้รับพลังงานขับเคลื่อน $\Delta(\gamma A)$

2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

การพยายามนำเทคนิคต่าง ๆ เข้ามาใช้เพื่อแก้ปัญหาพฤติกรรมการแน่นตัวและการคงสภาพความเป็นนาโนคอมโพสิตของเซรามิกไว้นั้นมีมาเป็นเวลานานแล้ว ดังเช่นงานวิจัยของ Gierlotka และคณะ [17] ที่ได้นำแรงดันสูง (มากถึง 10 GPa) เข้ามาช่วยในระหว่างการอัดและให้ความร้อนในการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตกลุ่มโครงสร้างระหว่าง SiC กับซิลิกอน เจอมาเนียม และโลหะต่างๆ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าสามารถควบคุมคุณภาพของผลิต ภัณฑ์ที่ได้ด้วยการเลือกตัวแปรที่เหมาะสมซึ่งประกอบไปด้วย ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นและความหนาแน่นของเม็ดอัด สัดส่วนองค์ประกอบของสารเคมีที่เลือกใช้ และอุณหภูมิและความดันในระหว่างกระบวนการเตรียม นอกจากนี้ยังมีการนำเซรามิกระบบอื่นมาเตรียมเป็นนาโนคอมโพสิตโดยอาศัยเทคนิคการซินเตอร์ร่วมกับความดันสูงอีกด้วย ดังเช่นงานวิจัยของ Duan และคณะ [6] ซึ่งนอกจากจะทำการซินเตอร์เซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยความดันสูงแล้วยังมีการเติมผง MgO ที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรร่วมเข้าไปด้วยเพื่อช่วยส่งเสริมพฤติกรรมการแน่นตัวให้ดีขึ้น และช่วยชะลอการเติบโตของเกรนทำให้สามารถคงสภาพของเกรนให้อยู่ในรูปของนาโนคอมโพสิตไว้ได้ อย่างไรก็ตามเทคนิคการซินเตอร์ร่วมกับการให้ความดันสูงนี้เป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานค่อนข้างมาก อีกทั้งยังต้องใช้อุปกรณ์การทดลองขั้นสูงที่สามารถทนอุณหภูมิและแรงดันสูง ๆ ได้ดี รวมไปถึงสารที่เลือกนำมาประดิษฐ์ก็ต้องมีความเฉื่อยต่ออุณหภูมิและความดันเหล่านี้ ซึ่งก็จะเหมาะกับกลุ่มเซรามิกเชิงโครงสร้างเท่านั้น ดังนั้นจึงมีนักวิจัยอีกกลุ่มหนึ่งที่มองเห็นข้อจำกัดนี้จึงเลือกที่จะนำเทคนิคการซินเตอร์แบบอื่นที่ใช้พลังงานและเวลาน้อยกว่ามาศึกษาการประดิษฐ์นาโนคอมโพสิต ซึ่งเทคนิคการซินเตอร์แบบ

แอคทีฟก็เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจตัวเลือกหนึ่งดังเช่นงานวิจัยของกลุ่มของ Biswas [5] และกลุ่มของ Li [18] ที่ได้เลือกนำเทคนิคการซินเตอร์แบบสปาร์คพลาสมา (spark plasma sintering) มาพัฒนาซึ่งเป็นการนำกระแสไฟฟ้าเข้ามาช่วยกระตุ้นในระหว่างกระบวนการเตรียม ทำให้ได้รับเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีความหนาแน่นสูงมากด้วยอุณหภูมิต่ำและใช้ระยะเวลาสั้น (สูงสุด 20 นาที) โดยที่ยังคงสภาพเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรไว้ได้นั่นเอง นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการซินเตอร์ในบรรยากาศของแก๊สดังเช่นงานวิจัยของ Gustafsson และคณะ [19] ที่ได้ทำการซินเตอร์เซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนซึ่งก็ประสบความสำเร็จในการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตความหนาแน่นสูงได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ได้ยกตัวอย่างมานั้นล้วนแล้วแต่เป็นเทคนิคที่มีค่าใช้จ่ายสูงและเหมาะสมสำหรับเซรามิกแบบที่ค่อนข้างน้อยจึงทำให้สามารถเตรียมเป็นนาโนคอมโพสิตได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่วนเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมักมีปัญหาในเรื่องของเฟสที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้น อีกทั้งเกรนของเซรามิกกลุ่มนี้มักเติบโตขึ้นได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน ทำให้การคงสภาพความเป็นนาโนคอมโพสิตของเซรามิก กลุ่มนี้เป็นเรื่องที่ท้าทายมาก โดยนักวิจัยส่วนใหญ่ที่สนใจศึกษานาโนคอมโพสิตของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดปฏิกิริยาของสาร และการโตของเกรนด้วยการผสมสารกลุ่มพอลิเมอร์ลงไป ซึ่งนอกจากจะช่วยให้ตั้งอุณหภูมิกระบวนการเตรียมของนาโนคอมโพสิตให้ลดลงแล้วยังช่วยให้มีความหนาแน่นที่ดีด้วย ดังเช่นงานวิจัยของ Corral-Flores และ Bueno-Baques [20] ที่ได้ศึกษานาโนคอมโพสิตของ BaTiO_3 กับ PVDF ในลักษณะโครงสร้างต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้างที่ (1) อนุภาคนาโน BaTiO_3 ฝังตัวอยู่ในเมทริกซ์ PVDF (2) อนุภาคนาโน BaTiO_3 ฝังตัวอยู่ในเส้นใยนาโน PVDF (3) เส้นใยนาโน BaTiO_3 ในเมทริกซ์ PVDF และ (4) BaTiO_3 กับท่อนาโน PVDF ซึ่งทุกโครงสร้างเตรียมด้วยเทคนิคที่แตกต่างกันไปและแสดงสมบัติที่แตกต่างกันด้วย อย่างไรก็ตามหากเปรียบเทียบกับนาโนคอมโพสิตที่ประกอบด้วยเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเพียงอย่างเดียวที่ได้ก็ยังคงต่ำกว่ามากซึ่งทำให้จำกัดการนำไปใช้งานให้น้อยลงไป

จากตัวอย่างงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นนั้นจะเห็นได้ว่าล้วนแล้วแต่เป็นเทคนิคที่ต้องใช้วัสดุอุปกรณ์เครื่องมือและเทคโนโลยีขั้นสูง อีกทั้งยังต้องควบคุมปัจจัยภายนอกหลายอย่างซึ่งมีความซับซ้อนมาก ต้องอาศัยความชำนาญเฉพาะด้าน ซึ่งอาจต้องมีค่าใช้จ่ายเพิ่มสูงขึ้นจึงไม่เหมาะกับการไปประยุกต์ใช้ในท้องตลาดขนาดเล็กหรืออุตสาหกรรมของประเทศที่กำลังพัฒนา ซึ่งก็มีนักวิจัยส่วนหนึ่งเล็งเห็นถึงปัญหานี้จึงทำให้ยังคงมีการค้นหาและพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยเข้าไปศึกษาถึงตัวแปรหลักที่มีผลต่อกระบวนการแน่นตัวอย่างแท้จริง ซึ่งก็พบว่าหากเราสามารถควบคุมกลไกการแพร่ของรูพรุนในระหว่างการซินเตอร์ได้ ก็จะสามารถควบคุมค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนได้เช่นกัน ดังเช่นงานวิจัยของ Cho และคณะ [21] ที่ได้ศึกษาอิทธิพลของข้อมูลและขั้นตอนการซินเตอร์ที่มีผลต่อความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ โดยเริ่มจากศึกษาปัจจัยในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศในการซินเตอร์ จากนั้นทำการออกแบบขั้นตอนการซินเตอร์ให้มีพฤติกรรมที่แตกต่างกันออกไป เช่น ให้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนไปพร้อมกับการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ แล้วแช่ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับการให้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนไปพร้อมกับการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

แล้วลดอุณหภูมิลงเลย ซึ่งก็พบว่าแบบแรกนั้นไม่สามารถเกิดการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์แต่มีโครงสร้างแบบนาโนคอมโพสิตเกิดขึ้น ในขณะที่แบบที่สองเกิดการซินเตอร์อย่างสมบูรณ์และมีความหนาแน่นที่ดีกว่าแต่เกรนกลับมีขนาดใหญ่กว่า ทั้งนี้จากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าการออกแบบขั้นตอนการซินเตอร์ (sintering profile) ให้มีพฤติกรรมต่างกันก็สามารถควบคุมความหนาแน่นและลักษณะเกรนที่จะเกิดขึ้นได้ ซึ่งหากนำไปใช้กับเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกระบบอื่น ๆ ก็คาดว่าจะสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่จะได้รับได้ตามความต้องการเช่นกัน

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงการเลือกกลุ่มของสารตัวอย่าง สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ กระบวนการเตรียมผงผสม กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต กระบวนการซินเตอร์แบบปกติและแบบสองขั้นตอน เทคนิคและวิธีการที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ ซึ่งประกอบไปด้วยเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 การเลือกกลุ่มของสารตัวอย่าง

สารที่เลือกใช้ในการประดิษฐ์เป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตในโครงการงานวิจัยนี้ คือ สารที่มีแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) หรือ BT เป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจาก BT เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (lead-free ferroelectric) ที่มีประสิทธิภาพสูงมาก สามารถประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลาย เช่น ตัวเก็บประจุและทรานสดิวเซอร์ ซึ่ง BT นี้แม้ว่าจะเป็นเซรามิกที่สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เป็นครั้งแรกที่ถูกค้นพบมาเป็นเวลานานกว่า 70 ปีแล้ว แต่ก็ยังคงมีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบันเนื่องจากสมบัติที่ยืดหยุ่น และความสามารถในการปรับปรุงสมบัติและโครงสร้างเพื่อให้สอดคล้องกับเทคโนโลยีที่ทันสมัยตลอดเวลา ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษา BT ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารแม่เหล็กโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) หรือ CNFO ให้อยู่ในรูป BT-CNFO เนื่องจากพบว่าเมื่อผสมสารสองตัวนี้เข้าด้วยกันแล้วจะเกิดเป็นวัสดุสมมูลเฟอร์โรอิก (multiferroic materials) ขึ้นมา ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานแบบหลากหลายหน้าที่ (multifunction) สอดคล้องกับความต้องการของเทคโนโลยีในปัจจุบัน โดยในโครงการงานวิจัยนี้ได้เลือกเตรียมสารแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ หรือ BT-CNFO ให้อยู่ในรูปของเซรามิกนาโนคอมโพสิต โดยมีสูตรเคมีเป็น $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35 ตามลำดับ

3.2 สารเคมีที่ใช้

- 3.2.1 ผงแบเรียมไทเทเนตที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (BaTiO_3 nanopowders) ความบริสุทธิ์ 99.95% ผลิตโดยบริษัท Advanced Material
- 3.2.2 ผงโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowder) ผลิตโดยบริษัท Advanced Material
- 3.2.3 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich
- 3.2.4 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 95%
- 3.2.5 กาวเงิน (silver paste)
- 3.2.6 น้ำกลั่น

3.2.7 อะซิโตน

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้

- 3.3.1 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Phillips รุ่น X'Pert MPD ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศฮอลแลนด์
- 3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่น JSM-6335F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.3.3 เครื่อง LCR Meter รุ่น HP-4284 ผลิตโดยบริษัท Hewlette Packard ประเทศมาเลเซีย
- 3.3.4 เครื่องตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก (vibrating sample magnetometer)
- 3.3.5 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น GR-200 ผลิตโดยบริษัท A&D Company ประเทศญี่ปุ่น
- 3.3.6 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท ซวโชติ ประเทศไทย
- 3.3.7 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 °ซ รุ่น RE 53 ผลิตโดยบริษัท Binder ประเทศเยอรมัน
- 3.3.8 เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-milling)
- 3.3.9 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.3.10 เวอร์เนียร์คาร์ลิเปอร์แบบดิจิตอล
- 3.3.11 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.3.12 เทปพันท่อน้ำ
- 3.3.13 ลูกบดทำจากอะลูมินา
- 3.3.14 ซ้อนตักสาร
- 3.3.15 คีมคีบ (forceps)
- 3.3.16 พู่กัน
- 3.3.17 ปีกเกอร์ขนาด 1000 600 250 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.3.18 ผ้ากรอง (sieve) ขนาด 325 mesh
- 3.3.19 ตะแกรงร่อน
- 3.3.20 กระดาษอะลูมิเนียมฟอยล์
- 3.3.21 ครกบดสารทำจากหยก
- 3.3.22 แม่พิมพ์โลหะสำหรับขึ้นรูปชิ้นงาน เส้นผ่าศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร
- 3.3.23 ถ้วยสำหรับเผาสารทำจากอะลูมินา
- 3.3.24 กระดาษทรายน้ำเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.3.25 หลอดหยดสาร (dropper)
- 3.3.26 กระดาษทิชชู
- 3.3.27 ขวดสำหรับฉีดเอทานอล

3.3.28 ถูขีปล้อสำหรับเก็บชิ้นงาน

3.3.29 นาฬิกาจับเวลา

3.4 กระบวนการเตรียมผงผสม

ในการเตรียมผงแบบเรียบไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ (BT-CNFO) นั้นเริ่มจากการนำผงแบบเรียบไทเทเนต (BaTiO_3) และผงโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูงมาผสมกันตามสูตร $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบเป็น $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35 โดยนำสารที่ผ่านการชั่งด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียดสูง เทลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดอะลูมินาไว้ จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นสำหรับการบดย่อยนี้ ปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) ตามภาพในรูปที่ 3.1 เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง หลังจากบดย่อยครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว นำของเหลวที่ได้มาล้างเพื่อทำการแยกสารที่ต้องการออกจากเม็ดบดอะลูมินา เมื่อแยกเสร็จเรียบร้อยแล้ว นำสารที่ได้ไปอบในตู้อบดังรูปที่ 3.2 ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยเอทานอลออกไปให้เหลือแต่น้ำสารและให้สารแห้งปราศจากความชื้น เมื่อสารแห้งดีแล้ว นำออกจากตู้อบแล้วนำมาบดด้วยครกบดสาร (รูปที่ 3.3) จากนั้นนำไปร่อนผ่านผ้ากรองขนาด 325 mesh เพื่อลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของสาร เมื่อร่อนสารจนครบหมดทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วให้นำสารที่ได้เก็บใส่ถุงซีปล้อเพื่อป้องกันความชื้นจากภายนอก ก็จะได้ผงผสม BT-CNFO ในสัดส่วนต่าง ๆ ขึ้นมา



รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling)



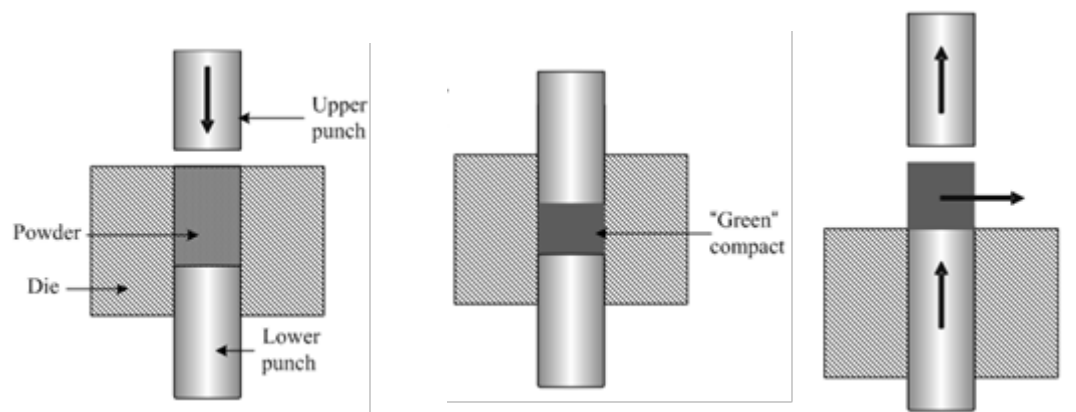
รูปที่ 3.2 ตู้อบสาร



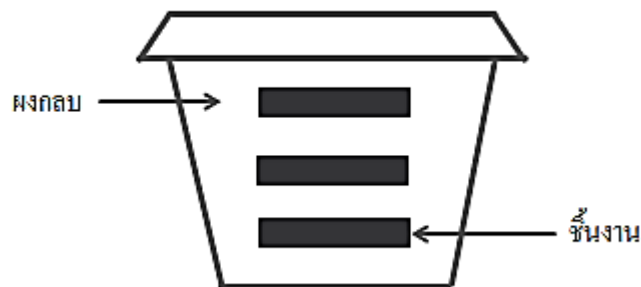
รูปที่ 3.3 ครกบดสาร

3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต

นำผงผสม BT-CNFO ในสัดส่วนต่าง ๆ ที่เตรียมได้มาผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เพื่อเพิ่มการยึดเกาะกันของสาร โดยจะใช้ผงปริมาณครึ่งละ 0.5 กรัมต่อโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ 1 หยด นำมาบดผสมกันในครกบดสาร จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบแกนเดียวด้วยความดัน 2 ตันเป็นเวลา 1 นาที (รูปที่ 3.4) ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปจะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk shape) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร ตามขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของแม่พิมพ์โลหะ จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) มาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินา และกลบชิ้นงานด้วยผงอะลูมินาผสมผงแบเรียม-ไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เพื่อสร้างบรรยากาศของสารในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบและป้องกันการระเหยระหว่างกระบวนการซินเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.5



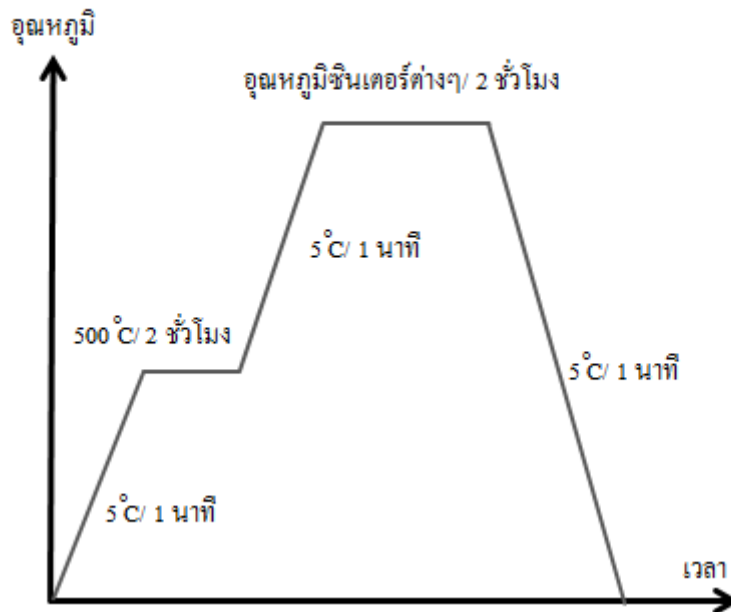
รูปที่ 3.4 การขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียว



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์

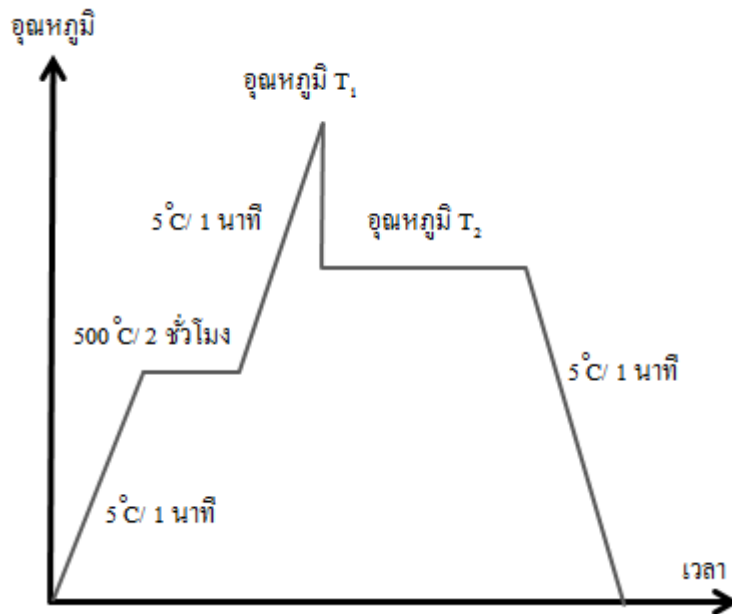
3.6 กระบวนการซินเตอร์

นำเม็ดอัด BT-CNFO ในสัดส่วนต่าง ๆ ที่เตรียมได้มาผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หรือที่เรียกว่า การซินเตอร์ (sintering) โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในระหว่างกระบวนการซินเตอร์และลำดับขั้นในการให้ความร้อน ที่มีต่อลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตของสารในระบบ BT-CNFO ที่ได้ ซึ่งจะทำให้การวางแผนกระบวนการซินเตอร์ไว้ 2 แบบ คือ (1) การซินเตอร์แบบปกติ (*normal sintering*) ซึ่งจะใช้เป็นระบบควบคุมและเปรียบเทียบผลการทดลอง และ (2) การซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (*two-stage sintering*) ซึ่งจะใช้เป็นระบบปรับปรุงสมบัติและโครงสร้างจุลภาค โดยเริ่มจากนำเม็ดอัด BT-CNFO ในสัดส่วนต่าง ๆ ที่เตรียมได้มาผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แบบปกติ โดยใช้ถ้วยครุชีเบลที่ทำจากอะลูมินาเป็นภาชนะบรรจุในการเผา ทั้งนี้ปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมการณ์แน่นตัวและลักษณะโครงสร้างจุลภาคในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ประกอบไปด้วย อุณหภูมิ เวลา อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และบรรยากาศในการซินเตอร์ โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที ในบรรยากาศของอากาศ ทั้งนี้ได้ทำการเผาไล่เพื่อกำจัด PVA ออกไปด้วยที่อุณหภูมิ 500 °ซ โดยแผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบปกติได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบปกติ

จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ในสัดส่วนต่าง ๆ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบปกติแล้ว ซึ่งเมื่อได้สัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกที่ให้สมบัติที่ดีที่สุดแล้ว จะนำเซรามิกในสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมาทำการปรับปรุงสมบัติและโครงสร้างจุลภาคด้วยวิธีการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้สามารถลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ลงได้ อีกทั้งเซรามิกที่ได้ยังมีขนาดเกรนที่เล็กในระดับนาโนเมตรอีกด้วย นอกจากนี้เซรามิกที่เตรียมได้จากเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ยังช่วยเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานให้สูงขึ้นถึง 99–100 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยหลักการของเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ คือ กระบวนการซินเตอร์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเมื่อผ่านการเผาไล่ PVA ที่ 500 °ซ แล้วชิ้นงานจะถูกให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิ T_1 ดังแผนภาพในรูปที่ 3.7 ซึ่งอุณหภูมิที่เลือกใช้ในการซินเตอร์ในขั้นตอนนี้จะเป็นอุณหภูมิที่อุณหภูมิในเตาเผาตรงตามอุณหภูมิ T_1 แล้ว จะทำการลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิ T_2 อย่างรวดเร็วเพื่อยับยั้งการเติบโตของเกรนของเซรามิก จากนั้นจึงทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ T_2 เป็นระยะเวลาต่าง ๆ กัน ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเกิดการแพร่ทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวและมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

3.7 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ได้

3.7.1 การตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น

การตรวจสอบเฟสของชิ้นงานในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ทำได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุแต่ละชนิด ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่าง ๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุที่ได้เป็นวัสดุชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า สารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวเองแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาใส่ในตัวจับ (holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ; XRD) ดังรูปที่ 3.8 แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ $1.54 \text{ \AA}$ ออกมาด้วยอัตรา 0.02 องศาต่อวินาที จากค่ามุม 2θ ที่ 10 องศาไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.8 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

3.7.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

ในการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นจะเป็นการหาความหนาแน่น ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.20$ และ 0.35 โดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่าความหนาแน่นมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว ปล่อยให้เซรามิกเย็นตัวลงเองในน้ำที่ทำการต้มนั้น จากนั้นจึงนำเซรามิกที่ผ่านการต้มและปล่อยให้เย็นตัวลงมาชั่งในน้ำ (W_3) เมื่อชั่งในน้ำเสร็จ ให้นำเอาเม็ดมาซับน้ำส่วนเกินออกด้วยกระดาษทิชชูที่เปียกหมาด ๆ แล้วนำไปชั่ง น้ำหนักที่ได้จะเรียกว่า น้ำหนักจากการชั่งเปียกหรือชั่งหมาด (W_2) จากนั้นเมื่อผ่านการชั่งสองขั้นตอนนี้ไปแล้วให้นำเซรามิกไปอบในตู้อบให้แห้งสนิทเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) เมื่อชั่งน้ำหนักเซรามิกครบทั้งสามขั้นตอนแล้ว จึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ ดังนี้

$$\rho_c = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{H_2O}$$

เมื่อ	ρ_c	คือ ความหนาแน่นของชิ้นงาน
	ρ_{H_2O}	คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง
	W_1	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง
	W_2	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำ
	W_3	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งอากาศขณะเปียก

3.7.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาค

นำชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แบบต่าง ๆ มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope หรือ SEM) (รูปที่ 3.9) เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานมาหักออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวหน้าให้ปราศจากฝุ่นละออง และห้ามโดนน้ำเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดออกไซด์บนผิวหน้าเนื่องจากเซรามิกมีส่วนประกอบของเหล็ก จากนั้นจึงนำชิ้นงานแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอนสองหน้าโดยจัดให้ผิวหน้าวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM จากนั้นนำแท่นทองเหลืองที่มีตัวอย่างติดอยู่ด้านบนไปทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำ (Au) โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลานาน 90 วินาที แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.7.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

ทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.20$ และ 0.35 ที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ นำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาทำการขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าโดยใช้เครื่องขัดสาร โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1000 ตามลำดับ เซรามิกที่ได้จะมีความหนาประมาณ 1.0 มิลลิเมตร แล้วจึงทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 30 นาที นำมาอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัดของเซรามิกที่ผ่านการขัด แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้านและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 °ซ เป็นเวลานาน 30 นาที ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 – 300 °ซ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสมการ ดังนี้

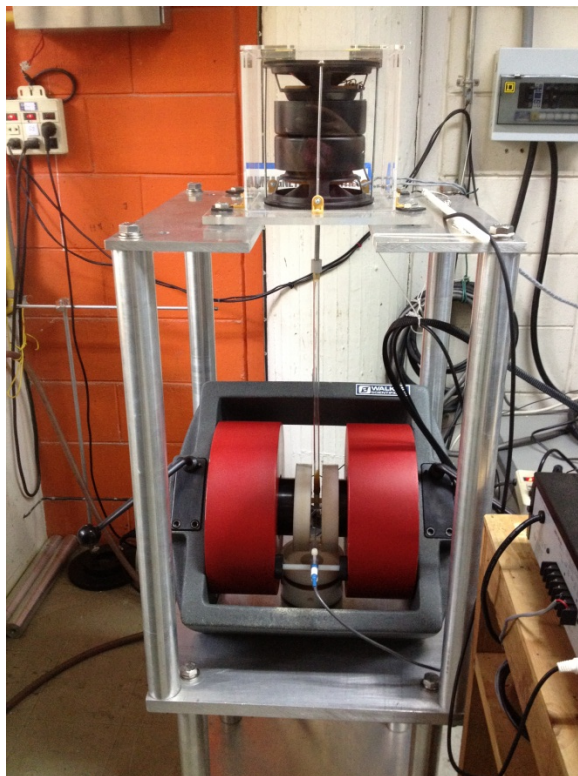
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

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

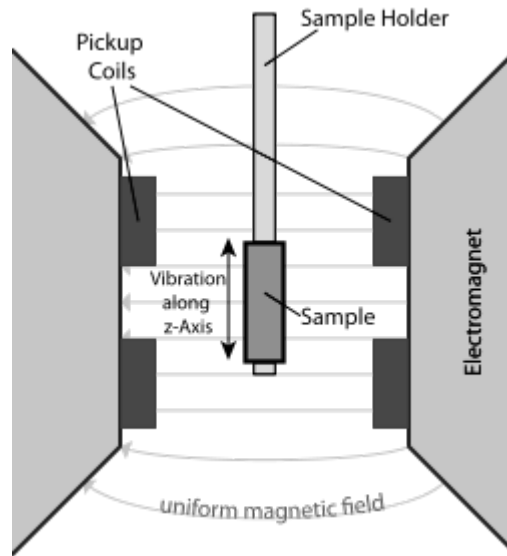
C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) ของสารตัวอย่าง

3.7.5 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก

เมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35 ที่ได้แล้ว สุดท้ายจะเป็นการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของชิ้นงาน เนื่องจากเซรามิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีสมบัติมัลติเฟอร์โรอิก กล่าวคือ ไม่ได้มีเพียงสมบัติทางด้านไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว แต่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วย ดังนั้นจึงต้องนำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ซึ่งเครื่องมือที่ทำการวัดนี้เรียกว่าเครื่อง วัดสมบัติแม่เหล็กแบบชิ้นงานสั่น (vibrating sample magnetometer) หรือ VSM ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ซึ่งเครื่องมือนี้มีหลักการทำงาน คือ สารตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติแม่เหล็กนั้นจะถูกนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กเพื่อให้ขั้วทางแม่เหล็กจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จากนั้นสารตัวอย่างจะถูกทำให้สั่น (vibrate) เมื่อสารตัวอย่างสั่นแล้วจะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กรอบ ๆ สารตัวอย่างดังแผนภาพในรูปที่ 3.11 จากนั้นขดลวด (pick-up coil) จะทำการตรวจจับสัญญาณแล้วแปลงสัญญาณจนปรากฏเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กบนหน้าจอแสดงผล โดยจะทำการวัดค่าที่ค่าสนามแม่เหล็กภายนอกเท่ากับ 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบชิ้นงานสั่น (VSM)



รูปที่ 3.11 แผนภาพการทำงานของเครื่อง VSM

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering) และแบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) โดยมีรายละเอียดดังนี้

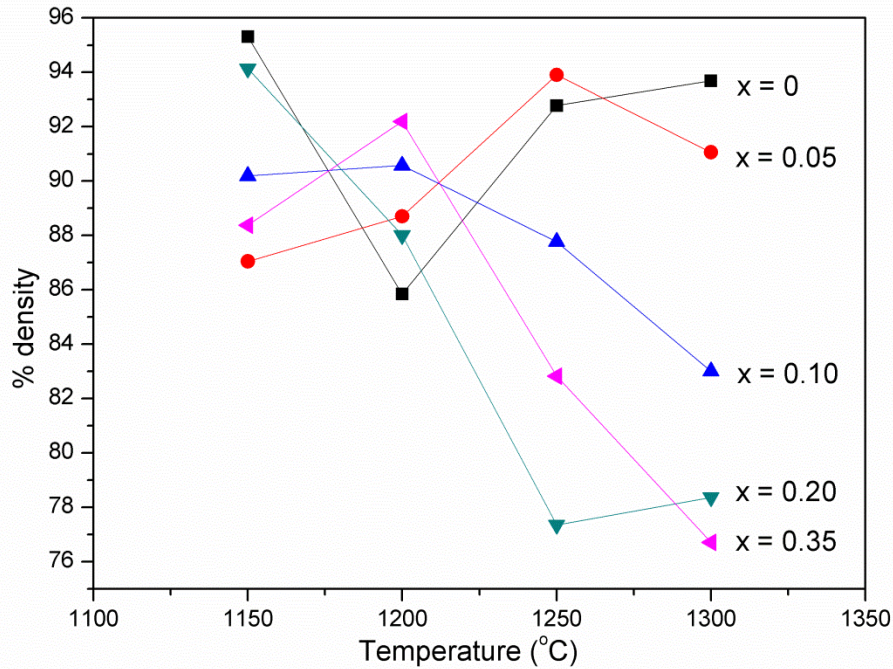
4.1 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering)

4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

นำเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบปกติในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °C/นาที่ แล้วมาตรวจสอบความหนาแน่นของชิ้นงานทั้งหมดด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีสพบว่าได้ผลดังรูปที่ 4.1 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น จนถึงค่าสูงสุดในอุณหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจากนั้นจึงลดลง ซึ่งผลการลดลงของค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นคาดว่าเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปทำให้เกิดการระเหยออกขององค์ประกอบบางส่วน อีกทั้งอุณหภูมิที่สูงเกินไปนั้นก็จะทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนแข็ง (coarsening) ของเนื้อเซรามิกอีกด้วย โดยอุณหภูมิซินเตอร์ที่ดีที่สุด (ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด) ของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.1 แล้ว

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขในการซินเตอร์แบบปกติที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)
0	95.3±2.0	1150
0.05	93.9±4.3	1250
0.10	90.6±0.9	1200
0.20	94.1±1.7	1150
0.35	92.2±3.5	1200

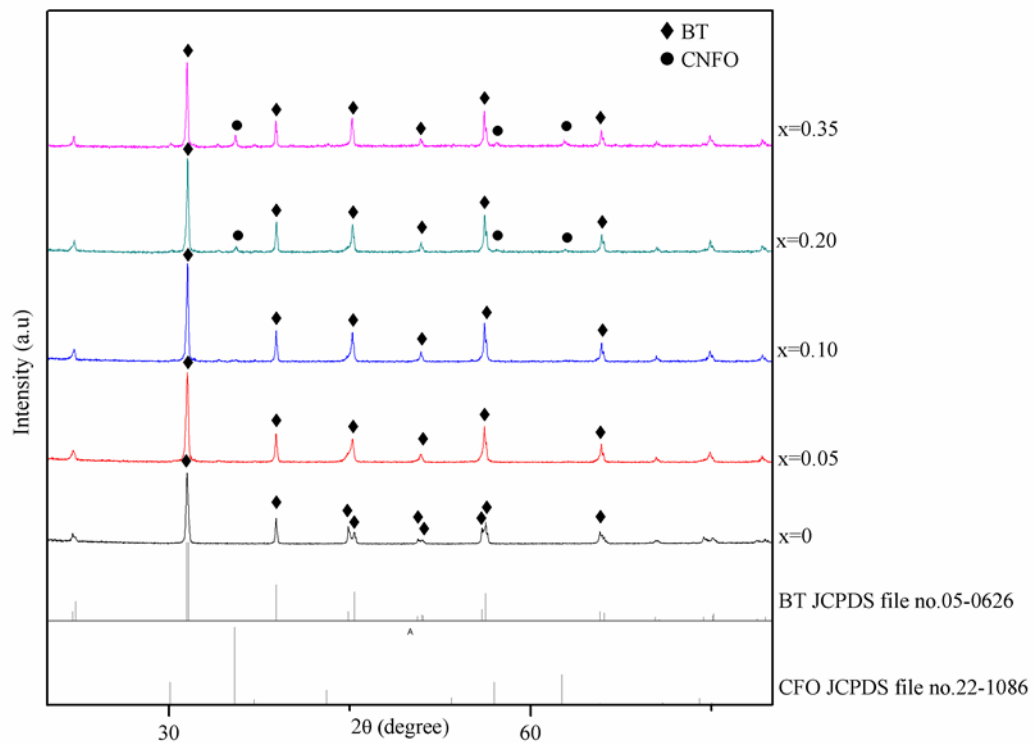


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เมื่อเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ผ่านการเผาซินเตอร์แบบปกติที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที ในบรรยากาศของอากาศและทำการตรวจสอบความหนาแน่นของชิ้นงานทั้งหมดแล้ว จะทำการเลือกเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดในแต่ละสัดส่วนมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ซึ่งพบว่าอุณหภูมิที่ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดที่เป็นไปตามตารางที่ 4.1 โดยก่อนนำชิ้นงานไปทำการวัดด้วยเครื่อง XRD ต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ นำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.2$ และ 0.35 ที่ $x = 0$ หรืออีกนัยหนึ่งคือไม่มีปริมาณของเฟสแม่เหล็กเจือปนอยู่ในระบบนั้น จะเห็นการแยกกันของระนาบ (002)/(200) ที่บริเวณตำแหน่งของ 2θ มีค่าประมาณ 45° ซึ่งเป็นลักษณะของ BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อนำมาเทียบกับ JCPDS file no. 5-0626 จึงสามารถยืนยันได้ว่า BaTiO_3 นี้มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการเจือเฟสแม่เหล็กเข้า

ไปในระบบ (ตั้งแต่ $x = 0.05 - 0.35$) พบว่าจากรูปฟีด XRD นี้ ได้ยืนยันว่า BaTiO_3 และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ก่อตัวเป็นวัสดุผสม (composite) ไม่ใช่สารละลายของแข็ง (solid solution) เนื่องจากเห็นฟีด BaTiO_3 และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ แยกกันอย่างชัดเจน ซึ่งหมายถึงสารสองชนิดนี้ไม่ได้ทำปฏิกิริยากันเพียงวางตัวอยู่ร่วมกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่ระนาบ (002)/(200) ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ พบว่า เมื่อปริมาณของสารแม่เหล็กในระบบเพิ่มขึ้น ระนาบ (002)/(200) ที่เดิมแยกเป็น 2 ฟีด จะค่อย ๆ รวมกันเป็นฟีดเดียว และเมื่อนำมาเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่า ตรงกันกับ JCPDS file no. 31-0174 ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งเป็นการยืนยันว่าแบเรียมไทเทเนตที่พบในเซรามิกนี้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เนื่องจากเป็นพฤติกรรมที่พบเห็นได้เสมอเมื่อสาร BaTiO_3 มีขนาดอนุภาคเล็กลงจนถึงขนาดวิกฤติ (ระดับนาโนเมตร) จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิก



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบปกติที่เงื่อนไขที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด

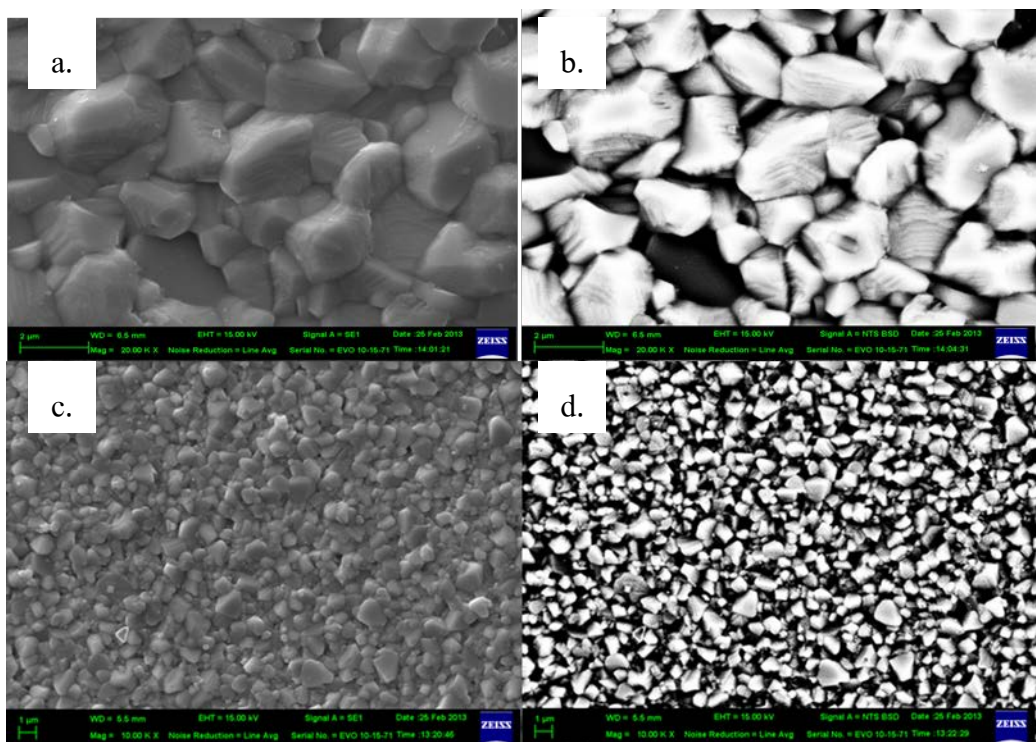
ทั้งนี้โดยหลักการของวัสดุผสมหรือคอมโพสิตนั้นโดยทั่วไปจะหมายถึงวัสดุที่ไม่ละลาย หรือเป็นเนื้อเดียวกันแต่จะเห็นเฟสที่ผสมแยกกันอยู่ ซึ่งจากผล XRD พบว่ามีเฟสของแบเรียมไทเทเนต และโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์เกิดขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งเป็นตัวยืนยันว่าวัสดุที่ได้เป็นวัสดุผสม แต่เมื่อพิจารณาที่ระนาบ (002) และ (200) ของแบเรียมไทเทเนตกลับพบว่าฟีดจากที่เคยแยกกันอยู่กลับเริ่ม

รวมกันเป็นฟิสิกเดียว ซึ่งเป็นรูปแบบของ BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก โดยผลที่ได้นี้ขัดแย้งกับสิ่งที่กล่าวไว้ข้างต้น และเนื่องจากการซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง จึงสันนิษฐานว่าอาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลกับโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกขึ้นบางส่วนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ส่งผลให้สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของวัสดุผสมที่เกิดขึ้นนั่นเอง

4.1.3 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เมื่อนำชิ้นงานมาทำการเผาซินเตอร์เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM) โดยก่อนที่จะนำสารตัวอย่างมาถ่ายภาพนั้น จำเป็นต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานออกให้หมด จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้ไปเคลือบด้วยทอง (Au) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง แล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งพบว่าผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งก็คือ BaTiO_3 และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เป็นวัสดุผสมไม่ใช่สารละลายของแข็ง โดยจากรูปที่ 4.3 ทางด้านขวามือจะสามารถสังเกตเห็นเฟส 2 เฟสแยกกันอย่างชัดเจน โดยที่เฟสสีขาวสันนิษฐานว่าเป็นเฟสของ BaTiO_3 และเฟสสีดำสันนิษฐานว่าเป็นเฟสของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ และเมื่อทำการหาขนาดของเกรนด้วยเทคนิค lineal intercept ก็พบว่าเมื่อมีปริมาณสารแม่เหล็กเพิ่มขึ้นในระบบจะทำให้เกรนที่ได้มีขนาดเล็กลง เนื่องจากเฟสของสารแม่เหล็กไปยับยั้งการโตของเกรนดังแสดงในตารางที่ 4.2

การเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้แก่เซรามิก แต่การซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงอาจก่อให้เกิดผลกระทบบางอย่าง เช่น เกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างเฟสสองเฟสและ/หรือ เกิดโครงสร้างจุลภาคแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogenous microstructure) ขึ้นซึ่งเกิดจากเกรนเล็ก ๆ เกาะกลุ่มกันในบางบริเวณทำให้เห็นว่ามีเกรนสองขนาดในเซรามิก และจากผล XRD ที่ได้ก็พบว่าสอดคล้องกับสมมุติฐานที่กล่าวมาว่า การเกิดโครงสร้างจุลภาคแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันนั้นเกิดจากการรวมกันของเกรนเล็ก ๆ และบางส่วนได้เกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นสารละลายของแข็งขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผล XRD ที่ว่าการรวมกันของระนาบ (002)/(200) นั้นเป็นผลมาจากการเกิดสารละลายของแข็งภายในเซรามิก



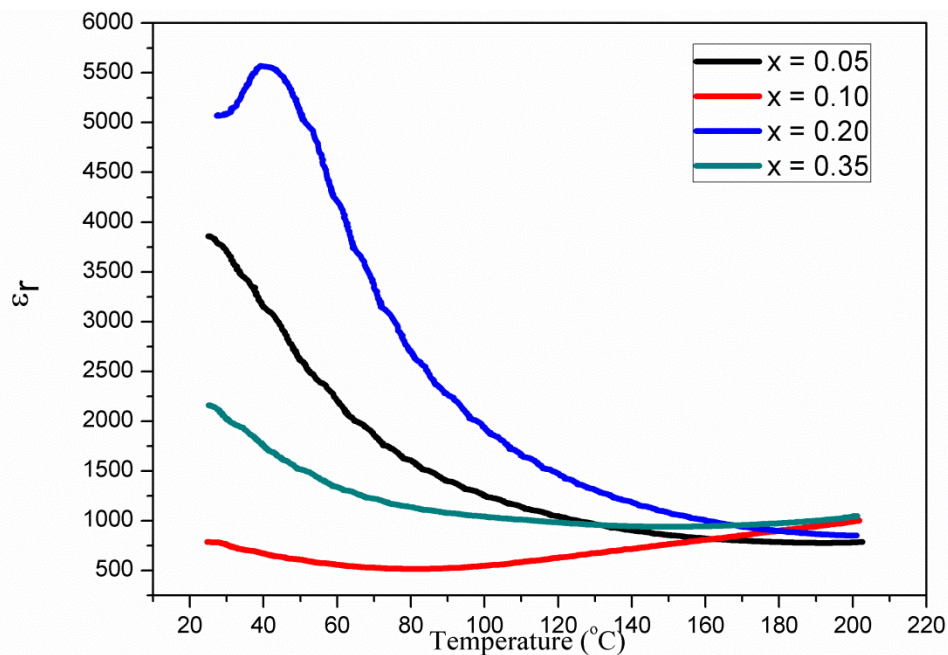
รูปที่ 4.3 ขนาดเกรนของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ a) และ c) คือภาพ SEM ในโหมดปกติ ที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.20 ตามลำดับ ส่วน b) และ d) คือภาพ SEM ในโหมด back scatter ที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.20 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.2$ และ 0.35

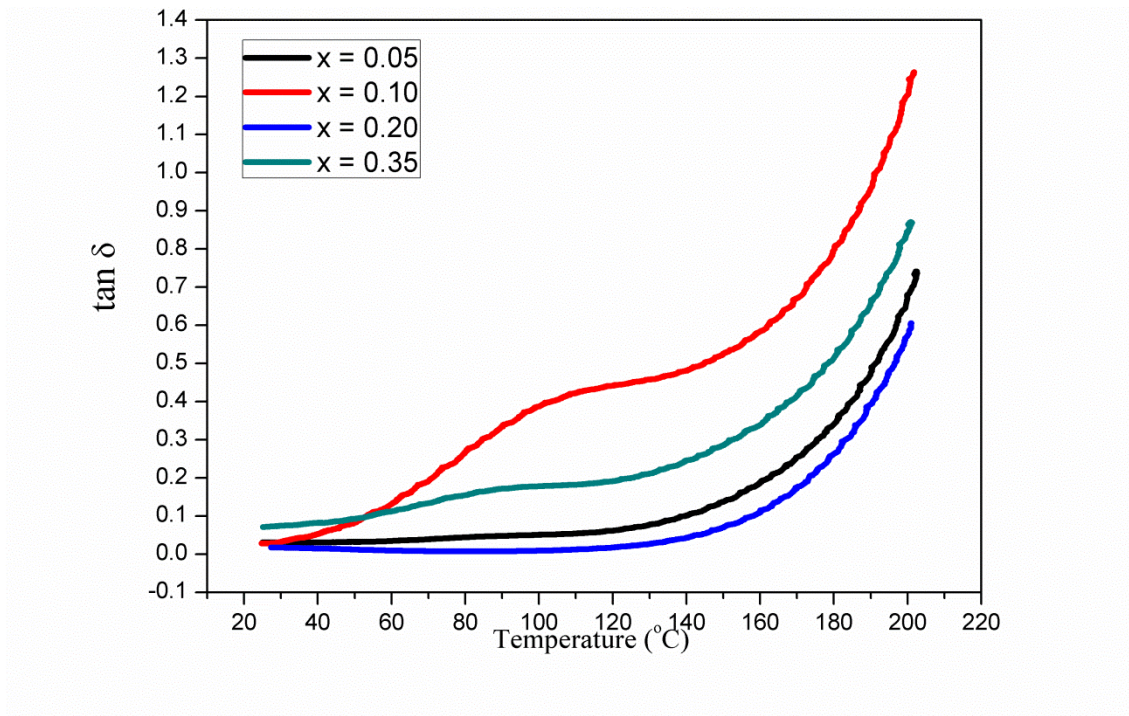
ค่า x	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
0.00	1.35 ± 0.5
0.05	1.83 ± 0.6
0.10	1.44 ± 0.5
0.20	0.99 ± 0.3
0.35	0.70 ± 0.2

4.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

เมื่อนำเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในทุก ๆ สัดส่วนไปทำการซินเตอร์แบบปกติและได้เงื่อนไขที่ดีที่สุดแล้ว จึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อเตรียมไปวัดสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วนั้นเริ่มจากการนำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการเผาและไม่มีรอยแตกหรือรอยร้าวภายในมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นขัดผิวหน้าให้เรียบและได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบเรียบร้อยแล้วนำเม็ดเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเผามาทาที่ผิวหน้าของเม็ดเซรามิกทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จแล้วจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อย เพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของกาวเงินระหว่างผิวหน้าทั้งสองซึ่งอาจเกิดในระหว่างขั้นตอนการทา จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าแล้วไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ ค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 200°C ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(}x\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ความถี่ 1 kHz

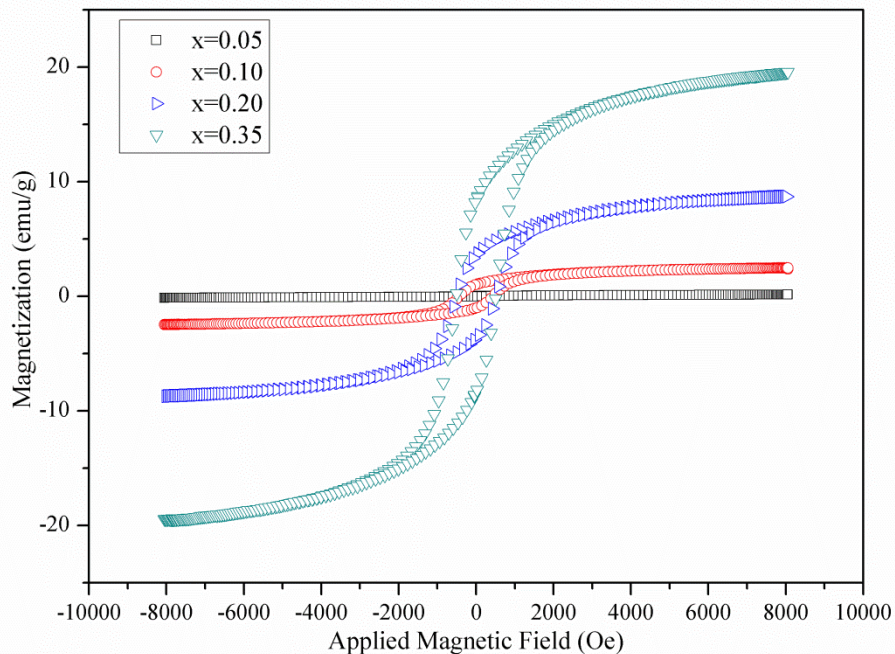


รูปที่ 4.5 ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ความถี่ 1 kHz

จากรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยสัดส่วนที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดอยู่ที่สัดส่วน $x = 0.2$ ซึ่งให้ค่า ϵ_r อยู่ที่ประมาณ 5500 ที่อุณหภูมิ 40 °ซ แต่เมื่อปริมาณสารแม่เหล็กในระบบเพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน ซึ่งเมื่อสังเกตจากค่าความหนาแน่นของชิ้นงานในตารางที่ 4.2 พบว่าสัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดคือที่ $x = 0.20$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ และสัดส่วนที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกรองลงมาคือที่สัดส่วน $x = 0.05$ 0.35 และ 0.10 ตามลำดับ ซึ่งการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่ต่ำนั้นแสดงว่าภายในชิ้นงานมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก และสิ่งที่อยู่ในรูพรุนนั้นคืออากาศ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของอากาศนั้นมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1 เมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุไดอิเล็กทริกแล้วซึ่งถือว่ามีความน้อยมาก ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานมีค่าน้อยลงตามไปด้วย และในรูปที่ 4.5 แสดงค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยจากผลที่ได้พบว่าสัดส่วนที่ให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำที่สุดอยู่ที่สัดส่วน $x = 0.20$ ซึ่งถือว่าเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่ให้ผลดีที่สุดในงานวิจัยส่วนนี้ ดังนั้นที่สัดส่วน $x = 0.20$ นี้จึงถูกเลือกเพื่อนำมาศึกษาการพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติให้เป็นแบบการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน เพื่อให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูงต่อไป

4.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก

สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35 ทำการวัดโดยใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบชิ้นงานสั้น หรือ VSM ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้วัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ โดยสารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง โดยผลที่ได้เกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กแสดงดังรูปที่ 4.6 ซึ่งจากรูปพบว่าเมื่อปริมาณสารแม่เหล็กในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าแมกเนไทเซชันสูงสุด (M_S) ก็เพิ่มขึ้นตามลำดับ เป็นผลมาจากการที่มีปริมาณของสารแม่เหล็ก $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เพิ่มขึ้นในระบบนั่นเอง



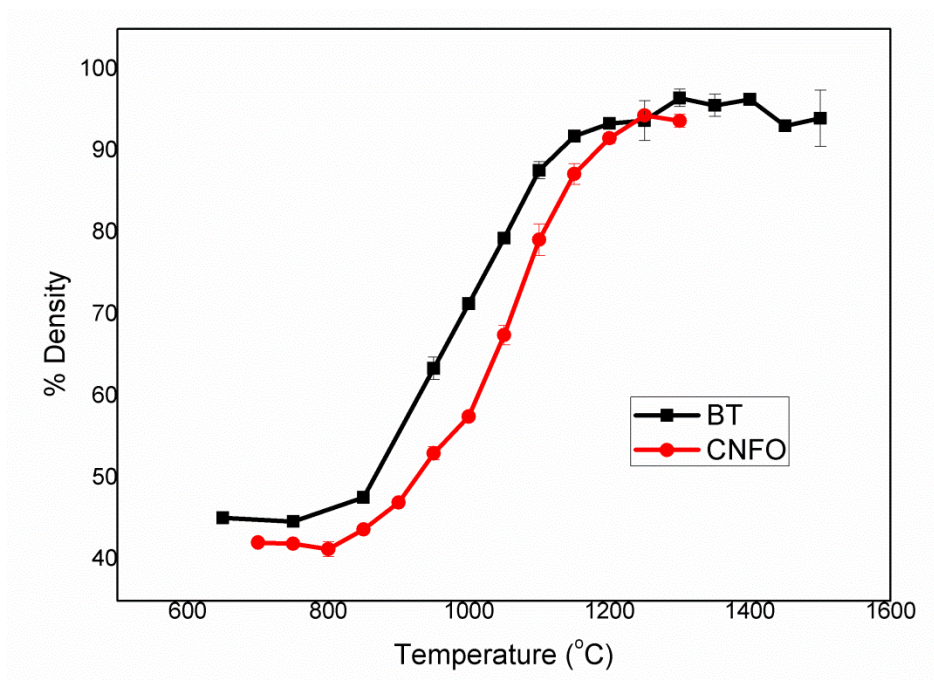
รูปที่ 4.6 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0 \ 0.05 \ 0.10 \ 0.20$ และ 0.35

4.2 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)

จากการทดลองเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ด้วยเทคนิคการบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball milling) ร่วมกับการเผาซินเตอร์แบบปกติ นั้นพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบที่ให้ลักษณะเฉพาะที่โดดเด่นที่สุดคือที่สัดส่วน $x = 0.20$ โดยทำการบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอลเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปขึ้นรูปและเผาซินเตอร์แบบปกติภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ ซึ่งพบว่าเกิดเป็นเฟสผสมระหว่างแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิเกิลออกไซด์ มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 0.99 ไมโครเมตร และความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุทธราว 94% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจะนำเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่สัดส่วน $x = 0.20$ นี้มาปรับปรุงสมบัติและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งเป็นเทคนิคที่พัฒนามาจากเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติโดยการออกแบบขั้นตอนการให้ความร้อนให้สัมพันธ์กับการเติบโตของเกรน

4.2.1 แผนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนและผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

ในการออกแบบการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) ซึ่งเป็นเทคนิคที่พัฒนามาจากการเผาซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering) นั้นจะต้องมีอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา 2 อุณหภูมิด้วยกัน (ตามแผนภาพในรูปที่ 3.7) โดยอุณหภูมิแรก (T_1) จะเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นการเติบโตของเกรน ส่วนอุณหภูมิที่สอง (T_2) จะเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวโดยที่เกรนไม่มีการเติบโตไปกว่าเดิม ด้วยเหตุนี้เทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจึงถูกเลือกมาใช้เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่สูงขึ้น เริ่มแรกจะต้องทำการหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ก่อน โดยเริ่มจากการหาอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์แบบปกติ เพื่อให้ได้ความหนาแน่นสูงสุดสำหรับเซรามิกตั้งต้น ซึ่งก็คือ BaTiO_3 (BT) และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CNFO) โดยที่เซรามิก BaTiO_3 จะทำการเผาในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $650-1500^\circ\text{C}$ และเซรามิก $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่อุณหภูมิในช่วง $700-1300^\circ\text{C}$ ซึ่งเมื่อทำการเผาในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวแล้ว จะนำชิ้นงานมาหาความหนาแน่นตามหลักการของอาร์คิมิดีส จากนั้นนำค่าที่ได้มาพล็อตเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิ ได้ผลดังรูปที่ 4.7 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของเซรามิกในช่วงอุณหภูมิ $650-800^\circ\text{C}$ ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงเท่าไรนัก แต่เมื่ออุณหภูมิในการเผาอยู่ที่ $850-1200^\circ\text{C}$ ความหนาแน่นของชิ้นงานเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเฉียบพลัน และเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิ 1250°C ดังนั้นจึงได้ทำการออกแบบโปรแกรมในการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.8\text{BT}-0.2\text{CNFO}$) ให้เป็นไปตามเงื่อนไขในตารางที่ 4.3 โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิคงที่ที่ $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$



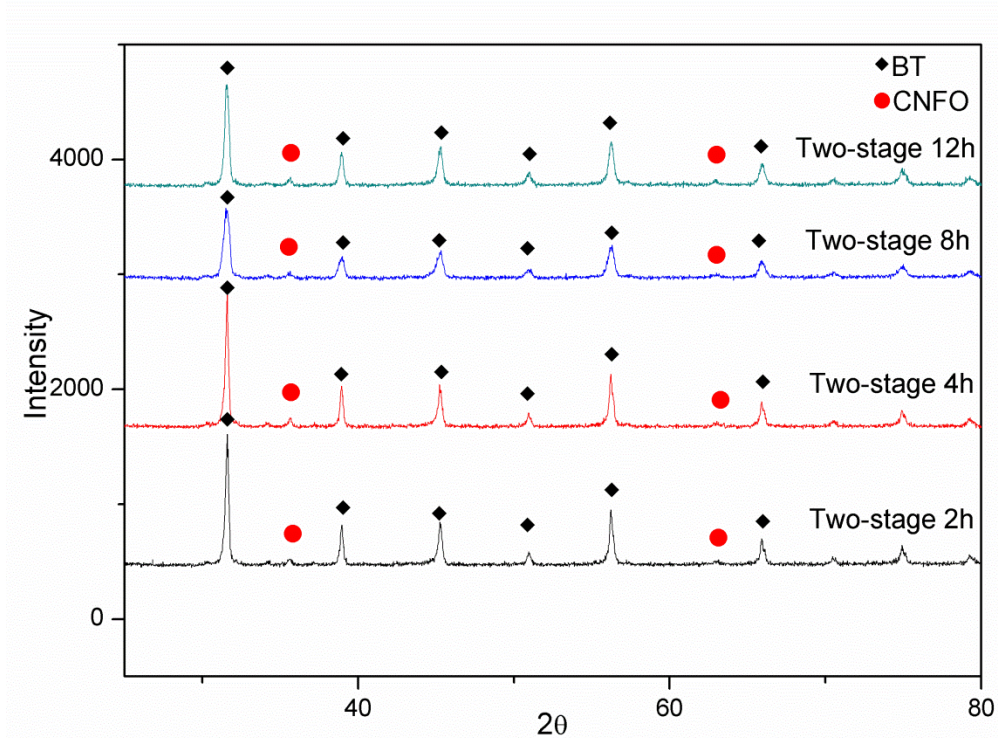
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิของเซรามิกตั้งต้น BaTiO_3 และ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

ตารางที่ 4.3 เงื่อนไขสำหรับการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกนาโนคอมโพสิต 0.8BT-0.2CNFO

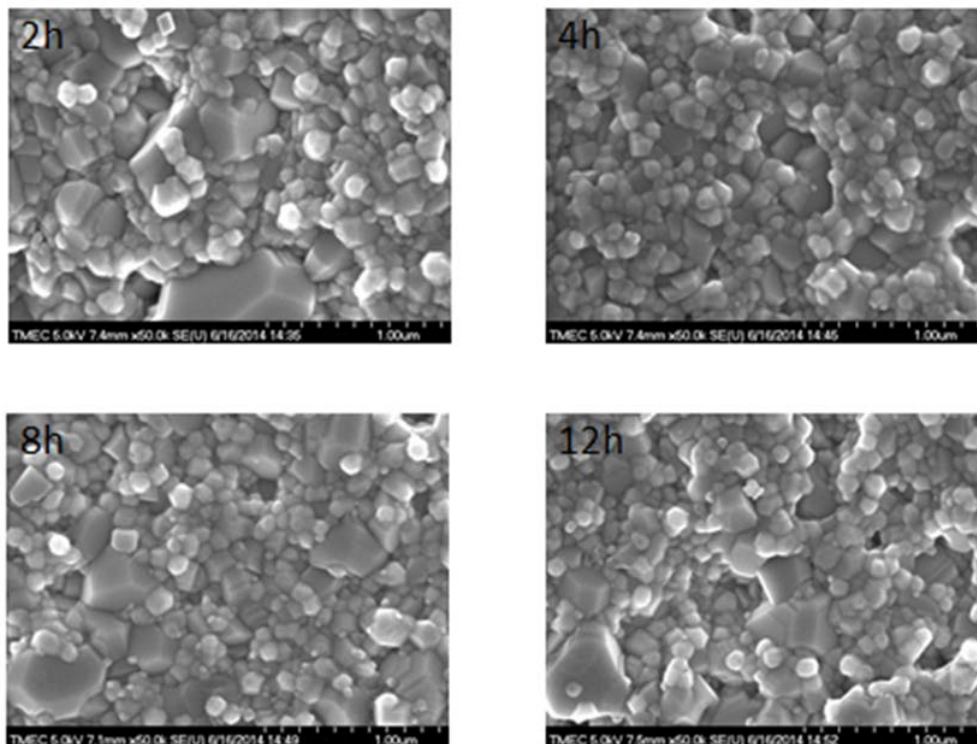
T_1 (°C)	T_2 (°C)	เวลาเผาเซ (ชั่วโมง)
1250	850	2
1250	850	4
1250	850	8
1250	850	12

4.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เมื่อนำเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนดแล้ว จากนั้นจึงทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD โดยก่อนนำชิ้นงานไปทำการวัดจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ และนำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น โดยรูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ $1250\text{ (T}_1\text{)}$ และ $850\text{ (T}_2\text{)}$ $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 4 8 และ 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ ซึ่งจากรูปจะปรากฏทั้งพีคของแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) และพีคของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ในทุกเงื่อนไขโดยไม่ปรากฏพีคของสารแปลกปลอมอื่นเลย และเมื่อเวลาในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นก็พบว่าโครงสร้างผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ซึ่งโดยปกติแล้วในวัสดุผสมหรือคอมโพสิตคือวัสดุที่ไม่ละลายหรือเป็นเนื้อเดียวกันแต่จะมองเห็นเฟสที่ผสมแยกกันอยู่ ซึ่งจากผล XRD ที่ได้นี้สามารถพบเห็นเฟสของแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ได้อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นตัวยืนยันว่าวัสดุที่ได้คือวัสดุผสม แต่เมื่อพิจารณาที่ระนาบ (002) และ (200) ของ BaTiO_3 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล กลับพบว่าพีคจากที่เคยแยกกันอยู่เริ่มรวมเป็นพีคเดียวกันซึ่งเป็นการบ่งชี้ถึงโครงสร้างแบบคิวบิกของแบเรียมไทเทเนต โดยผลที่ได้นี้ขัดกับสิ่งที่กล่าวไว้ข้างต้น แต่ทั้งนี้ปัจจัยสำคัญตัวหนึ่งที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไทเทเนตนั้นคือขนาดของอนุภาค และสิ่งที่เป็นตัวกำหนดขนาดอนุภาคหรือขนาดเกรนของสารก็คืออุณหภูมิที่ใช้ในระหว่างกระบวนการเตรียม เนื่องจากการซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงจึงสันนิษฐานว่าการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไทเทเนตจากเดิมที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกนั้น อาจเกิดจากการที่อะตอมของโคบอลต์ (Co) นิเกิล (Ni) หรือ เหล็ก (Fe) (ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของสารโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์) บางส่วนแพร่เข้าไปในแบเรียมไทเทเนตโดยที่มีอุณหภูมิการซินเตอร์เป็นตัวช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา หรืออาจเรียกได้ว่าเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกกับแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลขึ้นในกระบวนการซินเตอร์ ด้วยเหตุนี้เองจึงส่งผลให้พีคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับเซรามิกในระบบนี้ต่ำกว่าที่ควรจะเป็นเพราะว่าบางส่วนไปเกิดเป็นสารละลายของแข็งกับแบเรียมไทเทเนตนั่นเอง



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน



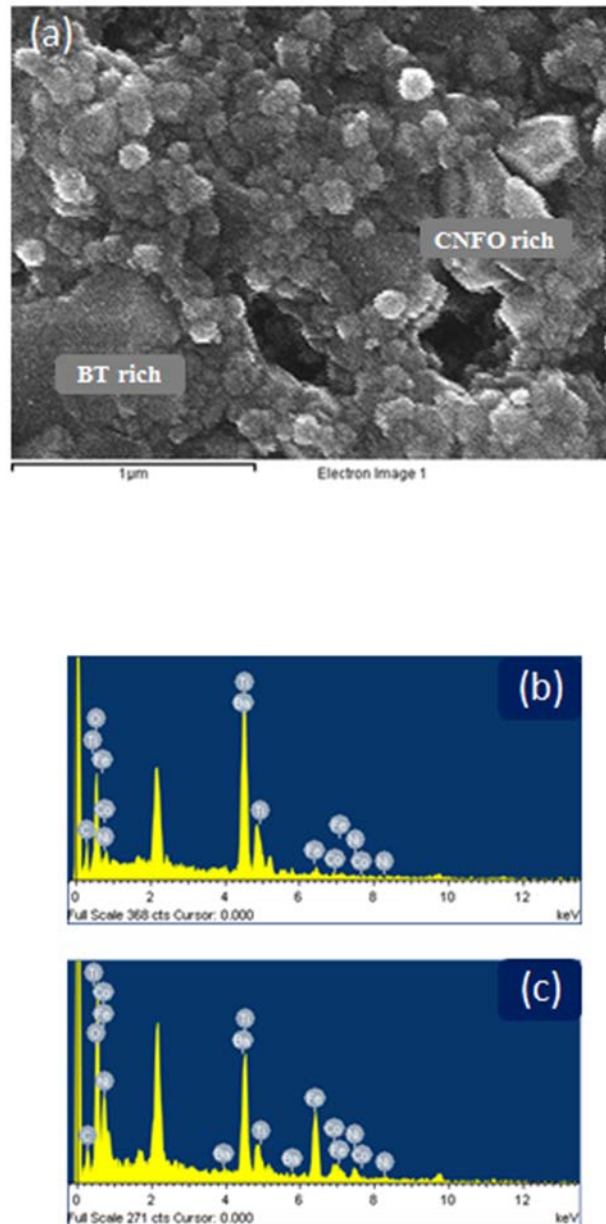
รูปที่ 4.9 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

4.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1250 (T_1) และ 850 (T_2) °ซ เป็นเวลานาน 2 4 8 และ 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่ ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 50 เท่า ได้ผลดังรูปที่ 4.9 ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่ามีเกรนขนาดเล็กและเกรนขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของเซรามิก โดยที่เกรนใหญ่มีขนาดอยู่ที่ประมาณ 200 นาโนเมตร และเกรนเล็กมีขนาดอยู่ที่ประมาณ 90 นาโนเมตร โดยขนาดเกรนเฉลี่ยได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.4 ซึ่งจะเห็นว่าแม้เวลาในการซินเตอร์จะเพิ่มขึ้นแต่ก็ไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนนั้นเพิ่มขึ้น โดยปกติแล้วสารแต่ละชนิดจะใช้อุณหภูมิสำหรับการซินเตอร์ให้ได้เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นที่ต่างกัน ในกรณีนี้สารที่นำมาทำการทดลองเป็นวัสดุผลติเฟอร์โรอิก ซึ่งเป็นวัสดุที่เกิดจากการรวมกันของสารที่มีสมบัติความเป็นเฟอร์ไรต์ที่แตกต่างกันสองชนิด จึงอาจส่งผลให้เม็ดเซรามิกที่ได้จากการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้มีความหนาแน่นต่ำกว่าที่ควรจะเป็น และการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ๆ อาจช่วยเพิ่มความหนาแน่นแก่เซรามิกก็จริงแต่อาจก่อให้เกิดผลกระทบบางประการ เช่น สารสองชนิดทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารละลายของแข็ง และ/หรือ เกิดเกรนที่มีขนาดเล็ก-ใหญ่ต่างกันภายในเซรามิก ซึ่งสมมุติฐานนี้สามารถยืนยันได้โดยนำเซรามิกไปวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงาน หรือ EDS (Energy dispersive spectroscopy) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.4 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

เวลาในการเผา (ชั่วโมง)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	
	เกรนใหญ่	เกรนเล็ก
2	0.26±0.13	0.09±0.02
4	0.21±0.05	0.09±0.02
8	0.23±0.07	0.09±0.02
12	0.24±0.09	0.09±0.02



รูปที่ 4.10 ปริมาณของสารที่บริเวณต่าง ๆ บนเซรามิกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS โดยภาพ (a) เป็นโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (b) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีแบเรียมไทเทเนตอยู่ในปริมาณมาก (BT rich) และ (c) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์อยู่ในปริมาณมาก (CNFO rich)

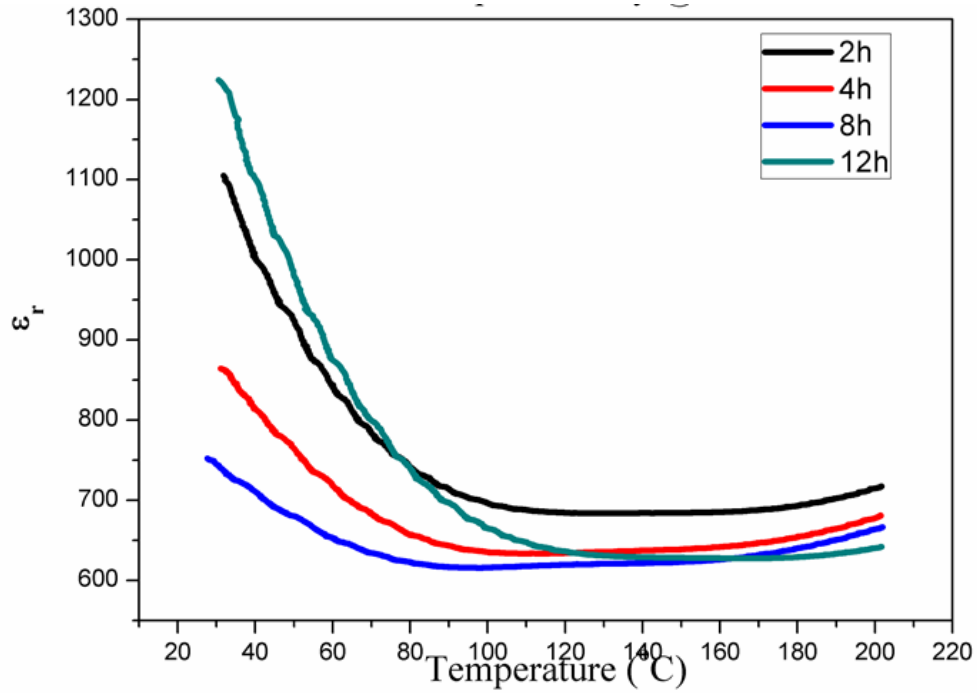
ผลจากการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS นี้เป็นการยืนยันว่าการที่เซรามิกมีเกรนขนาดเล็กและใหญ่กระจายอยู่ทั่วนั้นเป็นผลมาจากกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งเมื่อกระบวนการซินเตอร์ใช้อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของอนุภาคในบางบริเวณ ส่งผลให้เกิดเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่กว่าปกติ และในบางบริเวณได้เกิดปฏิกิริยาสารละลายของแข็งขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผล XRD ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น

4.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

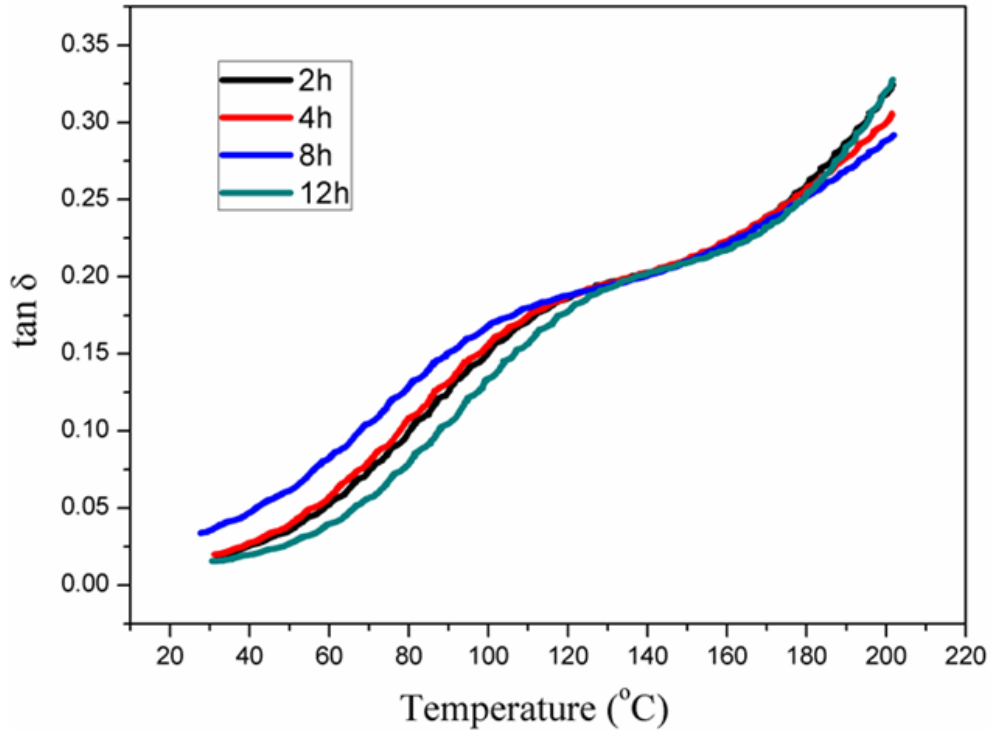
เมื่อนำเซรามิกนาโนคอมโพสิต 0.8BT-0.2CNFO ไปทำการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนดแล้ว จึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อเตรียมไปวัดสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วนั้นเริ่มโดยนำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการเผาและไม่มีรอยแตกร้าวไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นขัดผิวหน้าให้เรียบได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบเรียบร้อยแล้วจึงนำเม็ดเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเผามาทาที่ผิวหน้าของเม็ดเซรามิกทั้งสองด้าน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จแล้วจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อย เพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของกาวเงินระหว่างผิวหน้าทั้งสองซึ่งอาจเกิดในขั้นตอนการทา จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งก็คือค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ที่ช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 200 °ซ โดยผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ โดยตารางที่ 4.5 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิต 0.8BaTiO₃-0.2Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนด

ตารางที่ 4.5 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิต 0.8BaTiO₃-0.2Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

เวลาในการเผา	ความหนาแน่น
2	89.19±0.03
4	86.86±2.47
8	83.39±1.72
12	89.09±1.81



รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาแช่แตกต่างกัน



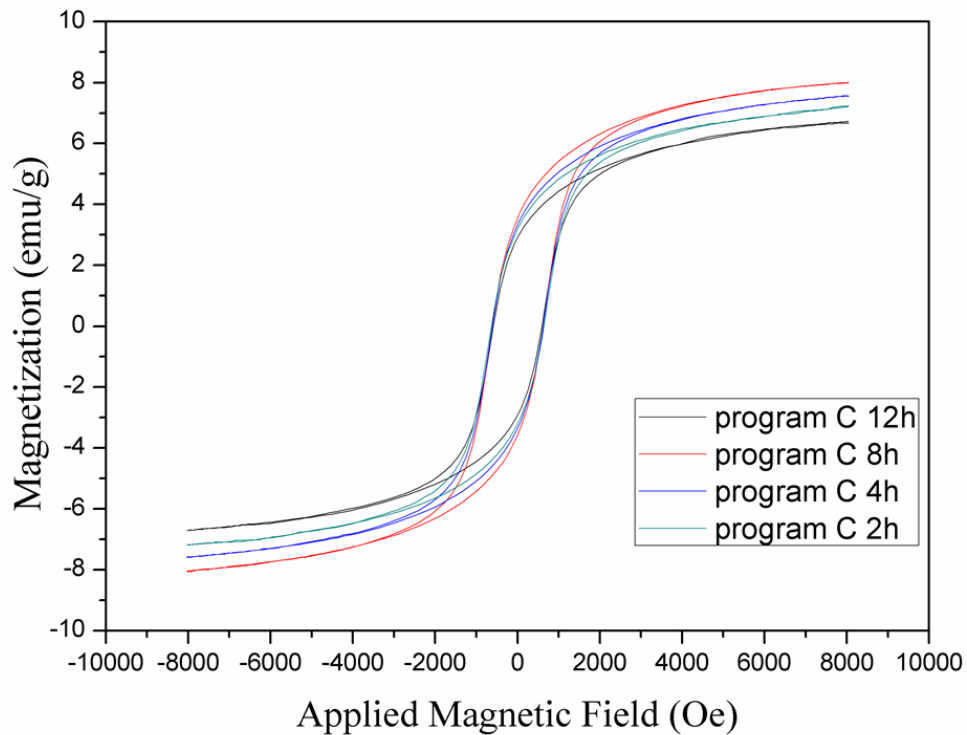
รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาแช่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.11 แสดงค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน พบว่าค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิกที่อุณหภูมิห้องเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ และไม่ได้เปลี่ยนแปลงตามเวลาในการเผาที่เพิ่มขึ้น การที่ผลเป็นเช่นนี้คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากความหนาแน่นของเซรามิกดังตารางที่ 4.5 ซึ่งโดยปกติแล้วเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะให้ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกที่สูงตามไปด้วย นั่นหมายความว่ามีความสามารถในการเก็บประจุที่สูง หากเซรามิกมีความหนาแน่นต่ำแสดงว่ามีความเป็นรูพรุนอยู่ภายในเนื้อเซรามิกอยู่มาก และสิ่งที่อยู่ในรูพรุนคืออากาศจึงส่งผลให้ความสามารถในการเก็บประจุนั้นน้อยตามลงไปด้วยนั่นเอง

โดยปกติสำหรับแบเรียมไทเทเนตซึ่งมีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น อุณหภูมิที่สารจะเกิดการเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิคูรี (T_C) จะอยู่ที่ประมาณ 120°C แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนเฟสจากรูปที่ 4.11 แล้วพบว่า อุณหภูมิที่ทำให้สารเกิดการเปลี่ยนเฟสของสารในระบบที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยวิธีการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นเริ่มเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิประมาณ 20°C ดังที่กล่าวไปข้างต้นว่าวัสดุผสมหรือคอมโพสิตนั้นเป็นการผสมระหว่างวัสดุสองชนิดขึ้นไป โดยที่การผสมกันนี้จะต้องไม่ไปทำลายโครงสร้างหรือสมบัติใด ๆ ของวัสดุที่ใช้เป็นสารตั้งต้นแต่จากผลได้อิเล็กทริกที่ได้นั้นการผสมกันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารแม่เหล็กที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ก่อให้เกิดการเลื่อน (shift) ของอุณหภูมิคูรี จึงไปสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ว่าสารในบางบริเวณเกิดปฏิกิริยาสารละลายของแข็งขึ้น แต่บางส่วนยังคงความเป็นวัสดุผสมอยู่

4.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก

สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนดโดยมีระยะเวลาในการเผาแซ่สารที่แตกต่างกันนั้นสามารถทำการวัดได้ด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบชิ้นงานสั้น หรือ VSM ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้วัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ โดยสารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้องซึ่งผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.13 ซึ่งจากผลที่ได้พบว่าค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในเผาแซ่ที่มากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มขึ้นไปถึง 12 ชั่วโมงพบว่าค่า M_S กลับลดลงมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของสมบัติอื่น ๆ ร่วมกันพบว่าค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนนั้นไม่มีความแตกต่างจากเงื่อนไขอื่นเลย แต่เมื่อพิจารณารูป XRD ซึ่งแสดงถึงเฟสที่เกิดขึ้น จะสังเกตเห็นการรวมตัวกันของพีค (002)/(200) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเป็นระยะเวลานาน 12 ชั่วโมง ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้การปรากฏตัวของโครงสร้างคิวิก ดังนั้นจึงคาดว่าสาเหตุของการลดลงของค่าแมกนีไทเซชันที่เงื่อนไขนั้น อาจเป็นผลมาจากการปรากฏตัวของเฟสคิวิกซึ่งเป็นเฟสที่มีพฤติกรรมแบบพาราอิเล็กทริกนั่นเอง



รูปที่ 4.13 วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิต $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนตามเงื่อนไขที่กำหนดโดยมีระยะเวลาในการเผาแซ่สารที่แตกต่างกัน

4.3 ผลการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่เตรียมด้วยกระบวนการซินเตอร์แบบปกติ (normal sintering) และแบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)

เมื่อพิจารณาผลการทดลองทั้งหมดที่ได้รับระหว่างการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติและสองขั้นตอนนั้นพบว่าสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นว่าผลที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนที่สุดก็คือลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนแปลงไป (มีเกรนสองชนิด) และขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลงอย่างมาก ส่วนค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนนั้นก็เป็ผลมาจากการที่เซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ที่เตรียมด้วยกระบวนการซินเตอร์แบบปกตินั้นมีอุณหภูมิคูรีใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมาก ซึ่งดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าอาจเป็นผลมาจากเฟสกึ่งเสถียรที่เกิดปฏิกิริยากันในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ทั้งนี้โดยรวมอาจกล่าวได้ว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้สามารถช่วยเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จ โดยสามารถช่วยให้เกรนมีขนาดเล็กลงมากโดยที่ไม่กระทบกับสมบัติด้านอื่นมากนัก

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติและแบบสองขั้นตอน

	การซินเตอร์แบบปกติ	การซินเตอร์แบบสองขั้นตอน
เงื่อนไขที่ดีที่สุด	1150°C/2 ชั่วโมง	1250/850°C/12 ชั่วโมง
ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	94	89
ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	0.99	0.09 (เกรนเล็ก) 0.20 (เกรนใหญ่)
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r)	5500	1240
ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ($\tan\delta$)	0.01	0.005
ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s)	8.7	7

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ซึ่งประกอบไปด้วย อุณหภูมิ ระยะเวลาในการให้ความร้อน และลำดับขั้นในการให้ความร้อน เพื่อให้สามารถเกิดเซรามิกนาโนคอมโพสิต เพอร์โรอิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีพฤติกรรมการแน่นตัวที่ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3 หรือ BT) ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารแม่เหล็กโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรต์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ หรือ CNFO) ให้อยู่ในรูป BT-CNFO เนื่องจากพบว่าเมื่อผสมสารสองตัวนี้เข้าด้วยกันแล้ว จะเกิดเป็นวัสดุสมบัติเพอร์โรอิก (multiferroic materials) ขึ้นมาซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งาน แบบหลากหลายหน้าที่ (multifunction) สอดคล้องกับความต้องการของเทคโนโลยีในปัจจุบัน โดยได้ทำการเตรียม BT-CNFO ให้อยู่ในรูปของเซรามิกนาโนคอมโพสิตโดยมีสูตรเคมีเป็น $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.20$ และ 0.35 ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน เปรียบเทียบกับการซินเตอร์แบบปกติ ซึ่งได้ข้อสรุปดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

- 5.1.1 สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.20$ และ 0.35 ด้วยเทคนิคการบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball milling) ร่วมกับการเผาซินเตอร์แบบปกติได้สำเร็จ โดยสัดส่วนองค์ประกอบที่ให้ลักษณะเฉพาะที่โดดเด่นที่สุดคือที่สัดส่วน $x = 0.20$ โดยทำการบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอลเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปขึ้นรูปและเผาซินเตอร์แบบปกติภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ซึ่งพบว่าเกิดเป็นเฟสผสมระหว่างแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิเกิลออกไซด์ มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 0.99 ไมโครเมตร และความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุทธราว 94% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) เท่ากับ 5500 และมีค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s) เท่ากับ 8.7
- 5.1.2 สามารถเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ด้วยเทคนิคการบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball milling) ร่วมกับการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนได้สำเร็จที่อุณหภูมิ 1250 (T_1) และ 850 (T_2) $^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน $2 \quad 4 \quad 8$ และ 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ซึ่งพบว่าเงื่อนไขที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดคือการเผาแช่เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง โดยพบว่าเฟสที่เกิดขึ้นเป็นเฟสผสมขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีโครงสร้างจุลภาคที่วางตัวอยู่ร่วมกัน 2 ขนาดโดยเกรนขนาดเล็กมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 0.09 ไมโครเมตร และเกรนขนาดใหญ่มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 0.20 ไมโครเมตร มีค่า

ความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดราว 89% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) เท่ากับ 1240 และมีค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) เท่ากับ 7

- 5.1.3 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบปกติและสองขั้นตอนนั้น พบว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยมีการวางตัวอยู่ร่วมกันของเกรนสองชนิดที่ขนาดแตกต่างกันและขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลงอย่างมาก ทั้งนี้โดยรวมอาจกล่าวได้ว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้สามารถช่วยเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จ โดยสามารถช่วยให้เกรนมีขนาดเล็กลงอยู่ในระดับนาโนเมตรได้โดยที่ไม่กระทบกับสมบัติด้านอื่นมากนัก
- 5.1.4 สมบัติของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BT-CNFO มีความสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นอย่างมาก โดยพบว่าเมื่อเกรนมีขนาดเปลี่ยนแปลงไปสมบัติที่เซรามิกแสดงออกมาก็เปลี่ยนแปลงไปเช่นกัน ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยในระหว่างกระบวนการเตรียมเป็นหลัก
- 5.1.5 สามารถพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูงได้ โดยการออกแบบลำดับขั้นของการให้ความร้อนให้เหมาะสมกับการเติบโตของเกรน ซึ่งเรียกว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรมีการปรับเปลี่ยนตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมเพิ่มเติม เช่น เพิ่มเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ทดลองปรับเปลี่ยนเวลาในการเผาและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการ หรือเผาในบรรยากาศของแก๊ส
- 5.2.2 ใช้เทคนิคขั้นสูงในการวิเคราะห์สมบัติเพิ่มเติม เช่น TEM
- 5.2.3 นำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบอื่นมาทดลองเตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

6.1 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- 6.1.1 N. Pulphol, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, W. Pecharapa, **W. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Magnetoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3 - \text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method”, International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013), Bangkok, Thailand. August 2013.
- 6.1.2 N. Pulphol, R. Muanghlua, N. Vittayakorn and **W. Vittayakorn**, “Dielectric And Magnetic Properties Of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared By Two-Stage Sintering Technique”, The 5th RMUTP International Conference on Science, Technology and Innovation for Sustainable Development: The Road Towards A Green Future (ICON-Sci), Bangkok, Thailand. July 2014.

6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

- 6.2.1 N. Pulphol, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, W. Pecharapa, **W. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Magnetoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3 - \text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method”, Advanced Materials Research (2013), 802, 22-26.

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมเจรจาการค้าระหว่างประเทศ, เอกสารสรุปรายงานการประชุมเชิงปฏิบัติการเพื่อระดมความคิดเห็นในประเด็นการเตรียมความพร้อมยกระดับขีดความสามารถของธุรกิจไทยและการขอรับการสนับสนุนจากภาครัฐ, กระทรวงพาณิชย์, กรุงเทพมหานคร, 2555, p. 17 หน้า.
- [2] K.-I. Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G.-T. Hwang, G. Zhu, J.E. Kim, S.O. Kim, D.K. Kim, Z.L. Wang, K.J. Lee, *Advanced Materials* 24 (2012) 2999-3004.
- [3] Nanocomposites, in: Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang (Eds.), *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Springer US, 2003, pp. 1192-1218.
- [4] M. Sternitzke, B. Derby, R.J. Brook, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 41-48.
- [5] K. Biswas, A. Mukhopadhyay, B. Basu, K. Chattopadhyay, *Journal of Materials Research* 22 (2007) 1491-1501.
- [6] R.-G. Duan, G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, B.H. Kear, A.K. Mukherjee, *Scripta Materialia* 51 (2004) 1135-1139.
- [7] I.P. Shapiro, R.I. Todd, J.M. Titchmarsh, S.G. Roberts, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1613-1624.
- [8] J. Valasek, *Physical Review* 17 (1921) 475-481.
- [9] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publishers B.V., 1991, p. 391.
- [10] R. Roy, R.A. Roy, D.M. Roy, *Materials Letters* 4 (1986) 323-328.
- [11] M. Sternitzke, *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 1061-1082.
- [12] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 974-982.
- [13] S.R. Panteny, C.R. Bowen, R. Stevens, *Piezoelectric Particulate Reinforced Nanocomposites*, The Alden Group, Oxford, 2000, p. 75.
- [14] J.D. Kuntz, G.D. Zhan, A.K. Mukherjee, *MRS Bull.* 29 (2004) 22-27.
- [15] S.-J. Kang, *Densification, Grain Growth and Microstructure*, Butterworth Heinemann, 2004.
- [16] R.M. German, *Sintering Theory and Practice* Wiley, New York, 1996, p. 550.
- [17] S. Gierlotka, B. Palosz, E. Ekimov, E. Grzanka, S. Stel'makh, W. Lojkowski, U. Bismayer, W. Palosz, *High-Pressure Synthesis of Metal-Ceramic Nano-Composites*.
- [18] S. Li, H. Izui, M. Okano, W. Zhang, T. Watanabe, *Particuology* 10 (2012) 345-351.

- [19] S. Gustafsson, L.K.L. Falk, E. Lidén, E. Carlström, *Ceramics International* 34 (2008) 1609-1615.
- [20] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baqués, *Flexible Ferroelectric BaTiO₃ – PVDF Nanocomposites*, 2011.
- [21] D.-G. Cho, S.-K. Yang, J.-C. Yun, H.-S. Kim, J.-S. Lee, C.S. Lee, *Composites Part B: Engineering* 45 (2013) 159-164.

ภาคผนวก

เอกสารผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ในส่วนนี้จะเป็นเอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัย และได้ทำการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการที่เป็นที่ยอมรับซึ่งมีทั้งหมด 1 ฉบับ คือ

1. N. Pulphol, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, W. Pecharapa, **W. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Magnetoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3 - \text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method”, Advanced Materials Research (2013), 802, 22-26.

Magnetoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3 - \text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method

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

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

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

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

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

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

Keywords: multiferroic, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, BaTiO_3 , conventional mixed oxide method

Abstract. Multiferroics, which display simultaneous ferrimagnetic and ferroelectric properties, have been interesting recently because of their potentially significant applications in multifunctional devices such as magnetic resonance, drug delivery, high-density data storage, ferrofluid technology, etc. Composites combining BaTiO_3 with $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ have influenced the interest of many researchers, due to their outstanding and distinguished character called magnetoelectric (ME). In this work, ferrimagnetic-ferroelectric composites of BaTiO_3 nanopowder and $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders were prepared by a conventional mixed oxide method. The multiferroic ceramics were compounded with the formula, $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35 . All of the compositions were analyzed by an X-ray diffractometer (XRD) in order to reveal the phase of perovskite and spinal structure. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the variation of morphology and grain size of the composited ceramics. The magnetism of all the ceramics was measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that microstructure and the amount of ferrite are related strongly with magnetization.

Introduction

Interest in multiferroic materials (or magnetoelectric material), which are a combination of at least two ferroic orders (ferroelectric, ferromagnetic or ferroelastic), is increasing due to the advantage they have in their applications as multifunctional devices. Interaction of electric and magnetic subsystems in magnetoelectric (ME) materials can demonstrate itself as a giant ME effect [1-3] that mutually influences polarization and magnetization [4]. The factors that affect the ME effect are piezoelectric and piezomagnetic coefficients, elastic properties, magnetic and dielectric properties, and volume fraction of composite components [5]. Magnetization (or polarization) of this material can be controlled by applying an external electric field (or external magnetic field). The advantage gained by the coexistence of magnetic and electric subsystems is a new property of the material called “product property”, which increases efficiency of design development for electronic products such as actuators, transducers and storage devices [6]. It is known that CoFe_2O_4 has the highest magnetostriction coefficient, which is an important factor for ferroelectric-ferromagnetic composites [6], but it still has some limitations such as dielectric loss and Curie temperature [7]. This work prepared multiferroic material by combining ferroelectric (BaTiO_3) and ferromagnetic material ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) with the formula, $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.35 via the conventional solid state reaction method. The relationships were studied between phase formation, grain morphology and magnetic properties that are affected by the change of various compositions.

Experimental Procedure

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

Result and discussion

X-ray diffraction result

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

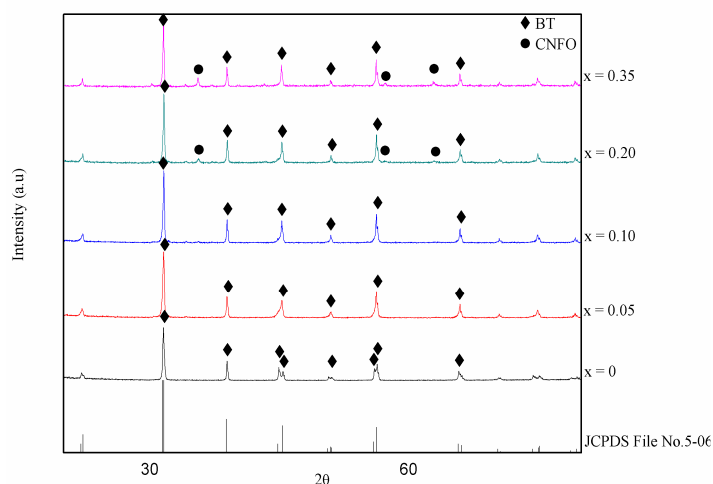


Fig.1. XRD patterns of $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35

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

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

Scanning electron microscope results

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

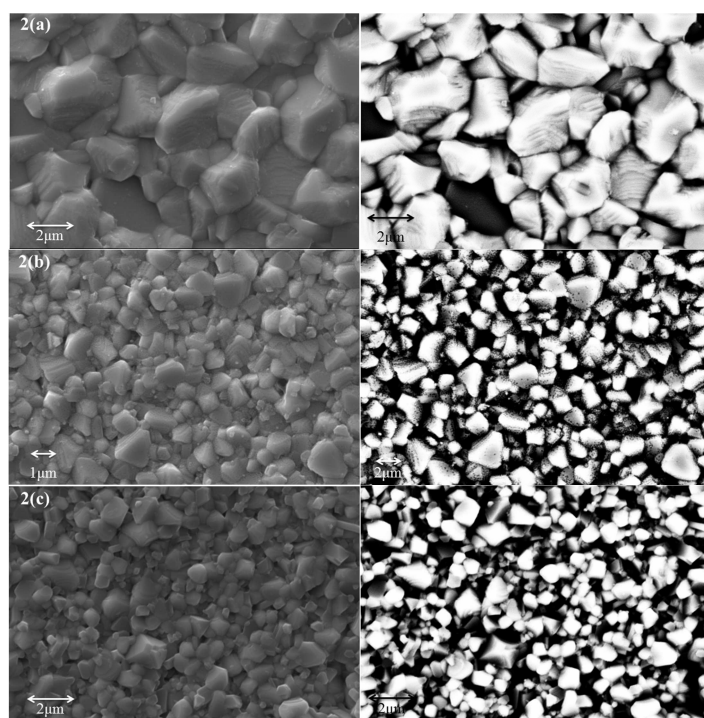


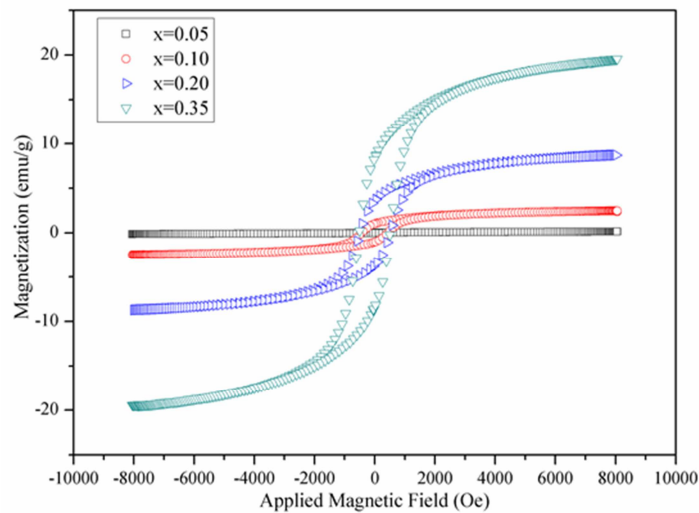
Fig.2. (a-c) Grain morphology of BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composites; 2(a) $x = 0.05$, 2(b) $x = 0.20$ and 2(c) $x = 0.35$ captured with normal and backscatter mode.

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

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

Magnetic measurement

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

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

Conclusion

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

Acknowledgements

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

Reference

- [1] A. K. Zvezdin, A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, Multiferroic: Promising Materials for Microelectronics, Spintronics, and Sensor Technique, ISSN 1062-8738, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 71 (2007) pp.1561-1562, [Original Russian Text © A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, published in Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya, 71, pp. 1604-1605].
- [2] J. Wang, H. Sheng, V. Nagarajan, Science, 299 (2003) pp. 1791.
- [3] A. K. Zvedin, A. P. Pyatakov, Usp. Fiz. Nauk, 174 (2004) pp. 465.
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, Nature, 426 (2003) pp. 55.
- [5] L. M. Hrib, O. F. Caltun, Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite-barium titanate composites, J. Alloys Compd., 509 (2011) pp. 6644-6648.
- [6] H. Zeng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanostructures, Science, 303 (2004) pp.661-663.
- [7] I. H. Gul, F. Amin, A. Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites, Scripta Mater., 56 (2007) pp. 497-500.
- [8] J. de Frutos, J. A. Matutes-Aquino, F. Cebollada, M. E. Botello-Zubiate, E. Menéndez, V. Corral-Flores, F. J. Jiménez, A. M. González, Synthesis and characterization of electroceramics with magnetoelectric properties, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) pp. 3663-3666.
- [9] W. C. Vittayakorn, N. Pulphol, M. Rangson, N. Vittayakorn, Fabrications and properties of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites, Integr Ferroelectr. in press.
- [10] V. L. Liliam, B. S. Juliana, S. A. Adriana, D. A. José, A. A. M. Waldemar, D. S. M. Nelcy, Structural and Mössbauer investigation on barium titanate-cobalt ferrite composites, J. Phys. Chem. Solids, 73 (2012) pp. 1362-1371.

ประวัติผู้วิจัย

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

2. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

3. หน่วยงานและสถานที่ติดต่อได้สะดวก

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

โทรศัพท์มือถือ 081-602-7460 โทรสาร 02-329-8265

e-mail w.vittayakorn@yahoo.com

4. ประวัติการศึกษา

ปริญญาตรี B.S. (วัสดุศาสตร์) ปี พ.ศ. 2543 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ปริญญาโท M.S. (วัสดุศาสตร์) ปี พ.ศ. 2545 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ปริญญาเอก Ph.D. (Materials Science) ปี พ.ศ. 2549 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

อิเล็กทรอนิกส์เซรามิก และ นาโนคอมโพสิต

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

6.1 ทุนวิจัยที่เคยได้รับ (เป็นหัวหน้าโครงการ)

- (1) ทุนโครงการวิจัยต้นแบบ จากศูนย์นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ประจำปี พ.ศ. 2550 งบประมาณ: 60,000 บาท ระยะเวลา: 6 เดือน
- (2) ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2550 จากสำนักงาน
คณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (CHE-TRF)
งบประมาณ: 480,000 บาท ระยะเวลา: 2 ปี
- (3) ทุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2550
งบประมาณ: 100,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (4) ทุนจุลวิจัยวิทยาศาสตร์ ศาสตราจารย์ ดร.นายแพทย์ณัฐ ภมรประวัติ ประจำปี พ.ศ. 2551
จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ งบประมาณ: 35,000 บาท
ระยะเวลา: 1 ปี
- (5) ทุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2551
งบประมาณ: 100,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี

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

6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติในรอบ 5 ปีที่ผ่านมา (ค.ศ. 2009 – 2014)

(* หมายถึงผลงานที่เป็น Corresponding Author)

- (1) **W. Chaisan***, R. Yimnirun, and S. Ananta, "Effect of Vibro-milling Time on Phase Formation and Particle Size of Barium Titanate Nanopowders", *Ceramics International*, **35**, 173-176 (2009). (impact factor 1.789)
- (2) **W. Chaisan***, R. Yimnirun, and S. Ananta, "Preparation and Characterization of Ceramic Nanocomposites in the PZT-BT System", *Ceramics International*, **35**, 121-124 (2009). (impact factor 1.789)
- (3) R. Muanghlua, S. Niemcharoen, **W. C. Vittayakorn**, N. Tungsitvisetkul, P. Chinwaro, A. Ruangphanit, N. Chaiyo and N. Vittayakorn, "Preparation and Properties of Lead Free Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Zinc Titanate Ceramics", *Ferroelectrics*, **383**, 1-7 (2009). (impact factor 0.415)
- (4) N. Chaiyo, A. Ruangphanit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, A. Sangseub, S. Taopen, S. Leelapattana, **W. C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, "Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Powder at Low Temperature", *Ferroelectrics*, **383**, 8-14 (2009). (impact factor 0.415)
- (5) S. Wirunchit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, **W. C. Vittayakorn**, P. Laoratanakul and N. Vittayakorn, "Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel

- Niobate Ceramics by the Reaction Sintering Process”, *Ferroelectrics*, **383**, 14-19 (2009). (impact factor 0.415)
- (6) **W. C. Vittayakorn*** and N. Vittayakorn, “Hysteresis Response of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ferroelectric Ceramic Under Compressive Stress”, *Ferroelectrics*, **382**, 1-6 (2009). (impact factor 0.415)
 - (7) **W. C. Vittayakorn***, R. Yimnirun and S. Ananta, “Composition, Structure and Properties of PZT-BT Ceramics Prepared by Two-stage Sintering”, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 436-439 (2010).
 - (8) N. Jaitanong, **W.C. Vittayakorn** and A. Chaipanich, “Phase Development and Dielectric Responses in PMN-BNT Ceramics”, *Ceramics International*, **36** (2010), 1479-1483. (impact factor 1.789)
 - (9) N. Jaitanong, H.R. Zeng, G.R. Li, Q.R. Yin, **W.C. Vittayakorn**, R. Yimnirun and A. Chaipanich, “Interfacial Morphology and Domain Configurations in 0-3 PZT–Portland Cement Composites”, *Applied Surface Science*, **256** (2010), 3245-3248. (impact factor 2.112)
 - (10) **W. C. Vittayakorn***, D. Bunjong, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, “Characterizations and Properties of BaTiO₃/MgO Nanocomposite Ceramics”, *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 493-495 (2011). (impact factor 0.333)
 - (11) R. Roongtao and **W. C. Vittayakorn***, “Synthesis of Barium Titanate–Barium Magnesium Niobate Solid Solution by a Mixed–oxide Method”, *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 398-401 (2011). (impact factor 0.333)
 - (12) **W.C. Vittayakorn***, D. Bunjong, A. Ruangphanit, N. Vittayakorn, “Effect of Co₃O₄ Nanoparticle on the Property of Barium Titanate Ceramic”, *Journal of Advanced Dielectrics*, **1**, 229-235 (2011).
 - (13) **W. C. Vittayakorn***, D. Banjong and N. Vittayakorn, “Processing and Characterizations of Bi₂O₃/BaTiO₃ Ceramic”, *Advanced Materials Research* (2013), 802, 7-11.
 - (14) **W. C. Vittayakorn***, N. Pulphol, R. Roongtao, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, “The Influence of BMN Addition on the Phase Formation, Microstructure and Dielectric Property of BaTiO₃ Ceramic”, *Ferroelectrics* (2013), 451, 15-21. (impact factor 0.415)
 - (15) **W. C. Vittayakorn***, N. Pulphol, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, “Fabrication and Properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanocomposites”, *Integrated Ferroelectrics* (2013), 148, 153-160. (impact factor 0.375)