

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในการวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ผงแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; BMN) และผงในระบบแบเรียมไทเทเนต-แบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต  $((1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ ) ให้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ กัน รวมถึงการเตรียมชิ้นงานเซรามิกของสารเหล่านี้ จากนั้นจะกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะแสดงไว้ตามลำดับดังนี้

#### 3.1 สารเคมี

3.1.1 แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศอิตาลี

3.1.2 ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Riedel-deltaen ประเทศเยอรมัน

3.1.3 แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.4 ไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศจีน

3.1.5 เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95.0 ผลิตโดยบริษัท Alcoh ประเทศจีน

3.1.6 อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.0 ผลิตโดยบริษัท Riedel-deltaen ประเทศเยอรมัน

3.1.7 กาวเงิน

3.1.8 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

## 3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential Thermal Analyzer) รุ่น DTA7 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

3.2.2 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น TGA7 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

3.2.3 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น X'Pert MPD ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศฮอลแลนด์

3.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่น JSM-6335F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น

3.2.5 เครื่อง LCR Meter รุ่น HP-4284 ผลิตโดยบริษัท Hewlette Packard ประเทศมาเลเซีย

3.2.6 เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ระบบลำแสง 8 ห้องปฏิบัติการแสงสยาม

3.2.7 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น GR-200 ผลิตโดยบริษัท A&D Company ประเทศญี่ปุ่น

3.2.8 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท สมศักดิ์ชัยพลาย ประเทศไทย

3.2.9 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 °C รุ่น RE 53 ผลิตโดยบริษัท Binder ประเทศเยอรมัน

3.2.10 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling

3.2.11 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก

3.2.12 เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic)

3.2.13 เวอร์เนียคาร์ลิเปอร์ (electronic digital calipers)

3.2.14 กระจกพลาสติกพร้อมฝาปิด

3.2.15 เทปกาวพลาสติก

3.2.16 ลูกบดอลูมินา

3.2.17 ซ้อนตักสาร

3.2.18 บีกเกอร์ขนาด 1000, 250 และ 50 มิลลิลิตร

3.2.19 ขวดสำหรับผสมเอทานอล

3.2.20 ตะแกรงร่อน

3.2.21 กระดาษฟอยล์ (foil)

3.2.22 ครกบดสาร (agate)

3.2.23 ถ้วยเผาสารอลูมินา (alumina crucible)

- 3.2.24 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 3.2.25 กระจายทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
- 3.2.26 นาฬิกาจับเวลา
- 3.2.27 พู่กัน



### 3.3 กระบวนการเตรียมผง

#### 3.3.1 การเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต (BaTiO<sub>3</sub>: BT)

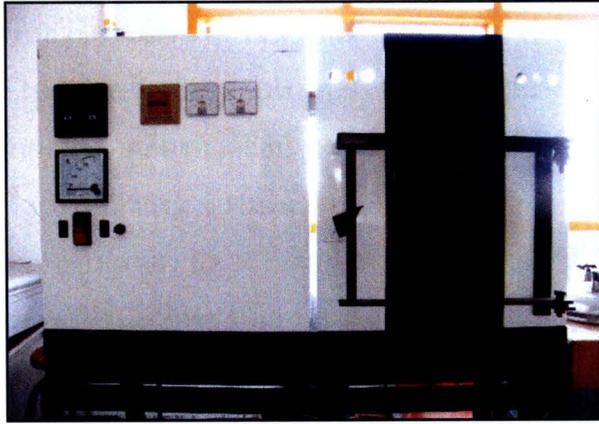
ทำการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต (BT) ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้น คือ BaCO<sub>3</sub> และ TiO<sub>2</sub> ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



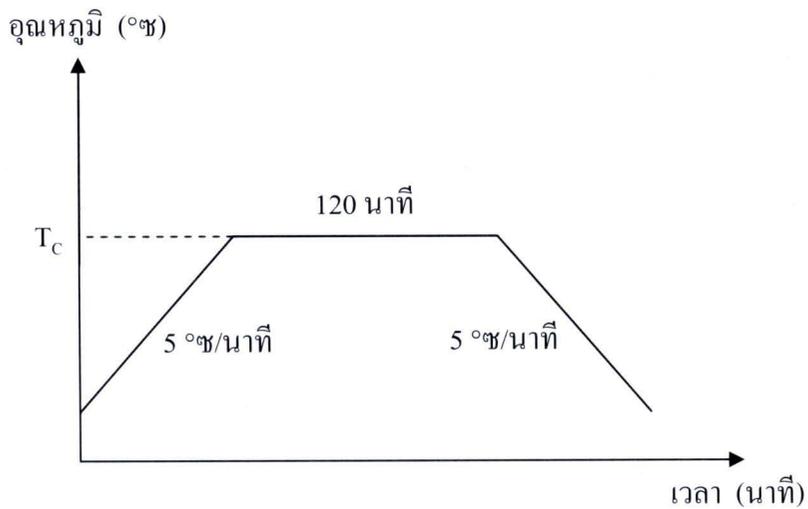
จากนั้นนำสารมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบอลลูมินา แล้วเติมเอทานอลลงไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง ball-milling (รูป 3.1) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผสมได้ใส่ในถ้วยอลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาเคลือบด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.2) ที่อุณหภูมิ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที [25] โดยอาศัยแผนผังในการเผาเคลือบนี้แสดงในรูป 3.3 แล้วจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบหาปริมาณเฟสของ BT ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูป 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling



รูป 3.2 เตาไฟฟ้า

รูป 3.3 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ ( $T_c$  คืออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

### 3.3.2 การเตรียมผงแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ : BMN)

ทำการเตรียมผงแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต (BMN) ด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้น คือ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.2 ดังนี้



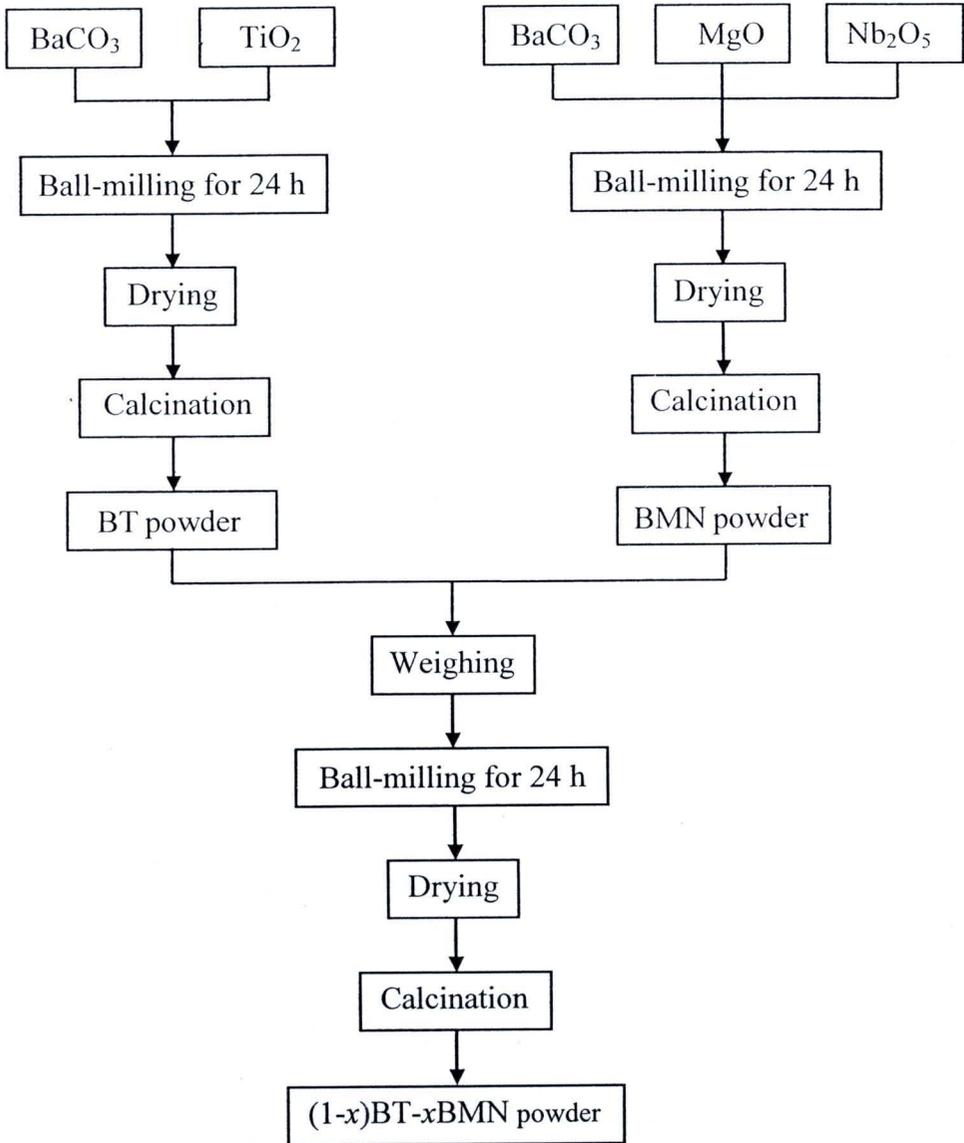
เตรียมผง BMN โดยวิธีการเดียวกันกับการเตรียมผง BT ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้อ 3.3.1 จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปทำการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อนและการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (TG-DTA) จากผลการทดลองที่ได้จึงนำผงผสมไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 และ 1300 เป็นเวลา 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที [6, 26] แล้วจึงนำไปตรวจสอบหาปริมาณเฟสของ BMN ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD และลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BMN ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.3 การเตรียมผงในระบบแบเรียมไทเทเนต-แบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ : BT-BMN)

เมื่อทำการเตรียมผง BT และผง BMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงแล้ว จึงนำผงที่ได้มาผสมกันในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อเตรียมผงสูตร  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ :  $(1-x)\text{BT}$ - $x\text{BMN}$  ที่มีอัตราส่วนผสมโดยโมลต่างๆ กัน ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$  และ  $0.10$ ) จากนั้นจึงนำผงผสมที่ได้มาผ่านกระบวนการเช่นเดียวกับการเตรียมผง BT ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม BT-BMN สูตรต่างๆ 10 สูตร โดยได้เลือกผงผสมสูตร 0.98BT-0.02BMN และสูตร 0.96BT-0.04BMN เป็นตัวแทนเพื่อไปทำการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อนและการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (TG-DTA) แล้วจึงนำผงผสมทุกสูตรมาเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ดังรายละเอียดที่แสดงไว้ในตาราง 3.1) เป็นเวลา 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง BT-BMN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พร้อมกับตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย SEM โดยขั้นตอนการเตรียมผงได้แสดงไว้ในแผนภาพดังรูป 3.4

ตาราง 3.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ของผง (1-x)BT-xBMN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  
ต่างๆ

อุณหภูมิ (°C) สาร	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
BT							
0.99BT-0.01BMN							
0.98BT-0.02BMN							
0.97BT-0.03BMN							
0.96BT-0.04BMN							
0.95BT-0.05BMN							
0.94BT-0.06BMN							
0.93BT-0.07BMN							
0.92BT-0.08BMN							
0.91BT-0.09BMN							
0.90BT-0.10BMN							
BMN							



รูป 3.4 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผง (1-x)BT-xBMN

### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

นำผงที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปแบบแกนเดียว (uniaxial pressing) โดยใช้ปริมาณผงครั้งละประมาณ 0.5 กรัม อัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (รูป 3.5 และรูป 3.6 ตามลำดับ) ด้วยความดัน 1 ตัน เป็นเวลา 30 วินาที ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) แล้วมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา (รูป 3.7) และกลบชิ้นงานด้วยผงอลูมินา เพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆ กันในทุกทิศทาง ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ

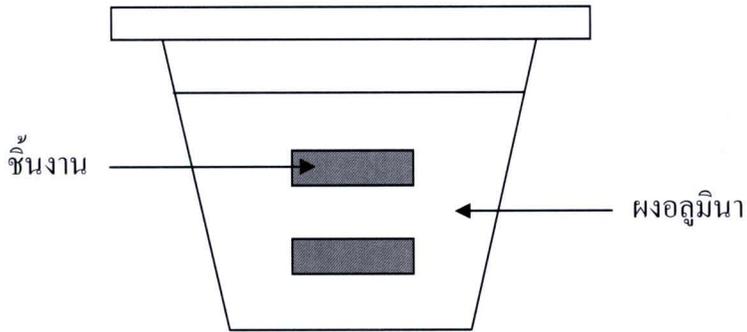
ต่างๆ โดยใช้เงื่อนไขในการเผาดังแสดงไว้ในตาราง 3.2 เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลง อุณหภูมิ 5 °ซ/นาที



รูป 3.5 แม่พิมพ์โลหะ



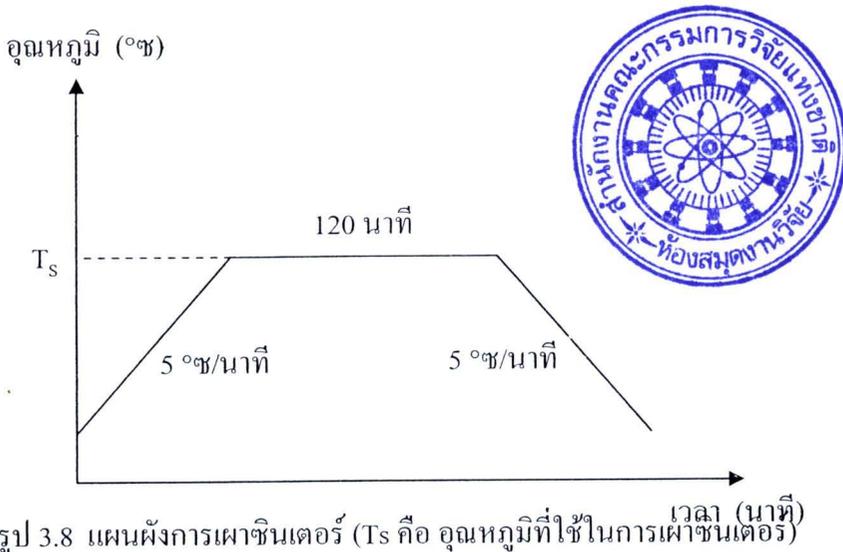
รูป 3.6 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก



รูป 3.7 การจัดเรียงชิ้นงานในถั่วอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์

ตาราง 3.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เพื่อเตรียมเซรามิก  $(1-x)BT-xBMN$

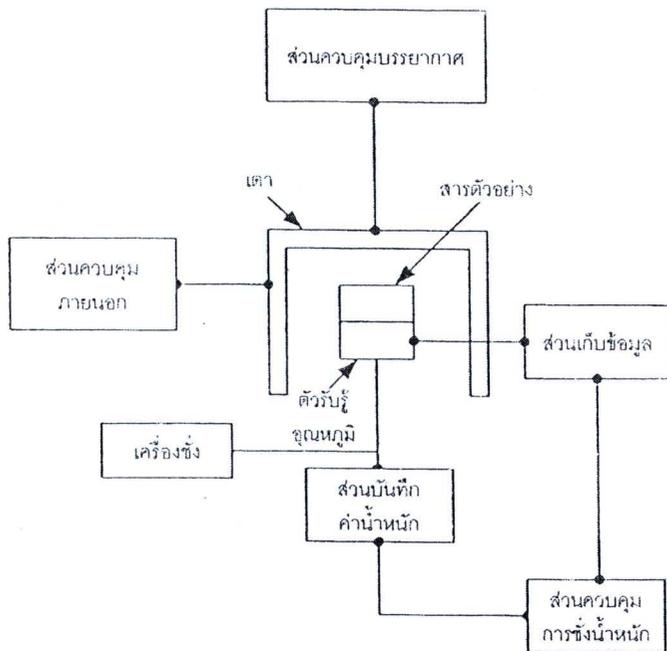
อุณหภูมิ (°ซ)	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550
BT							
0.99BT-0.01BMN							
0.98BT-0.02BMN							
0.97BT-0.03BMN							
0.96BT-0.04BMN							
0.95BT-0.05BMN							
0.94BT-0.06BMN							
0.93BT-0.07BMN							
0.92BT-0.08BMN							
0.91BT-0.09BMN							
0.90BT-0.10BMN							
BMN							



รูป 3.8 แผนผังการเผาซินเตอร์ ( $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

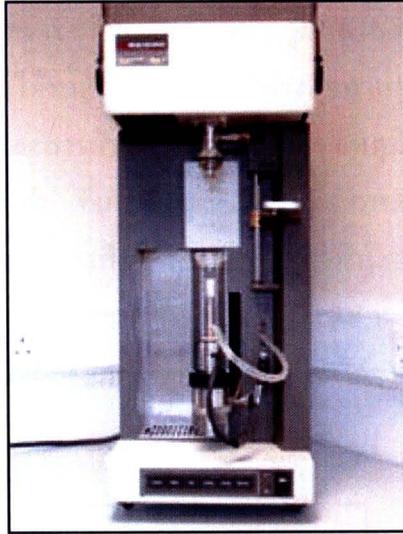
### 3.5 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

เลือกผงผสมในระบบ BT-BMN มาหนึ่งตัวอย่าง คือ 0.96BT-0.04BMN เพื่อทำการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อนและวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (TG-DTA) ที่อุณหภูมิ 50 °ซ ถึง 1300 °ซ ซึ่งการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analysis: TGA) เป็นการวัดมวลสารที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อมวลสารดังกล่าวได้รับความร้อนหรืออยู่ภายใต้สภาวะความร้อนแบบต่างๆ ดังนั้นจึงมีการวัดมวลสารที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา การวัดมวลจะมีระบบเครื่องชั่งน้ำหนักที่ประกอบอยู่กับการวิเคราะห์ ซึ่งส่วนหนึ่งของเครื่องชั่งจะอยู่ในบริเวณที่ได้รับความร้อน โดยทั่วไปมวลที่เปลี่ยนแปลงอาจเกิดจากการระเหยของสารละลาย หรือการระเหยในกรณีที่มีสารมีความชื้นหรือมีการสลายตัวของพอลิเมอร์ นอกจากนั้นแล้วมวลที่เปลี่ยนแปลงอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารกับอากาศ หรือแก๊สที่อยู่ในบริเวณช่องเผา ซึ่งผลลัพธ์ในการวิเคราะห์มักอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามกรณีที่เกิดการหลอมเหลวมวลจะไม่มีเปลี่ยนแปลง การที่มวลเกิดการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถนำมาวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ และในบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงสามารถนำมาวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ รูป 3.9 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน



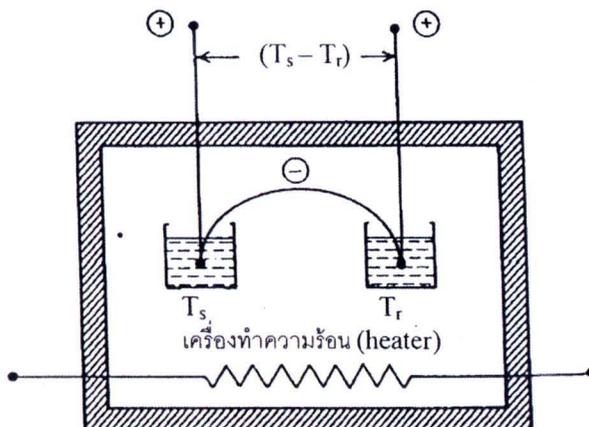
รูป 3.9 หลักการทำงานของเครื่องมือในการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน

จากรูปส่วนควบคุมเตาเผาจะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้ขดลวดที่อยู่ในเตาเผาเพื่อให้ได้อุณหภูมิตามที่กำหนด โดยสารตัวอย่างจะอยู่ในเตาเผาที่มีตัวรับรู้อุณหภูมิซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะเป็นเทอร์มอคัปเปิล ส่วนน้ำหนักที่ชั่งได้จะถูกบันทึกด้วยส่วนบันทึกค่าน้ำหนักที่เชื่อมต่อกับส่วนควบคุมการชั่งน้ำหนักและส่งไปยังส่วนเก็บข้อมูลเพื่อแสดงผล นอกจากนี้แล้วหากมีการศึกษาภายใต้บรรยากาศต่างๆ จะต้องมีส่วนควบคุมปริมาณแก๊สชนิดต่างๆ ที่เข้าสู่เตาเผาอีกด้วย



รูป 3.10 เครื่อง TGA รุ่น TGA7

ส่วนการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (differential thermal analysis : DTA) นั้นเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน โดยจะทำการวัดอุณหภูมิของเตาเผาที่ขึ้นหรือลงและวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งสารมาตรฐานนั้นจะมีลักษณะที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิหรือสภาพแวดล้อม เช่น ไม่ทำปฏิกิริยากับบรรยากาศ ไม่เปลี่ยนโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป เป็นต้น ในรูป 3.11 แสดงแผนภาพหลักการทำงานของการวิเคราะห์ โดยจะใช้เทอร์มอคัปเปิลเป็นอุปกรณ์ในการวัดอุณหภูมิ



รูป 3.11 แผนภาพวิธีการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ โดย  $T_s$  คือ อุณหภูมิของสารตัวอย่าง  
 $T_r$  คืออุณหภูมิของสารอ้างอิง

การวิเคราะห์นี้เป็นการวิเคราะห์ด้วยการวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่างและอุณหภูมิของสารอ้างอิง จากนั้นนำอุณหภูมิที่วัดได้มาหาค่าความแตกต่างคือค่า  $T_s - T_r$  โดยทั่วไปมักจะมีเทอร์มอคัปเปิลอยู่ที่สารอ้างอิงและสารตัวอย่าง ซึ่งจะใช้วัดอุณหภูมิของสารอ้างอิงและสารตัวอย่างตามลำดับ กระบวนการทางความร้อนที่เกิดขึ้นจะมี 2 แบบคือ การคายความร้อน (exothermic) และการดูดความร้อน (endothermic) การศึกษาคุณสมบัติทางด้านความร้อนของวัสดุด้วยเทคนิคนี้สามารถศึกษาการหลอมเหลว การทำปฏิกิริยา การระเหย หรือแม้กระทั่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุได้ โดยสามารถสังเกตเหตุการณ์ดังกล่าวได้จากพีคการดูดกลืนและพีคการคายความร้อน [27]

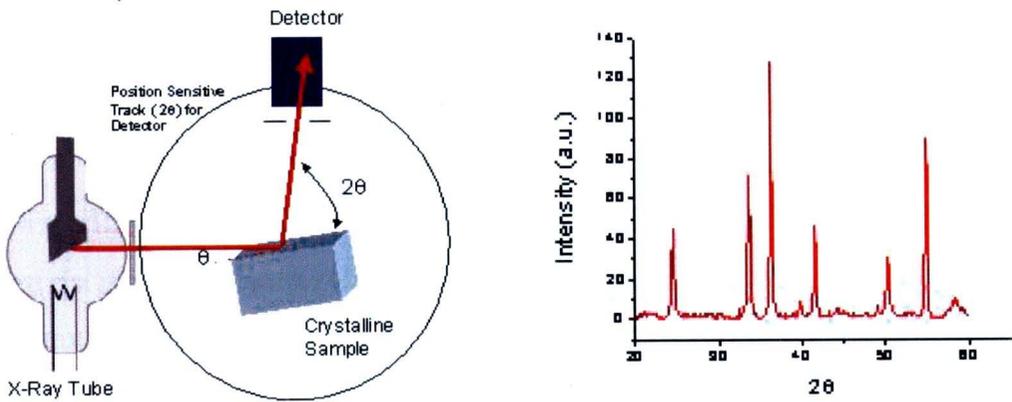


รูป 3.12 เครื่อง DTA รุ่น DTA7

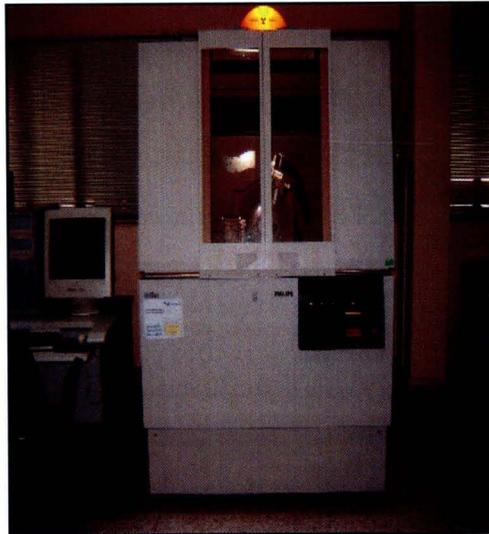
### 3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอ็กซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูป 3.13) ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบ

ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) [28] เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูป 3.14) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ  $1.54 \text{ \AA}$  ออกมาด้วย step ประมาณ  $0.02$  องศาต่อนาที จากค่ามุม  $2\theta$  ที่  $10$  องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม  $2\theta$  ที่  $60$  องศา



รูป 3.13 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูป 3.14 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น X'Pert MPD

### 3.7 การตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ (XAS)

เทคนิคการทดลอง X-ray absorption spectroscopy (XAS) คือการทดลองและศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดียวที่สามารถปรับค่าได้ และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม

การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอน โดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K L หรือ M ซึ่งเป็นชั้นพลังงานในระดับลึกของอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น K L หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่าคือสถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นวาเลนซ์จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึก ซึ่งสามารถเรียกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึกที่เกิดขึ้น เช่น การดูดกลืนชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L1 L2 และ L3 (L1, L2, L3-edge absorption) เป็นต้น

กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์คือการกลับสู่สภาวะพื้นฐานของอะตอม ซึ่งจะทำให้เกิดการเรืองแสงและการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ ในอะตอมออกมา ดังนั้นในทางปฏิบัติจะสามารถวัดการเรืองแสงและสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้เช่นเดียวกันกับการวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกดูดกลืนไป การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างในทางปฏิบัติจึงสามารถทำได้ 3 วิธีคือ

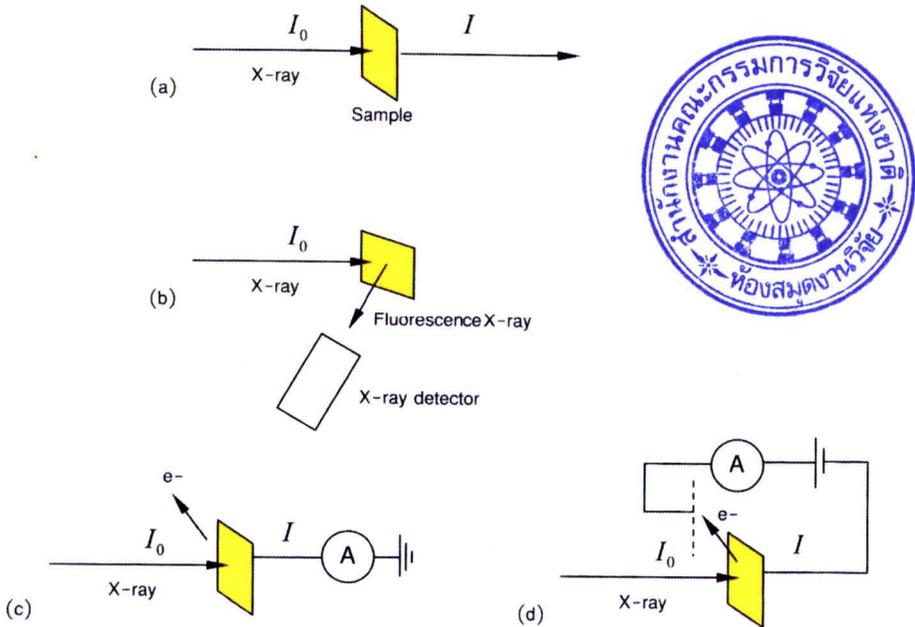
#### 3.7.1 การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (transmission-mode XAS)

#### 3.7.2 การวัด XAS แบบเรืองแสง (fluorescent-mode XAS)

#### 3.7.3 การวัด XAS แบบกระแสอิเล็กตรอน (electron-yield XAS)

ซึ่งแต่ละวิธีจะมีประสิทธิภาพและความเหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันออกไป เช่น องค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของอะตอม ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เป็นต้น การวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน (รูป 3.15a) เป็นวิธีการทดลองที่ทำได้ง่ายที่สุด และใช้ระบบวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ง่ายต่อการติดตั้งและการใช้งาน อย่างไรก็ตามต้องเตรียมสารตัวอย่างที่ไม่หนาเกินไป (ประมาณ 5-300 ไมโครเมตร) มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีปริมาณอะตอมที่สนใจไม่ต่ำจนเกินไป ( $> 5\%$ ) ส่วนการวัดในแบบเรืองแสง (รูป 3.15b) นั้นจะใช้กับตัวอย่างที่มี

ความเข้มข้นอะตอมต่ำ สามารถใช้กับตัวอย่างลักษณะใดๆ ก็ได้ อย่างไรก็ตามระบบวัดรังสีเอ็กซ์เรืองแสงต้องอาศัยเครื่องวัดรังสีเอ็กซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง และต้องใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาแพงสำหรับการวิเคราะห์พลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์เรืองแสง

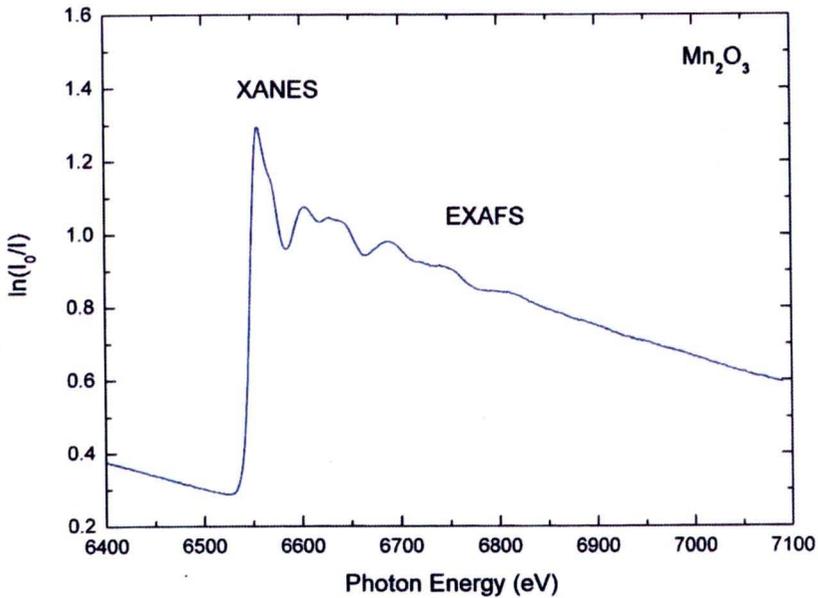


รูป 3.15 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่างๆ (a) Transmission mode (b) Fluorescence mode และ (c) กับ (d) Electron-yield mode [29]

ในการวัดแบบทะลุผ่านจะวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ลดลงหลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มของรังสีก่อน ( $I_0$ ) และหลังตัวอย่าง ( $I$ ) มีความสัมพันธ์กันตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.3)$$

โดยที่ตัวแปร  $\mu$  และ  $x$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ สมการที่ 3.3 นี้ใช้เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของแต่ละพลังงานโฟตอน โดยการทดลองจะทำการปรับค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง (X-ray monochromator) เมื่อนำค่า  $\mu(E)$  มาแสดงเป็นกราฟกับค่าพลังงานโฟตอน  $E$  จะได้สเปกตรัม XAS ของตัวอย่างดังรูป 3.16



รูป 3.16 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมแมงกานีส (Mn) ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS

การวัดในอีกสองวิธีคือการวัดสัญญาณเรืองแสง  $I_{\square}$  (รูป 3.15b) และการวัดสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์  $I_e$  (รูป 3.15c และรูป 3.15d) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ( $\square$ ) จะถูกกำหนดด้วยสมการที่แตกต่างกับสมการที่ 3.3 คือ

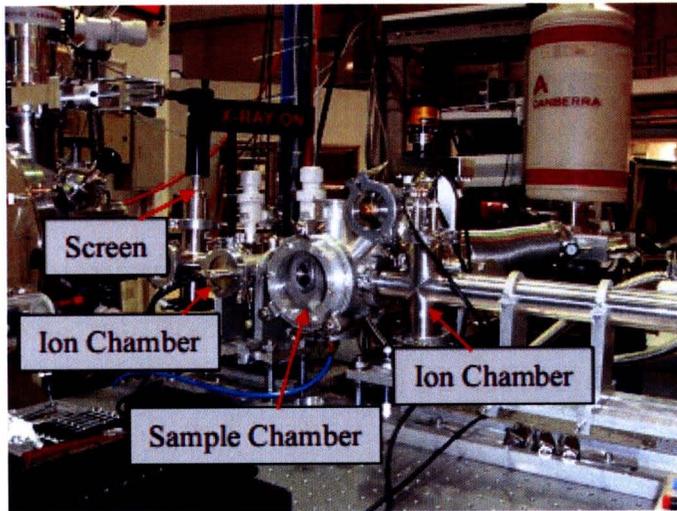
$$I_{f,e} \propto \square I_0 \quad (3.4)$$

ซึ่งไม่ว่าจะใช้วิธีการวัดแบบทะลุผ่าน แบบเรืองแสง หรือแบบกระแสอิเล็กทรอนิกส์ หากเป็นสารตัวอย่างชนิดเดียวกันควรให้ผลการวัดสเปกตรัม XAS ที่มีลักษณะเหมือนกัน

สเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลักสองชนิดคือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) เช่นตัวอย่างสเปกตรัม XAS ของอะตอมแมงกานีสในรูป 3.16

โครงสร้าง XANES จะปรากฏในสเปกตรัมตั้งแต่บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนของอะตอมจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 40-50 eV เนื้อขอบการดูดกลืน สำหรับโครงสร้าง EXAFS คือบริเวณที่ต่อจากโครงสร้าง XANES ไปจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 500 eV ถึง 1000 eV จากการสังเกตสเปกตรัมเราไม่สามารถบอกได้ว่าจุดสิ้นสุดของโครงสร้าง XANES และจุดเริ่มต้น

ของ EXAFS นั้นอยู่ที่ตำแหน่งใดเนื่องจากเป็นโครงสร้างที่ต่อเนื่องกัน อย่างไรก็ตามทฤษฎีของ XAS นิยามให้จุดสิ้นสุดของโครงสร้าง XANES ตรงกับค่าพลังงานโฟตอนที่ทำให้ความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอนเท่ากับระยะห่างระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมตัวที่ใกล้ที่สุด [30]



รูป 3.17 สถานีทดลอง XAS ในอาคารห้องปฏิบัติการแสงสยาม

ในการวิเคราะห์สารในระบบ  $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$  ด้วยเทคนิค XAS เพื่อศึกษาโครงสร้างในระดับอะตอมนั้นจะทำการตรวจวัดที่ระบบลำแสงแสง BL-8 ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม โดยใช้ผลึกของ Si (111) ในการเลือกความยาวคลื่นเพื่อวัดการดูดกลืนแสงของธาตุ Ti ในชั้น K การวัดจะเป็นการวัดแบบทะลุผ่านเนื่องจากความเข้มข้นของ Ti ในสารตัวอย่างมีปริมาณมาก ( $> 5\%$ ) และใช้ผลึกของ InSb (111) เพื่อคัดเลือกความยาวคลื่นในการวัด Nb ในชั้น L3 โดยใช้การวัดแบบเรืองแสง ภายหลังการตรวจวัดจะทำการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม Athena

### 3.8 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

#### 3.8.1 การหาความหนาแน่น (density)

ทำการหาความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากการนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ ( $W_3$ ) ชั่งขณะเปียก ( $W_2$ ) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง ( $W_1$ ) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.5 ดังนี้

$$\rho_c = \left[ \frac{W_1}{W_2 - W_3} \right] \times \rho_{H_2O} \quad (3.5)$$

เมื่อ  $\rho_c$  และ  $\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง  
 $W_1$ ,  $W_2$  และ  $W_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และในน้ำตามลำดับ

### 3.8.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา (shrinkage)

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว จึงนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 3.6 ดังนี้

$$\text{การหดตัว (\%)} = \left[ \frac{R_1 - R_2}{R_1} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

เมื่อ  $R_1$  และ  $R_2$  เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ตามลำดับ

### 3.8.3 การหาปริมาณน้ำหนักที่สูญเสีหลังการเผา (weight loss)

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แล้วนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาปริมาณของสารที่สูญเสีไปในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ โดยใช้น้ำหนักของชิ้นเซรามิกที่เปลี่ยนแปลงไปภายหลังจากการเผาซินเตอร์มาคำนวณหาร้อยละของปริมาณสารที่สูญเสีไป โดยคำนวณได้จากสมการ 3.7 ดังนี้

$$\text{น้ำหนักที่สูญเสี (\%)} = \left[ \frac{W_1 - W_2}{W_1} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

เมื่อ  $W_1$  และ  $W_2$  คือน้ำหนักของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ตามลำดับ

### 3.9 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(1-x)BT-xBMN$  ที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันมาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูป 3.18 เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานมาหักออกเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน นำไปอบให้แห้ง แล้วจึงนำชิ้นงานแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอนสองหน้าโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 15 วินาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูป 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM-6335F

### 3.10 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.10.1 การหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

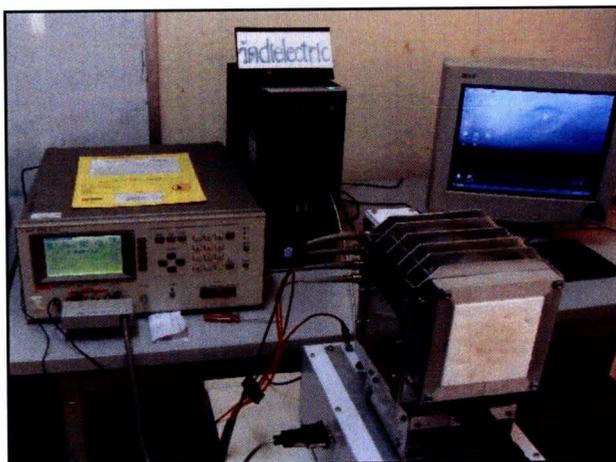
เริ่มต้นจากการเตรียมชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(1-x)BT-xBMN$  สำหรับการทดสอบโดยการขัดผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ เพื่อให้ผิวทั้งสองด้านของเซรามิกอยู่ในแนวระนาบและเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วนำไป

ทำซ้ำโดยการทากาวเงินทั้งสองด้านของชิ้นงานเซรามิก และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 °ซ เป็นเวลา 15 นาที ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที เพื่อให้กาวเงินติดที่ผิวชิ้นงานได้ดีขึ้น จากนั้นนำชิ้นงานมาวัดค่าความจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter (รูป 3.19) โดยจะวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz และอุณหภูมิในช่วง 28-150 °ซ แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) จากสูตรดังสมการที่ 3.8

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.8)$$

เมื่อ	$\epsilon_r$	=	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
	$\epsilon_0$	=	$8.854 \times 10^{-12}$ (F/m)
	C	=	ค่าความจุไฟฟ้า (F)
	d	=	ความหนาของชิ้นงาน (m)
	A	=	พื้นที่หน้าตัด (m <sup>2</sup> )

และวัดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 28-150 °ซ โดยจะแสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในรูปของค่า  $\tan \delta$  (dissipation factor)



รูป 3.19 เครื่อง LCR Meter รุ่น HP-4284