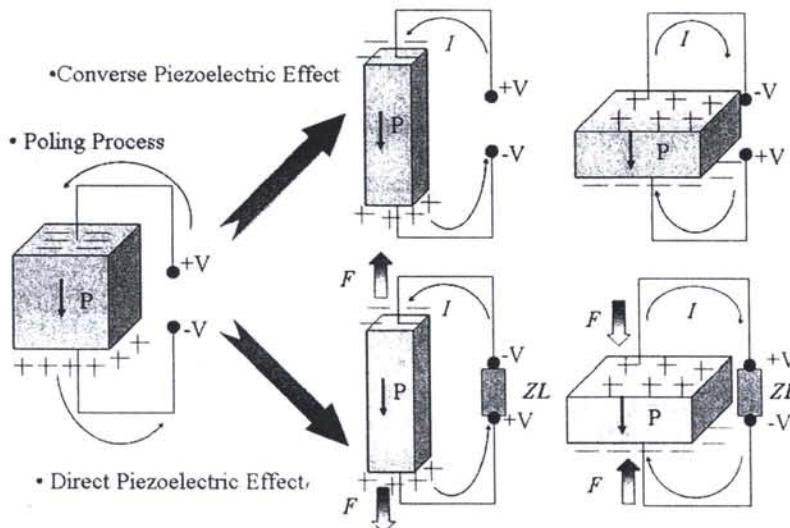


## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

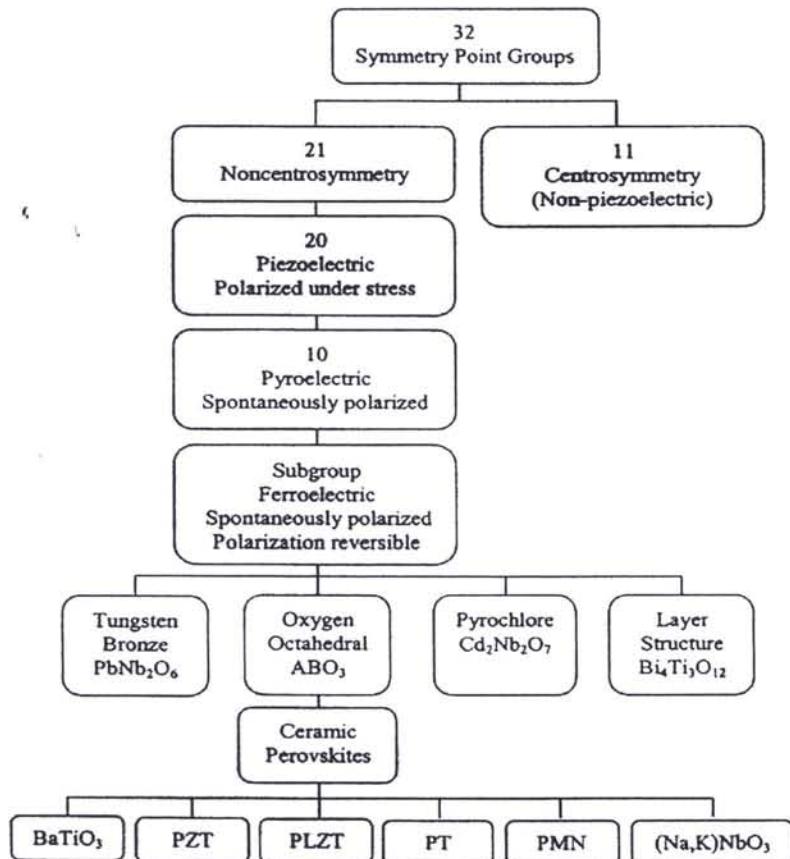
#### สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

คำว่า “พิโซ” มาจากภาษากรีก แปลว่า “กด” ดังนั้นพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่า ความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียดในผลึกซึ่ง จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมा โดยสภាពิโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880. ในสารประกอบผลึกเชิงเดียว เช่น ควอทซ์ (quartz) และ Rochelle salt ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) สภាពิโซอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ แบบตรง (direct piezoelectric effect) และแบบผันกลับได้ (converse piezoelectric effect) กล่าวคือ สภាពิโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโอดได้ ดังภาพ 1 ในทำนองกลับกันสภាពิโซอิเล็กทริกแบบผันกลับสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ดังภาพ 1 ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก้วัสดุ ชนิดนี้จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง [31]



ภาพ 1 原理การณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ [31]

หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกในวัสดุมีความสำคัญมากต่อสภาพพิโซอิเล็กทริก กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์เท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถแบ่งกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือประเภทแรก เป็นสารที่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 11 กลุ่ม อีกประเภทหนึ่งเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 21 กลุ่ม ดังภาพ 2



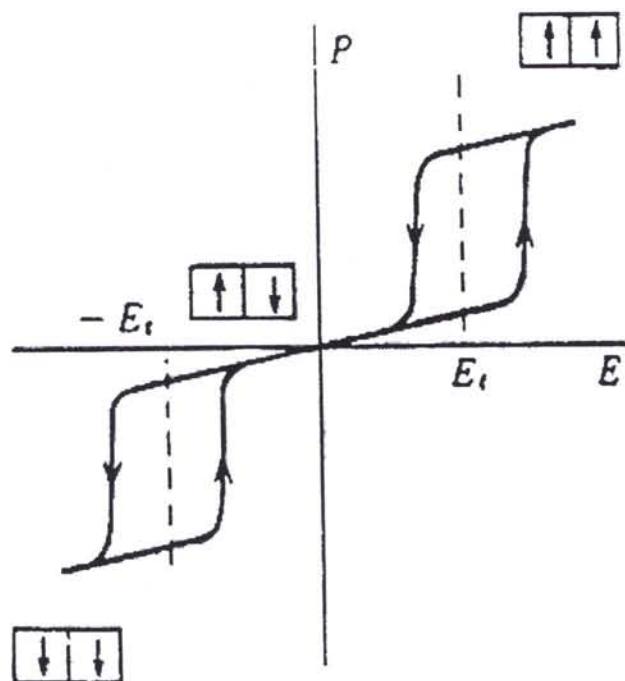
ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [31]

ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ดังกล่าวมี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพิโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้ มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟริโออิเล็กทริก ดังภาพ 2 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาไรเซชัน โดยสารพิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกดต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟริโออิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกดมากกระทำ

### แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เชนเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพข้าวหม้ออนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [32]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่า สนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_{crit}$ ) ทำให้ผลึกกล้ายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงขึ้น เทหรือซึ่งมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าวผลึกจะกล้ายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบอิสเทอร์รีส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 3



ภาพ 3 วงรอบอิสเทอร์รีสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [32]

## เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างได้โดยขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุโดยอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีเมเนน์ พลาไวเรชัน (remanent polarization:  $P_R$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [33] โดยปกตินั้นพลาไวเรชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากการสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขึ้นอยู่ในตัวของตัวอ่อน (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหล่ายชนิดพลาไวเรชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $\bar{E}$  มีความเข้มข้นอยู่

$$\bar{P} = \epsilon_0 \chi_e \bar{E} \quad (1)$$

เมื่อ  $\chi_e$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภารับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลางค่าของ  $\chi_e$  ขึ้นกับโครงสร้างทางจลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภารับของสูญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $E$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของพลาไวเรชันที่สนาม  $\bar{E}$  ผลิตขึ้นเอง

$\chi_e$  ไม่มีทิศทาง และการซัดไฟฟ้า (electric displacement:  $D$ ) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + P \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi_e \bar{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \bar{E} \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่  $P$  เท่านั้นที่ขึ้นกับ  $\bar{E}$  แต่  $\bar{D}$  ก็ขึ้นกับ  $\bar{E}$  ด้วยเช่นกัน

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

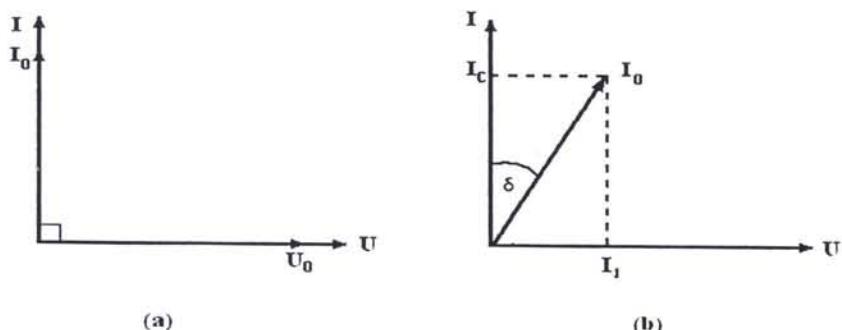
เรียก  $\epsilon$  ว่าสภายอม (Permittivity) ของวัสดุในสูญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดพลาไวเรชันนั้นสภารับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภายอม ( $\epsilon$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือสภายอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่โดยอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่โดยอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$  และ  $D \approx P$  เมื่อป้อนไฟฟ้า

กระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโผลภายในวัสดุ ไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโผลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสับทิศทางของไดโผลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพย้อม

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

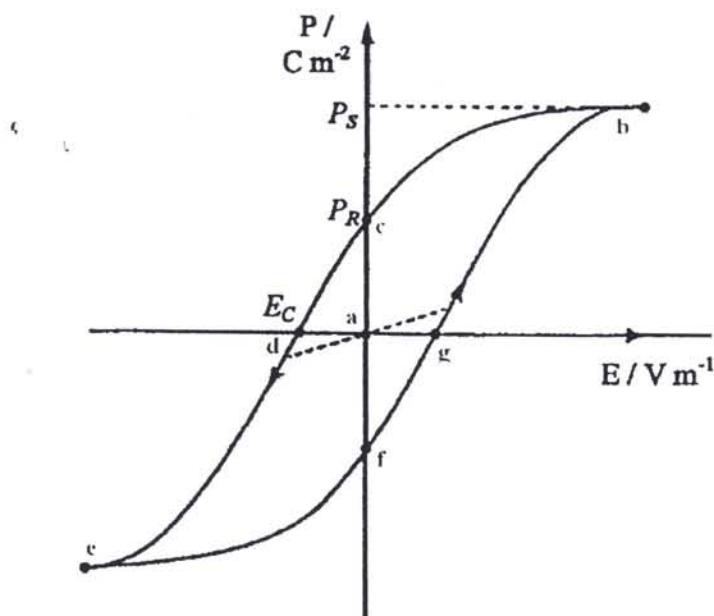


ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสับทิศทางของไดโผลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบไฮสเตเรซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิมตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโผลทั้งหมดจะเรียงตัวแน่นกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเมื่อนอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสูงทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์ลงเหลืออยู่ หรือรีเมานท์ โพลาไรเซชัน (remanent value:

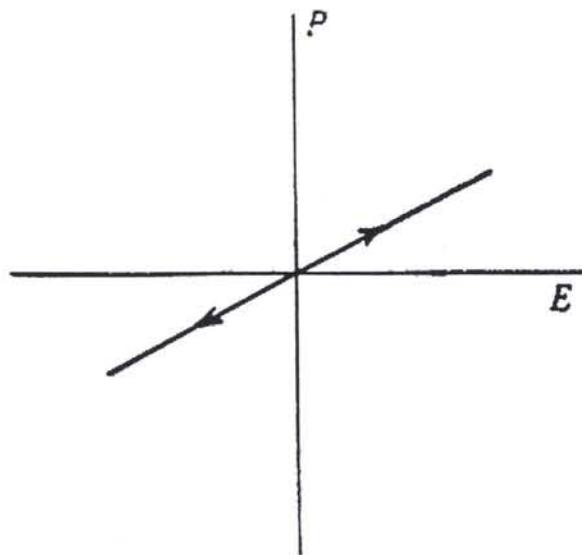
$P_R$ ) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังคงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับ ทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_C$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมตัวที่จุด C ข้าวดีโพลหันหมดซึ่ไปทางขวา เมื่อดึงขันตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟริร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมตัวที่จุด b [31, 33]



ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอเรซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟริร์โรอิเล็กทริก [33]

#### พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟลพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟลเฟริร์โรอิเล็กทริกและเฟลแอนติเฟริร์โรอิเล็กทริก [32] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นจนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้น อีก ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 6

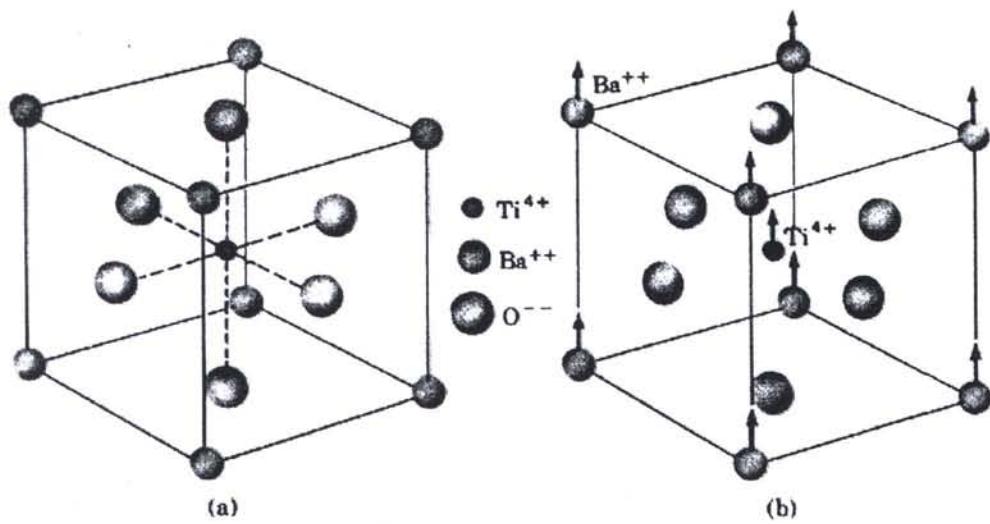


ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอเรซิสระหว่างโพราไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [32]

#### เพอร์อพสไกด์เฟริโรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอร์อพสไกด์เฟริโรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟริโรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอร์อพสไกด์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างว่า “ $ABO_3$ ” [33] ซึ่งโครงสร้างนี้สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่ายได้ โดยชาตุ  $A$  ซึ่งเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด จะอยู่ที่ตั้งอยู่ที่มุมของ 8 ของรูปทรงคิวบิก ตัวอย่างเช่น Pb, Ca, Ba, Sr, Na และ K เป็นต้น ส่วนชาตุ  $B$  อยู่ที่กลางของรูปออกตัดอีดรอต (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดเล็กที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายแอนไฮเดรต (anions) ของออกซิเจนทั้ง 6 ตัวจะอยู่ที่บริเวณกึ่งกลางผิวน้ำ (face center) ของด้านรูปทรงคิวบิกทั้ง 6 ด้าน ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอร์อพสไกด์ เช่น  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $NaNbO_3$  และ  $SrTiO_3$

ในแบบเรียມไทยเนต ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอร์อพสไกด์ชนิดแรก มี  $Ba^{2+}$  เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่ ตั้งอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของกล่อง ผวนแคตไฮเดรต  $B$  เป็น  $Ti^{2+}$  มีขนาดเล็กที่สุด อยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง และถูกล้อมรอบด้วยแอนไฮเดรตทั้ง 6 ที่อยู่ในตำแหน่งกลางผิวน้ำและถูกซึมโยงเป็นทรงออกตัดอีดรอตภายในกล่อง ดังภาพ 7

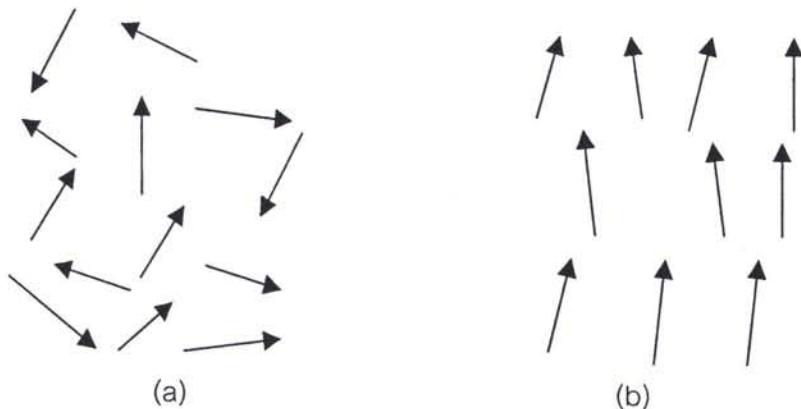


ภาพ 7 หน่วยเซลล์แบบเพอร์อโพรสไกร์ด ( $ABO_3$ ) ของแบบเรียมไททาเนต [33]

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟริโอเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคู่รือของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะถอยสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลาง ของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลด อุณหภูมิลงกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคู่รือ สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟริโอเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึก แบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ด้วยร่างโครงสร้าง ดังกล่าว เช่น เททระโนนัล (Tetragonal) รhombohedral หรือโมโนคลินิก (monoclinic)

### โพ拉ไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโอลต่างกัน การที่ไดโอลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้ สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างข้าวให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโอลภายใต้แรงดึงดูดภายในสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้า ที่เข้าไป ดังภาพ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [31]



ภาพ 8 ไดโอลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [31]

### สมบัติไดโอลิกทริก (Dielectric property)

วัสดุไดโอลิกทริก เป็นชนิดหนึ่งของอนุภาคที่ไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ อีกด้วย [34] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดโอลิกทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดโอลิกทริก สารไดโอลิกทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (netpolarization/unit volume) ซึ่งถ้า ค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดโอลิกทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดโอลิกทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดโอลิกทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดโอลิกทริก (dielectric loss)

### ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ )

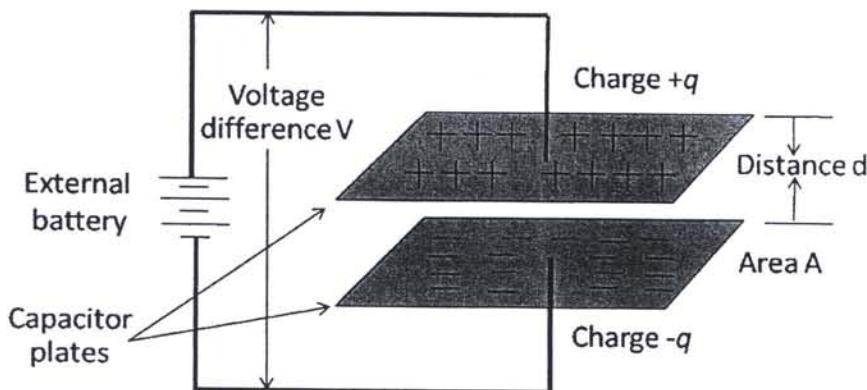
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นนานาที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังแสดงในภาพ 9 ระหว่างแผ่นนานาเป็นสูญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นนานาโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 8 [34]

$$Q = CV \quad (8)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (9)$$

เมื่อ  $C$  คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ ( $C/V$ ) หรือ พารัด ( $F$ )



ภาพ 9 ตัวเก็บประจุแผ่นขาน [34]

ความจุไฟฟ้าบวกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (10)$$

$\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภำพຍອมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสัญญาากาศ มีค่า

$$8.854 \times 10^{-12} \text{ พารัดต่อเมตร } F/m$$

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นพารัด ( $F$ )

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร ( $m$ )

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าชึ้งเท่ากับค่าสภำพຍອมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 11



$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (11)$$

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือ ค่าส่วนยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสัญญาการ โดยมีค่าประมาณ

$$8.854 \times 10^{-12} \text{ พาร์ดต่อมเมตร } F/m$$

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟลกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบขยายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับกระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบขยายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับกระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\theta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \theta$  จะหมายถึง แฟลกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

### การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือ การควบคุมการทางความร้อนที่ทำใหอนุภาคเกิดการสร้างพันธกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึง การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพขั้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับดันสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากกรดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการให้

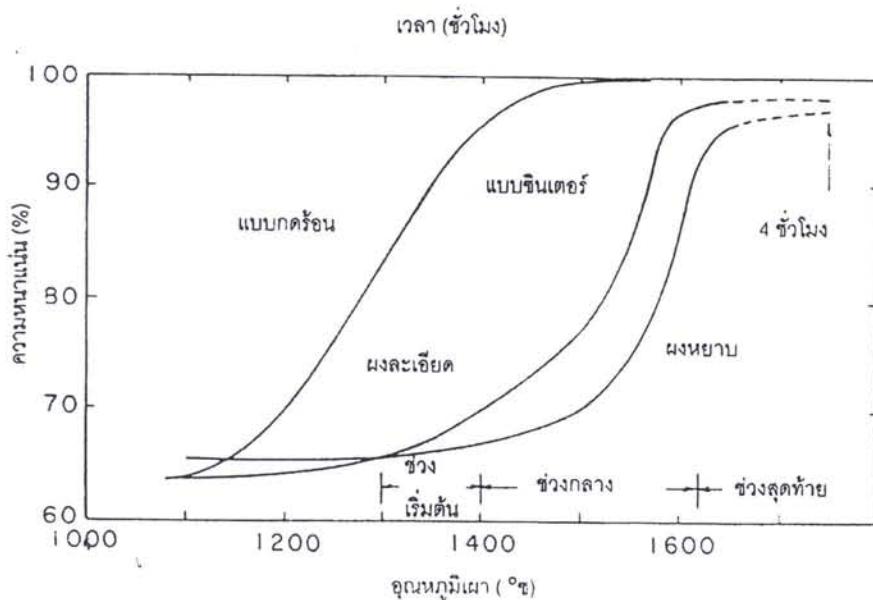
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่.....
เลขทะเบียน.....
เลขเรียกหนังสือ.....
<b>219062</b>

ของแข็งที่เขื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้ของการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้ออนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กเนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะยิ่งมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับดันสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแหน่งตัวได้ จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [35]

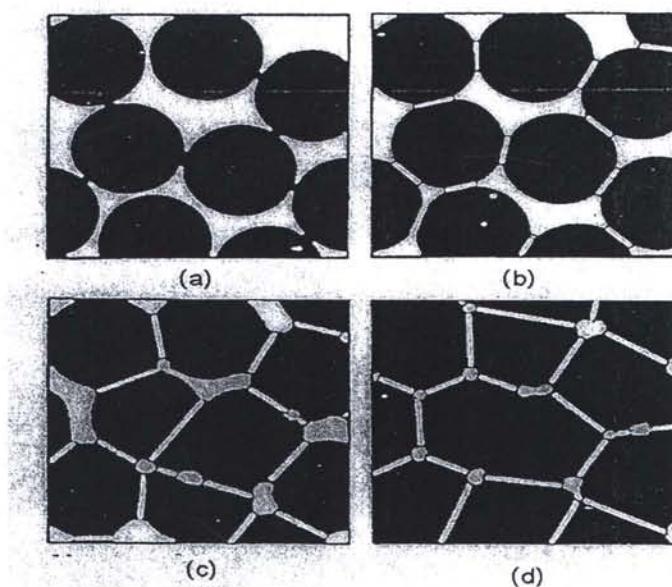
การทดสอบด้วยชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผาตั้ง เช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไปที่แสดงดังภาพ 10 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคิดเห็นว่าต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 11 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การทดสอบด้วยชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง(ภาพ 11 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย(final stage sintering )เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร์ของอากาศจากรูพรุนออกตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแหน่งตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพ 12 (d)



ภาพ 10 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา[35]



ภาพ 11 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคนยีดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [35]

## การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว( liquid phase sintering )เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลایสภาพไปเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพอกเซรามิกส่วนใหญ่มีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเอง ได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ซึ้งงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

### กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

- ระบบที่ไม่เป็นเนื้อดียกัน เมื่อซึ้งงานได้รับความร้อนจนกระแทกถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อซึ้งงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในซึ้งงาน
- ระบบที่มีความเป็นเนื้อดียกันเมื่อซึ้งงานได้รับความร้อนจนกระแทกถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทวิกซ์ของซึ้งงาน

### กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

- ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูดเล็กจากของเหลวดึงเข้าการกัน ทำให้ซึ้งงานเกิดมีการลดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการทำจุดรูพูนออกไปจากซึ้งงาน
- ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนเข้า (dissolution reprecipitation stage) มีหลักการนี้ที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะพร่อนเข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนทำให้เกรนบิวตัน ดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้

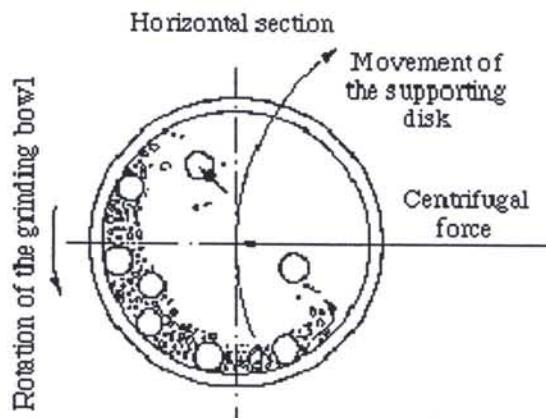
แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของหั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณ์ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกลงมาจากการหลอม

4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง(solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมากจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนป่าก្ញีขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่ค่อยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

#### การบดย่อยด้วยลูกบด (Ball milling)

เป็นกระบวนการการบดย่อยอนุภาคของวัตถุดิบที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแห่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัตถุดิบที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบด (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่ง อื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบหั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุนเบี้ยดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลดเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัตถุดิบมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้ เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดแปบเป็นเข้ามาด้วย [36,37]

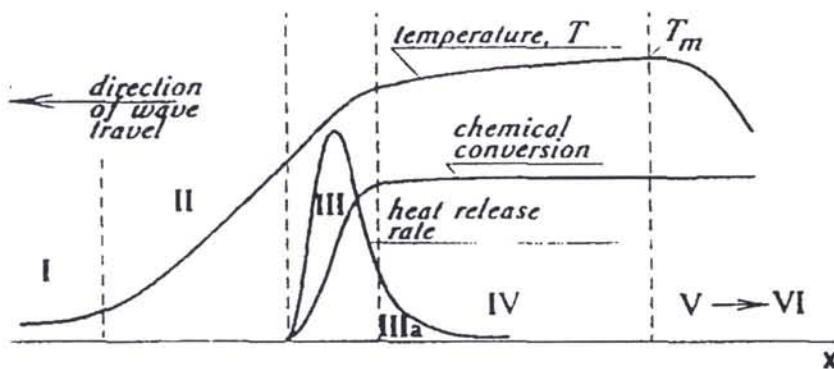


ภาพ 12 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) และแสดงลักษณะพุติกรรมการบดย่อยแบบเลื่อนหลั่นกันไป (cascading) [37]

#### การเตรียมเชรามิกด้วยวิธีการการเผาใหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเพอร์โซลลาร์ ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาใหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว (ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาใหม่บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาใหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาใหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาใหม่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาใหม้และโครงสร้างผลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของ การเผาใหม้ ได้ดังภาพ 13

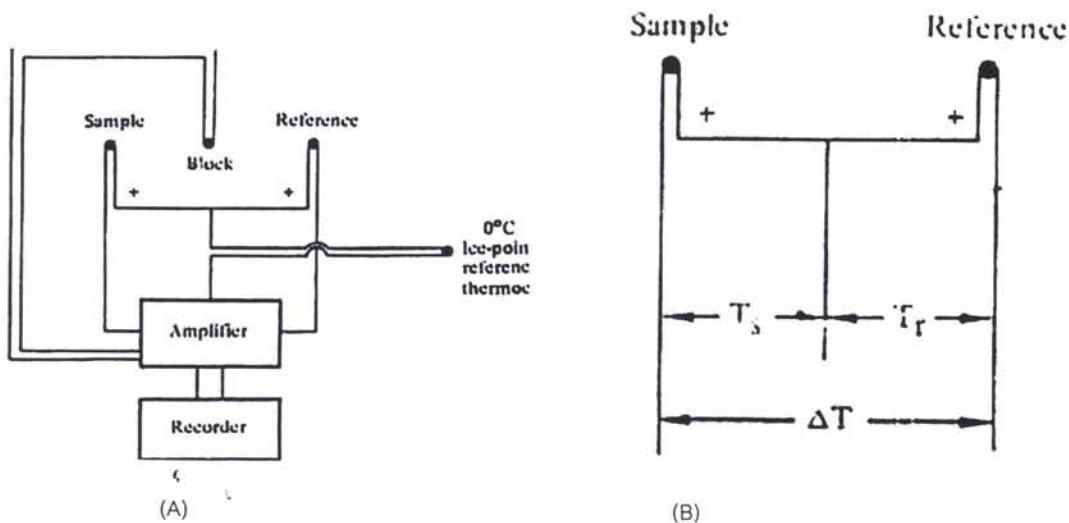


ภาพ 13 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [38]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มี ความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมานี้เมื่อเกิด การจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการ เปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่ก้าวที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการ เปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมี บทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และ ในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จะทำให้โครงสร้าง ของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของ การปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะ ของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เมื่อนำไป และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [38-40]

#### การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)

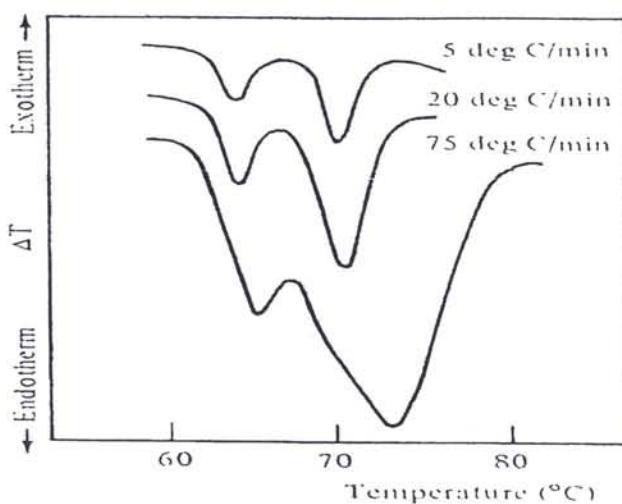
DTA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมานิรูปของอุณหภูมิที่ต่างกัน ระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงใน ลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการรายความร้อน (Exothermic) เมื่อจากการเปลี่ยนแปลง ระดับพลังงานภายใน (Enthalpy transition) เช่น จากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการ Oxidation Reduction และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูก ตรวจวัด (ดังภาพ 14(A), 14(B)) ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของตัวอย่าง ( $T_s$ ) และวัสดุอ้างอิง ( $T_r$ ) จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังตัวอย่างแสดงในภาพ 14 [41]



ภาพ 14 วงจรของเครื่อง DTA [41]

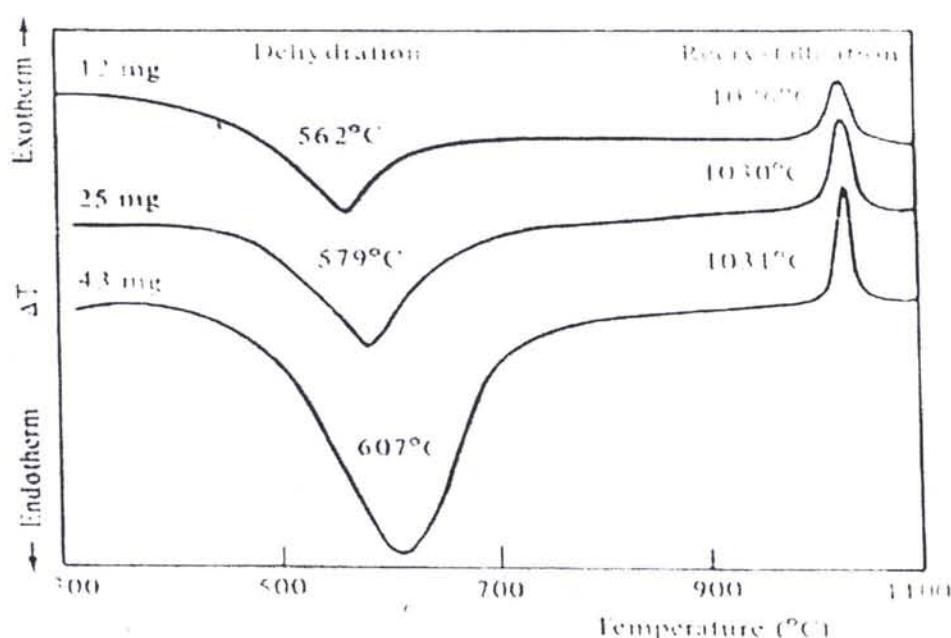
### DTA ประกอบด้วย

1. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermocouple) นิยมใช้ Pt – Pt / Rh หรือ Ni – Ni / Cr เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.1 – 0.3 mm.
2. ถ้วยใส่ตัวอย่าง และสารอ้างอิง ทำ จากวัสดุที่มีสมบัติเชื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วง อุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่า Thermal Conductivity สูงเพื่อให้สามารถนำ ความร้อนสู่ตัวอย่างหรือ สารอ้างอิงได้ดี
3. ห้องควบคุมบรรยายการในการทดลองปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ได้แก่
  - 3.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง  $2 - 20^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  การเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะลด Resolution แต่จะเพิ่มพื้นที่ของกราฟ (Peak) ดัง ตัวอย่างแสดงในภาพ 8 ส่วนการลดอัตราในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะลดพื้นที่ของกราฟ



ภาพ 15 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อกราฟ [41]

3.2 ปริมาณและลักษณะของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของ DTA การเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง จะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และปฏิกิริยาทางฟิสิกส์แตกต่างกัน ตัวอย่างแสดงดังภาพ 15



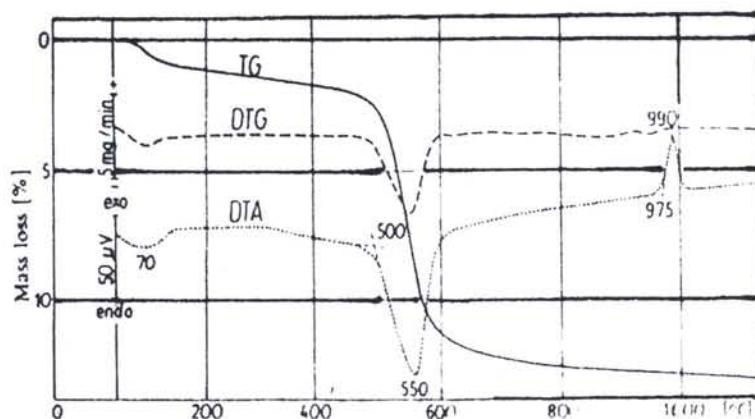
ภาพ 16 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างต่อกราฟ [41]

จากภาพจะเห็นว่าการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจาก 12 mg เป็น 43 mg อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Dehydration) จะเพิ่มขึ้น 45°C ในขณะที่อุณหภูมิที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางฟลิกส์ (Recrystallisation) เพิ่มขึ้นเพียง 5°C นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างทำให้พื้นที่ได้กราฟเพิ่มขึ้นด้วย ในส่วนของขนาดอนุภาค (Particle Size) การอัดแน่น (Packing) และความหนาแน่น (Density) ของตัวอย่าง มีผลต่อ ความสามารถในการนำ ความร้อน (Thermal Conductivity) ของตัวอย่าง หรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับสภาพแวดล้อมซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและแก๊ส (Solid – Gas Reaction)

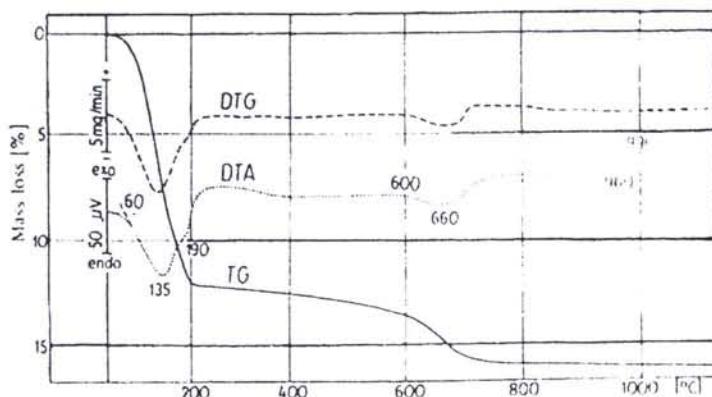
3.3 การเลือกสารอ้างอิงสารอ้างอิงควรมีสมบัติทางด้านความร้อน (Specific heat Conductivity) ใกล้เคียงกับ สารตัวอย่าง และควรเป็นสารเชื่อมในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง การเลือกสารอ้างอิงผิดประเภทนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของ Base line อะลูมินา (Alumina) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังมี fused quartz, glass beads หรือ liquid paraffin สารอ้างอิง ที่เป็นของเหลวจะใช้เมื่อตัวอย่างเป็นของเหลว

#### การใช้ประโยชน์ของเครื่อง DTA

DTA สามารถใช้วิเคราะห์เพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ เช่น ให้วิเคราะห์หาส่วนประกอบของตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง การสร้าง Plan Diagrams เป็นต้น ตัวอย่างผลวิเคราะห์จากเครื่อง DTA แสดงเป็นกราฟภาพ 17 และ 18



ภาพ 17 ผลวิเคราะห์แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin [41]



ภาพ 18 ผลวิเคราะห์แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Bentonite [41]

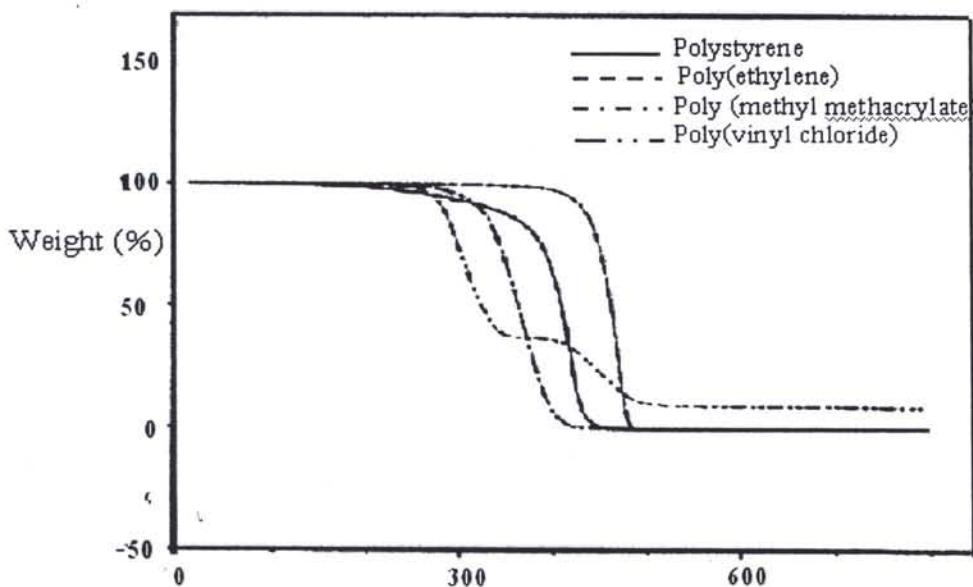
ภาพ 17 แสดงผลวิเคราะห์เป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin Peak ที่อุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  และ  $550^{\circ}\text{C}$  แสดงกระบวนการดูดความร้อน เนื่องจากความซึ้งระเหยออกไปและสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึก น้ำหนักที่หายไปสามารถนำมาคำนวนหาปริมาณแร่และปริมาณน้ำ เมื่อโครงสร้างผลึกสูญเสียน้ำจะเปลี่ยนเป็น Metakaolinite และที่อุณหภูมิ  $980^{\circ}\text{C}$  เกิดกระบวนการ decay ความร้อนเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก Spinel และ ภาพ 18 แสดงผลวิเคราะห์ของ Bentonite การสูญเสียน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นจะประากญ์ที่อุณหภูมิ  $135^{\circ}\text{C}$  และ  $190^{\circ}\text{C}$  การสูญเสียน้ำในโครงสร้างจะประากญ์ที่อุณหภูมิ  $500 - 730^{\circ}\text{C}$  และกระบวนการ decay ความร้อนของการเกิดผลึก Spinel ที่อุณหภูมิ  $990^{\circ}\text{C}$

หมายเหตุ      DTG อัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ

                  TG น้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

#### Thermo gravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermo balance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยายกาศปกติ หรือก้าชเจ้อจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังภาพ 19 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์สารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย [41]



ภาพ 19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA [41]

#### เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 Å สามารถ การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [42]

1. ให้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ให้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ให้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันต์รังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนนั้นจะคงต่อไป

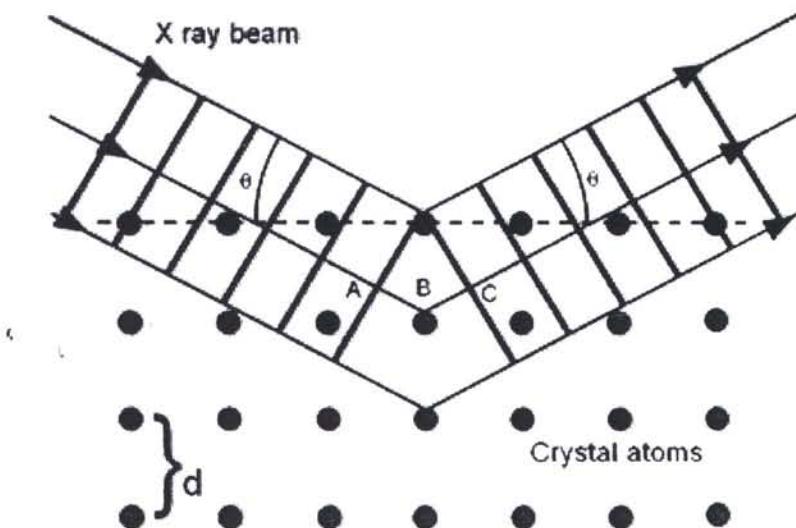
ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสูปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปราศจากการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือไฟตอนออกมานิลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปราศจากการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุนิดอื่น ๆ หรือไฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม และถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดออกจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมานิรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ซึ่งว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปราศจากการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมานิลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องมาจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากกระบวนการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าປะปนข้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมานี้ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมานี้ความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอมซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 20



ภาพ 20 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรก [42]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำชานานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยา กับอะตอม  $O$ ,  $P$  และ  $R$  ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (12)$$

เมื่อ  $g$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟลที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin\theta \quad (13)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เปรียบสนการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (14)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของเบราก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับ การศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดียว (single crystal) และผลึก เชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็น ลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์ เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงว่าจะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการ วิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีก ด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิช  $c$ ,  $a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถทำได้โดยอาศัยข้อมูล จากเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟร์กชัน และจากสมการที่ (15)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

ในระบบเทหะระgon ค่าแลตทิช  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิช  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิช  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (15) เที่ยวนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (17)$$

สำหรับเดดไททานสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า d-spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (18)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (18)$$

### กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบหั้งแบบใช้แสงธรรมชาดและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มี ข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกออกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยก ขนาดของส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายใต้ชีล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่า ส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระเจิง เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มขึ้น เต่าแตกต่างกัน [43]

### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

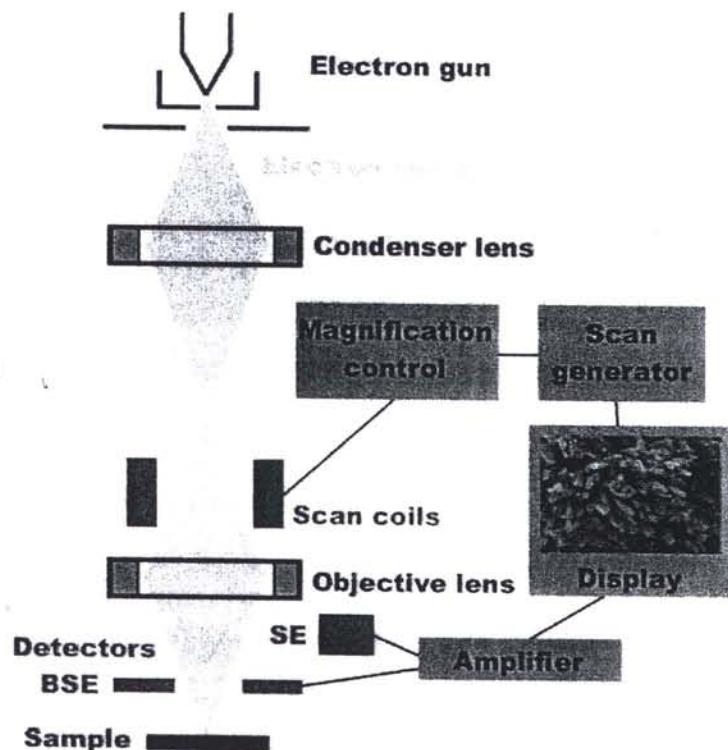
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสูญญากาศ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิงลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขาด漉ดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมายังใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลีก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวดำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมายังมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลีกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ตีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ ( $K, L, M, \dots$ ) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรของมัน ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรตัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลด

พลังงานส่วนเกินของมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่าง ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพ 21 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [43]

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพ平坦บนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไป สัญญาณอิเล็กตรอนทุกtyp ให้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระแสเจิงลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัวรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเทอซิลิคอนลิตี้เมม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดียว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

### การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมินึงๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเชรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพูนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิเมดิสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน [44]

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \bullet \rho_f \quad (19)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_f$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_f$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (20)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density):  $\rho_r$ ] นั้น สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (21)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (21)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเปอร์เซ็นต์

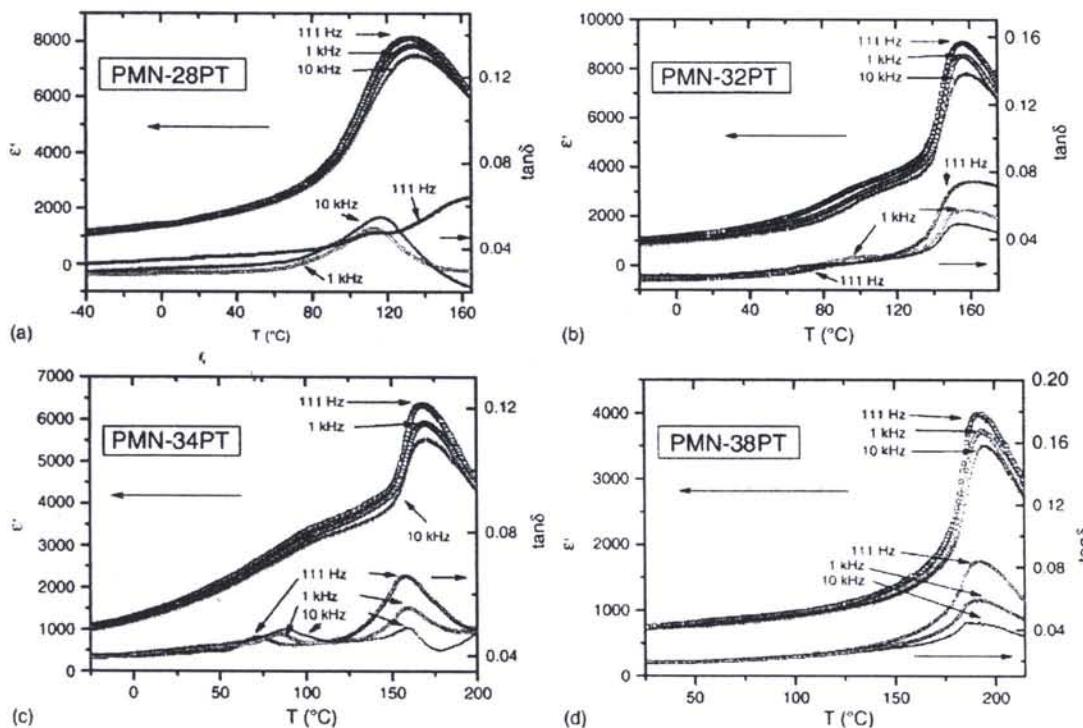
$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎี มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

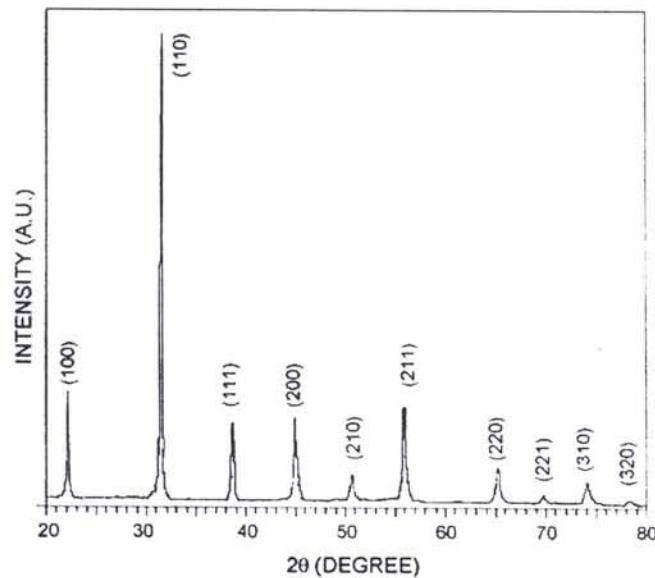
เซรามิกที่มีเลดแมกนีเซียมไนโอลेट (Lead magnesium niobate (PMN) เป็นส่วนประกอบหลัก เช่น 0.67PMN-0.33PT, 0.65PMN-0.35PZ, 0.53PMN-0.37PT-0.1PZ และ 0.3PMN-0.7PZT ได้รับความนิยมอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี [1-9] แต่กระบวนการสังเคราะห์เซรามิกเหล่านี้ค่อนข้างยาก เนื่องจากมีการก่อตัวของเฟสแผลกปลอมของ  $Pb_2Nb_2O_6$  เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์เสมอ ผลให้เซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพที่ต่ำลง [10-18] ด้วยเหตุนี้จึงได้มีคณะวิจัยต่างๆ ทำการศึกษาด้านคัวณวนการในการสังเคราะห์เซรามิกเหล่านี้ เพื่อมุ่งหวังที่จะสามารถเตรียมเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และมีสมบัติต่างๆ ที่ดีได้โดยวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง วิธีโคลัมไบต์ และวิธีทางเคมี จากการเตรียมเซรามิก PMN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้แสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟส์ไกเตอร์อยู่ในปริมาณต่ำ เนื่องจากพบเฟสแผลกปลอม  $Pb_2Nb_2O_6$  หลงเหลืออยู่ และได้มีผู้ให้คำแนะนำว่าเฟสแผลกปลอมที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นจากสารเคมี  $MgO$  ซึ่งทำปฏิกิริยากับสารอื่นค่อนข้างช้าทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการก่อปฏิกิริยาค่อนข้างสูง ด้วยเหตุนี้ทำให้ Swartz และ Shroud [45] ได้นำกระบวนการเตรียมเซรามิก PMN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาทำการพัฒนา โดยมีการปรับเปลี่ยนขั้นตอนการแคลไชน์ออกเป็นสองส่วน คือ การเตรียม  $MgNb_2O_6$  (MN) แคลไชน์ที่อุณหภูมิ  $> 1000$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-6 ชั่วโมง และนำผงผลึก MN ที่ได้ผสมกับ  $PbO$  แล้วแคลไชน์ที่อุณหภูมิ  $> 900$  องศาเซลเซียส พบร่วมกับผงผลึก PMN ที่เตรียมด้วยวิธีนี้นั้นยังไม่บริสุทธิ์โดยมีความบริสุทธิ์ ~90% แล้วกระบวนการเตรียมใช้อุณหภูมิในการเตรียมที่สูง สงผลให้สารตั้งต้นอาจมีการระเหยออกไประหว่างกระบวนการเผาแคลไชน์ ทำให้อัตราส่วนของสารตั้งต้นมีความผิดเพี้ยนทำให้เซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีสมบัติต่างๆ ที่ไม่ดีเท่าที่ควร ต่อมาก A. R. HAN และ S. Kim [46] ได้พยายามที่พัฒนากระบวนการเตรียมผงผลึก PMN ที่บริสุทธิ์ โดยการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์ โดยมีการพบว่า  $Mg(NO_3)_2$  สามารถละลายในน้ำและแยกออกได้ดีกว่า  $MgO$  และ  $MgCO_3$  จึงมีการใช้  $Mg(NO_3)_2$ แทน  $MgO$  พบร่วมกับผงผลึก PMN ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99% โดยใช้การแคลไชน์เพียงขั้นตอนเดียว ผงผลึก PMN ที่มีโครงสร้างเพอรอฟส์ไกเตอร์แบบเฟสเดียว โดยใช้เงื่อนไขการเตรียมโดยการเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากกระบวนการเตรียมเซรามิกที่มีหลักวิธีจึงมีผู้วิจัยหลายกลุ่มนำวิธีการเตรียมดังที่ได้กล่าวมาต้นมาประยุกต์ในการเตรียมเซรามิก PMN-based ซึ่งผลการทดลองจะรายงานโดยลังเขป เช่น งานวิจัยของ J. B. Li และคณะ [47] เตรียมเซรามิก  $(1-x)PMN - PT$  โดยที่  $x$  เท่ากับ 0.28, 0.32, 0.34 และ 0.38 ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) โดยใช้อุณหภูมิชินเตอร์ 1220 องศาเซลเซียส พบร่วมกับเซรามิกแสดง

อุณหภูมิครี ( $T_c$ ) ประมาณ 160 องศาเซลเซียส และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิครี 8000 ดังแสดงในภาพ 22

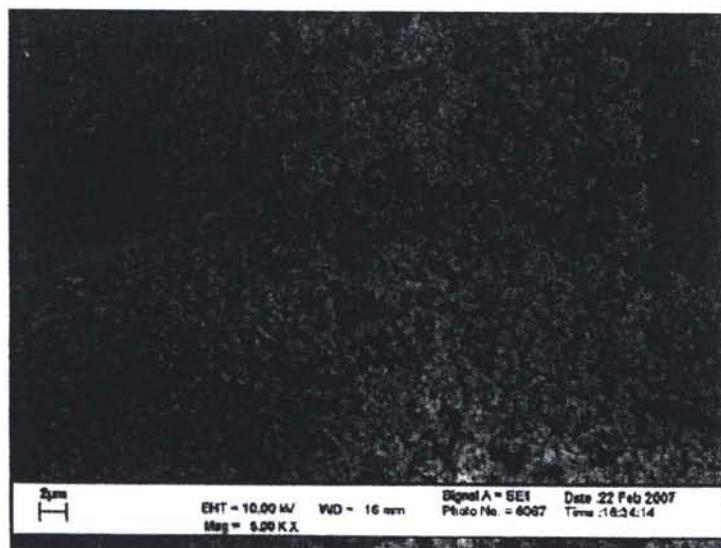


ภาพ 22 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)$ PMN- $x$ PT ที่ปริมาณ  $x =$  (a) 0.28, (b) 0.32 และ (c) 0.32 [47]

K. Prabhakaran, et al. [48] เตรียมผงผลึก PMN-PT ด้วยวิธี partial oxalate ซึ่งวิธีนี้จะใช้กระบวนการทั้งหมด 3 ขั้นตอน ซึ่งประกอบด้วย ขั้นตอนแรกเตรียมผงผลึก MN ที่เตรียมได้จาก  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ผสมกับ  $\text{MgO}$  ขั้นตอนที่สองเตรียมผงผลึก MNT โดยใช้  $\text{Mg}_2\text{NbO}_6$  ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  และขั้นตอนสุดท้ายเตรียมผงผลึก 0.65PMN-0.35PT โดยนำผงผลึก MNT ที่ได้จากขั้นตอนที่สองมาผสมกับ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  โดยทุกขั้นจะใช้อุณหภูมิในการเตรียม 1100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 750 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบร่วงผลึก 0.65PMN-0.35PT ที่เตรียมได้โดยวิธีนี้แสดงโครงสร้างเฟลเพอรอฟลไกต์ที่บริสุทธิ์ และขนาดของอนุภาคผงผลึกอยู่ในระดับนาโนดังแสดงในภาพ 23 และ 24



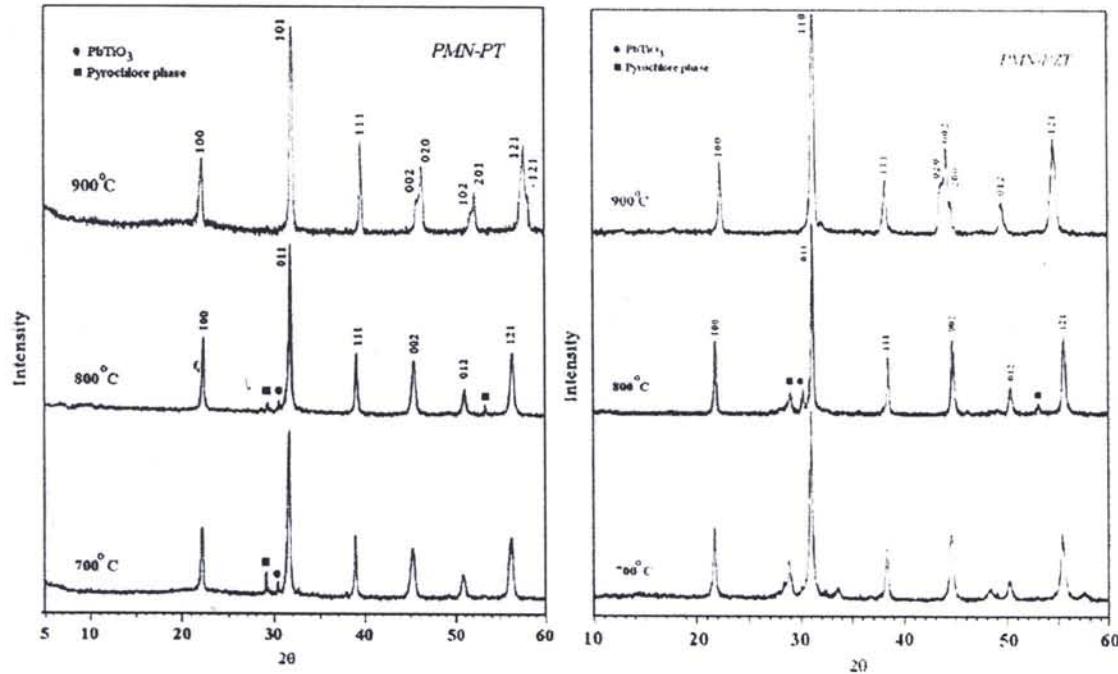
ภาพ 23 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.65PMN-0.35PT [48]



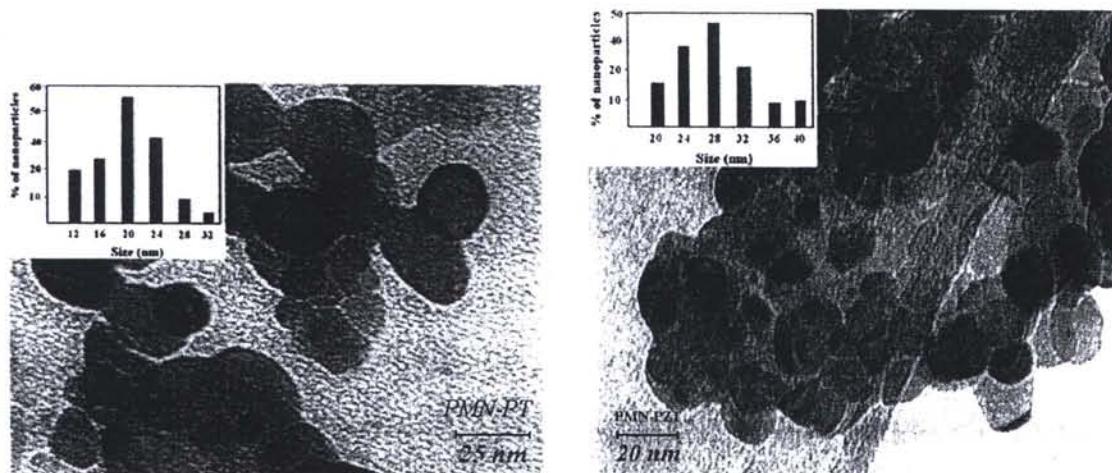
ภาพ 24 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก PMN-PT [48]

M. Ghasemifard, et al. [13] เตรียมผงผลึก 0.65PMN-0.35PT และ 0.65PMN – 0.65PZT ด้วยวิธี gel-combustion โดยใช้ citric acid เป็นเชื้อเพลิง และมีอัตราส่วนของเชื้อเพลิง ต่อสารตั้งต้นเป็น 2.4:1 พบว่าผงผลึก PMN-PT และ PMN-PZT ที่บริสุทธิ์ใช้เงื่อนไขในการเผาแคล

ไนท์ก้อนหูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 25 และผงผลึกที่เตรียมได้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (~20 นาโนเมตร) ดังแสดงในภาพ 26

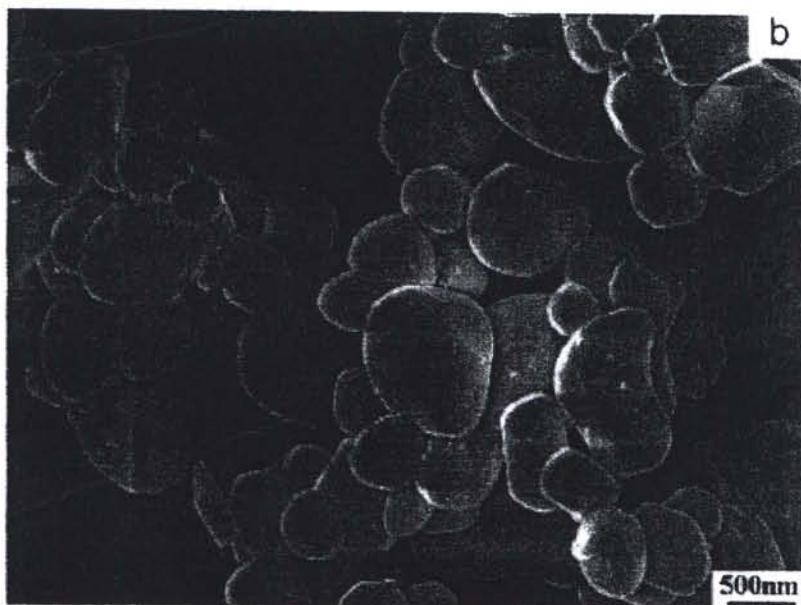


ภาพ 25 รูปแบบการเรียงเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PT และ PMN-PZT ที่เคลื่อนที่อุณหภูมิต่างๆ [13]

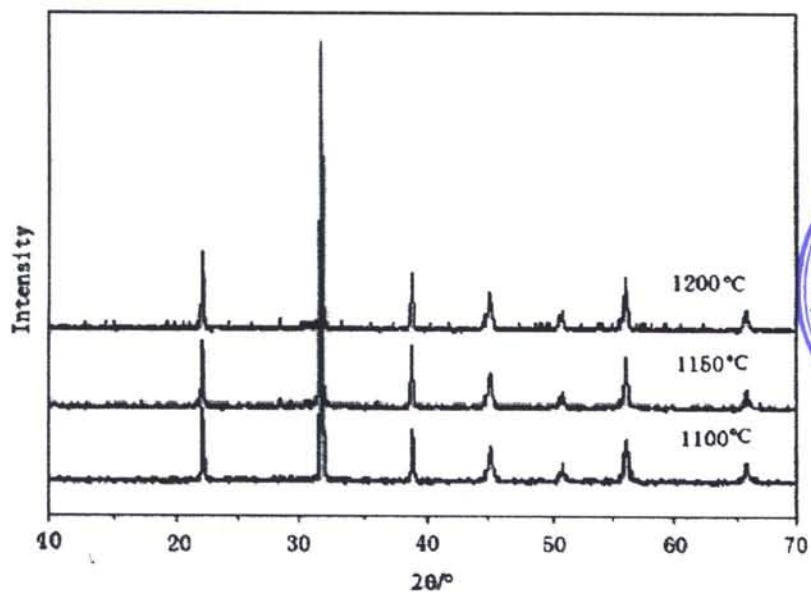


ภาพ 26 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก PMN-PT และ PMN-PZT ที่เคลื่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 700 องศาเซลเซียส [13]

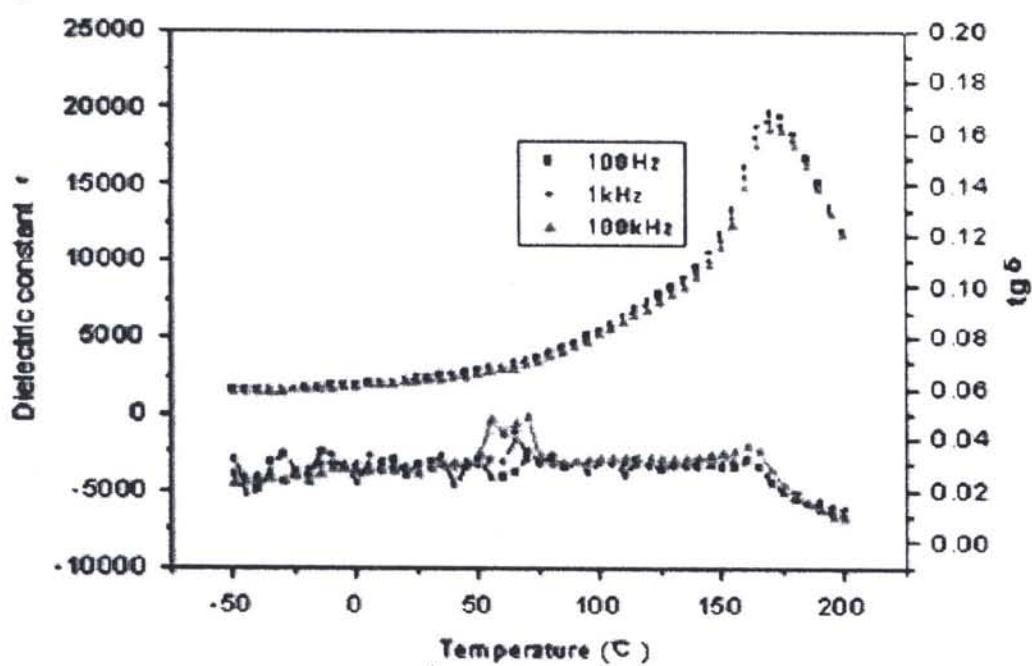
S. Zhao, et al. [7] เตรียมเซรามิก 0.67PMN–0.33PT ด้วยวิธี molten salts และเพิ่มตะกั่วส่วนเกินร้อยละ 3 โดยโมล โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไชน์ที่ 800 องศาเซลเซียส ขนาดผงผลึกที่ได้มีขนาดประมาณ 0.3-0.5 ไมโครเมตร ดังแสดงในภาพ 27 และใช้อุณหภูมิในการเผาชินเตอร์ที่ 1100 – 1200 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 0.3-0.5 ไมโครเมตร และเซรามิกที่เตรียมได้นั้นแสดงโครงสร้างเฟลเพอรอฟลไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกอุณหภูมิดังแสดงในภาพ 28 ที่อุณหภูมิชินเตอร์ 1175 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ค่าคงที่ไดอเล็กทริกที่อุณหภูมิคู่รีและค่าสัมประสิทธิ์พิเชิญอเล็กทริก  $d_{33}$  สูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 98%, 19000 และ 620 ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 1



ภาพ 27 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กtronแบบส่องกราดของผงผลึก 0.67PMN–0.33PT เผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส [7]



ภาพ 28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.67PMN–0.33PT ชิ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100–1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [7]

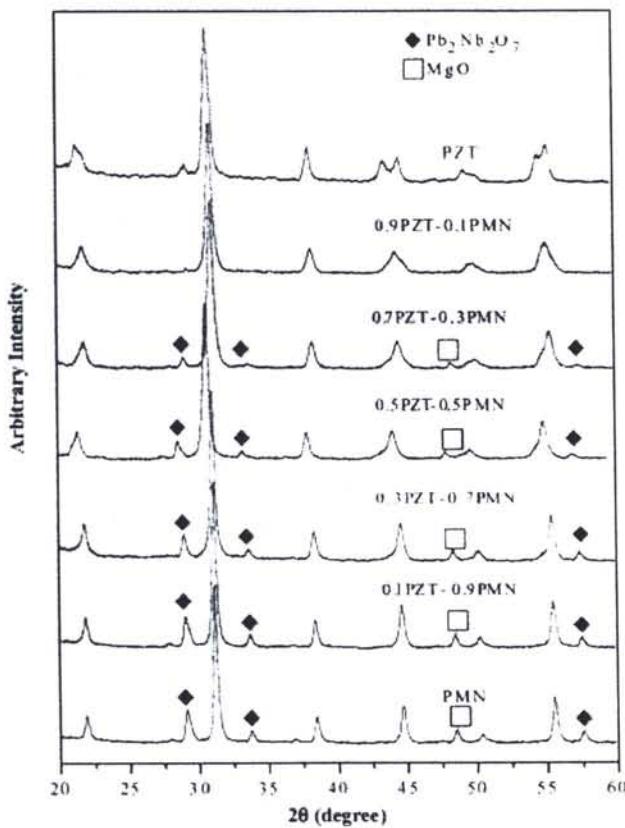


ภาพ 29 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN–PT ชิ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง [7]

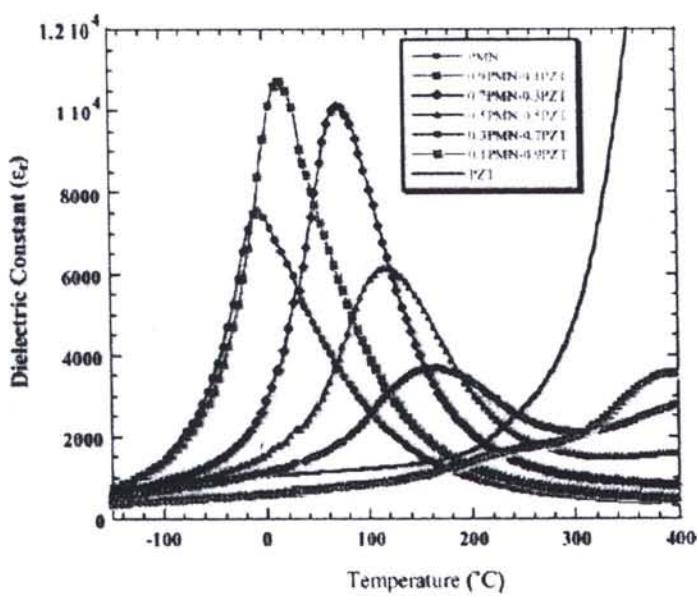
ตาราง 1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PT [7]

Sample	$d_{33}$ (pC/N)	$\varepsilon_{max}$	$T_c(C^\circ)$	$tg\delta$
1150°C/2h	530	15324	169	0.03
1175°C/2	620	19777	169	0.02

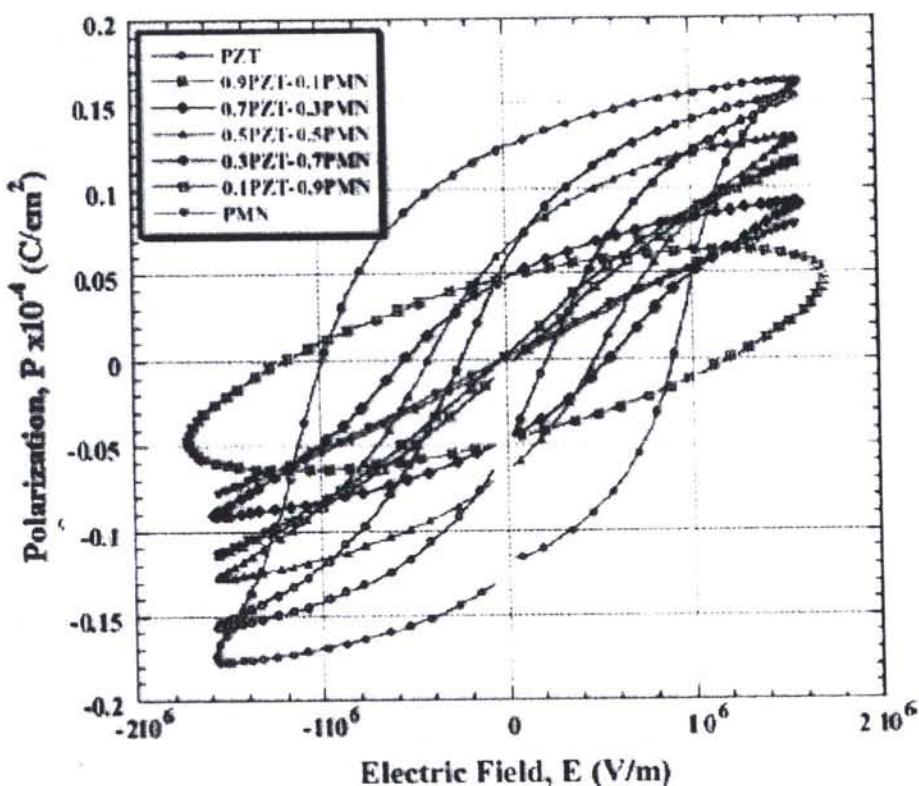
R. Yimnirun และคณะ [49] เตรียมเซรามิก  $(x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  โดยที่  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  และ  $1.0$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์ (Mixed-oxide method) โดยการเตรียมผงผลึก  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ประกอบด้วยขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก  $MgNb_2O_6$  (MN) โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไนซ์  $1050$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $2.5$  ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึก MN ผสมกับสาร  $PbO$  และทำการแคลไนซ์ที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $2.5$  ชั่วโมง จากนั้นจะทำการเตรียมผงผลึก  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  โดยนำสารตั้งต้น  $PbO$ ,  $ZrO_2$  และ  $TiO_2$  นำมาผสมกันตามอัตราส่วนและทำการเผาแคลไนซ์อุณหภูมิ  $850$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $2$  ชั่วโมง เมื่อได้ผงผลึกของ PMN และ PZT แล้วนำผงผลึกทั้งสองมาผสมตามอัตราส่วนดังที่กล่าวมาข้างต้น ขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1000-1300$  องศาเซลเซียส ซึ่งว่าพบเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีเฟสแบลกบลอมของ  $Pb_2Nb_2O_7$  เหลืออยู่ ดังแสดงในภาพ 29 และเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพขั้วต่อกันที่ค่อนข้างต่ำดังแสดง 30 และ 31



ภาพ 30 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$  [49]

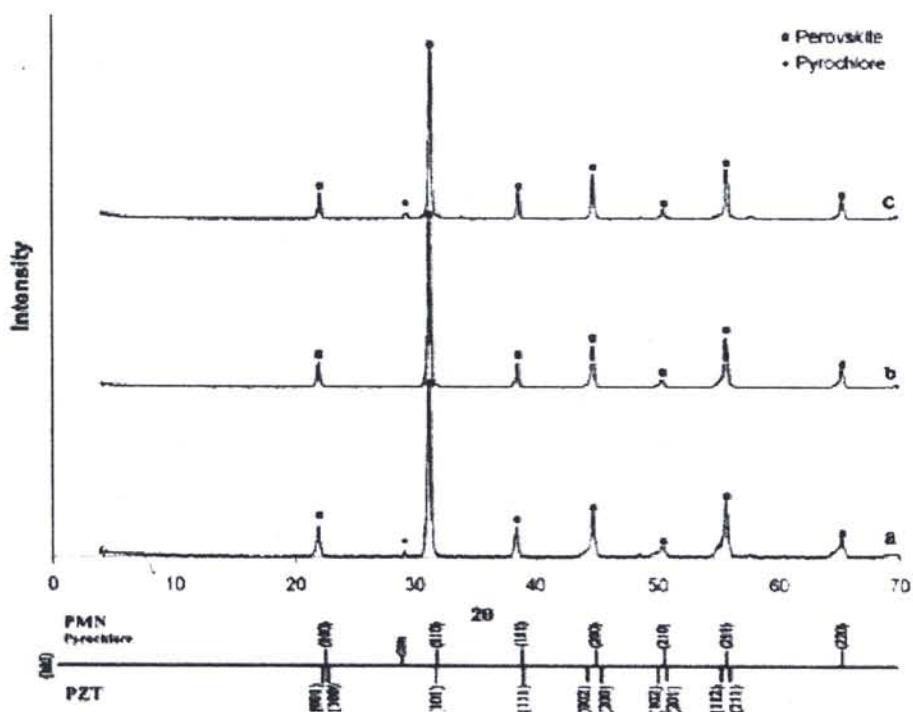


ภาพ 31 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$  ที่อุณหภูมิต่างๆ [49]

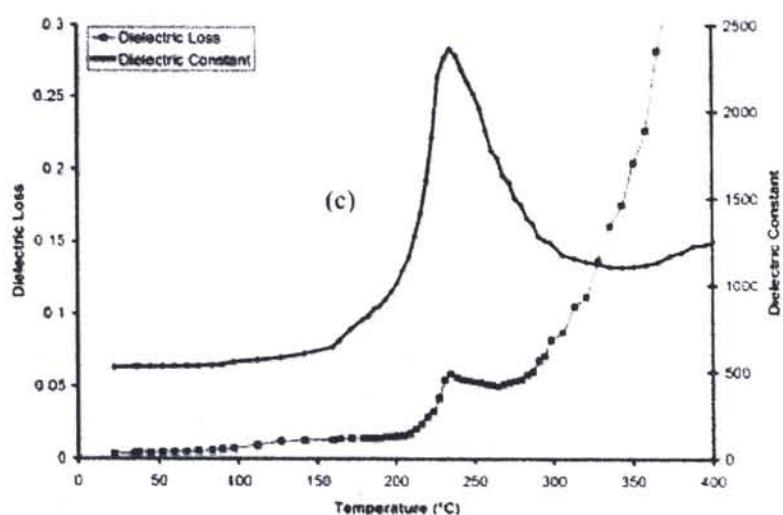


ภาพ 32 วงรอบฮีสเทอเรซิสระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)$ PMN- $x$ PZT [49]

P. Moetakef, et al. [11] เตรียมเซรามิก PMN-PZT ด้วยวิธีโซเจล (sol gel method) โดยขั้นตอนเตรียมประกอบด้วยสองส่วนหลัก คือ การเตรียมผงผลึก PZT ด้วยวิธีโซเจลโดยเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นผงผลึก PZT ที่ได้มีสมกับ สารตั้งต้น PMN ที่ทำการบดผสม "ไว นำสารทั้งสองชนิดผสมกันตามอัตราส่วนแล้วทำการอัดขึ้นรูป แล้วทำการเผาชิ้นเตอร์ โดยการชุบเตอร์จะแบ่งเป็นสองขั้นตอน ใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนต่อจนถึงอุณหภูมิ 1200 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบร่วมเซรามิกที่ได้ยังมีเฟลแปลกปลอกเหลืออยู่ดังแสดงในภาพ 33 และมีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างต่ำ 83 % และ 2000 ดังแสดงในภาพ 34

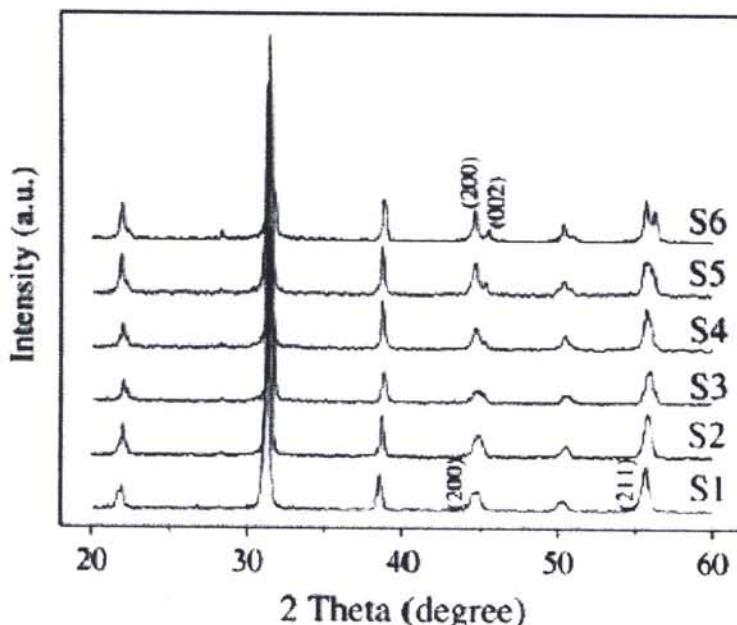


ภาพ 33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (1-x) PMN-xPZT ชิ้นเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส โดยที่ (a)  $x = 0.3$  (b)  $x = 0.5$  และ (c)  $x = 0.7$  [11]



ภาพ 34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT ชิ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [11]

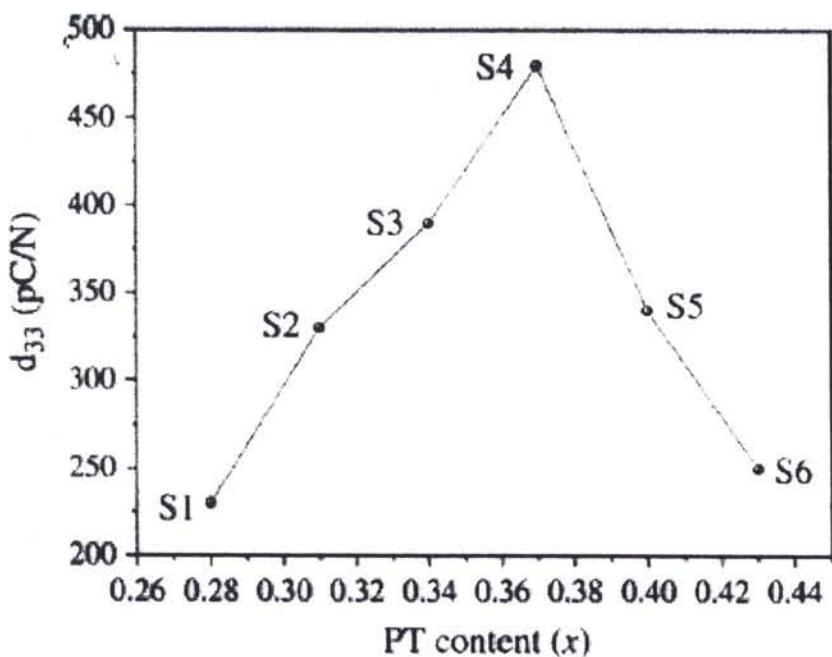
Z. Xia and Q. Li [9] เตรียมเซรามิก  $(0.90 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.10\text{PbZrO}_3$  โดยที่  $x$  เท่ากับ 0.28, 0.31, 0.34, 0.37, 0.40 และ 0.43 ด้วยวิธีคลัมไบ Erd เตรียมผงผลึก  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  โดยแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปผสมกับ  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  ตามอัตราส่วน โดยเพิ่มปริมาณ  $\text{PbO}$  ในปริมาณ 2 มิลลิลิตร เต็ม และทำการเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการขึ้นรูปและเผาชินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเซรามิกที่เตรียมได้นั้นแสดงโครงสร้างเฟลแบบผสมระหว่างโครงสร้างเทหระgonol กับ rombohedron อย่างเด่นชัดในภาพ 35 และพบว่าที่ปริมาณ  $x$  มีค่าเพิ่มขึ้น เซรามิกมีค่าร้อยละของโครงสร้างเทหระgonol เพิ่มขึ้นและค่าลดลงที่ชีพารามิเตอร์  $a$  มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ ลดลงที่ชีพารามิเตอร์  $c$  มีค่าลดลง และอัตราส่วนระหว่างค่าและค่าลดลงที่ชีพารามิเตอร์  $a/c$  มีลดลงเมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่ม ดังแสดงในตารางที่ 2 และพบว่าค่าสัมประสิทธิ์  $d_{33}$  ของเซรามิก  $(0.90 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.10\text{PbZrO}_3$  ที่ปริมาณ  $x$  เท่ากับ 0.37 มีค่าสูงที่สุดดังแสดงในภาพ 36



ภาพ 35 รูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(0.90 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.10\text{PbZrO}_3$  ที่ปริมาณ S1(0.28), S2(0.31), S3(0.34), S4(0.37), S5(0.40) และ S6(0.43) [9]

ตาราง 2 ค่าปริมาณร้อยละของเฟสเททระโนนอลและค่าแลดทิชพารามิตเตอร์ [9]

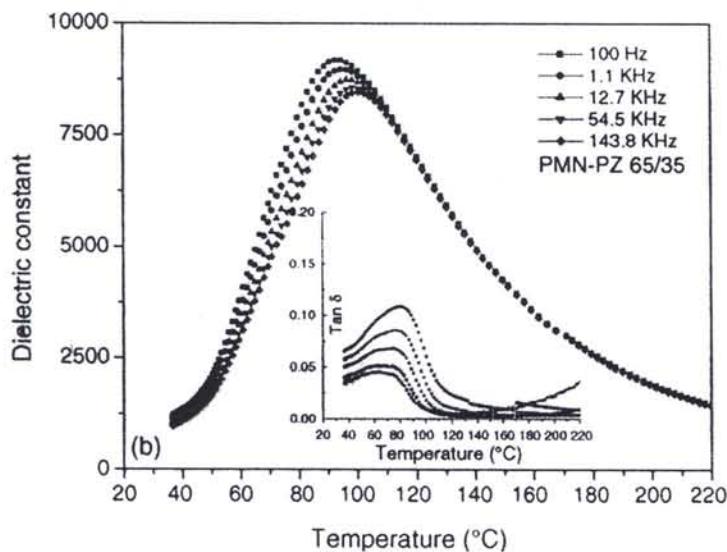
Sample	T.P.(%)	Lattice parameter		
		$a_T(\text{\AA})$	$c_T(\text{\AA})$	Average $c_T/a_T$
S3	31.6	$4.027 \pm 0.005$	$3.999 \pm 0.032$	0.9931
S4	54.5	$4.037 \pm 0.005$	$3.991 \pm 0.037$	0.9886
S5	75.1	$4.039 \pm 0.006$	$3.990 \pm 0.043$	0.9879
S6	80.5	$4.042 \pm 0.008$	$3.984 \pm 0.055$	0.9859



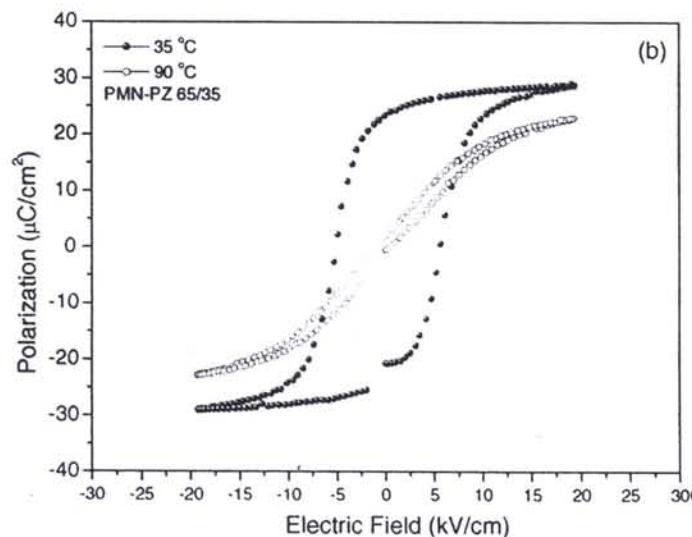
ภาพ 36 ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก  $(0.90 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.10\text{PbZrO}_3$  ที่ปริมาณ S1(0.28), S2(0.31), S3(0.34), S4(0.37), S5(0.40) และ S6(0.43) [9]

S. M. Gupta และคณะ [8] ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbZrO}_3$  โดยใช้ความถี่ในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเป็น 0.1, 1.1, 12.7, 54.5 และ 143.8 kHz และศึกษาสมบัติเฟริโออิเล็กทริกโดยใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัดเท่ากับ 20 kV พบร่วมกัน  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbZrO}_3$  มีอุณหภูมิคู่ (T<sub>c</sub>) ประมาณ 100 องศาเซลเซียส และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคู่ประมาณ 9500 โดยค่าความถี่ไม่ส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมาก

ดังแสดงในภาพ 37 และจากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกพบว่าเซรามิก  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbZrO}_3$  แสดงค่าสภาพขั้นคงค้าง (Remanent polarization) เท่ากับ 23.1 ค่าสนามลบล้าง (Coercive field) เท่ากับ 9.3 kV/cm ดังแสดงในภาพ 38



ภาพ 37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbZrO}_3$  ที่ความถี่ 0.1, 1.1, 12.7, 54.5 และ 143.8 kHz [8]



ภาพ 38 วงรอบฮีสเทอเรซิสระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbZrO}_3$  [8]