

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



242987

โครงสร้างและสมบัติทางกลของพอลิเมอร์
เชิงเทอร์โมพลาสติก-เทอร์โมเซตติง

บุศนิภา แสงใจ

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พฤษภาคม 2554



โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม
ซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์

ชุตินา แสงเงิน



วิทยานิพนธ์นี้เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัยเพื่อเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
เมษายน 2554

โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม
ซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์

ชุติมา แสนเงิน

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล

.....กรรมการ

รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

.....กรรมการ

ดร. อรวรรณ คำมั่น

.....

รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

28 เมษายน 2554

© ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล และดร. อรวรรณ คำมัน ที่กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ในวิทยานิพนธ์นี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์โทเรอามิก ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์ตอน ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้คำปรึกษาและความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง SEM และ XRD

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านการศึกษาเสมอมา ขอขอบคุณทุกคนในครอบครัว น้องสาว และเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือเป็นกำลังใจ และให้คำปรึกษาโดยตลอด ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ในห้องปฏิบัติการทุกคนที่ช่วยเหลือในการวิจัยและให้คำปรึกษาเสมอมา

ท้ายที่สุดนี้ หากมีสิ่งใดบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังเป็นอย่างยิ่งว่า วิทยานิพนธ์นี้จะมีประโยชน์สำหรับผู้สนใจศึกษาค้นคว้าด้วยเช่นกัน

ชุตินา แสนเงิน

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม
ซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์

ผู้เขียน

นางสาวชุตินา แสนเงิน

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

บทคัดย่อ

242987

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมเซรามิกผสมซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมด้วยส่วนผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ 0-15 wt%. สารผสมถูกนำไปอัดขึ้นรูปและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงเฟสรองที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์สูงขึ้น ค่าการหดตัวเชิงเส้นของชิ้นงานที่เตรียมได้อยู่ระหว่าง 15-19% ส่วนความหนาแน่นที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.178-5.589 g/cm³ เมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าเฟสรองที่กระจายตัวอยู่นั้นคือ Zn₂TiO₄ และไม่พบเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการวัดค่าทางไฟฟ้าพบว่า ชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้กาวยเงินเป็นขั้วไฟฟ้าจะแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบไม่เป็นเชิงเส้น และมีความต่างศักย์เริ่มนำกระแสอยู่ระหว่าง 3-5 โวลต์ ในชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ฟิล์มบางแพลตทินัมเป็นขั้วไฟฟ้ามีลักษณะการนำไฟฟ้าเป็นแบบโอห์มมิก โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดจะพบในชิ้นงานที่มีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 5 wt%. และใช้ฟิล์มบางแพลตทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า จากการวัดค่าไดอิเล็กทริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น และที่ความถี่สูง ชิ้นงานที่ไม่ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำที่สุดคือประมาณ 3000 ส่วนค่าการสูญเสีย

242987

ทางไดอิเล็กทริกนั้น ทุกชิ้นงานจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้นด้วย
เช่นกัน ซึ่งค่าที่ต่ำที่สุดจะมีค่าประมาณ 0.078

Thesis Title Structures and Physical Properties of Zinc Oxide -
Titanium Dioxide Composite Ceramics

Author Miss Chutima Saen-ngern

Degree Master of Science (Material Science)

Thesis Advisor Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat

ABSTRACT

242987

In this research, zinc oxide-titanium dioxide composite ceramics were prepared using a traditional mixed oxide method with various content of titanium dioxide from 0 to 15 wt%. The mixtures were pressed into the disc shape specimens and sintered at 1300°C for 2 hrs. Result from microstructure investigation under the scanning electron microscope (SEM) showed an increase of the dispersed second phase with increasing of the TiO₂ content. The linear shrinkage about 15-19% was obtained in the prepared specimens. Density was found to increase from 5.178 to 5.589 g/cm³ as the TiO₂ content decreased. The results from X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that the dispersed phase was Zn₂TiO₄ and no pure phase of TiO₂ was observed. From electrical measurement, the silver paste electrode specimens showed non-linear conduction with the turn on voltage of about 3-5 volts. In the thin platinum film electrode specimens, the conduction was Ohmic. The lowest resistivity was observed in the thin platinum film specimens with TiO₂ of 5%. From the dielectric measurement, the dielectric constant was found to decrease as the TiO₂ content increased. The lowest dielectric constant was found in the pure ZnO specimen with dielectric constant of about 3000 at high frequency. The loss tangent was also found to decrease as the frequency increased with the lowest value of about 0.078 at high frequency for almost all specimens.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 กระบวนการที่อุณหภูมิสูง	3
2.2 กระบวนการซินเตอร์ในสภาพของแข็ง (solid state sintering)	3
2.3 การหดตัว (shrinkage)	5
2.4 ความหนาแน่น (density)	6
2.4.1 ความหนาแน่นจริง (true density)	6
2.4.2 การหาความหนาแน่นโดยการชั่งน้ำหนัก	6
2.5 การนำไฟฟ้า (electrical conduction)	7
2.5.1 การนำพาประจุ (charge transportation)	7
2.5.2 การนำไฟฟ้าโดยอิเล็กตรอนและไอออน	10
2.5.2.1 การนำแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conduction)	11
2.5.2.1.1 การนำของแถบพลังงาน (band conduction)	11
2.5.2.1.2 ผลของสารเจือ (the effect of dopants)	14

2.5.3 การนำแบบไอออนิก (ionic conduction)	16
2.5.4 กำแพงพลังงานแบบชอตต์กี (Schottky barriers)	17
2.5.4.1 ผิวสัมผัสเรียงกระแส (rectifying contact)	18
2.5.4.2 ผิวสัมผัสโอห์มมิก (Ohmic contacts)	21
2.6 สภาพต้านทาน (resistivity)	23
2.7 แถบพลังงานในของแข็ง (band theory of solids)	25
2.8 สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)	26
2.8.1 ประเภทของสารกึ่งตัวนำ	26
2.8.2 สมบัติของสารกึ่งตัวนำ	27
2.8.3 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor)	28
2.8.4 สารกึ่งตัวนำแบบไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor)	30
2.8.4.1 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor)	30
2.8.4.2 สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor)	31
2.9 ซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO)	32
2.10 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO ₂)	34
2.11 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง	36
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	38
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	38
3.2 เครื่องมือ อุปกรณ์ ที่ใช้ในการทดลอง	38
3.3 วิธีการทดลอง	41
3.3.1 เตรียมสารตัวอย่าง	41
3.3.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างเซรามิกที่เตรียมได้	42
3.3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา (shrinkage)	42
3.3.2.2 การหาค่าความหนาแน่น (density)	43
3.3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าของตัวอย่าง	44

3.3.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยฟิล์มบางเพลตทินัม	44
3.3.3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงิน	45
3.4 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	45
3.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้	47
3.5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	47
3.6 การตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมชิ้นงาน	48
3.7 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่าง	50
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	52
4.1 การวิเคราะห์เซรามิกเชิงกึ่งออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD	52
4.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	54
4.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค EDS	56
4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	60
4.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า	60
4.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (Is) และความต่างศักย์ไฟฟ้า (Vs) ที่ตกคร่อมเมื่อดึงเซรามิกตัวอย่าง	62
4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	65
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	68
เอกสารอ้างอิง	70
ภาคผนวก	76
ประวัติผู้เขียน	84

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 แสดงสภาพการนำของวัสดุประเภทต่างๆ	11
2.2 แสดงธาตุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและสารประกอบกึ่งตัวนำ	27
4.1 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ระหว่างค่าความหนาแน่น และค่าการหดตัวเชิงเส้น	55
4.2 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเม็ดเซรามิกซึ่งก่อออกไซด์ที่เติมไทเทเนียม ไดออกไซด์ที่ทำขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิด	61

สารบัญภาพ

รูป		หน้า
2.1	แสดงขั้นตอนของการซินเตอร์	4
2.2	การหัดตัวของเซรามิก	5
2.3	การไหลของประจุในแท่งปริซึม	8
2.4	สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุต่างๆ	9
2.5	การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า	10
2.6	แสดงระดับพลังงานของอะตอม	12
2.7	แผนผังโครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนสำหรับผลึกของโลหะและ สารกึ่งตัวนำ	12
2.8	ผลึกของซิลิกอนที่เจือด้วย P^{5+} ทำให้เกิดความบกพร่องชนิด P^*_{Si}	14
2.9	อิทธิพลของสารเจือชนิดอื่นและชนิดพีที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานของ สารกึ่งตัวนำ	15
2.10	รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ($\phi_m > \phi_s$) ในสภาวะก่อนและ หลังการเชื่อมต่อกัน	19
2.11	ลักษณะเฉพาะของความสัมพัทธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์สำหรับรอยต่อ เรียงกระแส (rectifying contact) ที่เป็นโลหะ-สารกึ่งตัวนำ	19
2.12	สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าโลหะสองอัน	20
2.13	ลักษณะเฉพาะของความสัมพัทธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ในกำแพง พลังงานแบบขอตัดที่หันหลังชนกัน (back-to-back Schottky barrier)	21
2.14	ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก) $\Phi_m < \Phi_s$ ในกรณีของสารเอ็น, (ข) แผนภูมิพลังงานของหัวต่อที่สภาวะสมดุล, (ค) $\Phi_m > \Phi_s$ ในกรณีของสารพี และ (ง) หัวต่อที่สภาวะสมดุล	22

2.15	ความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ	24
2.16	โครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ในวัสดุของแข็ง	25
2.17	แสดงแถบพลังงานของฉนวน สารกึ่งตัวนำ และตัวนำ	26
2.18	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความต้านทานจำเพาะของโลหะและสารกึ่งโลหะ	28
2.19	แสดงแถบพลังงานของซิลิกอนบริสุทธิ์	28
2.20	แสดงแถบพลังงานของเยอรมาเนียมบริสุทธิ์	29
2.21	แสดงการหลุดออกไปของอิเล็กตรอนในผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์	29
2.22	การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลในผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์เมื่อมีความต่างศักย์	29
2.23	การจับกันของพันธะระหว่างซิลิกอนกับแอนติโมนีและแถบพลังงานชนิด n-type	31
2.24	การจับกันของพันธะระหว่างซิลิกอนกับโบรอนและแถบพลังงานชนิด p-type	31
2.25	โครงสร้างของซิงก์ออกไซด์	32
2.26	ค่าความนำไฟฟ้าของซิงก์ออกไซด์	33
2.27	โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)	34
3.1	เตาแผ่นให้ความร้อน พร้อมระบบหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก	39
3.2	แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป	39
3.3	เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก	39
3.4	เตาเผาไฟฟ้า	40
3.5	แสดงการจัดเรียงเม็ดในถ้วยอะลูมินาก่อนนำไปเผาซินเตอร์	41
3.6	แผนภูมิการเผาซินเตอร์ของสารตัวอย่าง	42
3.7	ขึ้นตัวอย่างที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทรายและอะลูมินาแล้ว	44
3.8	เครื่องสปัตเตอร์ริง แบบ ดีซี แมกนีตรอน (dc magnetron sputtering)	45
3.9	เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)	46
3.10	ชิ้นงานที่เตรียมแล้วเพื่อนำไปตรวจสอบด้วย SEM	47
3.11	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) JEOL รุ่น JSM 5910LV	47
3.12	วงจรที่ใช้ในการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ของค่า V_s และ I_s	49
3.13	แผนภาพวงจรการต่อแบบอนุกรม	49

3.14	วงจรที่ใช้ในการทดลองวัดหาค่าความจุทางไฟฟ้า และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เทียบกับความถี่	51
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมด้วย ไทเทเนียมไดออกไซด์ 0% เทียบกับ JCPDS หมายเลข 89-0510	52
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมด้วย ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับ JCPDS หมายเลข 82-1438	53
4.3	ลักษณะของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้	54
4.4	แสดงค่าความหนาแน่นของของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ ปริมาณต่างๆ	56
4.5	โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใน โหมด BEI ของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยที่ (ก) 0 wt.%, (ข) 1 wt.%, (ค) 3 wt.% และ (ง) 5 wt.% (จ) 10 wt.% และ (ฉ) 15 wt.%	57 58
4.6	การตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS และบริเวณที่ทำการวัดสเปกตรัมของ เซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 0 wt.%	58
4.7	การตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS และบริเวณที่ทำการวัดสเปกตรัมของ เซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์	59
4.8	การตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ในบริเวณที่เป็นเฟสสีเข้ม	59
4.9	การตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ในบริเวณที่เป็นเฟสสีอ่อน	59
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเม็ดเซรามิก ซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่างๆ โดยมีเพลตทินัม เป็นขั้วไฟฟ้า	62
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเม็ดเซรามิก ซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่างๆ โดยกาวเงินเป็นขั้วไฟฟ้า	63
4.12	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ	66

- 4.13 ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกซิงก์ออกไซด์ที่เติมไทเทเนียม
ไดออกไซด์ในปริมาณต่างๆ 66