



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก
ระดับนาโน

**The fabrication of glass ceramics consisting of ferroelectric
nanocrystals**

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัค
ศาสตราจารย์ ดร.ทวิ ตันขศิริ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

มิถุนายน 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก
ระดับนาโน

The fabrication of glass ceramics consisting of ferroelectric
nanocrystals

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพั๊ด มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
2. ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ตันขศิริ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เป็นอย่างสูงที่ทำให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่าง ๆ

ขอขอบคุณ นายภูริพัฒน์ กันธา นางสาวอุไรวรรณ อินตะธา นายสุขุม อิสเสียม นายราชันย์ กันธา นายภาคภูมิ จารุภูมิ นายณัฐพล พิสิฐพัฒน์สิน นางสาววรลักษณ์ คุณทะสิงห์ นายณัฐพล แรงทน และนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ ข้าราชการภาควิชาฟิสิกส์ และบุคลากรในห้องปฏิบัติการ อิเล็กโทรเคมีทุกท่าน

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันชมศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล และรองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่านที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมาและหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากนัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัธ
(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG4980136

ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก
ระดับนาโน

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพั๊ด
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

E-mail Address: kpengpat@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

คำหลัก: บิสมัทเจอร์มาเนต สมบัติไดอิเล็กทริก แก้วเซรามิก โครงสร้างจุลภาค

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการปลูกผลึกบิสมัทเจอร์มาเนต (Bi_2GeO_5) ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ลงในแก้วระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ ในอัตราส่วนเท่ากับ $0.59\text{BiO}_{1.5} : 0.23\text{GeO}_2 : 0.18\text{BO}_{1.5}$ โดยทำการเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบดั้งเดิมใน 2 รูปแบบ คือ วิธีการหลอมโดยใช้ถ้วยอะลูมินา และวิธีการหลอมโดยใช้ถ้วยแพลทินัม ตามลำดับ จากนั้นจึงนำแก้วที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการปลูกผลึก Bi_2GeO_5 จากผลการตรวจสอบ พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกของแก้วที่หลอมด้วยถ้วยอะลูมินาและแพลทินัม คือ 545°C และ 475°C ตามลำดับ จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิดังกล่าวไปทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า ตลอดจนโครงสร้างจุลภาค ตามลำดับ จากการทดลอง พบว่า แก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมได้จากการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมมีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงกว่าแก้วเซรามิกที่เตรียมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินา โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และค่าสภาพนำไฟฟ้าเท่ากับ 73.9914 0.0063 และ 0.0698 S/m ตามลำดับ

Abstract

Project Code: MRG4980136

Project Title: The fabrication of glass ceramics consisting of ferroelectric nanocrystals

Investigator : Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat
Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address: kpengpat@gmail.com

Project Period: 2 ปี

Keywords: Bi_2GeO_5 ; Dielectric properties; Glass-ceramics; Microstructure

In this research, the fabrication of glass ceramics containing lead free Bi_2GeO_5 crystals has been carried out. The Bi_2GeO_5 crystals, having orthorhombic structures were precipitated in the $\text{BiO}_{1.5}$ - GeO_2 - $\text{BO}_{1.5}$ glass system. The study is focusing on the region of 59 mol% $\text{BiO}_{1.5}$: 23 mol% GeO_2 : 18 mol% $\text{BO}_{1.5}$. The glasses were prepared by conventional melt-quenching method. The composition of glasses was melted separately in an Al_2O_3 and Pt crucible in an air atmosphere. The resulting glasses were analyzed by using Differential thermal analysis (DTA) for determining the crystallization temperature (T_x). After that, the glasses were heat treated at their T_x (s). The as-received glass ceramics from both Al_2O_3 and Pt crucibles were investigated in terms of phase composition by X-ray diffraction (XRD). Physical properties, electrical properties and their morphologies of the Bi_2GeO_5 glass ceramics from different crucibles were also carried out. It was found that Bi_2GeO_5 glass ceramics melted from Pt crucible have better electrical properties than that of the Bi_2GeO_5 glass ceramics melted from Al_2O_3 crucible. Dielectric constant, dielectric loss and conductivity values of the optimum glass ceramics were 73.9914, 0.0063 and 0.0698 S/m, respectively.

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

แก้วเซรามิก (glass ceramic) มีความหมายคือ ของแข็งที่มีผลึกเป็นแบบเชิงซ้อน สามารถเตรียมได้โดยวิธีการควบคุมการตกผลึก(controlled crystallization) ในแก้ว ซึ่งการควบคุมการตกผลึกนั้นจะทำให้สำเร็จได้โดยการนำแก้วพื้นฐาน (base glass) ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว [7.1] โดยปกติแล้วแก้วเซรามิกจะมีสมบัติที่ดีกว่าแก้วโดยทั่วไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเชิงกล และแก้วเซรามิกนี้ยังไม่มีรูพรุนเหมือนเซรามิกทั่วไปอีกด้วย ดังนั้นเมื่อเทียบกับวิธีการขึ้นรูปของเซรามิกแบบดั้งเดิมที่ค่อนข้างยุ่งยาก และมีหลายขั้นตอน การขึ้นรูปโดยวิธีทางแก้วเซรามิกนี้จึงง่ายกว่าและสามารถขึ้นรูปได้หลากหลายแบบยิ่งขึ้น เช่นวิธีการหล่อแบบ (casting) หรือการอัดรีด (extrusion) เป็นต้น

นอกจากแก้วที่ประกอบไปด้วยผลึกเชิงซ้อนหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก จะมีสมบัติเชิงกลดีแล้วนั้น การปลูกผลึกบางชนิดที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า (electro-optical property) ที่ฝังไปในแก้ว จะช่วยปรับปรุงพัฒนาสมบัติทางด้านนี้ของแก้วพื้นฐานให้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในงานด้านแสงเชิงไฟฟ้าได้อย่างมากมาย อาทิ ฟิลเตอร์สี (colour filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infrared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^+) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมาก ซึ่งมีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย [7.2-7.4] อย่างไรก็ตาม ถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีความสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ด้อยกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใส (transparent) นั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะ กระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านมาได้ วัสดุเซรามิกเหล่านี้จึงไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์กับงานทางด้านแสงได้เหมือนกับผลึกเชิงเดี่ยวหรือแก้ว แต่ก็ยังมีความพยายามในการผลิตเซรามิกให้ใสกันอยู่มากโดยใช้เทคนิคต่างๆ กันไปเช่น กระบวนการอัดด้วยความร้อน (hot press) หรือการเจือสารที่ช่วยในการเผาผนึกบางอย่างที่ช่วยทำให้ขอบเกรนบางมาก ๆ จนแสงสามารถทะลุผ่านได้ ตัวอย่างเช่นการเจือแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) ลงไปในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZT) จนเป็นสารละลายของแข็งในระบบ PLZT ซึ่งเป็นที่รู้จักกันเป็นอย่างดีในวงการอิเล็กทรอนิกส์ [7.5] ส่วนการผลิตผลึกเชิงเดียวนั้นก็เป็นวิธีที่ค่อนข้างแพงและต้องใช้เวลาและความพยายามเป็นอย่างมาก จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่าน ได้พยายามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ฝังไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$) โพแทสเซียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ เลดไททาเนต ($PbTiO_3$) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี [7.6-7.7] แต่ตัวแปรสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึก ในการปลูกผลึกในแก้วนั้นสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงในระดับนาโนเมตร ซึ่งก็จะทำให้แก้วเซรามิกมีสมบัติต่างกัน ส่วนใหญ่แล้ววัสดุแก้วเซรามิกที่เป็นที่ต้องการคือต้องมีความใส ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้ มากกว่าผลึก

ในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามสัดส่วนของผลึกในแก้วเมทริกซ์ก็ควรจะมีความสูง เพื่อให้ได้สมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าที่ดีด้วย

ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร (≤ 100 nm) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัติดังกล่าวว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property) การควบคุมขนาดของผลึกในแก้วยังมีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับตัวแปรของกระบวนการผลิต อาทิ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระบวนการเกิดผลึก (crystallisation temperature) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ (heating/cooling rate) และองค์ประกอบทางเคมีของสารผสมเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วพื้นฐาน ซึ่งต่างก็มีความสำคัญต่อการผลิตวัสดุผสมแก้วเซรามิกที่มีคุณภาพสูง ดังนั้นการผลิตวัสดุแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกในระดับนาโน จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องควบคุมตัวแปรดังกล่าวให้เหมาะสม ในการที่จะผลิตวัสดุที่มีคุณภาพและสามารถนำไปใช้งานได้จริงในอนาคต

จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่า ได้มีการปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วมาเป็นระยะเวลากว่าสิบปีแล้ว แต่ก็ยังมีเรื่องที่จะต้องศึกษาค้นหาเพิ่มเติมอีกมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับปรุงกระบวนการผลิตในเรื่องของการควบคุมขนาดของผลึก และการเลือกแก้วพื้นฐานที่เหมาะสมต่อชนิดของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากโดยส่วนมากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะมีตรรกะหนักหน่วงที่สูงมากกว่าแก้วโดยทั่วไป อย่างเช่น แก้วโซดาไลม์ (soda lime glass) จึงทำให้แก้วเซรามิกที่ได้ค่อนข้างทึบแสง หรือการที่ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกกับแก้วพื้นฐานมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันจะทำให้แก้วเซรามิกที่เตรียมได้แตก หรือมีความแข็งแรงเชิงกลที่ต่ำ เนื่องจากมีความเค้นและความเครียดอยู่ในสารสูง ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเรื่องตัวแปรเหล่านี้ที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างละเอียด นอกจากนี้แล้ว การศึกษาค้นคว้าในเรื่องนี้ยังมีค่อนข้างน้อย เพราะเป็นงานที่ค่อนข้างยากและละเอียดอ่อน อย่างไรก็ตามในปัจจุบัน เทคโนโลยีทางด้านเครื่องมือวิเคราะห์ได้พัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็ว จนทำให้เครื่องวิเคราะห์สามารถลงลึกไปถึงระดับนาโนเมตร ทั้งเครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์โครงสร้างหรือเครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการที่จะศึกษางานในด้านนี้ต่อไปได้สะดวกขึ้น ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์และอภิปรายผลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่จะตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานใหม่ๆ ในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้ ทั้งนี้เนื่องจากผลงานที่ได้มีค่อนข้างใหม่และหากได้รับการตีพิมพ์ ก็จะเป็นผลงานชิ้นแรกๆ ในงานวิจัยด้านนี้ ซึ่งน่าจะมีโอกาสในการถูกอ้างอิงสูงได้

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผลึกตั้งแต่ระดับนาโนเมตรจนถึงไมโครเมตร โดยวิธีการหลอมและการตกผลึกในแก้วระบบต่างๆ กัน
- 2.2 เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของเฟส และโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้
- 2.3 เพื่อศึกษาผลของขนาดของผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของแก้วพื้นฐานที่ใช้ในการปลูกผลึกต่อสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติทางกายภาพ ทางแสงและทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้

- 2.4 เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมแก้วเซรามิก ที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระดับนาโนเมตร เพื่อนำไปประยุกต์ได้จริง ทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า
- 2.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor สูง

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกระบบแก้วและสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะทำการศึกษา
- 3.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์
- 3.3 ทำการเตรียมแก้วเซรามิกที่มีเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกตามที่ต้องการ โดยระเบียบกรรมวิธีการเตรียมสารตั้งชั้นตอนในไดอะแกรมรูปที่ 2 ซึ่งในขั้นตอนนี้จะรวมไปถึง การเปลี่ยนตัวแปรในกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิการตกผลึก อาทิ อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ เวลาในการแช่ เป็นต้น เพื่อให้ได้แก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีขนาดผลึกต่างๆ กัน
- 3.4 ทำการอภิปรายในเรื่องตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดผลึกของแก้วเซรามิก
- 3.5 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 1)
- 3.6 ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้า ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 3.3
- 3.7 ทำการอภิปรายในเรื่องของอิทธิพลของขนาดผลึกที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกในระบบนั้นๆ
- 3.8 สรุปผลของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ เพื่อแก้วเซรามิกที่ดีที่สุดในการนำไปประยุกต์ทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าต่อไป
- 3.9 ทำการเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 2)
- 3.10 อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

4.1 แผนงานเดือนที่ 1-6

- 4.1.1 ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
- 4.1.2 เลือกระบบแก้วและสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะทำการศึกษา
- 4.1.3 ทำการเตรียมแก้วเซรามิกที่มีเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกตามที่ต้องการ
- 4.1.4 ศึกษาถึงตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิการตกผลึก
- 4.1.5 สรุปผลการวิจัยและพัฒนาตลอดจนข้อเสนอแนะในรูปแบบการเขียนรายงาน

ในเดือนที่ 1-6 ของการวิจัยจะมีเป้าหมายที่สำคัญคือการศึกษาค้นคว้าข้อมูลที่สำคัญในการที่จะนำมาเลือกระบบแก้วและสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เหมาะสม ซึ่งมีสมบัติที่อาจจะนำไปพัฒนาต่อและ

ประยุกต์ได้จริง จากนั้นจึงทำการเตรียมแก้วเซรามิกที่มีเฟสตามที่ต้องการ ในขั้นตอนนี้จะต้องมีการศึกษาเงื่อนไขที่สำคัญ อาทิ อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ เวลาในการแช่ เป็นต้น เพื่อให้ได้แก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีขนาดผลึกต่างๆ กัน โดยใช้ระเบียบวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกที่มีการพัฒนาให้มีการลดระยะเวลาในการที่ต้องเตรียมสารตัวอย่างเป็นจำนวนมาก

4.2 แผนงานเดือนที่ 7-12

- 4.2.1 ศึกษาข้อมูลและค้นคว้าเพิ่มเติม
- 4.2.2 นำข้อมูลที่ได้จากผลในเดือนที่ 1-6 มาปรับปรุงส่วนผสมของแก้วเซรามิกให้ได้เงื่อนไขที่ดีที่สุด
- 4.2.3 อภิปรายในเรื่องตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดผลึกของแก้วเซรามิก
- 4.2.4 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 1)

ในเดือนที่ 7-12 ของการวิจัยมีเป้าหมายที่จะทำการศึกษาค้นคว้าที่สำคัญในการควบคุมการตกผลึกของแก้วเซรามิกที่มีเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยที่สามารถควบคุมขนาดของผลึกได้ และทำการอภิปรายผลที่ได้เพื่อเตรียมผลงานในการตีพิมพ์ของปีที่ 1 ในหัวข้อเรื่อง “โครงสร้างทางจุลภาคและวิวัฒนาการของเฟสในแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก”

4.3 แผนงานเดือนที่ 13-18

- 4.3.1 นำข้อมูลที่ได้จากผลในเดือนที่ 7-12 มาอภิปรายเพื่อใช้ปรับปรุงพัฒนาการเตรียมแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีขนาดของผลึกที่แตกต่างกัน
- 4.3.2 ทำการศึกษาลักษณะต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่มีขนาดของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แตกต่างกัน
- 4.3.3 ทำการอภิปรายในเรื่องของอิทธิพลของขนาดผลึกที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกในระบบนั้นๆ
- 4.3.4 สรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะเพื่อแก้วเซรามิกที่ดีที่สุดในการนำไปประยุกต์ และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์

ในเดือนที่ 13-18 ของการวิจัยจะมีเป้าหมายที่ศึกษาอิทธิพลของขนาดของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกตั้งแต่ในระดับนาโนเมตรจนถึงไมโครเมตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไม่ว่าจะเป็นทางด้านกายภาพ ไฟฟ้า แสง และโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก เพื่อให้ได้แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่ดีและสามารถนำไปประยุกต์ได้ และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ ซึ่งคาดว่าจะตีพิมพ์ในหัวข้อเรื่อง “สมบัติของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อประยุกต์ทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า”

4.4 แผนงานเดือนที่ 19-24

4.4.1 อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ เพื่อทำรายงานฉบับสมบูรณ์ (ต่อ)

4.4.2 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์
ในเดือนที่ 19-24 มีเป้าหมายที่จะอภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะเพื่อทำรายงานฉบับสมบูรณ์ และเรียบเรียงผลงานเพื่อตีพิมพ์ ซึ่งคาดว่าจะน่าจะเป็นหัวข้อเรื่อง "อิทธิพลของขนาดของผลึกต่อสมบัติของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก"

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:

โครงสร้างทางจุลภาคและวิวัฒนาการของเฟสในแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก

Microstructure and Phase Evolution in Ferroelectric Glass-Ceramic

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Materials Letter (impact factor = 1.186)

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:

สมบัติของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อประยุกต์ทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า

Properties of Ferroelectric Glass-Ceramic for Electro-optical Applications

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: The European Ceramic Society (impact factor = 1.483)

อิทธิพลของขนาดของผลึกต่อสมบัติของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก

Effect of Crystal Size on Properties of Ferroelectric Glass-Ceramic

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: The European Ceramic Society (impact factor = 1.483)

7. เอกสารอ้างอิง

- 7.1. McMillan P W. *Glass-Ceramics*. 1979, Academic Press, London.
- 7.2. Vogel E M, Weber M J and Krol E M. *Phys. Chem. Glasses*. 1991; **32**: 231.
- 7.3. Fujiwara S, Suzuki T, Sugimoto N, Kanbara H, and Hirao K. *J. Non-Cryst. Solids* 1999; **259**:116-120.
- 7.4. Hasegawa T, Nagashima T, and Sugimoto N., *Optics Communication* 2005; **250**:(4-6) 411-415.
- 7.5. Camargo A S S, Possatto J F, Nune L A O, Botero E R, Andreeta E R M, Garcia D, Eiras J A. *Solid State Communications* 2005; (in press)
- 7.6. Glass A M, Lines M E, Nassau K and Shiever J W. *Appl. Phys. Lett.* 1977; **31**: 249.
- 7.7. Layton M M and Smith J W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975; **58**: 435. McMillan P W. *Glass-Ceramics*. 1979, Academic Press, London.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
หน้าสรุปโครงการ	ง
สารบาญ	ญ
สารบาญตาราง	ท
สารบาญภาพ	ฒ
อักษรย่อและสัญลักษณ์	ป
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 จุดประสงค์ของการทดลอง	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	4
2.1 แก้ว (Glasses)	4
2.1.1 คำนิยามของแก้ว (Definitions of glasses)	4
2.1.2 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation)	8
2.2 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)	14
2.2.1 โพลาริเซชัน (Polarization)	17
2.2.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: d_{33})	18
2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)	20
2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)	21
2.4.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ϵ_r)	21
2.4.2 ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength)	23
2.4.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan\delta$)	23
2.5 สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	23
2.6 บิสมัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bismuth Germanium Oxide; Bi_2GeO_5)	26
2.7 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	27
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	32
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	32

	หน้า
4.2.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี	71
4.2.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	72
4.2.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วย หลอมอะลูมินา	76
4.2.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ	76
4.2.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD	77
4.2.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 โดยเทคนิค SEM	78
4.2.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี	80
4.2.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	81
4.2.3 ผลการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วย หลอมแพลทินัมโดยมีเงื่อนไขของเวลาเผาแซ่ที่แตกต่างกัน	85
4.2.3.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ	85
4.2.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD	86
4.2.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 โดยเทคนิค SEM	88
4.2.3.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี	89
4.2.3.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	90
4.3 ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิก ในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$	97
4.3.1 ผลการเตรียมเซรามิกโดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิซินเตอร์ ที่แตกต่างกัน	98
4.3.1.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ	98
4.3.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD	100
4.3.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกโดยเทคนิค SEM	101
4.3.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี	104
4.3.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	105
4.3.2 ผลการเตรียมเซรามิกโดยมีเงื่อนไขของเวลาเผาแซ่ที่ใช้ในการเผา ซินเตอร์แตกต่างกัน	113
4.3.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ	113
4.3.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD	115
4.3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกโดยเทคนิค SEM	117
4.3.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี	121

	หน้า
4.3.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	123
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	135
5.1 สรุปผลการทดลอง	135
5.2 ข้อเสนอแนะ	140
เอกสารอ้างอิง	141
ภาคผนวก Out Put ที่ได้	

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้ว Bi_2GeO_5 ในปริมาณ 20 กรัม	35
4.1 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซึ่งผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	101
4.2 แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	112
4.3 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซึ่งผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C	118
4.4 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซึ่งผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C	120
4.5 แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานาน 0 2 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	133
4.6 แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานาน 0 2 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	134

สารบัญภาพ

รูป	หน้า
2.1 ภาพการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึก (crystal structures) ของทรายและแก้วแบบสองมิติ	4
2.2 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน	5
2.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเอนทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว	6
2.4 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)	9
2.5 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r)	10
2.6 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)	13
2.7 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม	15
2.8 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารเพียโซอิเล็กทริก	16
2.9 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร	17
2.10 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า	18
2.11 แสดงทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก	19
2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาริเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	20
2.13 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก	22
2.14 การไหลของประจุในปริซึมทรงกระบอก	24
2.15 แสดงลักษณะโครงสร้างอย่างง่ายของผลึก Bi_2GeO_5	26
2.16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ของแก้วในระบบ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	28
2.17 ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5	30
3.1 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว	35
3.2 ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al_2O_3 crucible)	36
3.3 ถ้วยหลอมแพลทินัม (Pt crucible)	36
3.4 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับน้ำแก้ว	36
3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้ว	37

	หน้า
3.6 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วย ถ้วยหลอมอะลูมินา	38
3.7 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วย ถ้วยหลอมแพลทินัม	38
3.8 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5	39
3.9 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาเผาแซ่ที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วย ถ้วยหลอมแพลทินัม	40
3.10 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)	40
3.11 แผนผังแสดงขั้นตอนการปลูกผลึกแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เวลาต่างๆ	41
3.12 เครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling)	42
3.13 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C	42
3.14 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)	43
3.15 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร	44
3.16 เครื่องอัดไฮโดรลิก	44
3.17 ลักษณะการวางชิ้นงานตัวอย่างบนฝาของถ้วยหลอมแพลทินัม	44
3.18 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์	45
3.19 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาแซ่ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C	46
3.20 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาแซ่ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C	46
3.21 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก	47
3.22 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor	49
3.23 X-ray diffractometer, JEOL	50
3.24 เครื่อง Raman spectrometer	51
3.25 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล สำหรับวัดค่าความหนาแน่น	52
3.26 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E	53
3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274	54
3.28 แสดงเครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50	55
3.29 แสดงเครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น 4276 A พร้อมชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ	56
3.30 LCR meter รุ่น E4980A	57
3.31 เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100	58
3.32 เครื่องทดสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)	59

	หน้า
4.1 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ	61
4.2 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมระหว่าง การทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว	61
4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วย เงื่อนไขต่าง ๆ	63
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ	64
4.5 รูปแบบรามานสเปกตรัมของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ	65
4.6 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	67
4.7 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 4 ชั่วโมง	68
4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วย หลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 4 ชั่วโมง	69
4.9 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและ ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 4 ชั่วโมง	70
4.10 ผลการวิเคราะห์ EDS ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม แพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C นาน 4 ชั่วโมง	71
4.11 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม แพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 4 ชั่วโมง	72
4.12 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	73
4.13 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม แพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	73
4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานแก้วเซรามิก ที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	74
4.15 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอม ด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	75

	หน้า
4.16 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	76
4.17 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง	77
4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่แก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง	78
4.19 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง	79
4.20 ผลการวิเคราะห์ EDS ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575°C นาน 4 ชั่วโมง	80
4.21 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง	81
4.22 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	82
4.23 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	82
4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	83
4.25 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	84
4.26 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	86
4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	87
4.28 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 4 18 และ 36 ชั่วโมงตามลำดับ	88

- 4.29 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม
แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 4 18 และ
36 ชั่วโมง ตามลำดับ 89
- 4.30 แสดงค่าไดอิเล็กทริกของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม
แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน
ที่อุณหภูมิห้อง 90
- 4.31 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วย
หลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน
ที่อุณหภูมิห้อง 91
- 4.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 0 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 92
- 4.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 92
- 4.34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 93
- 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 93
- 4.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 94
- 4.37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน
การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C
เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz 94

4.38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่าน การหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 36 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	95
4.39 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	96
4.40 วงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอม แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง	97
4.41 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานเซรามิก หลังผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	99
4.42 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	99
4.43 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ	100
4.44 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	102
4.45 ภาพถ่าย SEM ของรอยหักเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	103
4.46 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	105
4.47 แสดงค่าไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	106
4.48 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ	106
4.49 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 500°C ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	107
4.50 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 550°C ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	108
4.51 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 600°C ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	108
4.52 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 625°C ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	109
4.53 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 650°C ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	109

	หน้า
4.54 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	110
4.55 วงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625 และ 650°C	111
4.56 แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	112
4.57 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานเซรามิก หลังผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	113
4.58 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานเซรามิก หลังผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	113
4.59 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625 และ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	114
4.60 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	116
4.61 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	117
4.62 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	118
4.63 ภาพถ่าย SEM ของรอยหักเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	119
4.64 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	120
4.65 ภาพถ่าย SEM ของรอยหักเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	121
4.66 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	122
4.67 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	122
4.68 แสดงค่าไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	123

4.69 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	124
4.70 แสดงค่าไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	124
4.71 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	125
4.72 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C นาน 0 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	126
4.73 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C นาน 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	126
4.74 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	127
4.75 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C นาน 8 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	127
4.76 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C นาน 0 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	128
4.77 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C นาน 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	128
4.78 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	129

	หน้า
4.79 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C นาน 8 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	129
4.80 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	130
4.81 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	131
4.82 วงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	132
4.83 วงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน	132
4.84 แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานาน 0 2 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	134
4.85 แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลานาน 0 2 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	135

อักษรย่อและสัญลักษณ์

Bi_2O_3	Bismuth Oxide
B_2O_3	Boron Oxide
GeO_2	Germanium Oxide
SiO_2	Silicon Dioxide
Bi_2GeO_5	Bismuth Germanium Oxide
DTA	Differential Thermal Analysis
XRD	X-ray Diffraction technique
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy dispersive x-ray spectrophotometry
T_c	Curie temperature
T_F	Fictive temperature
T_m	melting temperature
T_x	Crystallization temperature
T_g	Glass transition temperature
P_r	Remanent Polarization
d_{33}	Piezoelectric Coefficient
$\tan\delta$	Dielectric loss
ϵ_r	Relative permittivity
C	Capacitance
R	Resistance
G	Conductance
P	Polarization
E	Electric Field
ρ	Density or Electrical Resistivity
σ	Electrical conductivity

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

แก้วเซรามิก (glass ceramic) มีความหมายคือ ของแข็งที่มีผลึกเป็นแบบเชิงซ้อน สามารถเตรียมได้โดยวิธีการควบคุมการตกผลึก(controlled crystallization) ในแก้ว ซึ่งการควบคุมการตกผลึกนั้นจะทำให้สำเร็จได้โดยการนำแก้วพื้นฐาน (base glass) ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว [1] โดยปกติแล้วแก้วเซรามิกจะมีสมบัติที่ดีกว่าแก้วโดยทั่วไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเชิงกล และแก้วเซรามิกนี้ยังไม่มีรูพรุนเหมือนเซรามิกทั่วไปอีกด้วย ดังนั้นเมื่อเทียบกับวิธีการขึ้นรูปของเซรามิกแบบดั้งเดิมที่ค่อนข้างยุ่งยาก และมีหลายขั้นตอน การขึ้นรูปโดยวิธีทางแก้วเซรามิกนี้จึงง่ายกว่าและสามารถขึ้นรูปได้หลากหลายแบบยิ่งขึ้น เช่น วิธีการหล่อแบบ (casting) หรือการอัดรีด (extrusion) เป็นต้น

นอกจากแก้วที่ประกอบไปด้วยผลึกเชิงซ้อนหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก จะมีสมบัติเชิงกลดีแล้วนั้น การปลูกผลึกบางชนิดที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า (electro-optical property) ที่ติลงไปในแก้ว จะช่วยปรับปรุงพัฒนาสมบัติทางด้านนี้ของแก้วพื้นฐานให้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในงานด้านแสงเชิงไฟฟ้าได้อย่างมากมาย อาทิ ฟิลเตอร์สี (colour filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infrared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^+) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมาก ซึ่งมีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย [2-4] อย่างไรก็ตาม ถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก หรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใส (transparent) นั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะกระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านมาได้ วัสดุเซรามิกเหล่านี้จึงไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์กับงานทางด้านแสงได้เหมือนกับผลึกเชิงเดี่ยวหรือแก้ว แต่ก็ยังมีความพยายามในการผลิตเซรามิกให้ใสกันอยู่มากโดยใช้เทคนิคต่างๆ กันไปเช่น กระบวนการอัดด้วยความร้อน (hot

press) หรือการเจือสารที่ช่วยในการเผาผนึกบางอย่างที่ช่วยให้ขอบเกรนบางมาก ๆ จนแสงสามารถทะลุผ่านได้ ตัวอย่างเช่นการเจือแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) ลงไปในสารเฟอร์โรอิเล็กตริกเลดเซอร์โคเนต (PZT) จนเป็นสารละลายของแข็งในระบบ PLZT ซึ่งเป็นที่รู้จักกันเป็นอย่างดีในวงการอิเล็กทรอนิกส์ [5] ส่วนการผลิตผลึกเชิงเดียวนั้นก็เป็นวิธีที่ค่อนข้างแพง และต้องใช้เวลาและความพยายามเป็นอย่างมาก จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่าน ได้พยายามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีลงไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต (LiNbO_3) โพแทสเซียมไนโอเบต (NaNbO_3) แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) และเลดไททาเนต (PbTiO_3) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี [6-7] แต่ตัวแปรสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึก ในการปลูกผลึกในแก้วนั้นสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงในระดับนาโนเมตร ซึ่งก็จะทำให้แก้วเซรามิกมีสมบัติต่างกัน ส่วนใหญ่แล้ววัสดุแก้วเซรามิกที่เป็นที่ต้องการคือต้องมีความใส ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้ มากกว่าผลึกในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามสัดส่วนของผลึกในแก้วเมทริกซ์ก็ควรจะมีค่าที่สูง เพื่อให้ได้สมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าที่ดีด้วย

ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร ($\leq 100 \text{ nm}$) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนวิธีการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัตินี้ว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property) การควบคุมขนาดของผลึกในแก้วยังมีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับตัวแปรของกระบวนการในการผลิต อาทิ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระบวนการเกิดผลึก (crystallisation temperature) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ (heating/cooling rate) และองค์ประกอบทางเคมีของสารผสมเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วพื้นฐาน ซึ่งต่างก็มีความสำคัญต่อการผลิตวัสดุผสมแก้วเซรามิกที่มีคุณภาพสูง ดังนั้นการผลิตวัสดุแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกในระดับนาโน จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องควบคุมตัวแปรดังกล่าวให้เหมาะสม ในการที่จะผลิตวัสดุที่มีคุณภาพและสามารถนำไปใช้งานได้จริงในอนาคต

จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่า ได้มีการปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกในแก้วมาเป็นระยะเวลาสิบปีแล้ว แต่ก็ยังมีเรื่องที่จะต้องศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมอีกมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับปรุงกระบวนการผลิตในเรื่องของการควบคุมขนาดของผลึก และการเลือกแก้วพื้นฐานที่เหมาะสมต่อชนิดของผลึกเฟอร์โรอิเล็ก-ตริก เนื่องจากโดยส่วนมากสารเฟอร์โรอิเล็กตริกมักจะมีดัชนีหักเหที่สูงมากกว่าแก้วโดยทั่วไป อย่างเช่น แก้วโซดาไลม์ (soda lime glass)

จึงทำให้แก๊วเซรามิกที่ได้ค่อนข้างทึบแสง หรือการที่ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกกับแก๊วพื้นฐานมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันจะทำให้แก๊วเซรามิกที่เตรียมได้แตก หรือมีความแข็งแรงเชิงกลที่ต่ำ เนื่องจากมีความเค้นและความเครียดอยู่ในสารสูง ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเรื่องตัวแปรเหล่านี้ที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของแก๊วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างละเอียด นอกจากนี้แล้ว การศึกษาค้นคว้าในเรื่องนี้ยังมีค่อนข้างน้อย เพราะเป็นงานที่ค่อนข้างยากและละเอียดอ่อน อย่างไรก็ตามในปัจจุบัน เทคโนโลยีทางด้านเครื่องมือวิเคราะห์ได้พัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็ว จนทำให้เครื่องมือวิเคราะห์สามารถลงลึกไปถึงระดับนาโนเมตร ทั้งเครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์โครงสร้างหรือเครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการที่จะศึกษางานในด้านนี้ต่อไปได้สะดวกขึ้น ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์และอภิปรายผลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่จะตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานใหม่ๆ ในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้ ทั้งนี้เนื่องจากผลงานที่ได้ใหม่นี้ค่อนข้างใหม่และหากได้รับการตีพิมพ์ ก็จะเป็นผลงานชิ้นแรกๆ ในงานวิจัยด้านนี้ซึ่งน่าจะมีโอกาสในการถูกอ้างอิงสูงได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาการเตรียมแก๊วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผลึกตั้งแต่ระดับนาโนเมตรจนถึงไมโครเมตร โดยวิธีการหลอมและการตกผลึกในแก๊วระบบต่างๆ
2. เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของเฟส และโครงสร้างจุลภาคของแก๊วเซรามิกที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาผลของขนาดของผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของแก๊วพื้นฐานที่ใช้ในการปลูกผลึกต่อสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติทางกายภาพ ทางแสงและทางไฟฟ้าของแก๊วเซรามิกที่เตรียมได้
4. เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมแก๊วเซรามิก ที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระดับนาโนเมตร เพื่อนำไปประยุกต์ใช้จริงทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า

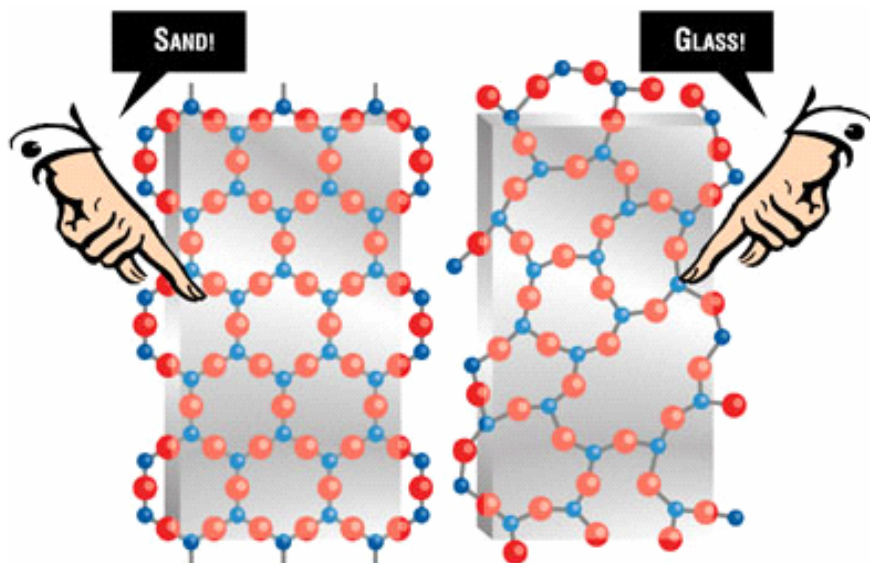
บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

2.1 แก้ว (Glasses)

2.1.1 คำนิยามของแก้ว (Definitions of glasses) [8]

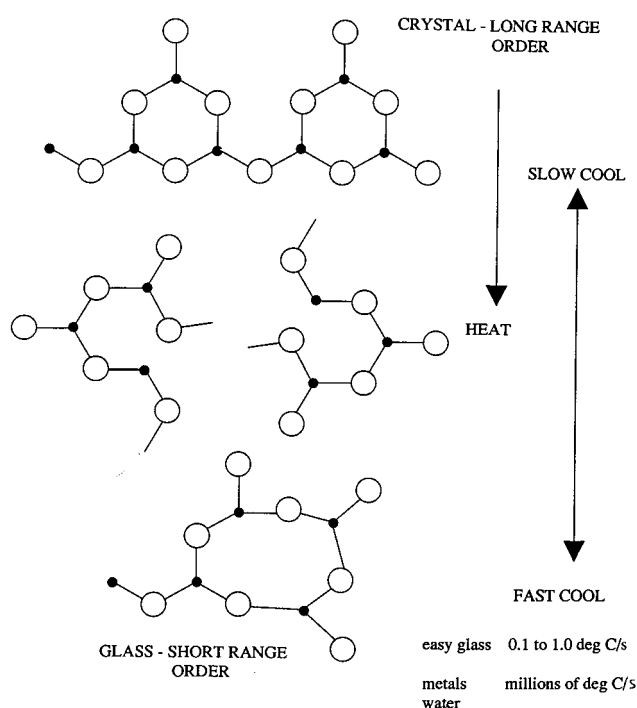
นักวิทยาศาสตร์บางกลุ่มถือว่าแก้วเป็นอีกสถานะหนึ่งของสสาร นอกจากของเหลว (liquid) ของแข็ง (solid) และก๊าซ (gas) ทั้งนี้เนื่องจากแก้วไม่มีความเป็นผลึกเหมือนของแข็งทั่วไป และยังมีโครงสร้างที่ไม่ต่อเนื่องเหมือนของเหลวอีกด้วย ดังในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของทราย (sand) ที่เป็นผลึกของสารซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และแก้วที่ประกอบไปด้วยอะตอมของ Si และ O ที่เรียงตัวกันแบบสุ่ม (random disordered arrangement)



รูป 2.1 ภาพการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึก (crystal structures) ของทรายและแก้วแบบสองมิติ [9]

สมบัติของแก้วประกอบไปด้วยสมบัติของทั้งของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกัน แต่ก็ยังมีลักษณะเด่นที่แยกออกจากของแข็งและของเหลวอย่างสิ้นเชิง เช่น แก้วมีสภาพความแข็งเกร็งเชิงกล (mechanical rigidity) เหมือนของแข็ง แต่ก็มี การเรียงตัวของอะตอม หรือโมเลกุลแบบสุ่มเหมือนของเหลว ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ผู้มีความเชี่ยวชาญทางด้าน

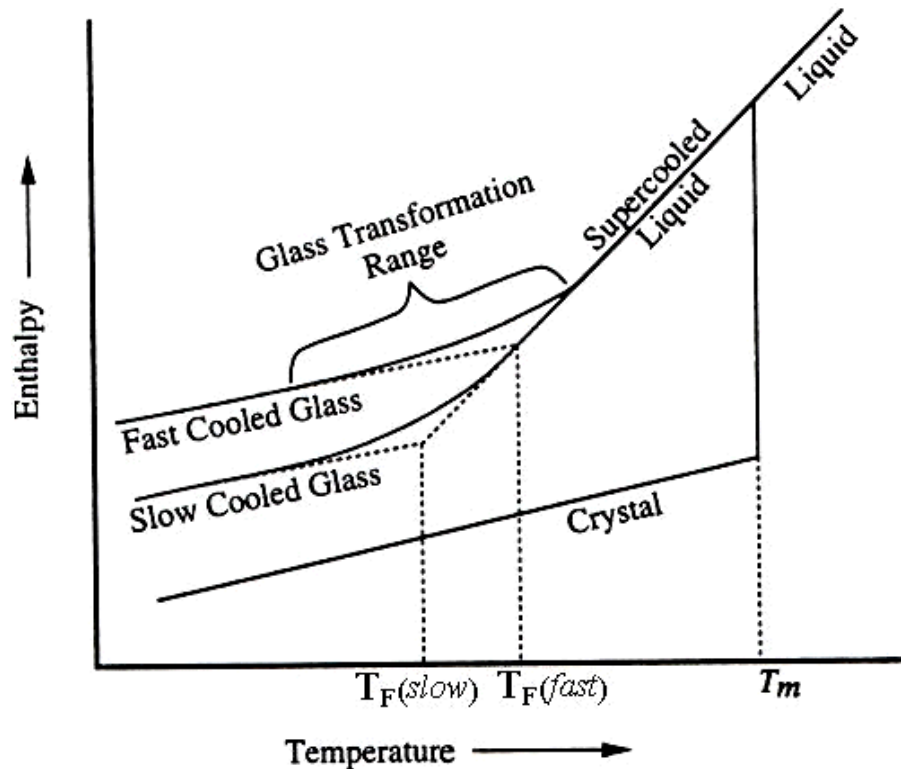
แก้วหลายท่านจึงได้พยายามให้คำนิยามที่เหมาะสมที่สุดของแก้ว ตามพื้นฐานความรู้ และ มุมมองที่ต่างกัน จนสรุปคำนิยามของแก้วไว้เป็นมาตรฐานตาม ASTM standards ไว้ว่า “แก้ว คือผลิตภัณฑ์สารอนินทรีย์ของการหลอมซึ่งได้ถูกทำให้เย็นตัวลงเป็นภาวะแข็งเกร็ง (rigid condition) โดยไม่มีการตกผลึก” สมบัติที่สำคัญที่สุดของแก้วคือ ความโปร่งใส ซึ่งเกิดมาจากการที่แก้วปราศจากขอบของเกรน (grain boundary) และสิ่งแปลกปลอม (inclusion) ที่เป็น สาเหตุของการกระเจิงของแสง (scattering of light) การกระเจิงของแสงของแก้วแสดงให้เห็นว่า แก้วแตกต่างจากเซรามิก (ceramic) ทั้งนี้เพราะเซรามิกโดยทั่วไปมีขอบของเกรนและรูพรุน จึง ทำให้เซรามิกทึบแสง ถึงแม้ว่าเซรามิกส่วนใหญ่จะมีความเป็นฉนวนเหมือนกับแก้วซึ่งมีค่า ช่องว่างของพลังงาน (energy gap) ระหว่างแถบการนำ (conduction band) และแถบเวเลนซ์ (valence band) ที่มากกว่า 1 อิเล็กตรอนโวลต์เหมือนกันก็ตาม



รูป 2.2 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการ การทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน [10]

จากรูป 2.2 จะเห็นได้ว่าการทำให้เกิดแก้ว (glass formation) มาจากการหลอมของของแข็งที่เป็นผลึกที่อุณหภูมิสูง และเมื่อทำให้เย็นตัวลง อะตอมของแก้วจะถูกล็อกให้อยู่ในสถานะแบบไม่มีระเบียบ หรือแบบสุ่มก่อนที่จะอะตอมจะเรียงตัวกันอย่างเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal arrangement) นอกจากนี้ แก้วยังมีพฤติกรรมที่ไม่ขึ้นอยู่กับเวลา คือ

พฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation behavior) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกกันว่า บริเวณการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation region) ดังรูปที่ 2.3



รูป 2.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเอนทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว [11]

บริเวณการแปลงเฟสของแก้วเป็นช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกับการตกผลึก (crystallization) ของของแข็งโดยทั่วไปที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิค่าใดค่าหนึ่ง หรือที่เรียกกันว่าจุดหลอมเหลวของสาร (melting point; T_m) ตามความจริงแล้วการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy) กับอุณหภูมิมียพฤติกรรมเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงปริมาตรกับอุณหภูมิ ในกรณีนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าของเหลวส่วนมาก เมื่อได้รับความร้อนจะขยายตัว นั่นก็คือ ทั้งเอนทัลปีและปริมาตรจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิด้วย เมื่อของเหลวถูกลดอุณหภูมิลง ค่าเอนทัลปีก็จะลดลง จนเมื่อมาถึงจุดหลอมเหลวก็จะเริ่มเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง ซึ่งถ้าของแข็งนั้นมีการตกผลึก การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีหรือปริมาตรของสารก็จะเกิดขึ้นอย่างฉับพลันแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous change) ซึ่งจะเกิดขึ้น ณ จุด T_m ของสาร หลังจากนั้นการเปลี่ยนแปลงก็จะเริ่มช้าลงอย่างคงที่ จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงไปถึงอุณหภูมิห้อง (room temperature) และสารที่ได้จะกลายเป็นผลึกของแข็ง (crystalline solid) อย่างไรก็ตาม ถ้าของเหลวถูกทำให้เย็นตัวลงโดยที่

ไม่มีการตกผลึก ณ จุด T_m ของเหลวจะกลายเป็นของเหลวที่เย็นตัวแบบยิ่งยวด (supercooled liquid) ที่มีความหนืดสูง (high viscosity) ซึ่ง ณ ที่นี้ การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีหรือปริมาตร จะเป็นแบบต่อเนื่อง (continuous) จนกระทั่งเมื่อถึงช่วงที่เรียกว่า บริเวณการเปลี่ยนสถานะของ แก้ว (glass transformation range) การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีเทียบกับอุณหภูมิจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ สังเกตได้จากความชันของกราฟเปลี่ยนไปจากช่วงการการเย็นตัวอย่างยิ่งยวด จนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง สารที่ได้ก็เป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก (non-crystalline solid) หรือแก้วนั่นเอง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของการเกิดแก้วกับการเกิดผลึกจึงต่างกันโดยสิ้นเชิง จะเห็นได้จากการกลายเป็นของแข็งแบบแก้วมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง โดยช่วง บริเวณการแปลงเฟสของแก้วจะเป็นช่วงแบ่งระหว่างความเป็นของเหลวและของแข็งต่างกับการเป็นผลึกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ T_m ของสาร ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามนิยามอุณหภูมิค่าหนึ่งที่เรียกว่าอุณหภูมิฟิคทีฟ (Fictive temperature; T_F) ขึ้นมาเพื่อใช้แทนช่วงบริเวณการเปลี่ยนสถานะของแก้ว ซึ่งก็คือจุดตัดของเส้นที่ลากมาจากเส้นกราฟช่วงของเหลวที่เย็นตัวแบบยิ่งยวด และเส้นกราฟช่วงที่แก้วเริ่มเย็นตัวอย่างช้าๆ ซึ่ง ณ อุณหภูมินี้เอง โครงสร้างของแก้วจะเหมือนกับของเหลวที่อยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium liquid) ดังนั้น โครงสร้างของแก้วก็น่าจะแตกต่างกัน ถ้ามี T_F ต่างๆ กันถึงแม้จะเป็นแก้วชนิดเดียวกันก็ตาม กล่าวคือ เป็นแก้วที่ได้จากการทำให้แก้วเย็นตัวลงในอัตราเร็วที่ต่างกันแบบช้าๆ (slow cooled glass) หรือแบบรวดเร็ว (fast cooled glass) ก็จะได้แก้วที่มีเอนทัลปีหรือปริมาตรสุดท้ายต่างกันมากที่สุด ซึ่งเป็นผลทำให้ แก้วที่เย็นตัวอย่างช้าๆ จะมีความเสถียรในโครงสร้างมากกว่าแก้วที่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของแก้วเกิดขึ้นเป็นช่วงของอุณหภูมิ ไม่ใช่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง แต่เพื่อความสะดวกในการใช้athomที่เหมาะสม จึงมีการนิยามอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของแก้ว (glass transformation temperature หรือ glass transition temperature; T_g) ขึ้น ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวคือ อุณหภูมิที่เส้นกราฟของการวิเคราะห์เชิงความร้อน หรือเส้นกราฟของการขยายตัวทางความร้อนของแก้วที่มีการเปลี่ยนแปลงนั่นเอง

ในเรื่องของความสามารถในการทำให้เกิดแก้ว (glassforming ability) และความเสถียร (glass stability) ของแก้วขึ้นอยู่กับเรื่องของการตกผลึก ถ้าแก้วมีความสามารถในการที่จะเกิดแก้วได้ดีจะต้องมีความต้านทานในการตกผลึกในขั้นตอนที่น้ำแก้วหลอมเย็นตัวลงได้ดี ในขณะที่ความเสถียรของแก้วนั้นขึ้นอยู่กับความต้านทานต่อการตกผลึกของแก้วในขั้นตอนที่ให้ความร้อนแก่แก้วจนหลอม ดังนั้น ความสามารถในการเกิดแก้วได้ดีจะมีความสำคัญต่อกระบวนการหลอมแก้วในเบื้องต้น ส่วนความเสถียรของแก้วจะมีความสำคัญในกระบวนการการขึ้นรูปใหม่ของแก้วที่มีอยู่แล้ว (reforming of an existing glass)

2.1.2 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation)

ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว ตระหนักว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้น ทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญกับกลไกในการตกผลึกของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ [6]

1. การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)
2. การเติบโตของผลึก (crystal growth)

2.1.2.1 การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

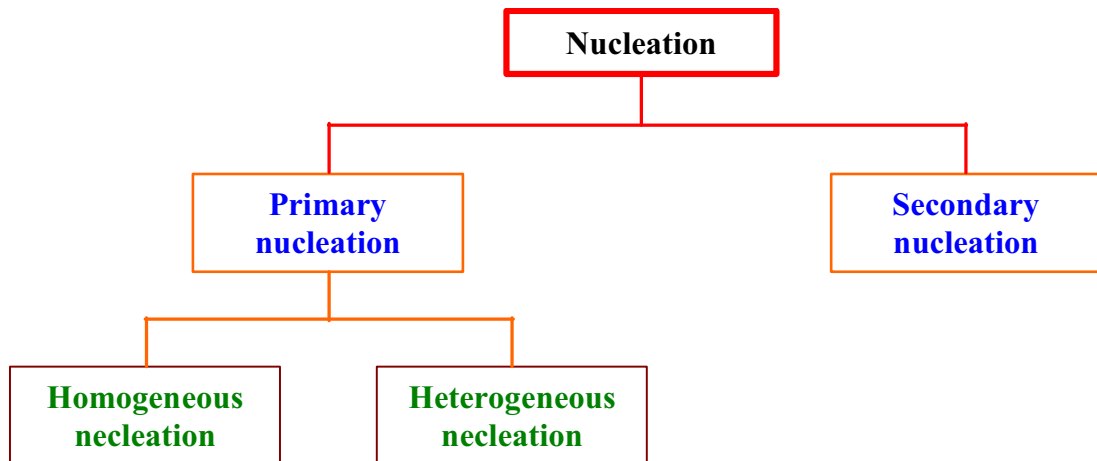
1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) คือ กรณีของการเกิดนิวเคลียสผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อยคือ

ก. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) อ้างถึงการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดขึ้นโดยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม

ข. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เกิดขึ้นเมื่อมีสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแปลกปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) ในน้ำแก้วหลอม หรือแม้กระทั่งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือ การที่มีผลึกปรากฏอยู่ในระบบที่อิมพัลส์ยิ่งยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป

แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ ดังรูปที่ 2.4



รูป 2.4 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) [8]

ในการศึกษาเรื่องการเกิดนิวเคลียสผลึก ตามหลักการแล้วจะเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus) ก่อน และในการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น คำว่านิวเคลียสในที่นี้คือนิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะถูกต่อต้านด้วยเครื่องขวางกั้นสองชนิด คือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น
 2. เครื่องขวางกั้นจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้ จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ
- ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์
2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลงแต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดผิวร่วมใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้น

พลังงานอิสระที่เกิดขึ้นทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไป ดังสมการที่ 2.1

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{\text{Surface}} + \Delta G_{\text{Volume}} \\ &= 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V\end{aligned}\quad (2.1)$$

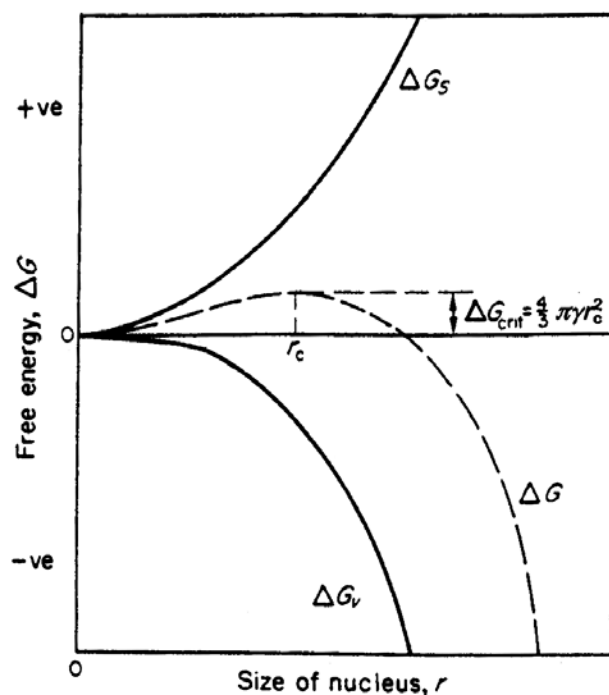
โดยที่ ΔG คือ พลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

γ คือ พลังงานการเกิดพื้นผิวรวม (the interfacial energy)

ΔG_V มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity)

ΔG_S มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity)

ซึ่งเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้กราฟดังรูปที่ 2.5



รูป 2.5 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [8]

จากรูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_c ที่เรียกว่า นิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG (สมการที่ 2.1) ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับ ศูนย์จะได้

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.2)$$

จะได้ดังสมการที่ 2.3

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.3)$$

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_c ดังสมการที่ 2.4

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

และพลังงานอิสระที่จุดวิกฤต (ΔG_{crit}) จะสามารถหาได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi r_c^2}{3} \quad (2.5)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต r_c เป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

$r > r_c$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r_c$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) จะละลายหรือระเหยหายไป (dissolve or evaporate)

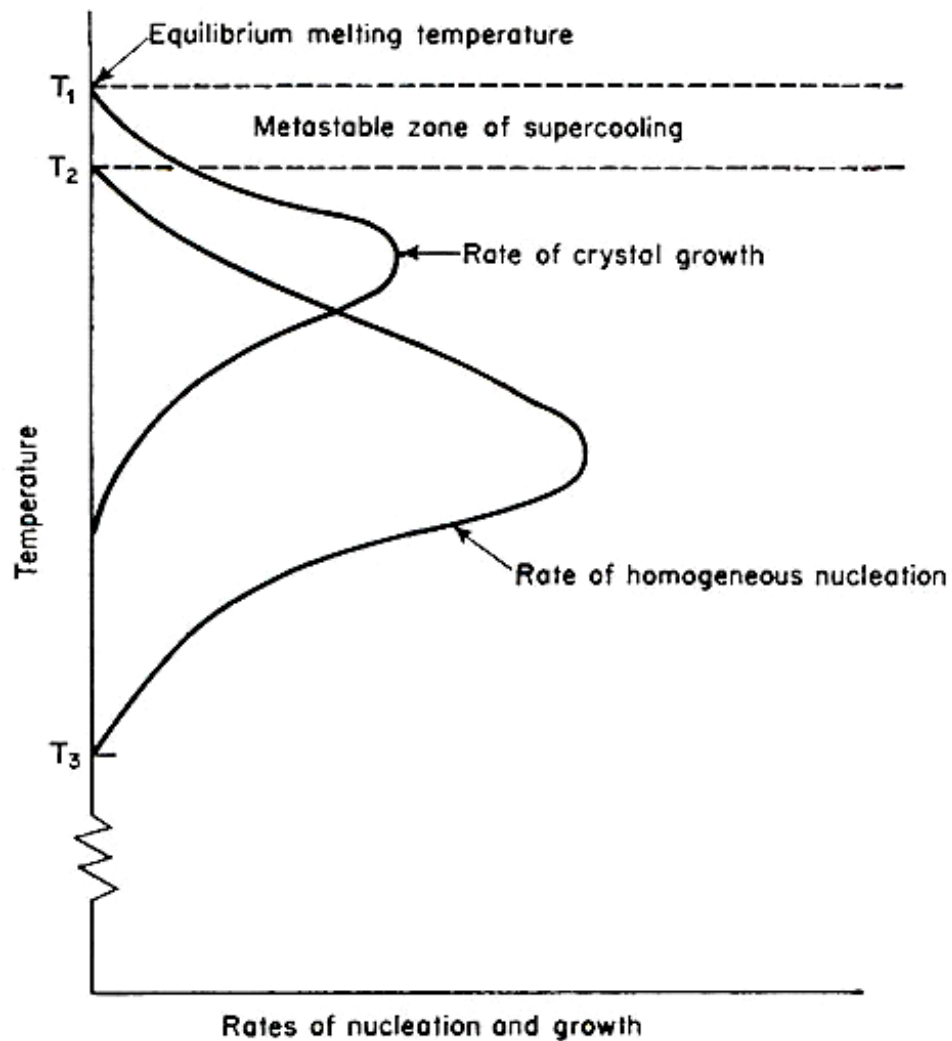
2.1.2.2 การเติบโตของผลึก (crystal growth)

เมื่อนิวเคลียสเสถียรเกิดขึ้นในระบบอิ่มตัวยิ่งยวด (a supersaturated system) หรือระบบเย็นตัวยิ่งยวด (a supercooled system) นิวเคลียสเสถียรเหล่านั้นจะเริ่มเติบโตเป็นผลึกที่ในขนาดที่มองเห็นได้

ได้มีการเสนอความคิดเกี่ยวกับกลไกของการเติบโตของผลึก (crystal growth mechanisms) หลายกลไกดังจะยกตัวอย่างต่อไปนี้

1. ทฤษฎีพลังงานพื้นผิว (Surface energy theories)
มีพื้นฐานมาจากสมมุติฐานที่ว่า
'ผลึกจะเติบโตในรูปร่างที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด'
2. ทฤษฎีชั้นดูดซับ (Adsorption layer theories)
แนวคิดหลักของกลไกการเติบโตของผลึกขึ้นอยู่กับ
'การเกิดขึ้นของชั้นดูดซับของอะตอมที่ของตัวละลาย (solute) หรือโมเลกุลบน
หน้าสัมผัสของผลึก (a crystal face)'
3. ทฤษฎีจลน์ (Kinematic theories)
เกี่ยวข้องกับกระบวนการ 2 กระบวนการในชั้นของผลึกที่เติบโต คือ
 1. การให้กำเนิดชั้น (steps) จากแหล่งกำเนิดบางอย่างบนหน้าสัมผัสของผลึก
 2. มีการเคลื่อนที่ของชั้นผ่านหน้าสัมผัสของผลึก
4. ทฤษฎีปฏิกิริยาการแพร่ (Diffusion reaction theories)
ได้มีการสันนิษฐานในเรื่องของการเติบโตของผลึกว่าเกิดจากการที่
'สสารที่ตกสะสมอย่างต่อเนื่องบนหน้าสัมผัสผลึกด้วยอัตราเร็วที่แปรผันตามกับ
ความเข้มข้นระหว่างจุดที่เกิดการตกสะสมกับเนื้อของสารละลาย (bulk of the
solution)'

จากการพิจารณาของเหลวที่มีความหนืดสูง ทำให้สามารถเขียนแผนภาพเค้าร่างไดอะแกรมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) เทียบกับอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 2.6



รูป 2.6 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง (viscous liquid) [8]

จากรูปที่ 2.6 จะเห็นว่าอัตราการเติบโตของผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T_1 ที่เรียกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวสมดุล (equilibrium melting temperature) ในขณะที่อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_2) ทำให้เกิดโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวด (metastable zone of supercooling) ระหว่าง T_1 และ T_2 ซึ่งเป็นโซนที่ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกในของเหลวหรือน้ำแก้ว เมื่อของเหลวถูกทำให้เย็นตัวผ่านโซนกึ่งเสถียรนี้จากช่วงอุณหภูมิ T_1 ถึง T_3 ลงอย่างรวดเร็ว จึงมีโอกาสดังกล่าวจะไม่เกิดการตกผลึกและกลายเป็นแก้วได้ สารที่มีโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวดที่กว้าง ส่วนใหญ่แล้วเป็นสารที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)

2.2 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [12-14]

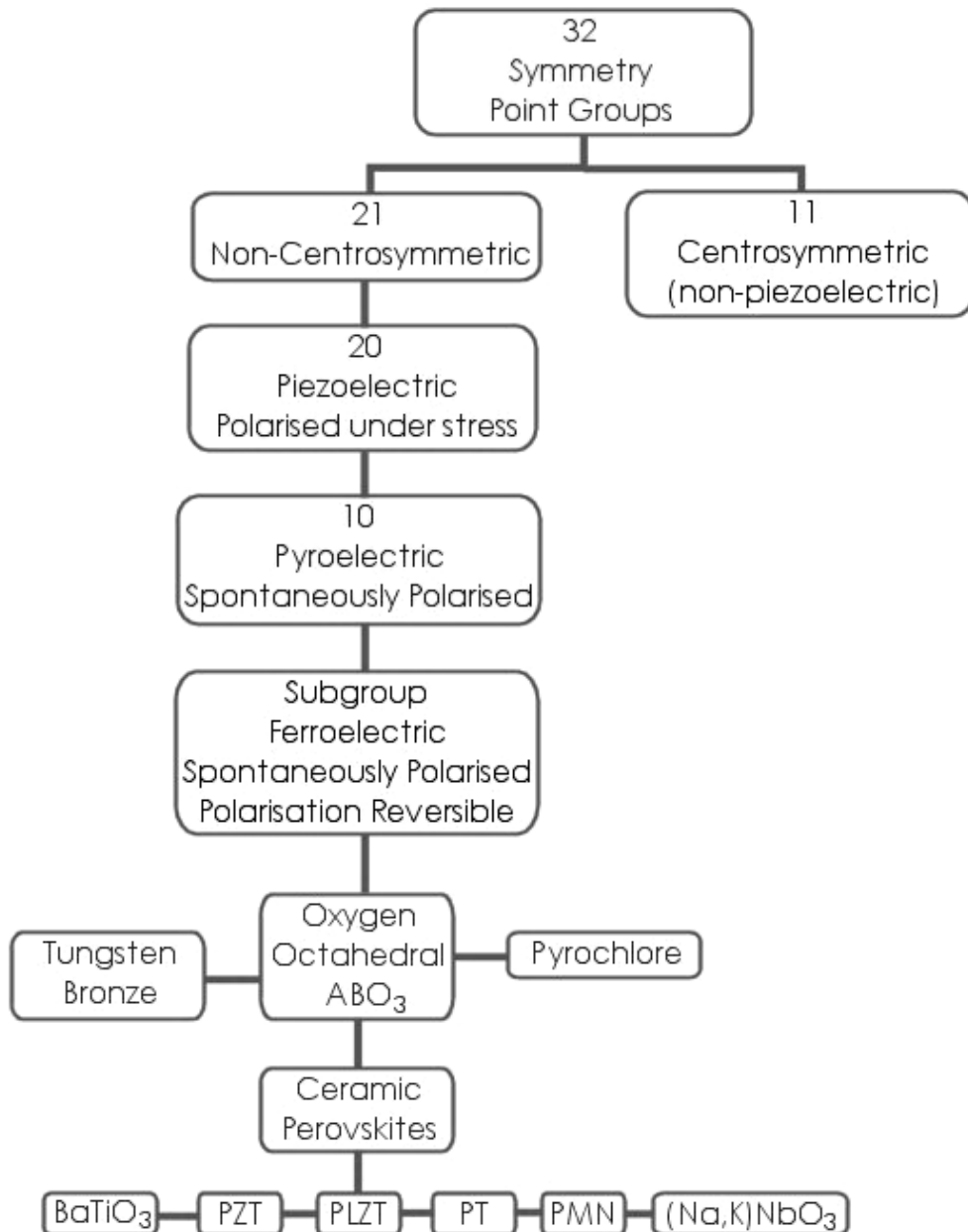
ในปี ค.ศ.1880 ชองส์ และ ปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ได้ทำการค้นพบว่าวัสดุบางกลุ่มมีสภาพเพียโซอิเล็กทริก ขณะที่ได้ทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าในผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยว (single crystal compound) บางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) และ ทัวมาลีน (tourmaline)

คำว่า “เพียโซ” ซึ่งมาจากภาษากรีกแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติเพียโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกล ทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา ปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสมมาตรของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2.7 จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง เพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจาก

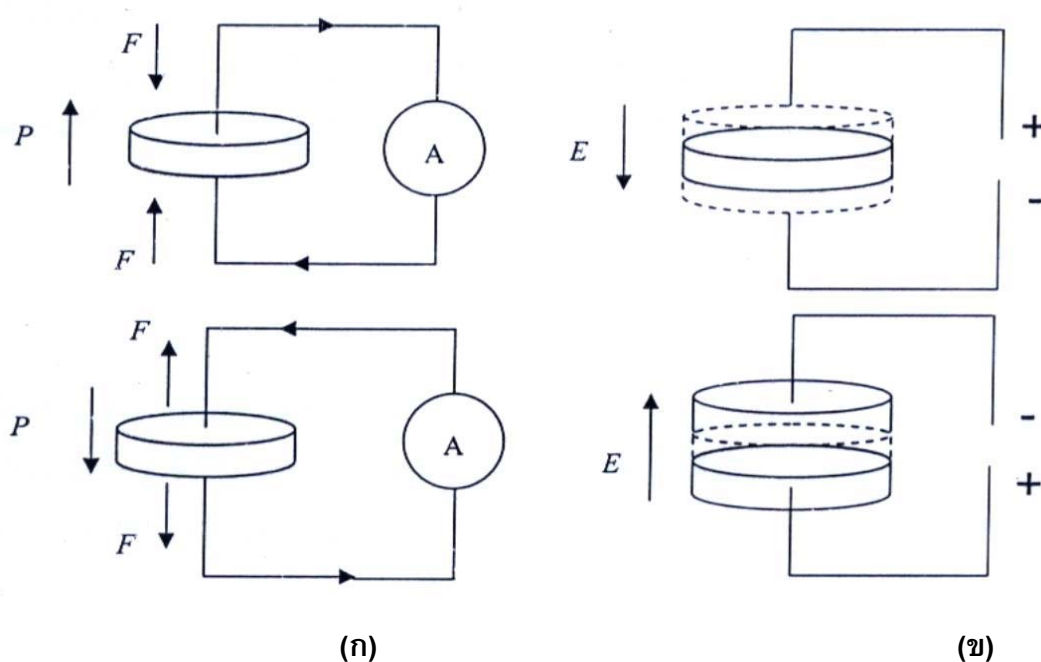
แรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาริเซชัน ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นเพียโซอิเล็กทริก กับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น



รูป 2.7 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [15]

สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงาน

ไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือเกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผกผัน ดังแสดงในรูป 2.8 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นน้อยกว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด

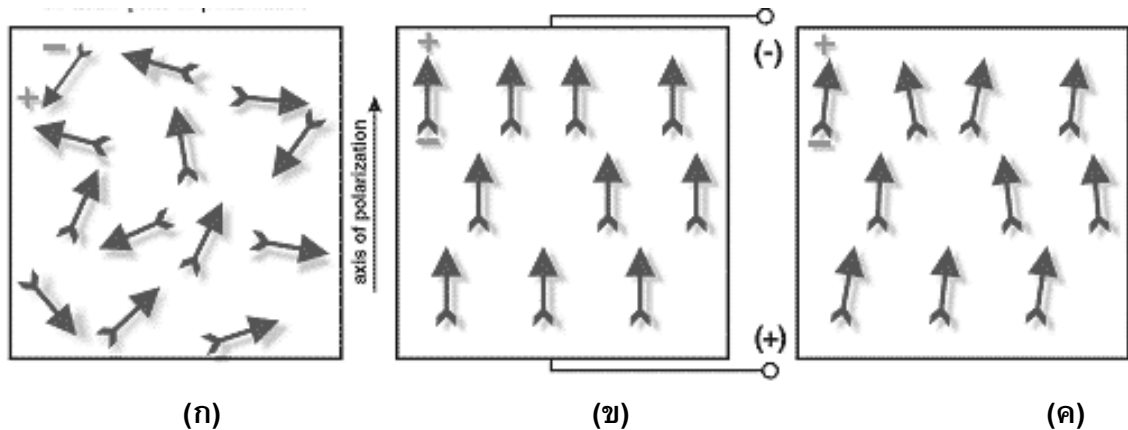


รูป 2.8 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารเพียโซอิเล็กทริก

ก.แบบ direct effect ข.แบบ converse effect [16]

กระบวนการโพลลิง (poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ในระหว่างกระบวนการโพลลิงวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการโพลลิง เป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) หากไม่มีการโพลลิง เซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตามดังแสดงในรูปที่ 2.9 เซรามิกที่

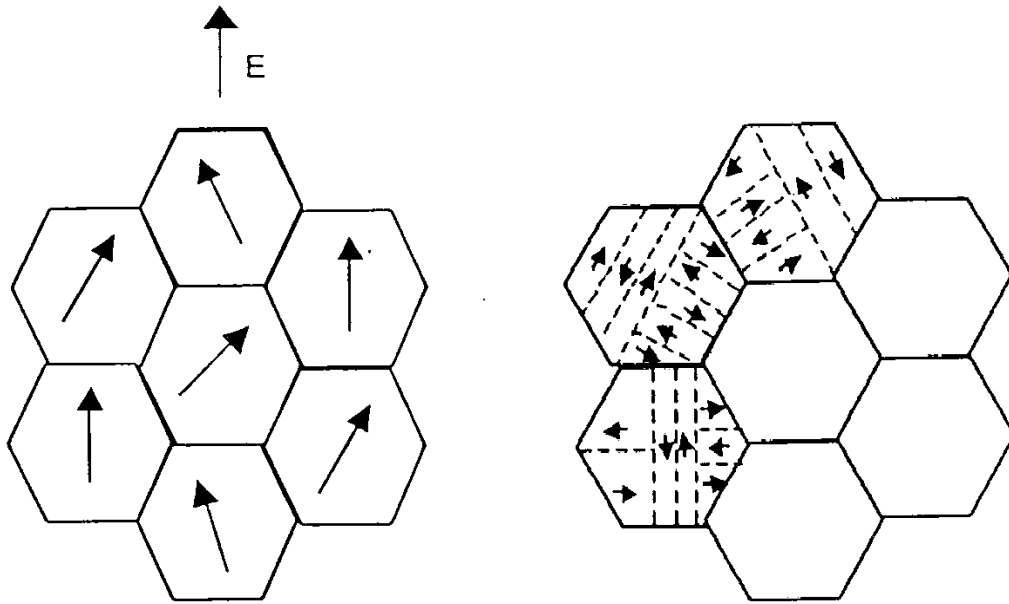
ผ่านการโพลลิงมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการโพลลิงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_c)



รูป 2.9 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการโพลลิง (ข) ระหว่างการโพล (ค) ภายหลังการโพล [15]

2.2.1 โพลาริเซชัน (Polarization) [12]

หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.10 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.10 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [15]

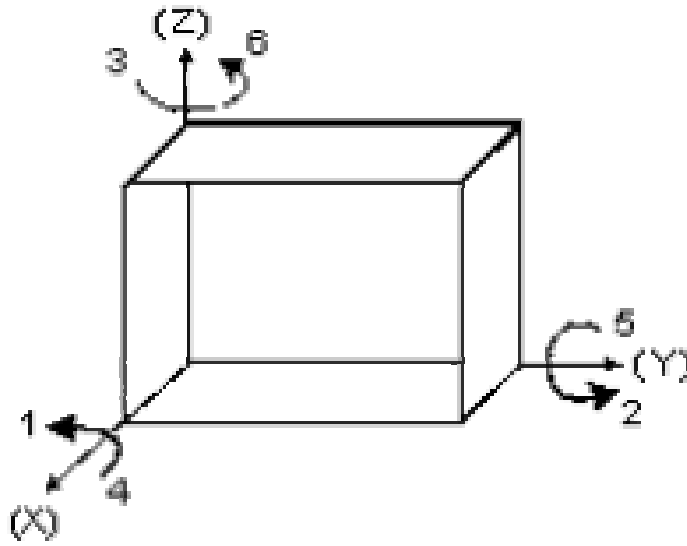
2.2.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: d_{33}) [12]

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเครียดเชิงกล (mechanical strain; S) ความเค้นเชิงกล (mechanical stress; T) สนามไฟฟ้า (electric field; E) และการขจัดไดอิเล็กทริก (dielectric displacement; D) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant; ϵ^T) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric charge constant; d) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (elasticity constant; S^E) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นกับสมบัติที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง (anisotropy) ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.6)$$

$$S = S^E T + dE \quad (2.7)$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ^T) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า (E) การกระจัดไดอิเล็กทริก (D) ความเค้นเชิงกล (S) และความเครียดเชิงกล (S^E) ซึ่งมีผลมาจากทิศทางเป็นสำคัญ พารามิเตอร์ในด้านของทิศทางนั้นถูกกำกับไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน x y และ z ตามลำดับ ความเค้นเฉือนเชิงกล และความเครียดเฉือน ในทิศทางตามแนวแกน x y และ z ซึ่งแสดงออกมาด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูป 2.11 แสดงทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [15]

สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33} และ d_{31}) และสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage coefficients; g_{33} g_{31} และ g_{15}) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางด้านไฟฟ้าทางกลของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก ระหว่างการจัด และความเค้น หรือความเครียด และสนามไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (2.8)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่มากนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น อีกทั้งสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์นั้นยังมีความสัมพันธ์กับ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกโดยทางค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) ดังนี้

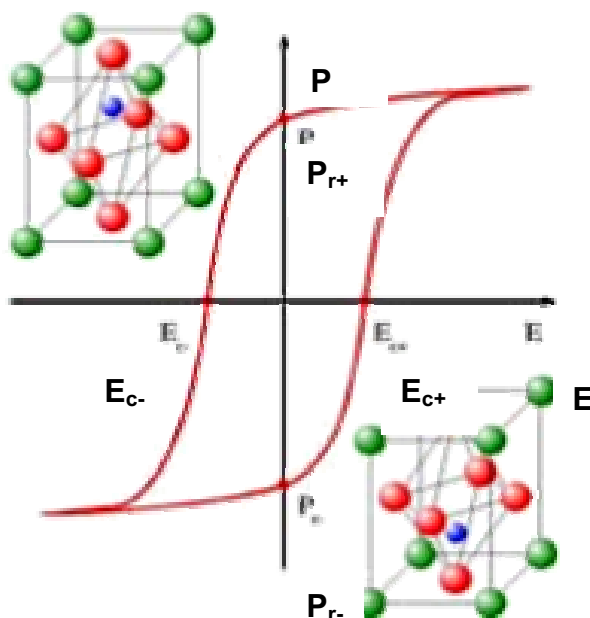
$$g = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{E}{T} = \frac{S}{D} \quad (2.9)$$

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (g) นั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของวัสดุที่ต้องการสร้างความต่างศักย์ในการตอบสนองต่อความเค้นเชิงกล

2.3 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [17]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้ว (polar) และเกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำซึ่งเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่า เฟร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบมีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาริเซชันในสารเฟร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



รูป 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาริเซชัน (P) ของสารเฟร์โรอิเล็กทริก [15]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาริเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจาก พาราอิเล็กทริกเฟส (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปยังเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลง และมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มี การแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่า โครงสร้างพาราอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [12]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรมโดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าโดยทั่วไป คือ การมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาริเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาริเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาริเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 3 ตัวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity; ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; $\tan\delta$)

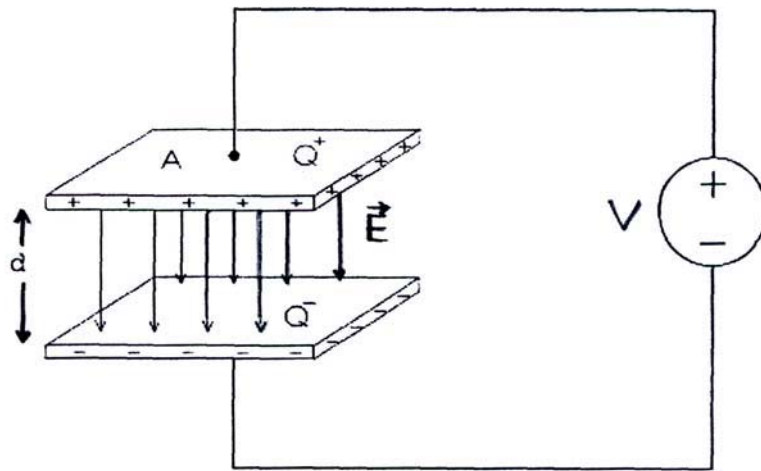
2.4.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ϵ_r)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่าย คือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่หน้าตัดของแผ่นขนานเท่ากับ A ดังรูปที่ 2.13 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.10

$$Q = CV \quad (2.10)$$

หรือ $C = \frac{Q}{V}$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)



รูป 2.13 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [15]

ค่าความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.11

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.11)$$

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (F/m)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางคั่นอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ค่าความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity : ϵ_r) หรือเรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 2.12

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.12)$$

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

2.4.2 ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength)

ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริก ซึ่งค่าความคงทนไดอิเล็กทริกนี้เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกบ่อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้ความเค้นของอิเล็กตรอน หรือ ไอออนในการที่จะพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่าความทนไดอิเล็กทริก และถ้ามีค่าเกินกว่าความทนไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

2.4.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan\delta$)

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์

2.5 สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) [11]

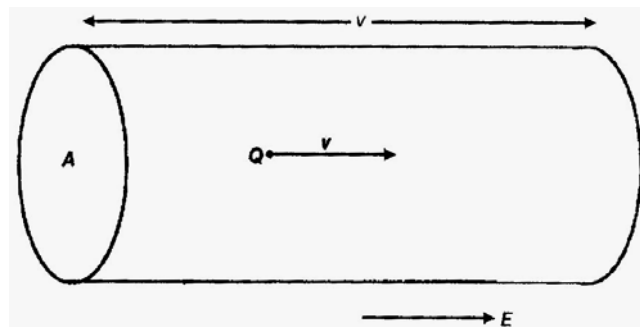
สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity; σ) เป็นการวัดความสามารถในลำเลียงประจุไฟฟ้าภายในวัสดุ ซึ่งมีหน่วยในระบบเอสไอ (SI unit) เป็นซีเมนส์ต่อเมตร (Siemens per metre, S/m) ซึ่งนิยามตามชื่อของนาย Werner von Siemens หรือเป็นค่าสัดส่วนระหว่างความหนาแน่นของกระแส (current density, j) ต่อค่าความเข้มสนามไฟฟ้า (an electric field strength, E) ดังสมการ 2.13

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (2.13)$$

ความหนาแน่นของกระแส (j) สามารถอธิบายได้โดยการพิจารณาวัสดุที่มีความหนาแน่นของพาหะประจุที่เคลื่อนที่ (a density of mobile charge carriers. n) ซึ่งพาหะแต่ละตัวมีประจุ (charge, Q) ค่าหนึ่ง ถ้านำวัสดุนั้นไปวางไว้ภายใต้สนามไฟฟ้า (electric field, E) พาหะประจุจะถูกแรงกระทำซึ่งทำให้เกิดความเร่งขึ้นในประจุ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างประจุกับแลตทิซที่เกิดเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ด้วยความร้อน (thermal motion) ของอะตอม (atoms) หรือข้อบกพร่อง (defects) ทำให้มีผลกระทบต่อการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ ซึ่งจะเข้าสู่ความเร็วปลาย (terminal velocity) หรือที่เรียกว่า ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity, v) เร็วขึ้น

พิจารณาปริซึม (prism) ที่มีพื้นที่หน้าตัด A มีความยาว v และพาหะประจุที่บรรจุอยู่ในปริซึมเคลื่อนที่ด้วยความ v จากปลายหนึ่งไปสู่อีกปลายหนึ่งในเวลาหนึ่ง ดังรูปที่ 2.14 ดังนั้นความหนาแน่นกระแส (current density) j มีค่าดังสมการ 2.14

$$j = nQv \quad (2.14)$$



รูป 2.14 การไหลของประจุในปริซึมทรงกระบอก [16]

ถ้าความเร็วลอยเลื่อนของประจุแปรผันโดยตรงกับแรงที่กระทำต่อมันจะได้สมการที่แสดงความสัมพันธ์เป็นสมการที่ 2.15

$$v = uE \quad (2.15)$$

เมื่อ u คือ สภาพเคลื่อนที่ได้ (mobility) ซึ่งคือ ขนาดของค่าความเร็วลอยเลื่อนต่อหน่วยของสนามไฟฟ้า E ดังนั้น ถ้าแทนค่าสมการที่ 2.15 ลงในสมการที่ 2.14 จะได้เป็น

$$j = nQuE \quad (2.16)$$

ดังนั้น สำหรับวัสดุที่มีค่า nQu เป็นค่าคงที่ (constant) ที่อุณหภูมิคงที่ สามารถแสดงความสัมพันธ์เป็นไปตามกฎของโอห์ม (Ohm's law) คือ

$$j = \sigma E \quad (2.17)$$

โดยที่ $\sigma = nQu \quad (2.18)$

สมการที่ 2.18 คือ สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุนั่นเอง และถ้าพิจารณาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity, ρ) ซึ่งก็เป็นสมบัติเฉพาะตัวของวัสดุเหมือนค่าสภาพนำไฟฟ้า สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองนี้ได้ ดังสมการที่ 2.19

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.19)$$

ในทางปฏิบัติ วัสดุที่มีพื้นที่หน้าตัด A ความยาว l มีลักษณะเฉพาะของสภาพนำไฟฟ้า และสภาพต้านทาน โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทาน (resistance, R) และความนำ (conductance, G) และขนาดของวัสดุ ($V=Al$) ดังสมการที่ 2.20 และ 2.21

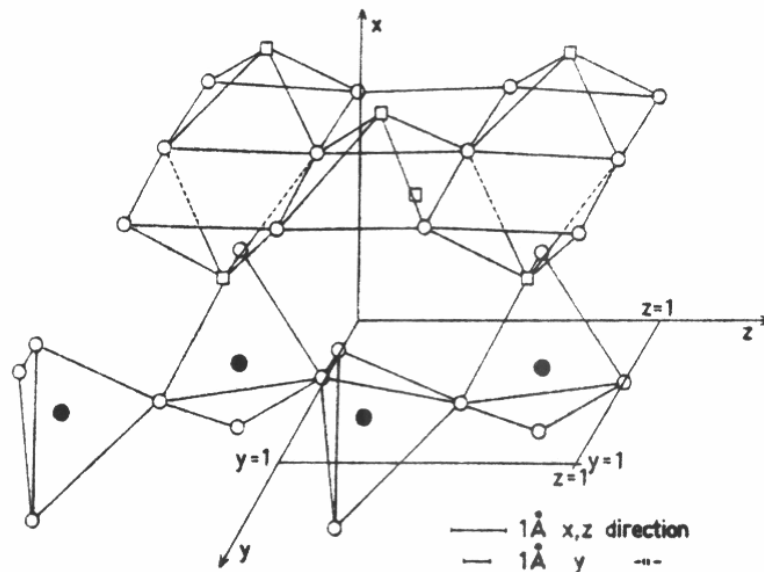
$$R = \frac{1}{G} = \frac{\rho l}{A} \quad (2.20)$$

หรือ $G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma A}{l} \quad (2.21)$

หน่วยของ G คือ ซีเมนส์ เพราะฉะนั้นทำให้ σ มีหน่วยเท่ากับซีเมนส์ต่อเมตร

2.6 บิสมัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bismuth Germanium Oxide; Bi_2GeO_5) [18]

ในปี 1964 Aurivillius และคณะ ได้รายงานถึงโครงสร้างผลึกของ Bi_2GeO_5 เป็นครั้งแรก โดยอาศัยเทคนิค X-ray single crystal ซึ่งได้ระบุถึงโครงสร้างผลึกของ Bi_2GeO_5 ว่าเป็นแบบ ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) โดยอยู่ใน space group ของ $\text{Cmc}2_1$ และจัดอยู่ใน class ของ $\text{mm}2$ มีขนาดของหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ดังนี้ คือ $a = 15.69 \text{ \AA}$, $b = 5.429 \text{ \AA}$ และ $c = 5.383 \text{ \AA}$ ซึ่งในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบไปด้วย 4 formula unit ด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูป 2.15 แสดงลักษณะโครงสร้างอย่างง่ายของผลึก Bi_2GeO_5 [18]

จากรูป 2.15 จะเห็นได้ว่า แขนพันธะของ GeO_3^{2-} จะพาดผ่านไปตามแนวแกน C ของ unit cell และจะมีขนาดของพันธะเท่ากับขนาดของแนวแกน C นอกจากนั้นแล้วอะตอมของ บิสมัท (bismuth atom) จะถูกเชื่อมต่อกับอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ใกล้เคียง เกิดเป็นชั้นของ $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ ขึ้น ขณะเดียวกัน GeO_4 tetrahedra ก็จะถูกเชื่อมต่อไปเรื่อยๆ จนเต็มแนวแกนดังกล่าว ทำให้เกิดลักษณะแกนแบบ Cartesian ขึ้น และมีความสอดคล้องกับการเกิดโครงสร้างผลึกในเบื้องต้น โดยชั้นของ $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ นั้น มีความเป็นไปได้ที่ bismuth atom จะสามารถเข้าไปเชื่อมต่อกับ oxygen atom ได้ 3 ใน 4 ของความน่าจะเป็นที่จะเกิดขึ้น

ในปี 1984 Firsov และคณะ ยังได้ทำการปลูกผลึกเดี่ยวของ Bi_2GeO_5 โดยการใช้เทคนิค spontaneous crystallization method และได้มีการรายงานถึงโครงสร้างผลึกของ Bi_2GeO_5 ที่เตรียมได้ว่ามีความแตกต่างกับผลของ Aurivillius เล็กน้อย โดย Firsov พบว่าขนาดของหน่วยเซลล์ของผลึกเดี่ยว Bi_2GeO_5 มีค่า $a = 15.68 \text{ \AA}$, $b = 5.493 \text{ \AA}$, $c = 5.384 \text{ \AA}$ และได้ทำการระบุถึงโครงสร้างว่าจัดอยู่ใน space group $\text{C}2\text{cm}$ ซึ่งแตกต่างกับของ Aurivillius

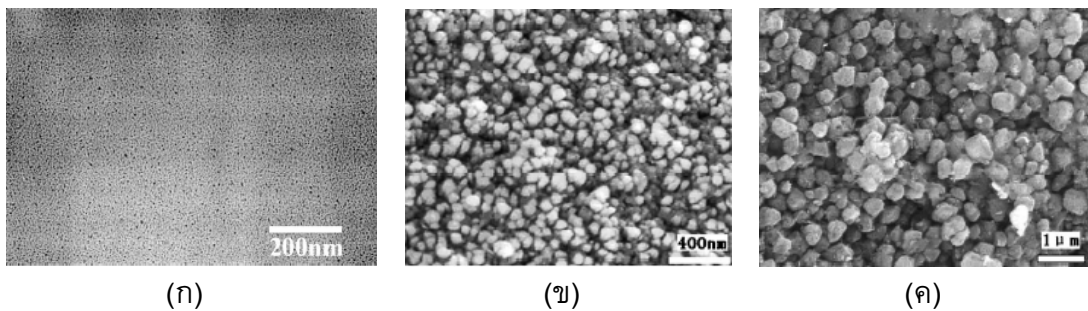
ที่ระบุว่ายู่ใน space group $Cmc2_1$ นอกจากนี้ยังได้ทำการสรุปว่าผลึกของ Bi_2GeO_5 นั้น จะมีสภาพความเป็นขั้ว (polar) ที่อุณหภูมิระหว่าง 100 K และ 800 K ขณะเดียวกันก็ได้ทำการตรวจสอบวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ในผลึกด้วยการให้สนามไฟฟ้าขนาด 10kV/cm เข้าไป ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิดังกล่าวไม่พบวงฮิสเทอรีซิสเกิดขึ้น จากข้อมูลด้านสมบัติต่างๆ ของผลึกชนิดนี้ อาจเป็นไปได้ว่าผลึก Bi_2GeO_5 จะมีสมบัติเป็น ferroelectric ที่อุณหภูมิคูรี (Curie temperature T_c) มากกว่า 800 K

2.7 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

แก้วเซรามิกในยุคแรกได้พัฒนามากจากบริษัทผลิตแก้วชั้นนำระดับโลก ซึ่งก็คือบริษัท คอร์นิงกลาสส์เวิร์ค (Corning glass Work) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีประวัติในการพัฒนา และเป็นต้นคิดในการประดิษฐ์แก้วที่นำไปประยุกต์ในด้านต่างๆ มากมาย โดยผู้ที่ค้นพบแก้วเซรามิกเป็นคนแรกคือ ดร. สแตนลีย์ โดนัล สตูกีย์ (Dr. Stanley Donald Stookey) ซึ่งเป็นนักวิจัยในบริษัทนี้ เขาพบว่า แก้วเซรามิกสามารถที่จะสร้างมาจากการหลอมแก้วด้วยวิธีแบบดั้งเดิมและเปลี่ยนแก้วเป็นเซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็กมากๆ (fine grained ceramic) โดยกระบวนการวิธีทางความร้อน (heat treatment) [19] ซึ่งในช่วงแรกการประยุกต์แก้วเซรามิกโดยส่วนมากจะนำไปใช้ในสภาวะแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงมาก อย่างเช่น ภาชนะอบอาหาร กระจุกในยานอวกาศ หรือ อุปกรณ์ทางไฟฟ้า ซึ่งแก้วเซรามิกเหล่านี้สามารถทนทานต่ออุณหภูมิที่สูง การเปลี่ยนแปลงความร้อนอย่างฉับพลัน และยังทนต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิสูงได้เป็นอย่างดี หลังจากนั้นเป็นต้นมาก็ได้มีการพัฒนาแก้วเซรามิกอย่างต่อเนื่อง ในแก้วหลายระบบ ตัวอย่างเช่น แก้วในระบบ $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [20] ที่ประกอบไปด้วยผลึกสารละลายของแข็งของ เฟสเบตาควอตซ์ (β -quartz) หรือ เบตาซูดอมีน (β -sudomene) ทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำมากจนเกือบมีค่าเท่ากับศูนย์ สามารถนำไปใช้ประยุกต์เป็นภาชนะประกอบอาหารที่อุณหภูมิสูง และเนื่องจากแก้วเซรามิกชนิดนี้มีผลึกที่มีขนาดต่ำกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร ทำให้มีสมบัติทางแสงที่ดี เช่นมีค่าแสงหักเหสองแนว (birefringence) ที่ต่ำทำให้แสงกระเจิงออกจากแก้วได้น้อยมาก จึงสามารถไปทำเป็นกระจกที่ใช้กับกล้องส่องทางไกล หรืออุปกรณ์ที่รังสีอินฟราเรดทะลุผ่านได้ดี เป็นต้น ส่วนแก้วในระบบที่มีผลึกของฟลูออไมกา (fluormica) ก็สามารถนำไปประยุกต์เป็นแก้วเซรามิกเชิงกล (machinable glass-ceramic) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีมาก จนกระทั่งสามารถนำไปขึ้นรูปได้ง่ายยิ่งขึ้น เช่น การกลึง เหมือนกับโลหะ นอกจากแก้วเซรามิกจะสามารถนำไปประยุกต์ทั้งทางด้านแสงและทางกลได้นั้น การประยุกต์ทางด้านไฟฟ้าก็มีความสำคัญเป็นอย่างมาก อาทิ แก้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงมาก ก็สามารถสร้างได้จากแก้วในระบบ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ โดยอาศัยตัวกระทำให้เกิดนิวคลี-

เอช (nucleating agent) เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ช่วยในการตกผลึก โดยแก้วพื้นฐานที่มีใช้มีองค์ประกอบหลักเป็นคอร์ดิเอไรท์ (cordierite: $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [21]

ขนาดของผลึกในแก้วก็มีความสำคัญมากต่อสมบัติทางแสงของแก้ว ซึ่งถ้ามีการควบคุมตัวแปรในการผลิตแก้วเซรามิก อาทิ องค์ประกอบทางเคมี อุณหภูมิที่ให้อุณหภูมิที่เหมาะสม ก็จะสามารถที่จะปลูกผลึกขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร จนถึงขนาดใหญ่ในเรือนของไมโครเมตรได้ อาทิ ในการปลูกผลึกในแก้วระบบ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ สามารถที่จะปลูกผลึกที่เล็กมากประมาณ 1 นาโนเมตร ผลึกขนาดประมาณ 50 ไมโครเมตร จนกระทั่งผลึกที่มีขนาดประมาณ 0.2-0.3 ไมโครเมตร ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 1(ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ ซึ่งขนาดของผลึกที่ต่างกันนั้นจะทำให้สารมีสมบัติที่แตกต่างกันไปด้วย เช่น ถ้าขนาดของผลึกต่ำกว่า 100 นาโนเมตร แก้วก็จะใส และมีสมบัติทางแสงที่ดี ในขณะที่เมื่อผลึกเริ่มโตขึ้น แก้วก็จะเริ่มมีความโปร่งแสงหรือขุ่นจนกระทั่งทึบแสงในที่สุด นอกจากนี้สัดส่วนความเป็นผลึกในแก้วเซรามิก (crystallinity) ซึ่งก็คืออัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกกับแก้ว เมทริกซ์ก็มีความสำคัญเป็นอย่างมาก ต่อการผลิตแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพ ดังนั้นถึงแม้ว่าผลึกในแก้วจะมีขนาดเล็กแต่ถ้ามีความเป็น crystallinity ต่ำ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกนั้นมีสมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าที่ด้อยลงตามไปด้วย ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่า ชนิดและขนาดของผลึกมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกเป็นอย่างมาก นอกจากนี้รูปร่างและทิศทางการเติบโตของผลึกก็ยังมีมีความสำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกอีกด้วย จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มที่ได้ทำการศึกษาเรื่องแก้วเซรามิกนี้กันมาอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ของแก้วในระบบ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

(ก) นิวเคลียสของ ZrTiO_4 โดยอาศัย TiO_2 เป็น nucleating agent [22]

(ข) , (ค) ผลึกของ เฟสเบตาควอตซ์ (β -quartz) หรือ เบตาซูดอเมเน (β -sudomene) ที่ไม่ได้เจือสารฟลูออรีน (F) และที่เจือ F ตามลำดับ [23]

การปลูกผลึกของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกลงไปแก้วชนิดต่างๆ ก็เป็นหัวข้องานวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกที่น่าสนใจเรื่องหนึ่ง ซึ่งก็ได้เริ่มวิจัยกันตั้งแต่ประมาณปี 1960 โดยที่ Thwin [24] และคณะได้รายงานผลของการปลูกผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ลงไปใน

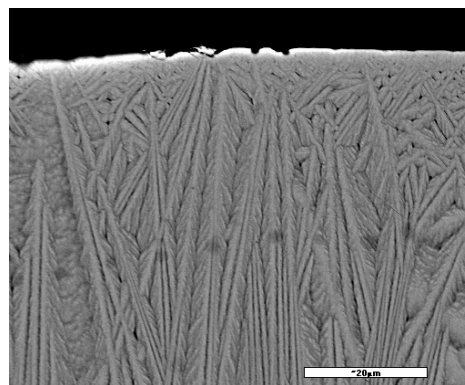
แก้วที่มีองค์ประกอบของ BaTiO_3 อยู่ร้อยละ 90 และโบรอนออกไซด์อยู่ร้อยละ 10 ($90\%\text{BaTiO}_3:10\%\text{B}_2\text{O}_3$) ซึ่งทำให้แก้วเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 200 ที่อุณหภูมิห้องและมีค่าสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำประมาณร้อยละ 1 ถึง 3 เท่านั้น หลังจากนั้นต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้กันมากยิ่งขึ้น โดยมีการปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกชนิดต่างๆ ในแก้วซิลิกาหลายๆ ระบบ เช่น PbNb_2O_6 ในแก้วอะลูมิโนซิลิเกต ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) [25] NaNbO_3 ในแก้วโซเดียมไนโอเบียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$) [26] PbTiO_3 ในแก้ว $\text{PbO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมพบว่าความใสของแก้วขึ้นอยู่กับปริมาณของ SiO_2 เป็นอย่างมาก ยิ่งปริมาณของ SiO_2 น้อยๆ ประมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนักยิ่งมีโอกาสในการทำให้แก้วใสได้มากยิ่งขึ้น [27] นอกจากนี้ ขนาดของผลึกยังมีบทบาทที่สำคัญต่อความใสอย่างที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม นั่นคือยิ่งผลึกมีขนาดใหญ่เท่าใดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกก็จะมากขึ้น ดังนั้นการที่จะผลิตแก้วเซรามิกให้มีความใสเพื่อการประยุกต์ในเชิงแสงอาจจะต้องยอมให้ค่าไดอิเล็กตริกนั้นมีค่าต่ำลง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับกันไปประยุกต์นั่นเอง

นักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจึงมีแนวคิดในการศึกษาระบบแก้วที่มีค่าดรรชนีหักเหใกล้เคียงกับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกให้มากที่สุด เพื่อเป็นการลดประมาณของแสงที่จะกระเจิงออกไปทำให้แก้วมีความใสได้ และยังยอมที่จะให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร เพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กตริกของสาร ในปี ค.ศ. 1991 Komatsu [28] ได้ศึกษาแก้วในระบบที่มีเทลลูเรียมออกไซด์ (TeO_2) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติของแสงที่ไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี นั่นคือมีดรรชนีหักเหสูงใกล้เคียงกลับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริก ซึ่งเขาสามารถปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กตริกในแก้วเทลลูไรด์นี้หลายชนิด อาทิ LiNbO_3 BaTiO_3 และ KNbO_3 และพบว่าสามารถปลูกผลึกในแก้วได้ขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 10 ไมโครเมตรและยังทำให้แก้วมีความใสได้ นอกจากนี้ ในปี 1998 Takenaka ก็สามารถปลูกผลึกของสาร BaTiO_3 ในแก้วและพบว่ามีการเกิดฮาร์โมนิกชั้นที่สอง (second harmonic generation) ได้ดี แม้ว่าผลึกที่ปลูกได้จะมีเฟสเป็นพาราอิเล็กตริกคิวบิก มากกว่าเฟสเฟอร์โรอิเล็กตริกเตตระโกนอลก็ตาม ซึ่งทำให้ค่าสมบัติทางแสงดีขึ้นตามไปด้วย

นอกจากจะใช้แก้วในระบบซิลิเกตมาปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกได้แล้วนั้น แก้วในระบบอื่นก็สามารถนำมาใช้ได้ อาทิ เช่นแก้วในระบบฟอสเฟต (P_2O_5) และบอเรต (B_2O_3) ที่สามารถใช้ปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กตริก LiNbO_3 [29] PbTiO_3 [30-31] และ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [32] ได้เป็นต้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่า การปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกดังที่กล่าวมาข้างต้น ยังอาศัยแก้วพื้นฐานที่ประกอบไปด้วยออกไซด์ที่ทำให้เกิดแก้ว (glass-forming oxide) ซึ่งก็คือ SiO_2 Pb_2O_5 และ B_2O_3 เป็นตัวช่วยสร้างโครงข่ายของโครงสร้างของแก้วที่ใช้ในการตกผลึก ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาที่พบบ่อยครั้งก็คือ ถึงแม้ว่าจะสามารถปลูกผลึกของเฟสเฟอร์โรอิเล็กตริกได้สำเร็จก็ตามแต่ก็มักจะมีเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นมาพร้อมกันด้วย ซึ่งต้องใช้เวลาและความ

พยายามในการควบคุมการตกผลึกที่ต้องการให้ได้ ดังนั้นประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้พยายามที่จะปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อยู่ในโครงสร้างอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใส่ glass-forming oxide ตัวอื่นเพิ่มเข้าไปอีก ตัวอย่างเช่น สารเฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [33] $\text{Pb}_5\text{Si}_3\text{O}_{11}$ [34] ที่มี glass-forming oxide ที่ดีของ GeO_2 และ SiO_2 อยู่ในองค์ประกอบทางเคมีอยู่แล้ว เป็นต้น นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ประกอบไปด้วยตะกั่วแล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไรสารตะกั่ว และที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อื่นๆ ก็เป็นที่สนใจนำมาศึกษา อาทิ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [33] LaBGeO_5 [35] KNbSi_2O_7 [36] และ LiPbPO_4 [37] เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2003 Pengpat และ Holland ได้ค้นพบแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสใหม่คือ Bi_2GeO_5 ซึ่งมี GeO_2 เป็น glass-forming oxide ในองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าสามารถสร้างแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี โดยมีค่าสปอนเทเนียสโพราไลเซชัน (Ps) อยู่สูงถึง $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ซึ่งเป็นค่าที่เทียบได้กับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยทั่วไป อาทิ BaTiO_3 อย่างไรก็ตามแก้วเซรามิกที่ได้ยังไม่มีควมใส เนื่องจากผลึกของ Bi_2GeO_5 จะเติบโตอย่างรวดเร็วเป็นแบบการตกผลึกจากพื้นผิว ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2 ซึ่งเป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่าการเติบโตของผลึกจะเป็นลักษณะแบบเข็มแทงลงมาจากผิวของแก้วเซรามิก [38-39] ดังนั้นถ้าหาสามารถปรับปรุงกระบวนการผลิต ใน การที่จะทำให้สามารถปลูกผลึกชนิดนี้ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกที่ ได้ใส เนื่องจากผลึกที่มีขนาดระดับนาโนจะการกระเจิงของแสงได้ ซึ่งยังเป็นปัญหาที่ นักวิทยาศาสตร์สนใจจะแก้ไขต่อไป



รูปที่ 2.17 ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะสร้างแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผลึกในระดับนาโน โดยจะทำการศึกษาตัวแปรในการควบคุมการตกผลึก ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบทั้งที่มี glass-forming oxide อยู่ในองค์ประกอบของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่แล้ว อย่างเช่น Bi_2GeO_5 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ หรือในระบบที่ไม่มี glass-forming oxide อยู่ในองค์ประกอบ อาทิเช่น LiNbO_3 หรือ KNbO_3 ซึ่งจะเน้นในการใช้แก้วที่มี GeO_2 เป็นองค์ประกอบในแก้วพื้นฐาน เนื่องจาก GeO_2 นี้มีจุดหลอมเหลวไม่สูงมากนัก ทำให้สามารถหลอมแก้วได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าแก้วที่มี SiO_2 เป็นองค์ประกอบ โดยจะทำการควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดของผลึก อาทิ องค์ประกอบทางเคมี อุณหภูมิ อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ และระยะเวลาในการตกผลึก และเนื่องจากงานวิจัยส่วนใหญ่ยังไม่มีการอภิปรายในเรื่องของผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการควบคุมการตกผลึก จึงมีความน่าสนใจที่จะศึกษาเรื่องนี้ให้ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ซึ่งอาจจะต้องศึกษาลึกลงไปในเรื่องของกลไกการเกิดนิวเคลียสในแก้วเหล่านี้ เพราะอุณหภูมิหรืออัตราเร็วในการเกิดนิวเคลียส ก็มีความสำคัญต่อการตกผลึกเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วยังจะทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งในทางกายภาพ ทางแสง ทางไฟฟ้า และอิทธิพลของขนาดของผลึกในแก้วเซรามิกต่อสมบัติดังกล่าว

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในบทนี้ จะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนต่างๆ ที่ใช้ในการตรวจสอบและวิเคราะห์ชิ้นงาน ซึ่งได้แก่ แก้ว แก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งทางด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การวิเคราะห์ทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค ตลอดจนศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดโอด-อิเล็กทรอนิกส์ สภาพนำไฟฟ้า สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทออกซีไนเตรต ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 71.74% ผลิตโดยบริษัท Fluka
2. เจอร์เมเนียมออกไซด์ (GeO_2) ความบริสุทธิ์ 99.999% ผลิตโดยบริษัท CERAC
3. โบรอนออกไซด์ (B_2O_3) ความบริสุทธิ์ 97% ผลิตโดยบริษัท Fluka
4. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Merck
5. กาวเงิน (silver paint)
6. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
7. ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)

3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ช้อนตักสารพลาสติกขนาดต่างๆ
- 3.2.2 ปีกเกอร์ขนาดต่างๆ
- 3.2.3 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.4 ถ้วยแพลทินัม (platinum crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.5 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)
- 3.2.6 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
- 3.2.7 ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
- 3.2.8 ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia balls) ทรงกระบอก
- 3.2.9 เครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling)
- 3.2.10 ตะแกรงพลาสติก

- 3.2.11 แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
- 3.2.12 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C
- 3.2.13 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)
- 3.2.14 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
- 3.2.15 แผงให้ความร้อน (hot plate)
- 3.2.16 ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
- 3.2.17 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
- 3.2.18 โถดูดความชื้น (desiccators)
- 3.2.19 แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
- 3.2.20 เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก
- 3.2.21 เวอร์เนียร์คาลิเปอร์ระบบดิจิทัล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- 3.2.22 กระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1200
- 3.2.23 ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
- 3.2.24 แท่งทองเหลือง (stub)
- 3.2.25 เทปคาร์บอน (carbon tape)
- 3.2.26 เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศไทย
- 3.2.27 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน
- 3.2.28 เครื่องวัด Raman spectrometer (JOBIN YVON HORIBA, T6400 triplemonochromator)
- 3.2.29 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศไทย
- 3.2.30 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศไทย
- 3.2.31 เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz
- 3.2.32 เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ผลิตโดยบริษัท HIOKI ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงอุณหภูมิ 0-500°C
- 3.2.33 เครื่อง LCR meter รุ่น E4980A สำหรับวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า
- 3.2.34 เครื่องวัดวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis analyzer) จากบริษัท RADIANT (TECHNOLOGIE, INC.) model 6093
- 3.2.35 เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100 ใช้สำหรับโพลิงสารตัวอย่าง
- 3.2.36 เครื่องทดสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d₃₃ meter รุ่น 35865)

3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ จะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้ คือ ขั้นตอนที่ 1 จะกล่าวถึงการเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ แก้วบิส്മัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass) แก้วเซรามิกบิส്മัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass-ceramics) และเซรามิกบิส്മัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 ceramic) ส่วนในขั้นตอนที่ 2 นั้นเป็นวิธีการตรวจสอบวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของชิ้นงานตัวอย่าง เช่น การวิเคราะห์ทางความร้อน การศึกษาวิวัฒนาการของเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค ตลอดจนศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติได-อิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก

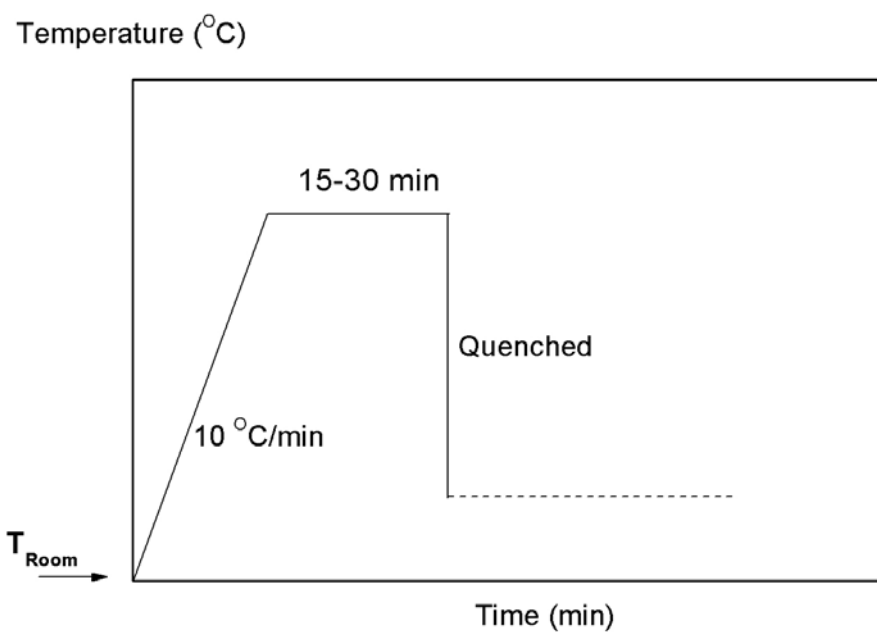
3.3.1 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

3.3.1.1 การเตรียมแก้วบิส്മัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass)

ในการเตรียมแก้วบิส്മัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ จากระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ จะเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบแก้ว โดยเริ่มจากการผสมสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ บิส്മัทออกไซด์ในเตรต ($\text{BiONO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) เจอร์เมเนียมออกไซด์ (GeO_2) และโบรอนออกไซด์ (B_2O_3) เข้าด้วยกันในอัตราส่วนที่คำนวณได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการปลูกผลึก Bi_2GeO_5 โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Pengpat และ Holland จากนั้นนำผงผสมที่ได้มาทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1075°C เป็นเวลา 15-30 นาที โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังรูปที่ 3.1 ในถ้วยหลอมต่างชนิดกัน 2 รูปแบบ คือ ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al_2O_3 crucible) และถ้วยหลอมแพลทินัม (Pt crucible) ตามลำดับ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการหลอมสารโดยใช้ถ้วยหลอมที่มีราคาถูก และสามารถหลอมแก้วได้ในปริมาณมากขึ้น จากนั้นทำให้สารหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) แล้วกดทับอย่างรวดเร็ว แล้วจึงนำแผ่นแก้วที่ได้ไปบดเป็นผงเพื่อนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA ศึกษาวิวัฒนาการของเฟสด้วยเทคนิค XRD และสมบัติทางสเปกโทรสโกปี ตามลำดับ เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ต่อไป

ตาราง 3.1 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้ว Bi_2GeO_5 ในปริมาณ 20 กรัม

mole	Raw materials	M.W.	M.W.*mole	W.F.	20 g.
0.5844	BiONO_3	286.982	167.712	0.8449	16.8980
0.2338	GeO_2	104.589	24.453	0.1232	2.4640
0.0909	B_2O_3	69.619	6.328	0.0319	0.6380
Total			198.493	1.0000	20.0000



รูป 3.1 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว



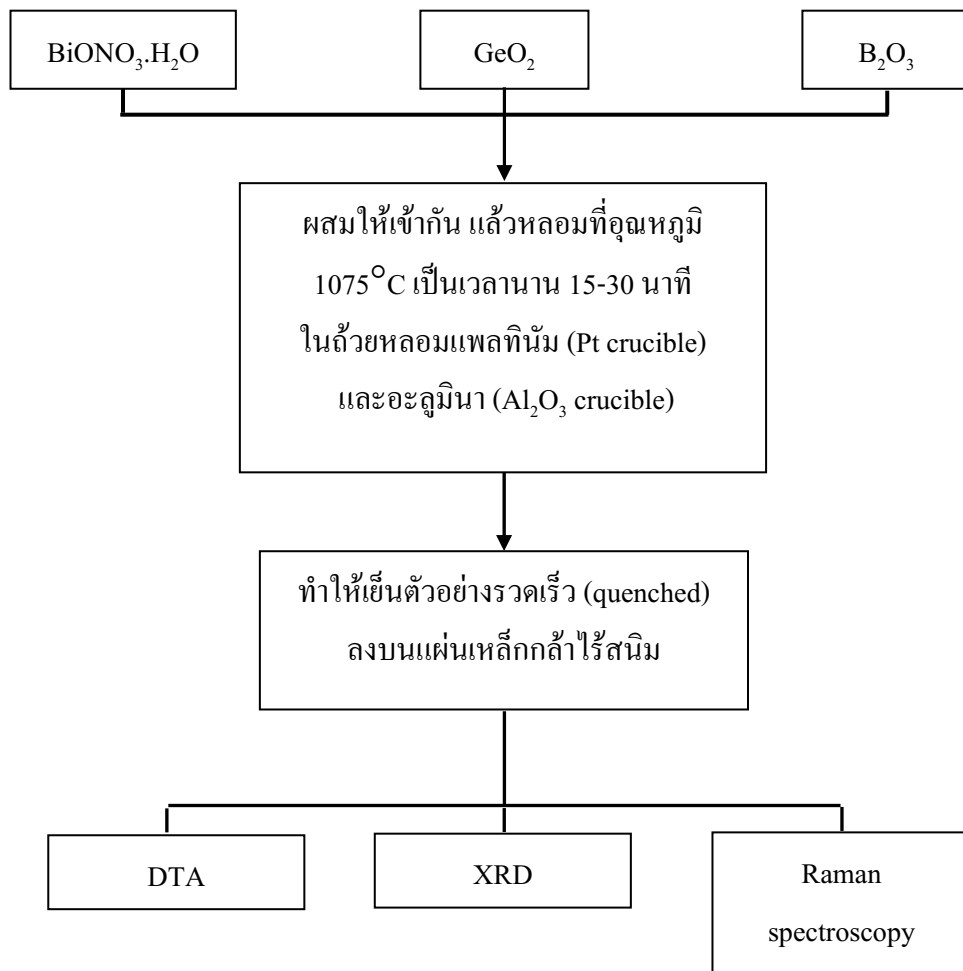
รูป 3.2 ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al_2O_3 crucible)



รูป 3.3 ถ้วยหลอมแพลทินัม (Pt crucible)



รูป 3.4 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับน้ำแก้ว

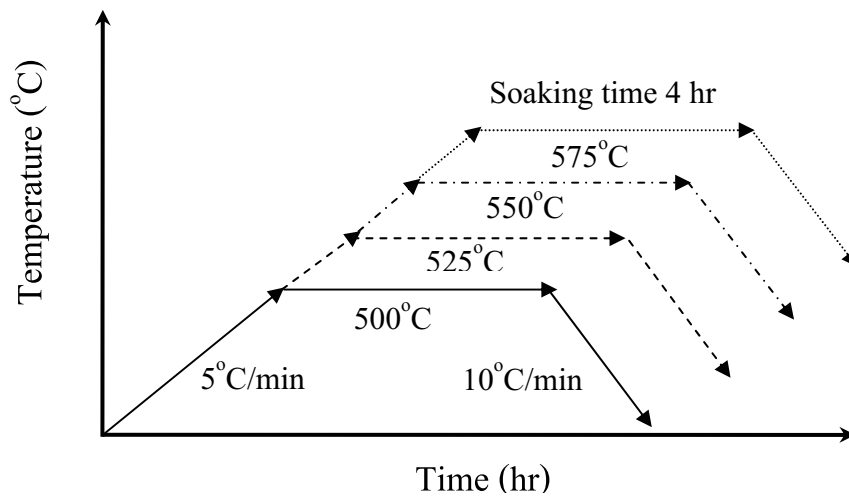


รูป 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้ว

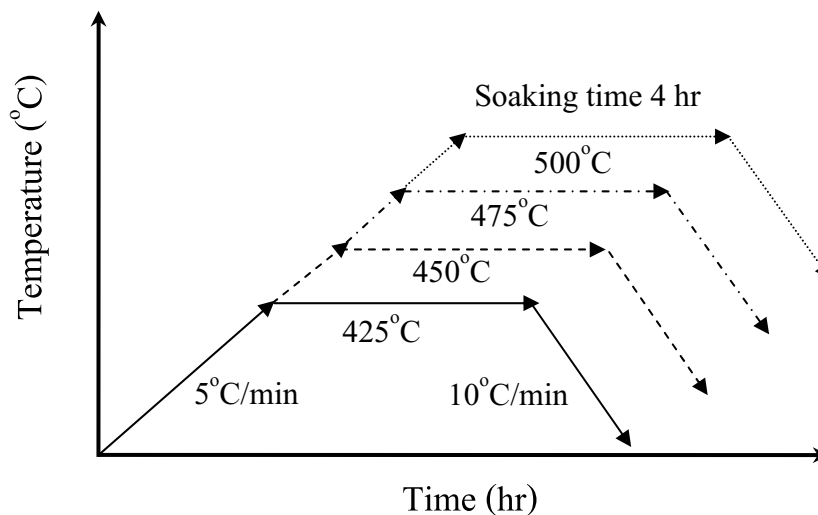
3.3.1.2 การเตรียมแก้วเซรามิกบิสเมทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass-ceramics)

สำหรับการเตรียมแก้วเซรามิกบิสเมทเจอร์เมเนียมออกไซด์ จะเริ่มจากการนำแผ่นแก้วที่ผ่านการหลอมที่อุณหภูมิ 1075°C เป็นเวลา 15 นาที โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในถ้วยหลอมต่างชนิดกัน 2 รูปแบบ คือ ถ้วยหลอมอะลูมินา และถ้วยหลอมแพลทินัม นั้นมาทำการปลูกผลึกลงในแก้ว ด้วยวิธีการทางความร้อน (heat treatment) ตามเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึก โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ทางความร้อนมาเป็นพื้นฐานในการกำหนดเงื่อนไขต่างๆ ดังนี้ คือ ชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินาจะถูกนำมาปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการปลูกผลึกดังรูปที่ 3.6 ส่วนชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยแพลทินานั้นจะถูกนำมาปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตรา

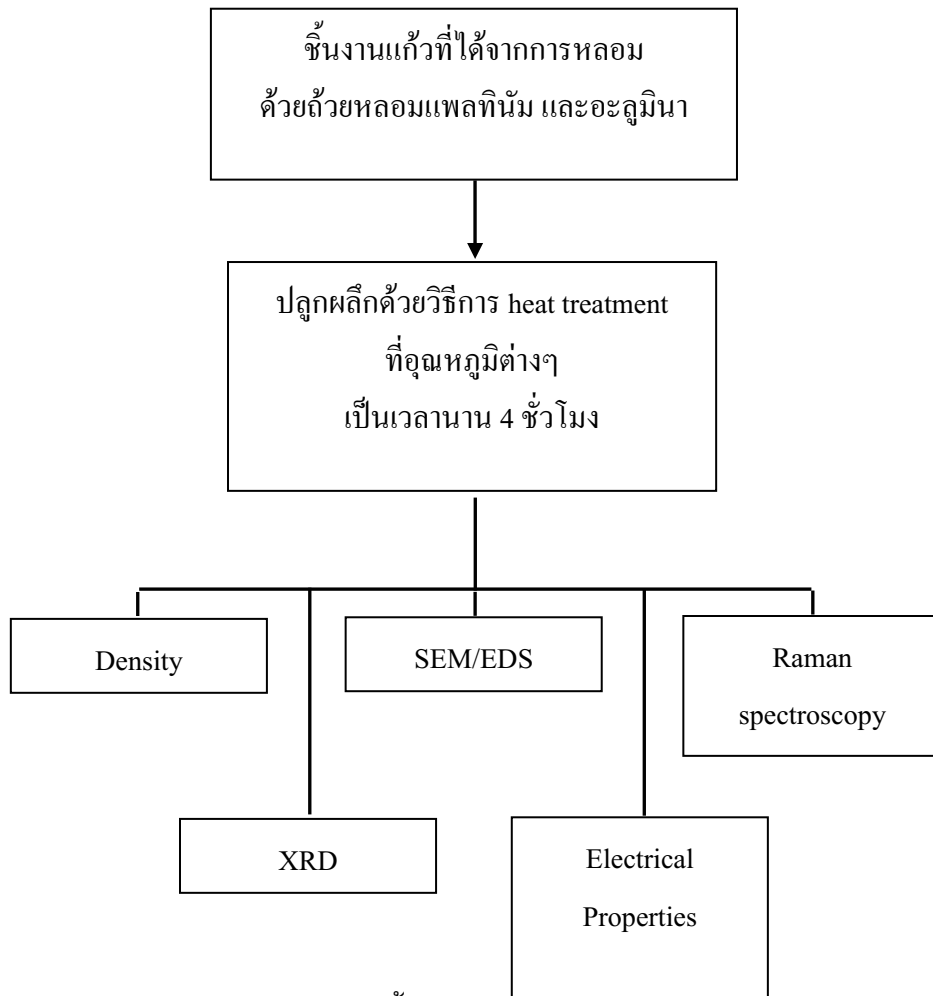
การขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการปลูกผลึกดังรูปที่ 3.7 จากนั้นนำชิ้นงานแก้วซึ่งผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมที่แตกต่างกันและผ่านการปลูกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ แล้ว มาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ



รูป 3.6 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินา



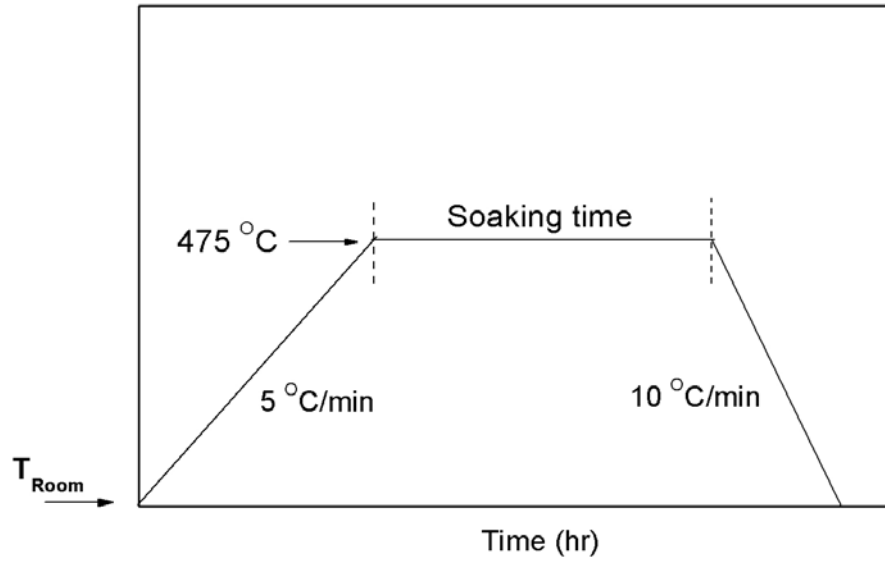
รูป 3.7 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลตินัม



รูป 3.8 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5

นอกจากนั้น ในขั้นตอนของการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 นี้ยังได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาแช่ (soaking times) ที่ใช้ในการเผาปลูกผลึกต่อการเกิดขึ้นของผลึกที่ต้องการและสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานด้วย โดยการนำชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมที่อุณหภูมิ 1075°C ในถ้วยหลอมแพลทินัม เป็นเวลา 15 นาที มาทำการปลูกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่ที่แตกต่างกัน คือ 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับ และมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการปลูกผลึกดังรูปที่ 3.9 จากนั้นนำชิ้นงานแก้วที่ผ่านการปลูกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อนที่เวลาแช่ต่างๆ มาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า และสมบัติเพอร์โวลีเทกทริก ตามลำดับ

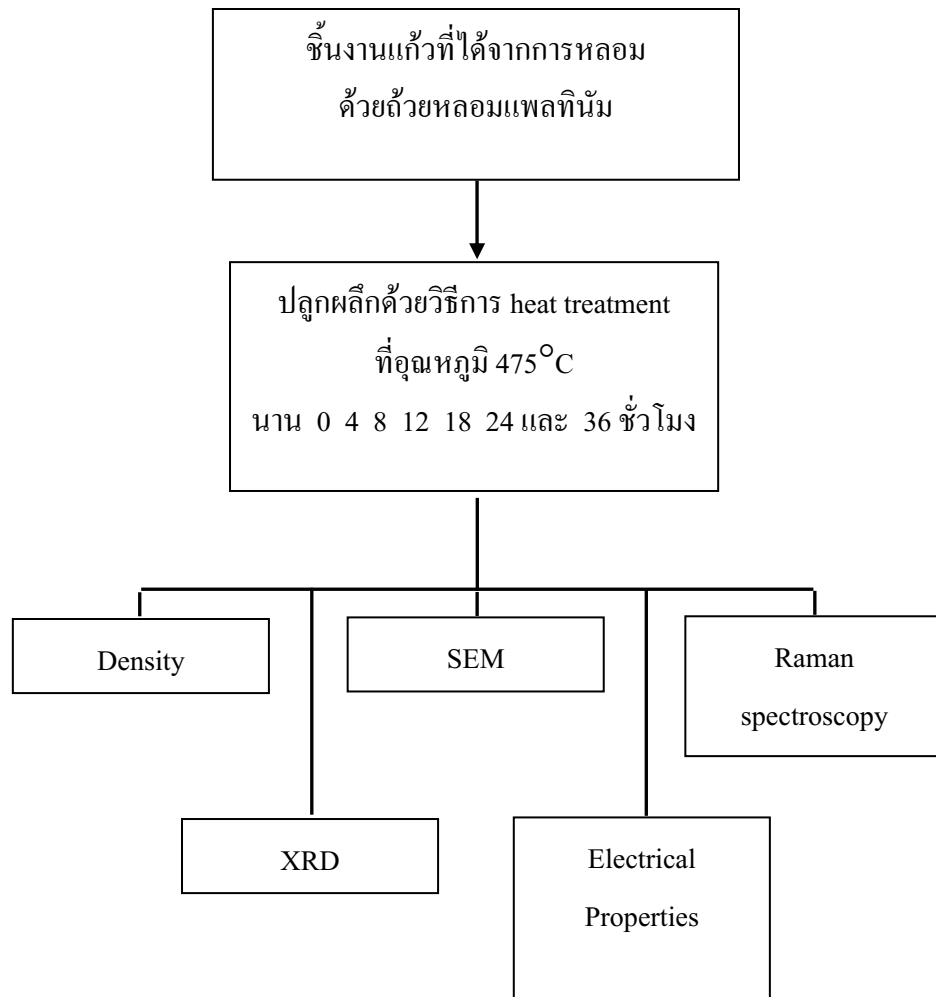
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)



รูป 3.9 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาเผาแช่ที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยหลอมแพลทินัม



รูป 3.10 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)



รูป 3.11 แผนผังแสดงขั้นตอนการปลุกผลึกแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เวลาต่างๆ

3.3.1.3 การเตรียมเซรามิกบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 ceramic)

ในการเตรียมเซรามิกบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ จะเริ่มจากการนำชิ้นงานแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่ผ่านการปลุกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อน (heat treatment) ตามเงื่อนไขที่เหมาะสมโดยอาศัยข้อมูลจากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้ามาเป็นพื้นฐานในการกำหนดเงื่อนไขที่เหมาะสม ซึ่งก็คือ เเผาที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ตามลำดับ มาทำการบดเป็นผงละเอียดด้วยโกร้งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar) จากนั้นนำผงที่ผ่านการบดละเอียดแล้วมาใส่ลงในขวดบดพร้อมลูกบดเซอร์โคเนียทรงกระบอก แล้วทำการบดด้วยเครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling) ดังรูปที่ 3.12 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารเกิด

การกระจายตัวได้ดี หลังจากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการกวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนไปด้วยจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด แล้วจึงนำมาเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (รูปที่ 3.13) เพื่อกำจัดความชื้นออกไป ซึ่งผงที่ได้จะจับตัวกันเป็นก้อน



รูป 3.12 เครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling)



รูป 3.13 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C



รูป 3.14 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)

เมื่อต้องการนำผงที่ได้ไปใช้ในการเตรียมเซรามิก Bi_2GeO_5 จะต้องทำการบดด้วยโกร่งบดสารก่อน (รูปที่ 3.14) เพื่อให้สารที่จับตัวเป็นก้อนแตกตัวออก แล้วกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร ซึ่งจะทำให้ผงที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกัน จากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปชั่งน้ำหนักประมาณ 0.85 กรัม มาอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยแรงดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 15 วินาที จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาวางเรียงลงบนฝาของถ้วยแพลทินัม ดังรูป 3.18 หลังจากนั้นนำไปทำการเผาซินเตอร์ (sintering) ด้วยเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ $500-700^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิคือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ตามแผนผังการเผาซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.19 ชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาแล้ว ถูกนำมาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางสเปกโทรสโกปี ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า สมบัติเพอร์-โรอีเลกทริก และสมบัติเพียโซอีเลกทริก ตามลำดับ



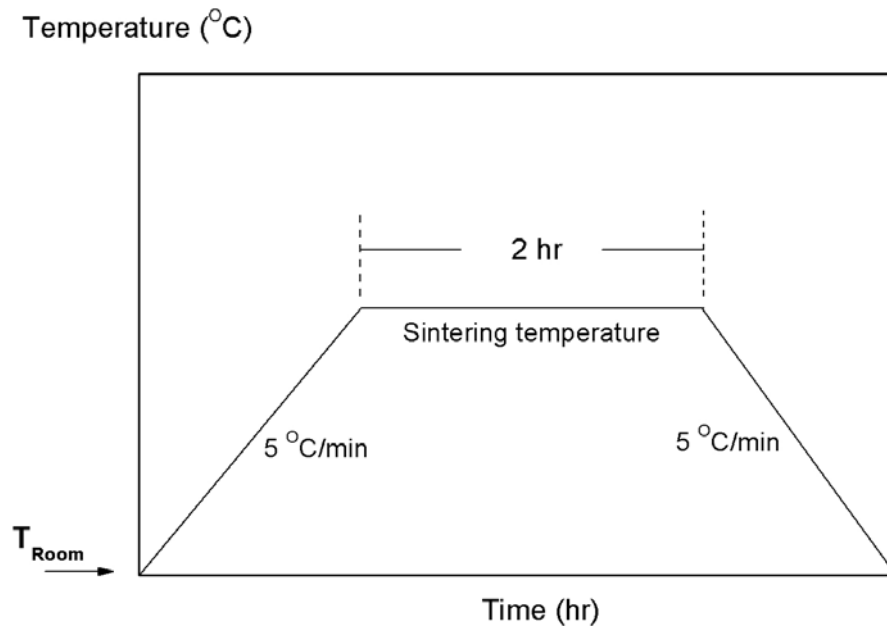
รูป 3.15 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร



รูป 3.16 เครื่องอัดไฮดรอลิก

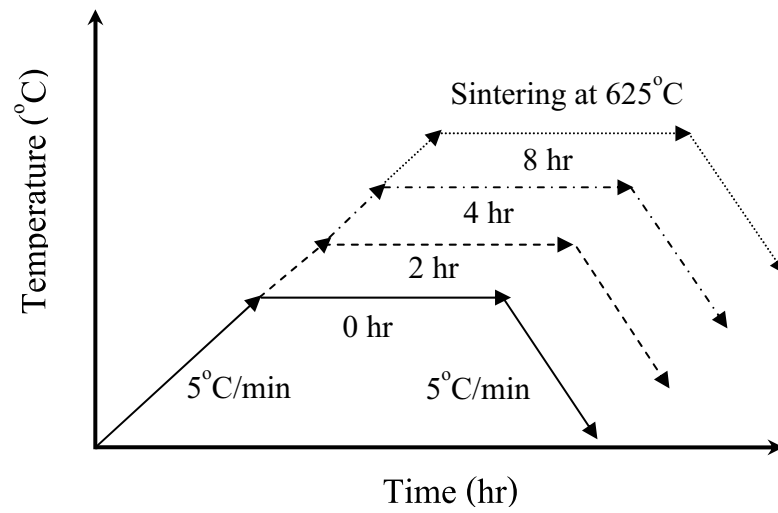


รูป 3.17 ลักษณะการวางชิ้นงานตัวอย่างบนฝาของถ้วยหลอมแพลทินัม

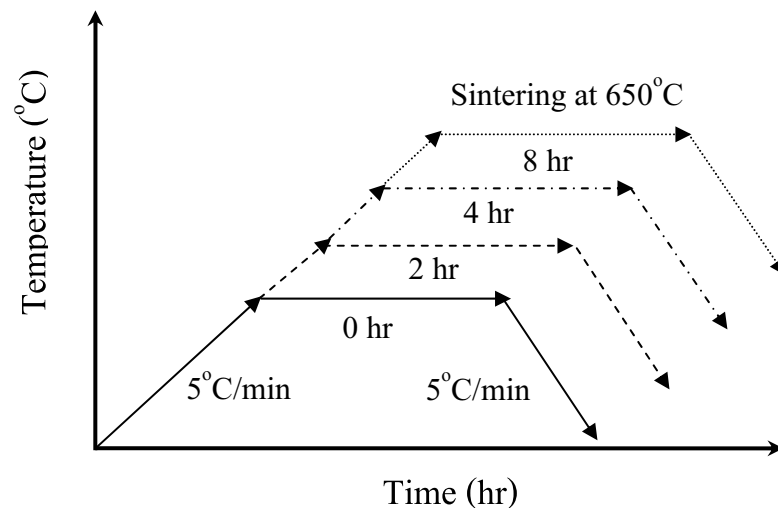


รูป 3.18 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

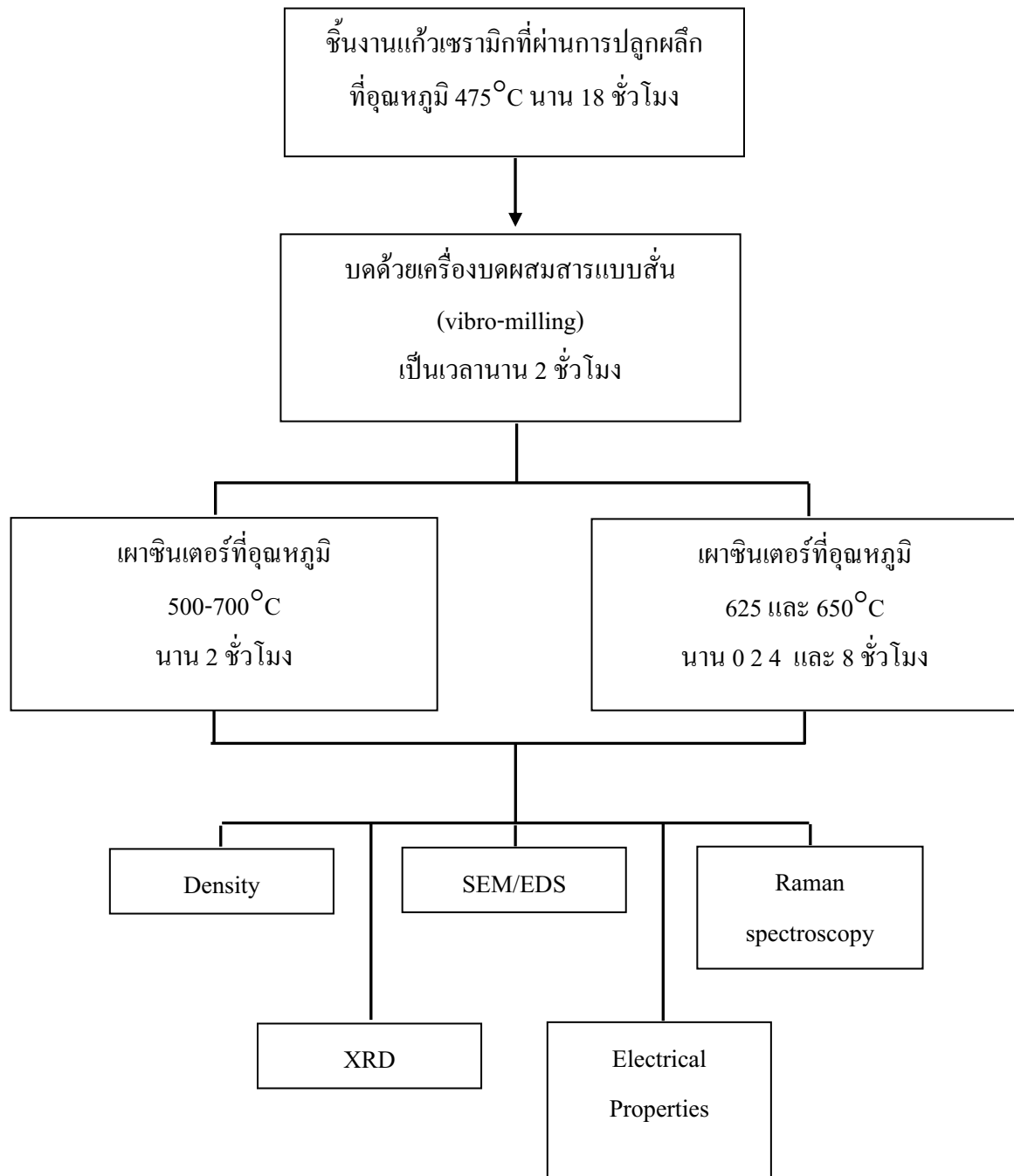
นอกจากนั้น ในขั้นตอนนี้ยังได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาแช่ (soaking times) ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานเซรามิกด้วย โดยการนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วมาทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625 และ 650°C โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่ที่แตกต่างกัน คือ 0 2 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ และมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการเผาซินเตอร์ดังรูปที่ 3.19 และ 3.20 ตามลำดับ จากนั้นนำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่ได้กล่าวมาแล้ว มาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางสเปกโทรสโกปี ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ตามลำดับ



รูป 3.19 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาแช่ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 625°C



รูป 3.20 แผนผังแสดงเงื่อนไขของเวลาแช่ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650°C



รูป 3.21 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก

3.3.2 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง (Characterization and Measurement Method)

หลังจากที่ได้ทำการเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ แก้วบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass) แก้วเซรามิกบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 glass-ceramics) และ เซรามิกบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5 ceramic) ด้วยการใช้เงื่อนไขต่าง ๆ แล้ว จึงนำ ชิ้นงานที่เตรียมได้มาทำการหาลักษณะเฉพาะ โดยเริ่มจากการวิเคราะห์ทางความร้อน การตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ สมบัติทางสเปกโทรสโกปี สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าด้วยการใช้เทคนิคต่าง ๆ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.3.2.1 การวิเคราะห์ทางความร้อน

ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาถึงรายละเอียดของพฤติกรรมทางความร้อนของ สารประกอบบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Bi_2GeO_5) ซึ่งมีจุดประสงค์ในการตรวจสอบหาสถานะ ของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อน (heat treatment) เพื่อ ทำให้เกิดเป็นสารประกอบ Bi_2GeO_5 ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis : DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรม ทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง ดังนั้น ก่อนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนจะต้อง ทำการบดชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ให้เป็นผงก่อน จากนั้นใช้เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor (ดังแสดงในรูปที่ 3.22) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบ ดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการ วิเคราะห์ด้วยวิธีการนี้สามารถนำไปใช้ในการประมาณช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมของการเผา ปลูกผลึกของสารประกอบ Bi_2GeO_5 ลงในแก้วต่อไป



รูป 3.22 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor

3.3.2.2 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด นอกจากนี้รังสีที่ตรวจจับได้นั้นยังสามารถบอกได้ว่ามาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใดอีกด้วย โดยดูจากค่ามุม (Bragg's angle) และความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะของโครงสร้าง

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

1. นำผงและชิ้นงานที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ในแผ่นบรรจุชิ้นงาน (sample holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่างก่อน จากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์)
2. เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60°

3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ 3.1

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ในกรณีนี้ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$)



รูป 3.23 X-ray diffractometer, JEOL

3.3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางสเปกโทรสโกปี

สเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เป็นศาสตร์ที่เกี่ยวกับเรื่องของอันตรกิริยาระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic waves) กับสสาร (matter) ในที่นี้อาจเป็นไปได้ทั้งการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน การเปลี่ยนระดับพลังงานของการหมุน (rotation) และการสั่น (vibration) ของโมเลกุล ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จะสามารถนำไปวิเคราะห์หาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสสารที่ทำการทดสอบได้ อาทิ ความยาวพันธะ (bond length) มุมพันธะ (bond angle) ความแข็งแรงของพันธะ การเปลี่ยนแปลงภายในและระหว่างโมเลกุล เป็นต้น

การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) เกิดขึ้นโดยใช้ลำแสงสีเดียว (Monochromatic radiation) ที่มีความเข้มสูง (intensity) สูง ผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แสงส่วนใหญ่ทะลุผ่าน แสงบางส่วนดูดกลืน แต่จะมีส่วนน้อยที่เกิดการกระเจิงไปทุกทิศทาง ด้วยการชนแบบยืดหยุ่นและไม่ยืดหยุ่น โดย Raman scattering จะเกิดขึ้นเมื่อมีการชนแบบไม่ยืดหยุ่นเกิดขึ้นเท่านั้น และมักจะเกิดกับโมเลกุลที่มีความสมมาตร (symmetric) ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบทางสเปกโทรสโกปีที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะของโครงสร้างของสาร

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

1. นำผงและชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์มาบรรจุลงบนแผ่นกระจกสไลด์ จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงาน
2. เริ่มทำการทดสอบโดยกำหนด wave number สำหรับตรวจสอบ ตั้งแต่ 200-1500 ซึ่งผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับ wave number จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลใน data base



รูป 3.24 เครื่อง Raman spectrometer

3.3.2.4 การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วจึงนำชิ้นงานตัวอย่าง

มาชั่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูปทรงภายนอกของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการต้มมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) แล้วจึงนำไปอบอุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.2

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \quad (3.2)$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานและของน้ำตามลำดับ

W_1 คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังจากอบแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศหลังจากต้มในน้ำ

W_3 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำหลังจากต้มในน้ำ



รูป 3.25 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล สำหรับวัดค่าความหนาแน่น

3.3.2.5 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาค จะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก และเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมได้ ด้วยการถ่ายภาพจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยชิ้นงานแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคในโหมดอิเล็กตรอนแบบ

กระเจิงกลับ (back scattered electron) นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค EDS อีกด้วย ส่วนชิ้นงานเซรามิก Bi_2GeO_5 นั้นจะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งในโหมด back scattered electron และโหมด scanning electron เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาประกอบอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารและชิ้นงานที่เตรียมได้ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างดังนี้ คือ

1. นำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้มาทำขัดผิวหน้าชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1200 ตามลำดับ แล้วนำไปขัดด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน จนผิวหน้าของชิ้นงานมีความมันวาวคล้ายกระจก จากนั้นทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานไปอบในตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเป็นการกำจัดความชื้นออกไปจากชิ้นงาน

2. ในส่วนของชิ้นงานที่เป็นเซรามิกนั้นจะถูกนำไปทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน แล้วนำไปอบในตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงานแห้งเช่นเดียวกับชิ้นงานที่เป็นแก้วเซรามิก จากนั้นทำการหักชิ้นงานตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลงก่อนนำไปติดบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอน โดยจัดให้บริเวณรอยหัก (fracture surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ

3. ทำการเคลือบผิวของชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำ โดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 1 นาที ก่อนที่จะนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดต่าง ๆ ตามความเหมาะสม เพื่อการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูป 3.26 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E



รูป 3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum
(JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274

3.3.2.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

3.3.2.6.1 การตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ϵ_r)

และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss, $\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28°C สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR HITESTER รุ่น 3532-50 ดังรูปที่ 3.28 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ในช่วงความถี่ 1 kHz – 20 kHz โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างซึ่งได้แก่ แก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 และเซรามิก Bi_2GeO_5 ซึ่งผ่านการเตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆ มาแล้ว มาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 เพื่อให้ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานขนานกัน จากนั้นวัดค่าความหนาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานทดสอบ แล้วไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการทากาวเงินแบบแห้งได้ในอากาศ (air-dry silver paint) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 10 และ 20 kHz ตามลำดับ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่บันทึกได้มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการที่ 3.3

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.3)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่าง
 C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)
 d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)
 A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m²)
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m



รูป 3.28 แสดงเครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50

3.3.2.6.2 การตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ (Relative permittivity VS Temperature)

ในการทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถทำให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิที่แก้วเซรามิก หรือเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึก Bi_2GeO_5 เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสองค์ประกอบ โดยเมื่อแก้วเซรามิกหรือเซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบขึ้นนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว และชัดเจนในช่วงอุณหภูมินั้นๆ ซึ่งในวัสดุแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่แตกต่างกันออกไป โดยในงานทดลองนี้จะเริ่มจากการนำชิ้นงานที่ผ่านการชัดเจนผิวหน้าทั้งสองด้านขนานกันแล้ว มาทำขั้วไฟฟ้าโดยการทาภาวเงินแบบแห้งได้ในอากาศทั้งสอง

ด้านของชิ้นงาน จากนั้นจึงนำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก โดยใช้เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276 A ซึ่งต่อเข้ากับเตาเผาที่ควบคุมอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.29 และทำการตรวจสอบในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ ประมาณ 30°C ไปจนถึง 500°C ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ประมาณ 300°C/hr ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ



รูป 3.29 แสดงเครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น 4276 A พร้อมชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

3.3.2.6.3 การตรวจสอบสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity)

ในการตรวจสอบค่าสภาพนำไฟฟ้านั้น ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28°C โดยใช้เครื่อง LCR meter รุ่น E4980A ดังรูปที่ 3.30 ซึ่งสามารถวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (R) ในช่วงความถี่ 20 Hz – 20 MHz โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างซึ่งได้แก่ แก้วเซรามิกและเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึก Bi_2GeO_5 ซึ่งผ่านการเตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆ มาแล้ว มาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 เพื่อให้ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานขนานกัน จากนั้นวัดค่าความหนาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานทดสอบ แล้วไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการทากาวเงินแบบแห้งได้ในอากาศ (air-dry silver paint) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานมาทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่บันทึกได้มาทำการคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้าต่อไป จากสมการที่ 3.4

$$\frac{1}{R} = \frac{\sigma A}{l} \quad \text{หรือ} \quad \sigma = \frac{l}{AR} \quad (3.4)$$

เมื่อ σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่าง
มีหน่วยเป็นซีเมนส์ต่อเมตร (S/m)

R คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้า มีหน่วยเป็นโอห์ม (Ω)

l คือ ความยาว มีหน่วยเป็นเมตร (m)

A คือ พื้นที่หน้าตัด มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)



รูป 3.30 LCR meter รุ่น E4980A

3.3.2.6.4 การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric measurement)

ในงานทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกและเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารประกอบ Bi_2GeO_5 ซึ่งผ่านการทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงินชนิดแห้งได้ในอากาศแล้ว มาทำการตรวจสอบสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวิเคราะห์จากวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) เพื่อการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า และโพลาริเซชันของแก้วเซรามิกและเซรามิกดังที่กล่าวมา อีกทั้งยังได้ทำการศึกษาถึงสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) และค่าสนามไฟฟ้าคงเหลือของโพลาริเซชัน (coercive electric field; E_c) เพื่อเป็นแนวทางก่อนการโพลิงเซรามิก Bi_2GeO_5 ซึ่งจะสามารถประมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่สามารถให้แก่ชิ้นงานเซรามิกได้ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า (breakdown) ซึ่งเป็นผลให้ชิ้นงานเกิดความเสียหายได้ โดยใช้เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis analyzer) จากบริษัท RADIANT (TECHNOLOGIE, INC.) model 6093 ซึ่งสามารถให้สนามไฟฟ้าได้สูงสุดที่ 20 kV/cm โดยเริ่มจากการนำชิ้นทดสอบมาใส่ในชุดทดสอบ ซึ่งชิ้นงานทดสอบจะถูกจุ่มลงในน้ำมันซิลิโคน จากนั้นทำการทดสอบโดยค่อยๆ เพิ่มสนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไป ทำการเก็บข้อมูลพร้อมทั้งจดบันทึกข้อมูลจนครบ

3.3.2.6.5 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33})

ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก Bi_2GeO_5 สามารถทำได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินชนิดแห้งได้ในอากาศทั้งสองด้านของชิ้นงาน และผ่านการตรวจสอบขอบของชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเข้าไป มาทำการการโพลลิง (poling) สารเซรามิก เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติเพียโซอิเล็กทริก โดยทำการโพลลิงในซิลิโคนที่ความต่างศักย์ 3 kV/mm ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) และแช่ทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่นาน 15 นาที ด้วยเครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100 ดังรูปที่ 3.31 จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการโพลลิงมาแล้ว ออกมาจากเครื่องทดสอบแล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงก่อนนำมาวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกต่อไป ด้วยเครื่อง d_{33} meter รุ่น 35865 ดังรูปที่ 3.32



รูป 3.31 เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100



รูป 3.32 เครื่องทดสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลอง โดยเริ่มจากการศึกษาแก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกเฟโรอิเล็กทริกไรสารตะกั่วในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกทำการศึกษาผลึก Bi_2GeO_5 โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาขั้นตอน และวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนศึกษาถึงสมบัติในด้านต่างๆ ของแก้วเซรามิกดังกล่าว เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางความร้อน สมบัติทางสเปกโทรสโกปี และสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญๆ อันได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟโรอิเล็กทริก นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาต่อในด้านการเตรียมแบบเซรามิก ตลอดจนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อีกด้วย โดยมีรายละเอียดของผลการทดลองดังนี้

4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้ว ในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$

ในการเตรียมชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกเฟโรอิเล็กทริกไรสารตะกั่วในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ นั้น จะต้องเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานแก้วก่อน โดยเริ่มจากการหลอมส่วนประกอบต่างๆ ของแก้ว ได้แก่ $\text{BiONO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ GeO_2 และ B_2O_3 เข้าด้วยกัน ตามอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการปลูกผลึก Bi_2GeO_5 โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Pengpat และ Holland ในแก้วหลอมต่างชนิดกัน 2 รูปแบบ คือ แก้วอะลูมินา และแก้วแพลทินัม ตามลำดับ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการหลอมสารโดยใช้แก้วหลอมที่มีราคาถูก และสามารถหลอมแก้วได้ในปริมาณมากขึ้น โดยกำหนดเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ $1000\text{-}1050^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 15-30 นาที จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenched) ลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม แล้วนำแก้วที่ได้ไปบดเป็นผงเพื่อนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA วิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และสมบัติทางสเปกโทรสโกปีด้วยรามานสเปกโทรสโกปี เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ต่อไป

4.1.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

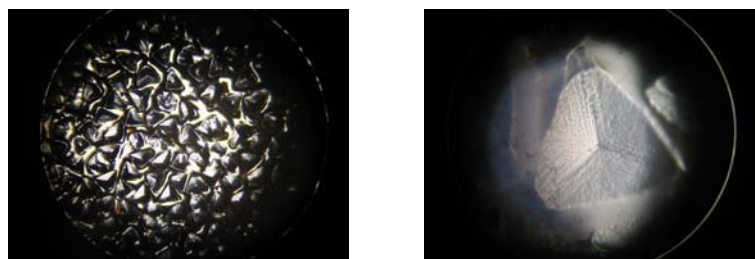
จากการเตรียมชิ้นงานด้วยวิธีการหลอมแก้วนั้น พบว่า ลักษณะของชิ้นงานที่เตรียมได้จากการหลอมที่เงื่อนไขแตกต่างกัน คือ ผ่านการหลอมในแก้วหลอมต่างชนิดกัน 2 รูปแบบ คือ แก้วอะลูมินา และแก้วแพลทินัม จะมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วย

เบ้าหลอมแพลทินัมจะมีลักษณะที่ใส แสงทะลุผ่านได้ มีสีดำ ส่วนชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา จะมีความโปร่งใส และโปร่งแสงเช่นเดียวกันกับชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม แต่มีสีแดง ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งจากผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันนี้ อาจเป็นผลมาจากการปนเปื้อนของธาตุองค์ประกอบที่เป็นส่วนประกอบของเบ้าหลอมอะลูมินา ซึ่งทำให้สีของแก้วที่ได้แตกต่างกัน



รูป 4.1 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่างๆ

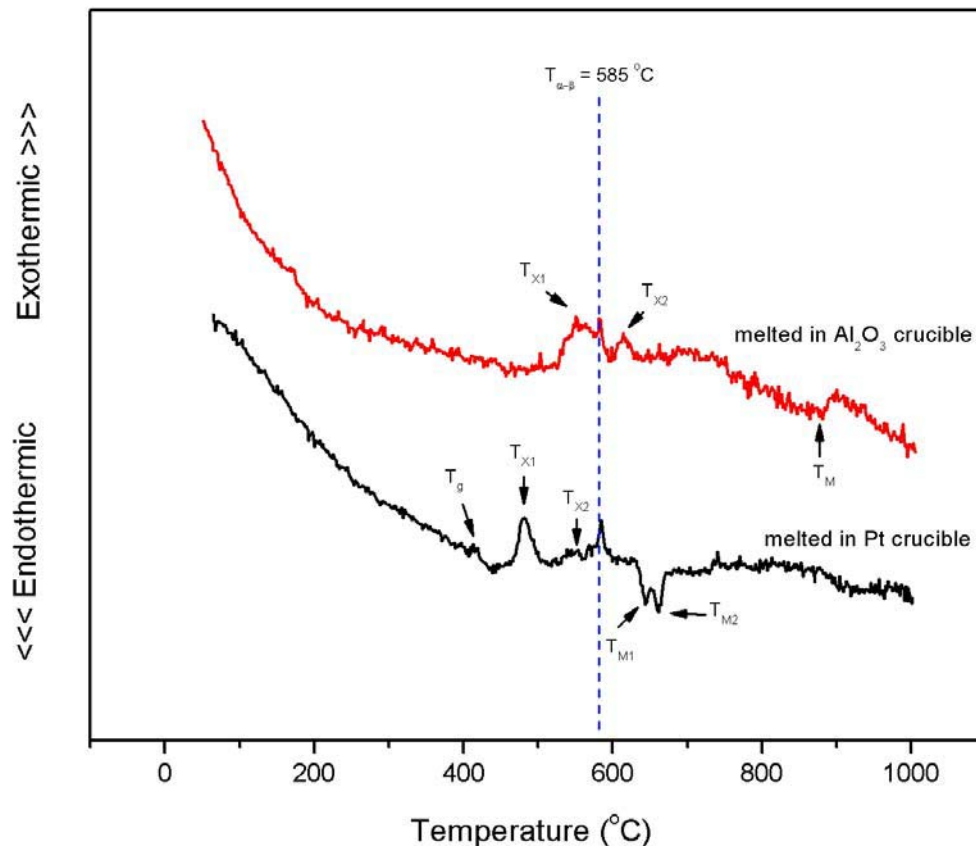
ในการเตรียมแก้วด้วยวิธีการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมนั้น แก้วที่ได้เป็นสีดำเสมอ เนื่องจากในขั้นตอนของการทำให้สารหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว มักจะมีการตกผลึกของผลึกบางส่วนเกิดขึ้นอยู่ภายในเนื้อแก้ว ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความไม่เสถียรของน้ำแก้ว เนื่องจากอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมแก้วชนิดนี้อยู่ใกล้กับบริเวณ glass transformation region ทำให้ไม่สามารถควบคุมการตกผลึกที่เกิดขึ้นที่ให้น้ำแก้วเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วได้ และเมื่อนำชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมนั้นมาตรวจสอบโครงสร้างของผลึกที่เกิดขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (optical microscope) พบว่า ผลึกที่เกิดขึ้นนั้น มีลักษณะเป็นผลึกคล้ายพริมาติดฐานสามเหลี่ยม กระจายอยู่ทั่วไปอย่างไม่เป็นระเบียบในเนื้อแก้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูป 4.2 ลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม ระหว่างการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA

จากการตรวจสอบผงแก้วที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้ โดยใช้การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) ไปจนถึงอุณหภูมิ 1000°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน พบว่า มีรูปแบบดังแสดงในรูป 4.3 คือ เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของผงแก้ว โดยมีทั้งกระบวนการดูด (endothermic) และคายพลังงาน (exothermic) เกิดขึ้น ดังนั้นคือ แก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินา จะพบพีคของการคายพลังงานอยู่ 3 พีคหลัก คือ ที่อุณหภูมิ 545 585 และ 605°C ตามลำดับ ซึ่งพีคนี้จะแสดงถึงช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกหรือเปลี่ยนเฟสในแก้ว (T_x) นอกจากนี้ ยังตรวจพบพีคของการดูดพลังงานด้วย คือ ที่อุณหภูมิ 870°C โดยการดูดพลังงานนี้จะแสดงถึงอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว (T_m) ส่วนแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยแพลทินัม นั้น จะมีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกอยู่ 3 ช่วงเช่นเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิ 475 541 และ 585°C ตามลำดับ และมีอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้วอยู่ที่ 640 และ 657°C ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังตรวจพบว่าแก้วชนิดนี้ยังมีอุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้วเกิดขึ้นอีกด้วย คือ ที่อุณหภูมิ 408°C และเมื่อทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิโดยรวมของแก้วที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชุด พบว่า แก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินา จะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกและอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงกว่าแก้วที่หลอมด้วยแพลทินัม ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการปนเปื้อนของออกไซด์ของอะลูมินาลงไปในองค์ประกอบของแก้วในขั้นตอนของการหลอม ส่งผลทำให้อุณหภูมิโดยรวมของระบบสูงขึ้น



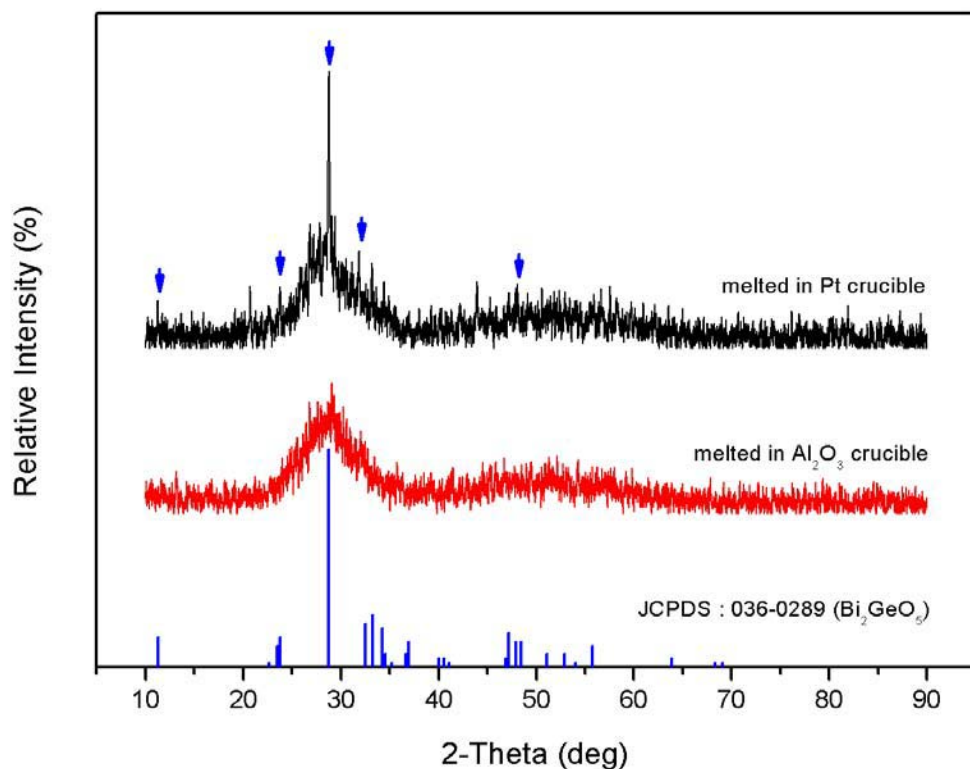
รูป 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA ของแก้ว
ที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่างๆ

จากการศึกษาค้นคว้าของ Pengpat และ Holland ได้รายงานไว้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกของแก้วเซรามิกในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ นั้นมีอยู่หลายช่วง แต่ช่วงที่จะเกิดผลึก Bi_2GeO_5 ได้อย่างสมบูรณ์ที่สุด โดยไม่มีเฟสอื่นๆ ปนอยู่ คือ ที่อุณหภูมิ T_{x1} หรือ 475°C เท่านั้น ดังนั้นเมื่อนำผลการวิเคราะห์ที่ได้มาเทียบเคียงกับงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกของแก้วชนิดนี้ คือ ที่อุณหภูมิ 545°C สำหรับแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินา และที่อุณหภูมิ 475°C สำหรับแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยแพลทินัม

4.1.3 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค XRD พบว่า แก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินานั้น ไม่มีความเป็นผลึกอยู่เลย หรืออาจกล่าวได้ว่ามีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือแก้ว โดยสังเกตได้จาก

ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.4 คือ เป็นพีคกว้าง (broad) แบบอัญฐาน ส่วนแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม พบว่า มีรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คล้ายกับแก้วที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น แต่มีการตรวจพบพีคของเฟสองค์ประกอบที่เป็นผลึกเกิดขึ้นบางส่วนที่มุม 2θ เท่ากับ 23.8 28.8 32.5 และ 47.2 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อนำไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยการเทียบกับข้อมูลจาก JCPDS พบว่า เฟสของผลึกที่เกิดขึ้น เป็นเฟสที่มีความสอดคล้องกับเฟสของบิสมีทเจอร์เมเนียมออกไซด์ หรือ Bi_2GeO_5 และตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 036-0289 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic structure)

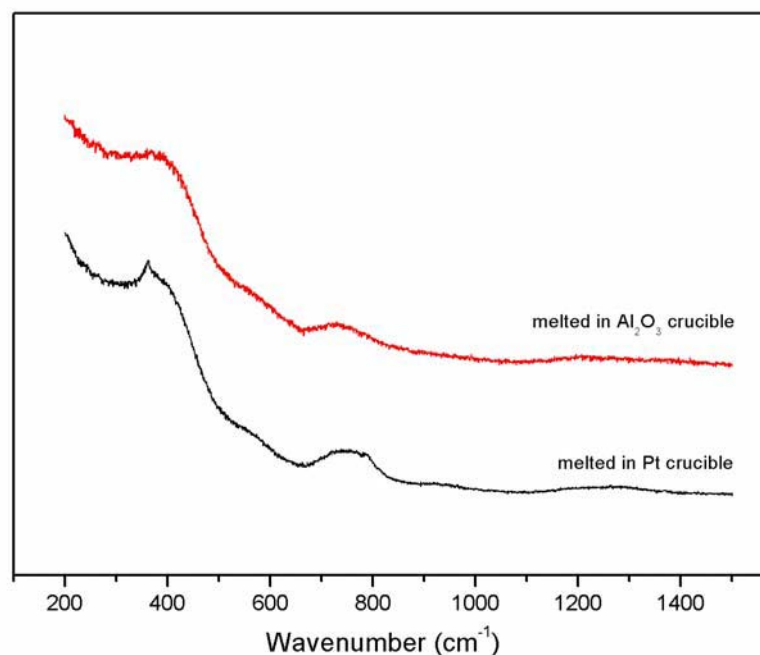


รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่างๆ

4.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี

จากการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของผงแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขของเบ้าหลอมที่แตกต่างกัน ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบรามาน พบว่า แก้วที่เตรียมได้ในทุกเงื่อนไข จะมีพีคของรามานสเปกตรัมเกิดขึ้นในหลายช่วง wavenumber และมีลักษณะที่

คล้ายกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 โดยขอเรียงลำดับพีคที่เกิดขึ้นจาก wavenumber ที่มีค่าน้อยไปหามาก ดังนี้คือ พีคที่เกิดขึ้นในช่วง wavenumber ต่ำกว่า 300 cm^{-1} จะแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของอะตอม Bi^{3+} ในโมเลกุลของ BiO_6 พีคที่เกิดขึ้นบริเวณ wavenumber ประมาณ 380 cm^{-1} จะแสดงให้เห็นถึงการเกิด Bi-O-Bi stretching ของโมเลกุล BiO_6 พีคที่เกิดขึ้นบริเวณ wavenumber ประมาณ 570 cm^{-1} จะแสดงให้เห็นถึงการเกิด symmetric stretching ของ Ge-O-Ge พีคที่เกิดขึ้นในช่วง wavenumber ประมาณ 750 cm^{-1} จะแสดงให้เห็นถึงการเกิด Ge-O stretching ส่วนบริเวณพีคที่เกิดขึ้นในช่วง wavenumber ประมาณ $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ จะมีลักษณะค่อนข้างกว้าง แบนราบ และมีความสูงค่อนข้างต่ำกว่าพีคอื่นๆ ซึ่งพีคในช่วงนี้จะแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของ symmetric vibration ของพันธะ B-O⁻ ใน $\text{Bi}_2\text{O}_7^{2-}$ triangles จากผลการวิเคราะห์ที่ได้กล่าวมาในข้างต้น จะเห็นได้ว่า พีคที่เกิดขึ้นในรูปแบบของรามานสเปกตรัมอาจบอกได้ว่าแก้วที่เตรียมได้จากทุกเงื่อนไขนี้ น่าจะประกอบไปด้วยโมเลกุลของ Bi-O, Ge-O และ B-O อยู่รวมกัน โดยที่ B-O จะพบในปริมาณที่น้อยกว่า Bi-O และ Ge-O มาก เมื่อสังเกตจากความสูงของพีคที่ปรากฏ



รูป 4.5 รูปแบบรามานสเปกตรัมของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่างๆ

4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก ในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$

ในการเตรียมชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกเฟโรอิเล็กทริกไร์สารตะกั่วในระบบ $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ นั้น จะอาศัยข้อมูลจากการวิเคราะห์ทางความร้อนมาใช้ในการ

พิจารณาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อน ซึ่งพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก Bi_2GeO_5 ได้อย่างสมบูรณ์ที่สุด โดยไม่มีเฟสอื่นๆ ปนอยู่ คือ ที่อุณหภูมิ 545°C สำหรับแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินา และที่อุณหภูมิ 475°C สำหรับแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยแพลทินัม จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม และเบ้าหลอมอะลูมินา ทำการปลูกผลึกลงในแก้วด้วยวิธีการทางความร้อน (heat treatment) ตามเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกดังนี้ คือ ชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินาจะถูกนำมาปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ส่วนชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยแพลทินัมนั้นจะถูกนำมาปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ แล้วนำแก้วเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ ซึ่งในเบื้องต้นได้ทำการแบ่งหัวข้อเพื่อความเข้าใจ และใช้ในการอธิบายผลการทดลองจากงานวิจัยนี้ไว้ 2 หัวข้อด้วยกัน โดยแบ่งตามเงื่อนไขของเบ้าหลอมที่ใช้ในการเตรียมแก้ว ได้แก่

1. การเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม
2. การเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา

โดยขอเริ่มจากการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยแพลทินัมก่อน แล้วตามด้วยแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา ตามลำดับ

4.2.1 ผลการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

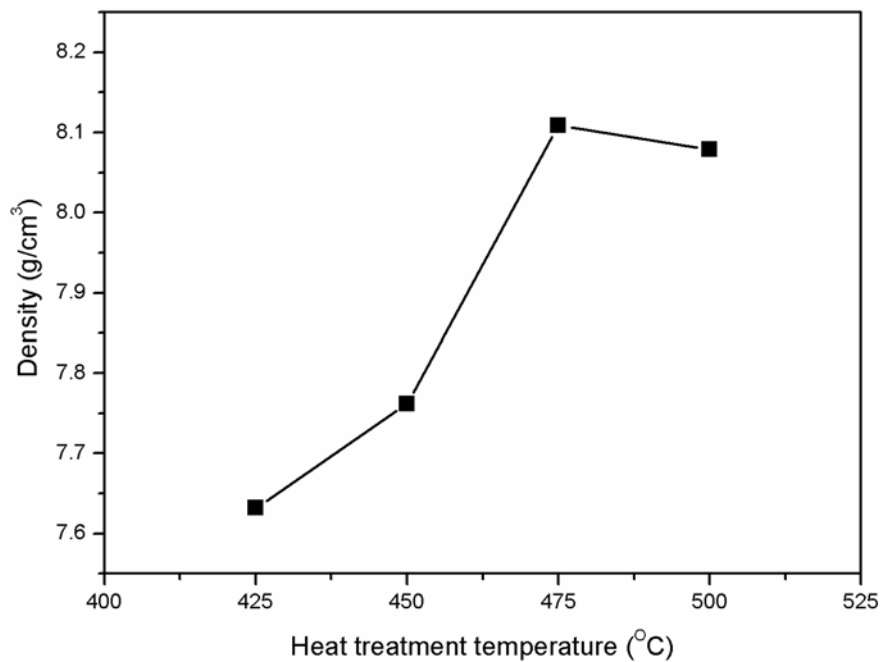
จากการเตรียมชิ้นงานแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยแพลทินัมซึ่งผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ พบว่า ลักษณะของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จะมีลักษณะสีเปลี่ยนไป ดังรูปที่ 4.6 คือ เปลี่ยนจากแก้วสีดำเป็นสีเทา ความโปร่งใส และโปร่งแสงจะลดลงตามอุณหภูมิของการ heat treatment ที่เพิ่มขึ้น ซึ่ง

อาจเป็นผลมาจากการเกิดผลึกขึ้นภายในแก้ว ส่งผลทำให้แสงที่มากกระทบที่ผิวของชิ้นงานถูกกระเจิงออกไปหมด ลักษณะชิ้นงานที่ได้จึงทึบแสง



รูป 4.6 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โดยการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยหลักการแทนที่ของ Archimedes พบว่า ชิ้นงานจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการ heat treatment แต่จะเพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่งเท่านั้นและจะลดลงเล็กน้อยก่อนอุณหภูมิของการหลอมเหลว ดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยมีความหนาแน่นสูงที่สุด คือ ประมาณ 8.11 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 475°C หลังจากนั้นความหนาแน่นจะลดลง ซึ่งอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแก้วเซรามิก หรือรูพรุนหลังจากมีการตกผลึกของเฟส Bi_2GeO_5 เพิ่มมากขึ้น ซึ่งในเบื้องต้นอุณหภูมิที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงสุดนี้ จะถูกกำหนดเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการเตรียมแก้วเซรามิกชนิดนี้ต่อไป

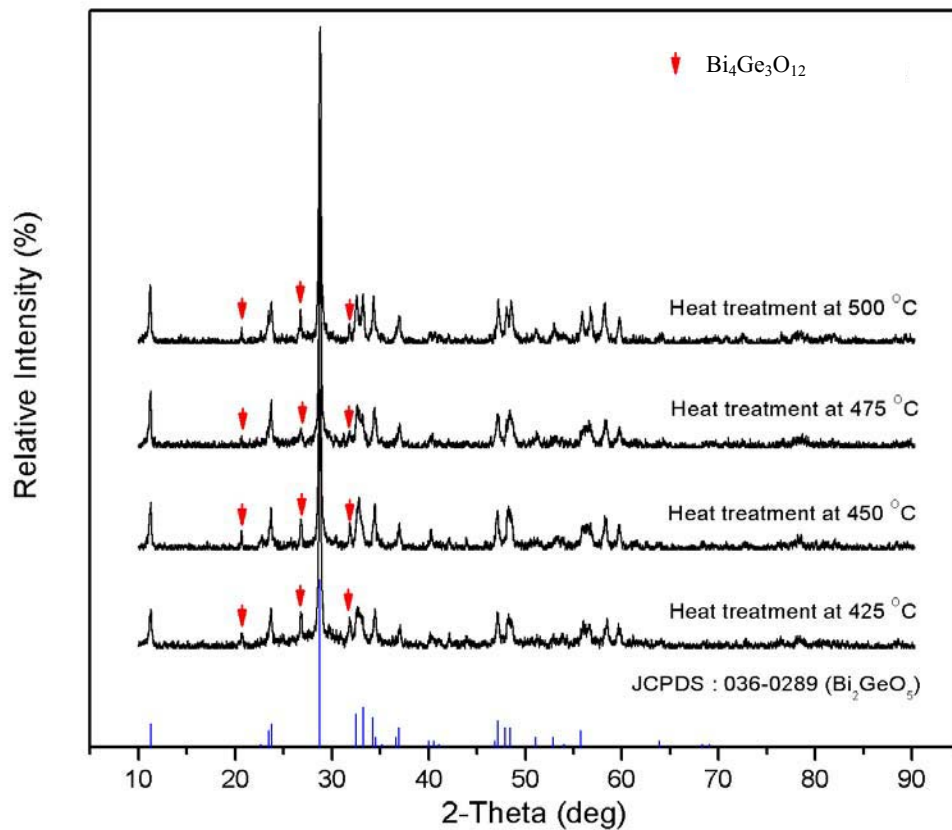


รูป 4.7 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยไฟฟ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

4.2.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกด้วยเงื่อนไข ของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ ที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมี อัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยเทคนิค XRD พบว่า มี รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งเห็นได้ว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการ ปลูกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ในทุกอุณหภูมิ จะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับเฟสของบิสมาทเจอร์เมเนียมออกไซด์ หรือ Bi_2GeO_5 และตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 036-0289 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic structure) นอกจากนี้ยังตรวจพบเฟสแปลกปลอม (second phase) เกิดขึ้นอีกด้วย คือ เฟสของ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ซึ่งตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 034-0416 และมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic structure) โดยเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นนี้จะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิของการ heat treatment เพิ่มขึ้นไปจนถึง ที่อุณหภูมิ 475°C ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณความเข้มของพีคที่เกิดขึ้น จากนั้นปริมาณเฟสแปลกปลอมก็จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 500°C ซึ่งในเบื้องต้นได้ทำการกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมแก้วเซรามิกชนิดนี้จากปริมาณเฟส

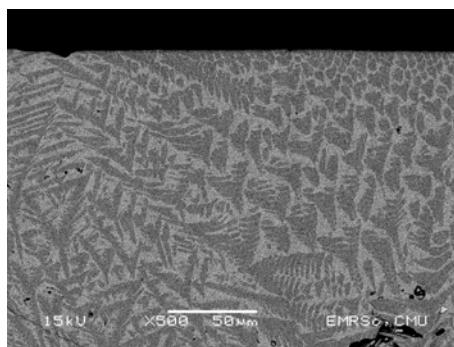
แปลงปลอมที่พบน้อยที่สุด ซึ่งก็คือ ที่อุณหภูมิ 475 °C และเนื่องจากเฟสของ Bi_2GeO_5 เป็นเฟสกึ่งเสถียร (metastable phase) อาจเป็นไปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึกอาจน้อยไป ทำให้มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะตกผลึกได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่เฟส $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ มีความเสถียรในทางเทอร์โมไดนามิกมากกว่าจึงทำให้ตกผลึกได้ง่ายกว่า



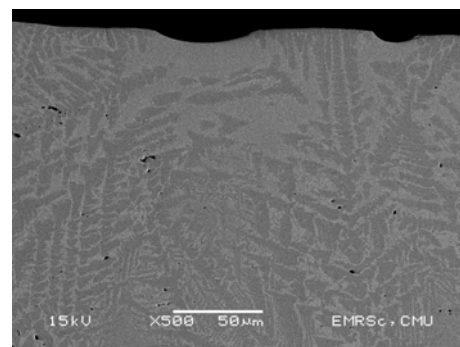
รูป 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วย
เบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

4.2.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 โดยเทคนิค SEM

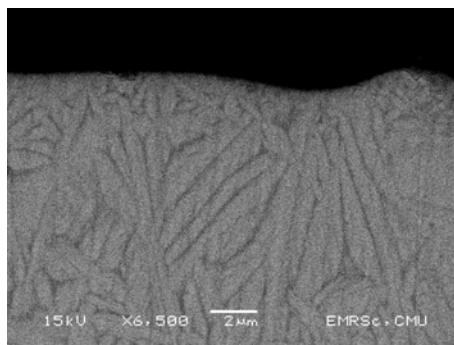
จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมด back scattered electron ได้ผลดังแสดงในรูป 4.9 พบว่า โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิก มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบ dendrites และมักจะเริ่มเกิดขึ้นที่ผิว (surface crystallizations) ก่อนเสมอ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกมากขึ้น ขนาดของผลึก และปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย และเมื่อทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบของผลึกด้วยเทคนิค EDS พบว่า สามารถทำการตรวจพบธาตุ Bi O และ Ge ในปริมาณร้อยละ 68.43 20.12 และ 11.45 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.10



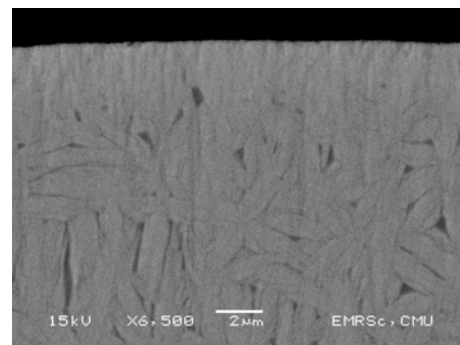
(ก) 425°C



(ข) 450°C

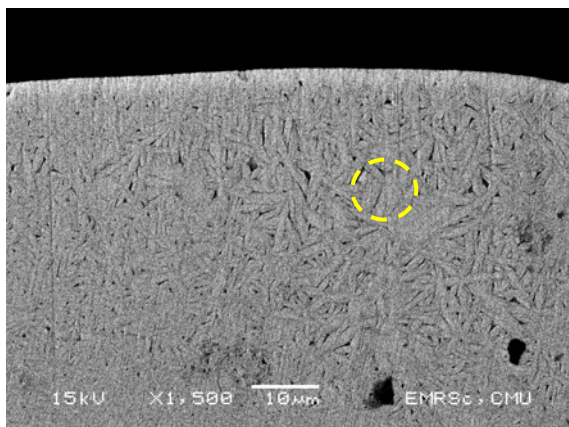


(ค) 475°C



(ง) 500°C

รูป 4.9 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

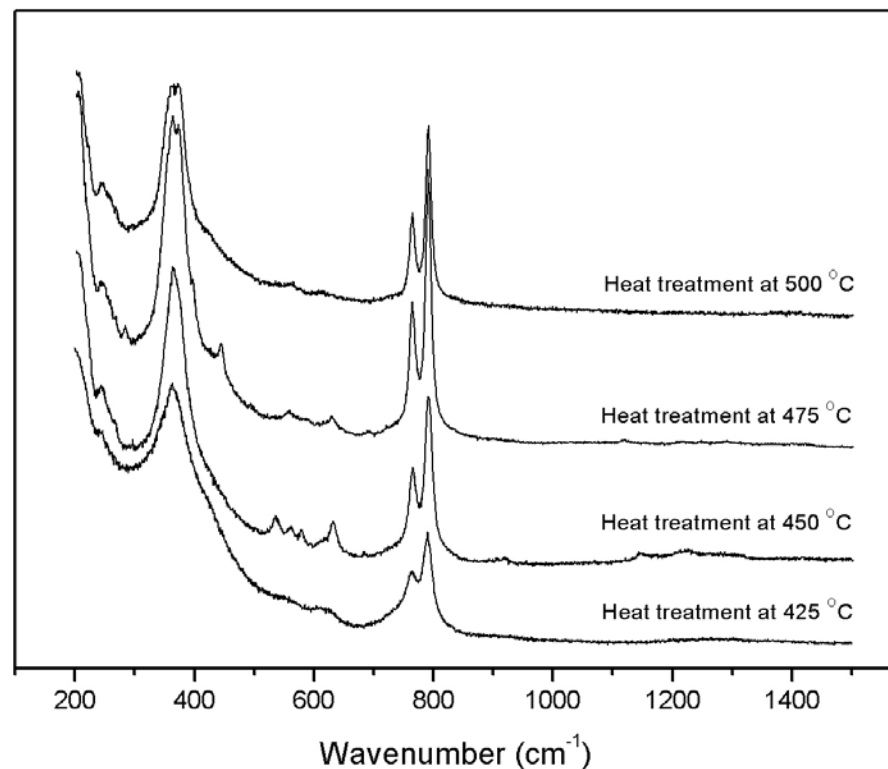


Element	Weight %	Atomic %
O K	20.12	72.15
Ge L	11.45	9.06
Bi M	68.43	18.79
Totals	100.00	100.00

รูป 4.10 ผลการวิเคราะห์ EDS ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอม
แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C นาน 4 ชั่วโมง

4.2.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี

จากการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิคือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบรามาน พบว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีพีคของรามานสเปกตรัมที่มีลักษณะไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และเกิดขึ้นในหลายช่วง wavenumber คล้ายกับลักษณะที่เกิดขึ้นในแก้ว แต่ลักษณะของพีคที่ปรากฏจะมีความชัดเจนมากขึ้น คือ มีความสูงของพีคเพิ่มขึ้น ยังพบว่าการแยกออกจากกันของพีคที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะบริเวณ wavenumber ที่ประมาณ 360-380 และ 760-800 cm^{-1} ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการเกิด Bi-O-Bi stretching ของโมเลกุล BiO_6 และการเกิด Ge-O stretching ที่มากขึ้น ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ความสูงของพีคและการแยกออกจากกันของพีคจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึก ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากความเป็นผลึก (crystallinity) ที่เพิ่มขึ้นในชิ้นงานแก้วเซรามิกเมื่ออุณหภูมิของการตกผลึกสูงขึ้นก็เป็นได้ ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า แก้วเซรามิกที่เตรียมได้นี้น่าจะประกอบไปด้วยโมเลกุลของ Bi-O และ Ge-O อยู่รวมกัน และเมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะพบว่า แก้วเซรามิกที่เตรียมได้นี้ จะประกอบไปด้วยผลึกของ Bi_2GeO_5 เป็นส่วนใหญ่ และมีผลึกของ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ปนอยู่เล็กน้อย

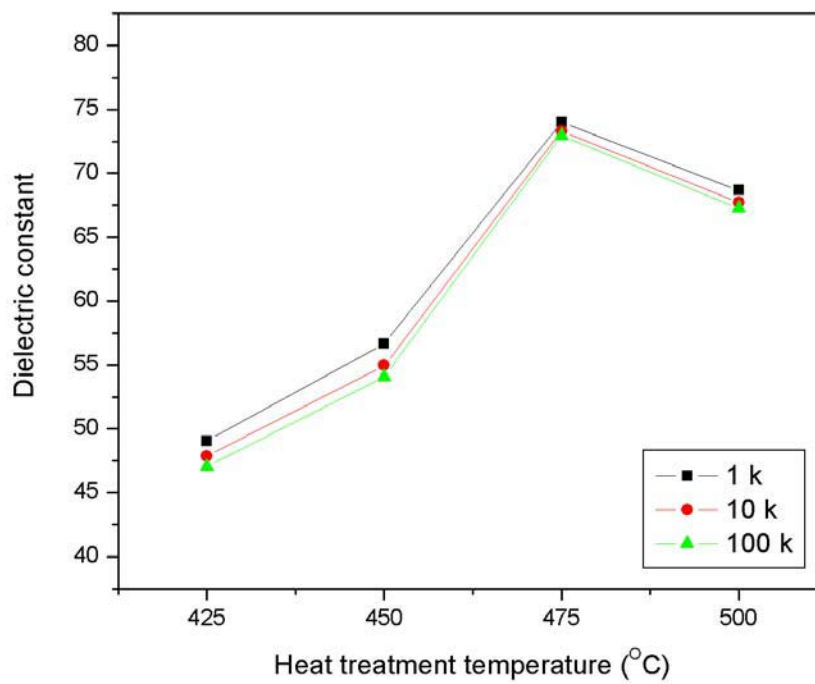


รูป 4.11 รูปแบบรามานสเปกตรัมของซิงก์ออกไซด์ที่ผ่านการหลอมด้วยไฟฟ้า หลอม แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

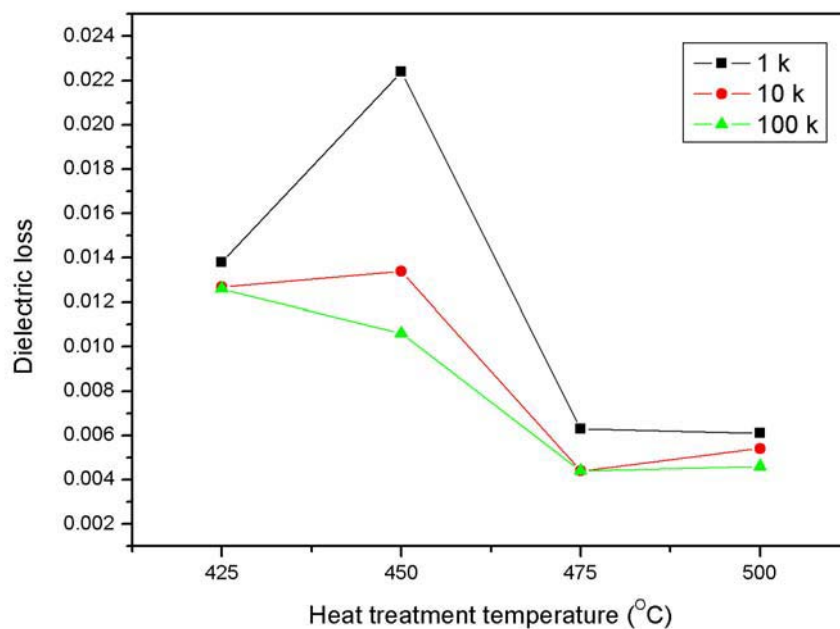
4.2.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

1. สมบัติไดโวล็กทริก

จากการนำซิงก์ออกไซด์ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้ว มาทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดโวล็กทริก และค่าการสูญเสียไดโวล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เป็น 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดโวล็กทริก และค่าการสูญเสียไดโวล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงไป โดยสอดคล้องกับผลการหาค่าความหนาแน่นของซิงก์ออกไซด์แสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 นอกจากนี้ เมื่อวัดค่าไดโวล็กทริกเทียบกับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไป จะพบว่า ผลที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าที่ได้จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิ 475°C จะมีค่าคงที่ไดโวล็กทริกที่สูงสุด และมีค่าสูญเสียทางไดโวล็กทริกต่ำที่สุด ซึ่งน่าจะมีประโยชน์ในการใช้งานทางด้านไมโครเวฟทางแสง เนื่องจากแก๊วเซรามิกมีรูปทรงต่ำ

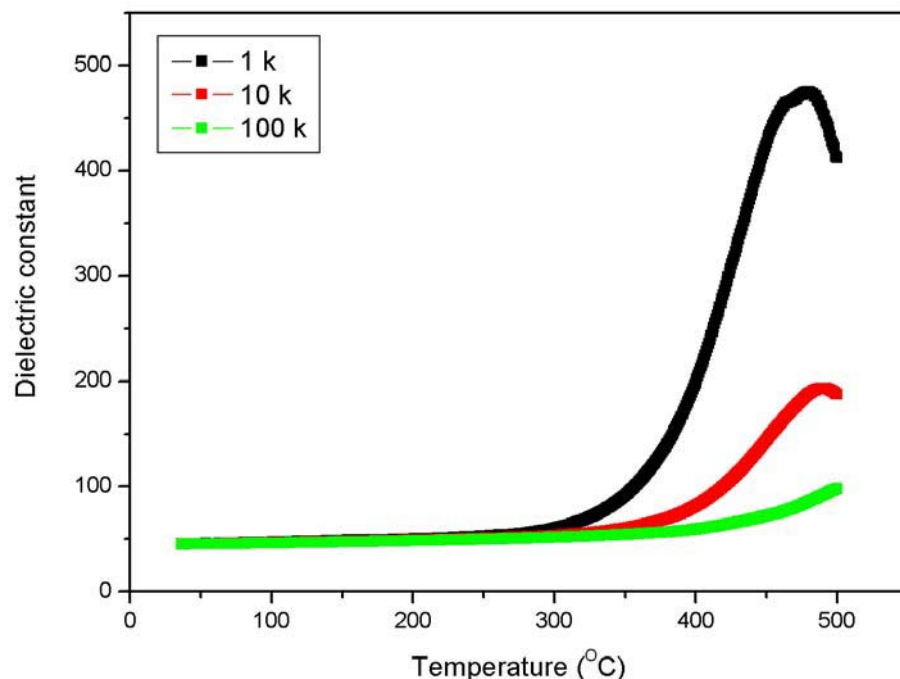


รูป 4.12 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.13 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากนั้นยังได้มีการนำแก้วเซรามิกดังกล่าว ไปตรวจสอบหาสมบัติทางไดอิเล็กทริกอีกครั้งหนึ่ง โดยคราวนี้เป็นการหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ $30-500^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจากการทดลองได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่า แก้วเซรามิกชนิดนี้ มีอุณหภูมิคูรี (T_c) หรืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส อยู่ที่ประมาณ 475°C ซึ่งใกล้เคียงหรือเท่ากับอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึกของแก้วชนิดนี้ โดยเทียบเคียงจากข้อมูลการวิเคราะห์ทางความร้อน

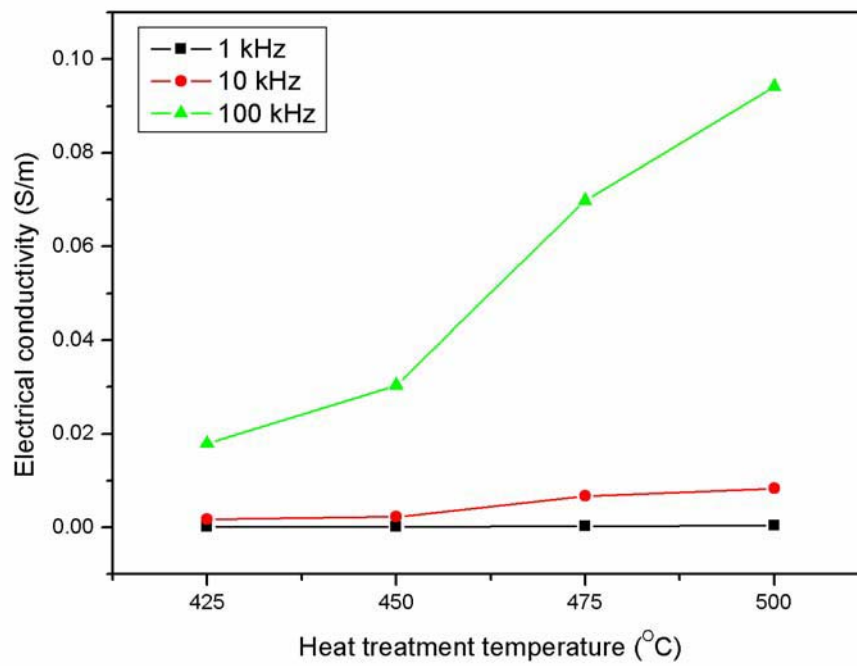


รูป 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานแก้วเซรามิก ที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz

2. สภาพนำไฟฟ้า

จากการนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 425 450 475 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้ว มาทำการตรวจสอบค่าสภาพนำไฟฟ้า ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เป็น 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกเพิ่มขึ้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.15 นอกจากนี้ เมื่อวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าเทียบกับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไป จะพบว่า ผลที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าที่ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่

เพิ่มขึ้น สำหรับที่ความถี่ 100 kHz ส่วนที่ความถี่ต่ำๆ (1 และ 10 kHz) นั้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่วัดได้ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมาก



รูป 4.15 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา

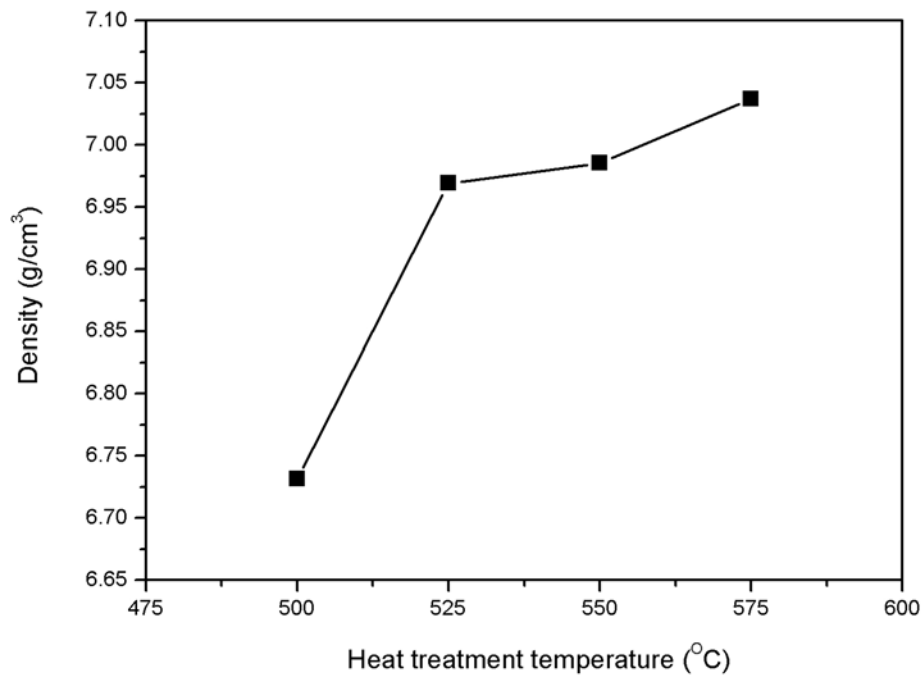
4.2.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

จากการเตรียมชิ้นงานแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยถ้วยอะลูมินา ซึ่งผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมี อัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ พบว่า ลักษณะของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จะมีลักษณะสีเปลี่ยนไป คือ เปลี่ยนจากแก้วสีแดงเป็นสีเหลือง และขาวตามลำดับ ความโปร่งใส และโปร่งแสงจะลดลงตามอุณหภูมิของการ heat treatment ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.16 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดผลึกขึ้นภายในแก้ว ส่งผลทำให้แสงที่มากกระทบที่ผิวของชิ้นงานถูกกระเจิงออกไปหมด ลักษณะชิ้นงานที่ได้จึงทึบแสง



รูป 4.16 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

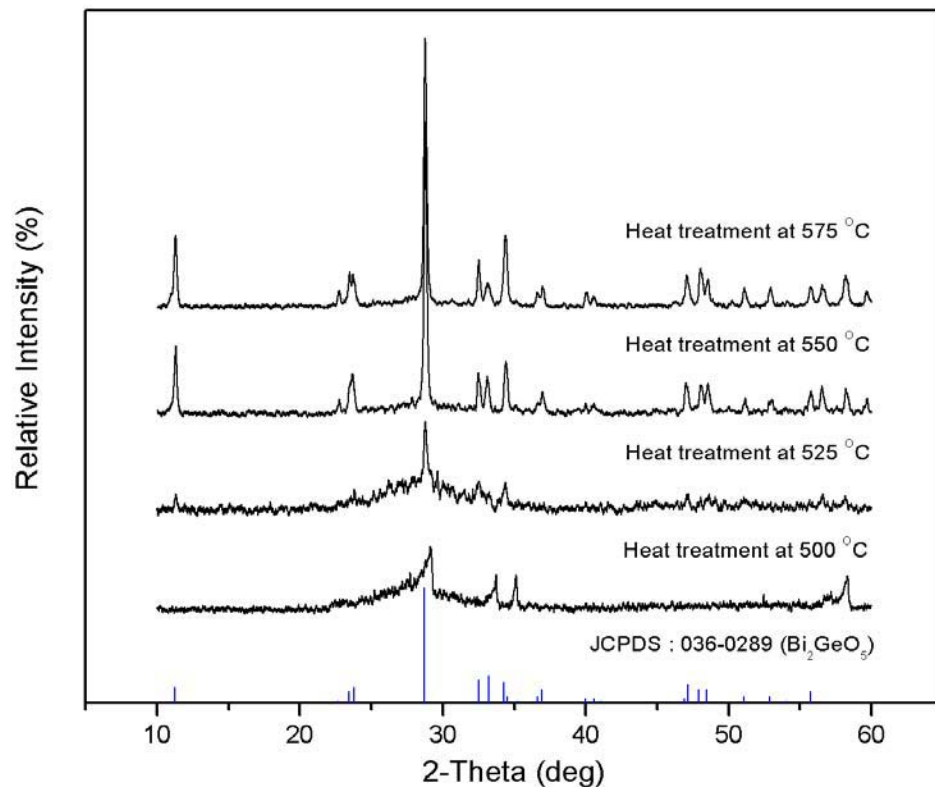
เมื่อนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โดยการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยหลักการแทนที่ของ Archimedes พบว่า ชิ้นงานจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการ heat treatment ที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.17 โดยมีความหนาแน่นสูงที่สุด คือ ประมาณ 7.04 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 575°C ซึ่งน่าจะเกิดขึ้นมาจากการตกผลึกของเฟสแฟลกปลอม ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมในผลของ XRD ต่อไป



รูป 4.17 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

4.2.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลุกผลึกด้วยเงื่อนไขของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ ที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยเทคนิค XRD พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งเห็นได้ว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลุกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 500 และ 525°C นั้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นพีคแบบอสัญฐาน และมีพีคของผลึกที่ไม่สามารถระบุได้รวมอยู่ด้วย ส่วนแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลุกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 550°C จะเริ่มเกิดเฟสเดี่ยวของบิสมาทเจอร์เมเนียมออกไซด์ หรือ Bi_2GeO_5 ซึ่งตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 036-0289 และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก (orthorhombic structure) ขึ้น และจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลุกผลึกเพิ่มขึ้น จนเกิดเป็นผลึกเดี่ยวของ Bi_2GeO_5 อย่างสมบูรณ์ โดยไม่มีเฟสแปลกปลอมปนเปื้อนอยู่เลย ที่อุณหภูมิ 575°C ซึ่งในเบื้องต้นได้กำหนดอุณหภูมิที่ทำให้เกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์นี้เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมแก้วเซรามิกชนิดนี้ต่อไป

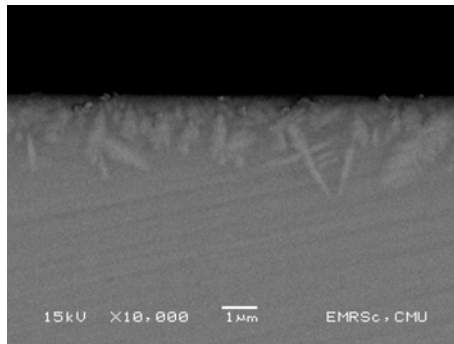


รูป 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่แก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

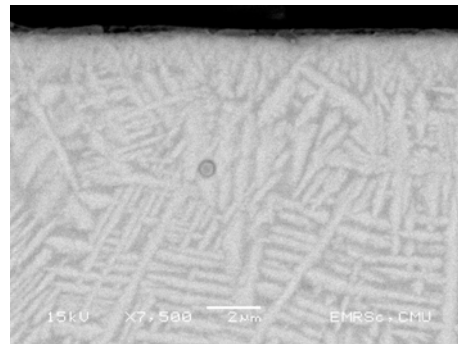
4.2.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 โดยเทคนิค SEM

จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมด backscattered electron พบว่า โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิก มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบ dendrites และมักจะเริ่มเกิดขึ้นที่ผิว (surface crystallizations) ก่อนเสมอ ซึ่งคล้ายกับกรณีของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกมากขึ้น ขนาดของผลึก และปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ได้ผลดังแสดงในรูป 4.19 และเมื่อทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบของผลึกด้วยเทคนิค EDS พบว่า สามารถทำการตรวจพบธาตุ Bi O และ Ge ในปริมาณร้อยละ 74.43 12.30 และ 10.45

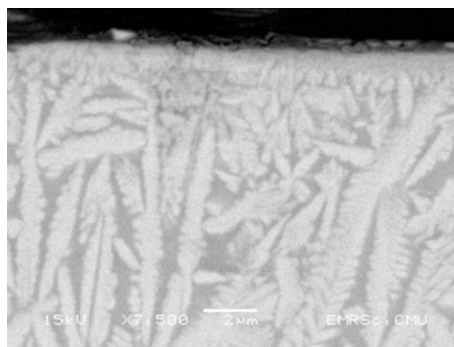
โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบว่า มีธาตุ Al ปนเข้ามา ในปริมาณร้อยละ 2.82 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการปนเปื้อนจากองค์ประกอบของเบ้าหลอมที่ใช้



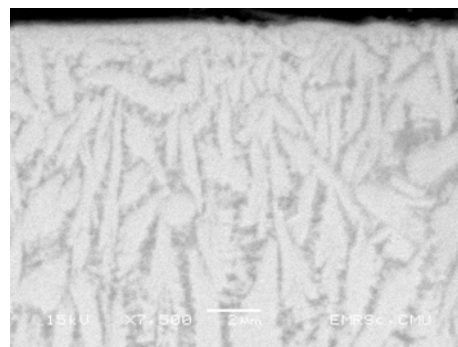
(ก) 500°C



(ข) 525°C

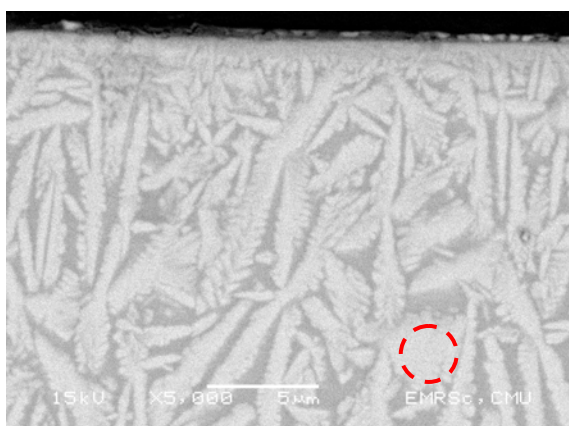


(ค) 550°C



(ง) 575°C

รูป 4.19 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

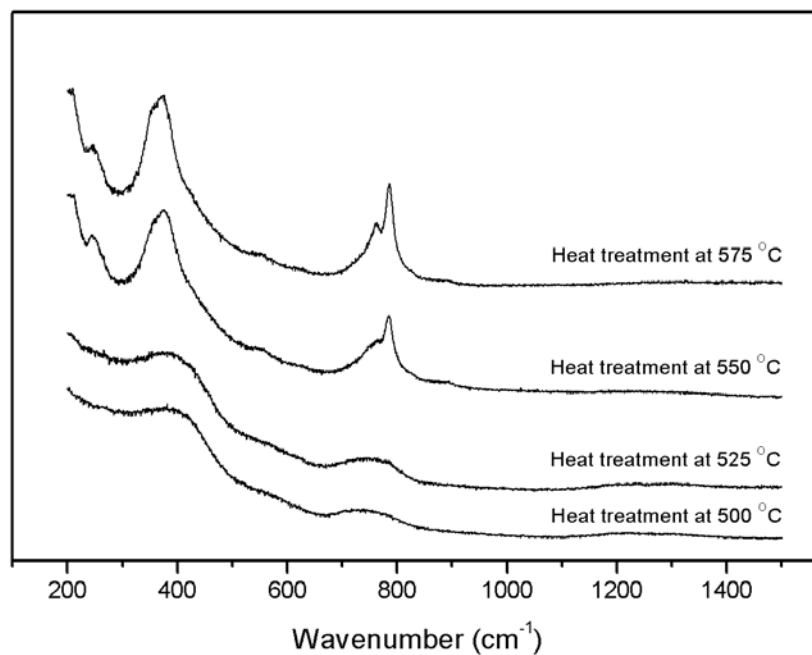


Element	Weight %	Atomic %
O K	12.30	55.99
Al K	2.82	7.61
Ge L	10.45	10.48
Bi M	74.43	25.93
Totals	100.00	100.00

รูป 4.20 ผลการวิเคราะห์ EDS ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575°C นาน 4 ชั่วโมง

4.2.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี

จากการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบรามาน พบว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีพีคของรามานสเปกตรัมที่มีลักษณะแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.21 โดยแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 และ 525°C จะมีลักษณะของพีคคล้ายกับที่เกิดขึ้นในแก้ว นั่นแสดงว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวยังไม่ค่อยมีผลึกเกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกสูงขึ้นเป็น 550 และ 575°C ลักษณะของพีคจะมีความชัดเจนมากขึ้น คือ มีความสูงของพีคเพิ่มขึ้น และมีการแยกออกจากกันของพีคที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะบริเวณ wavenumber ที่ประมาณ $360\text{-}380$ และ $760\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งคล้ายกับลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า แก้วเซรามิกที่เตรียมได้นี้ น่าจะประกอบไปด้วยโมเลกุลของ Bi-O และ Ge-O อยู่รวมกัน และเมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะพบว่า แก้วเซรามิกที่เตรียมได้นี้ จะประกอบไปด้วยผลึกของ Bi_2GeO_5

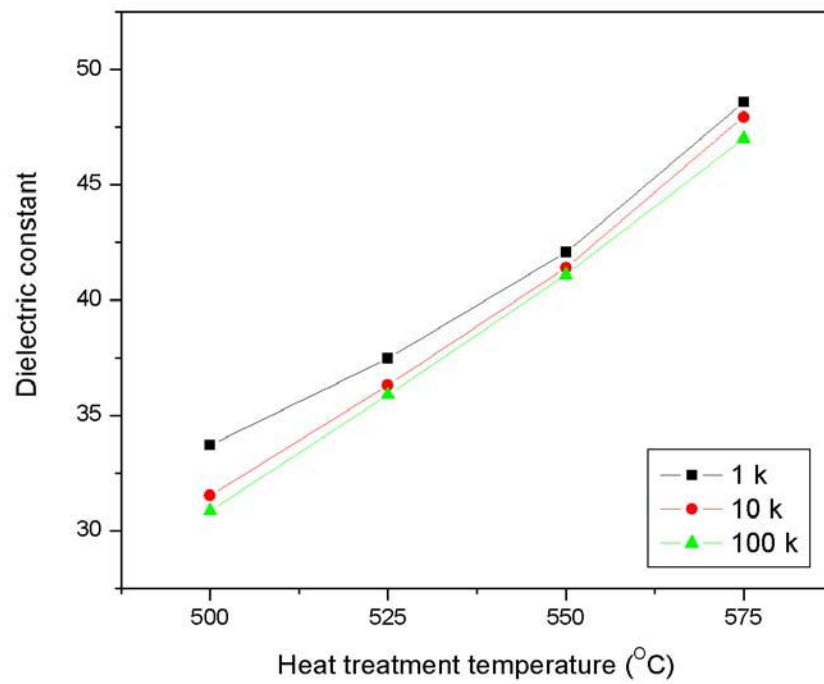


รูป 4.21 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานแก๊วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอม อะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 4 ชั่วโมง

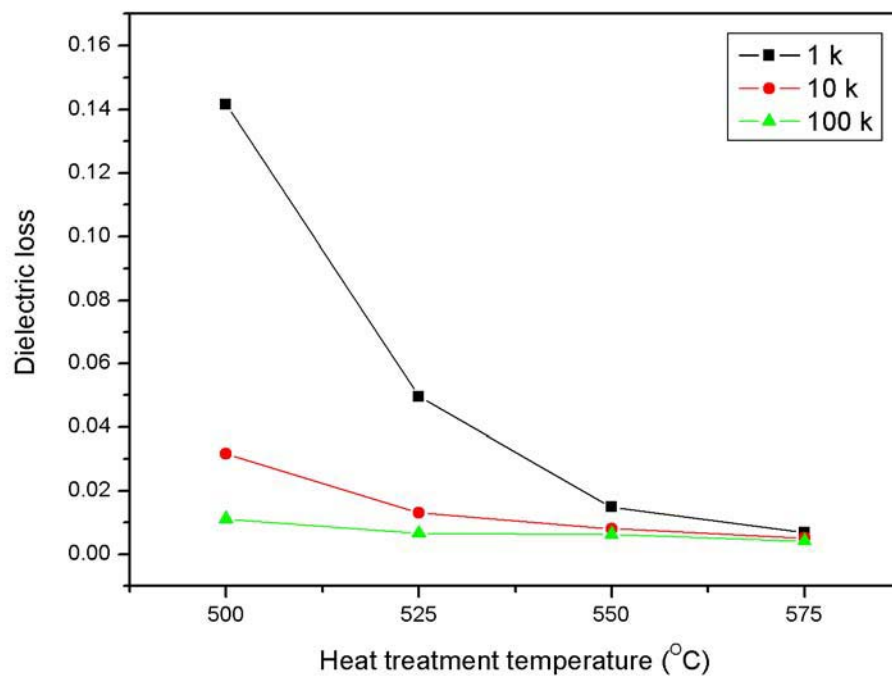
4.2.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

1. สมบัติไดอิเล็กทริก

จากการนำชิ้นงานแก๊วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มาทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เป็น 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสอดคล้องกับผลการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.33 นอกจากนี้ เมื่อวัดค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไป จะพบว่า ผลที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าที่ได้จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น

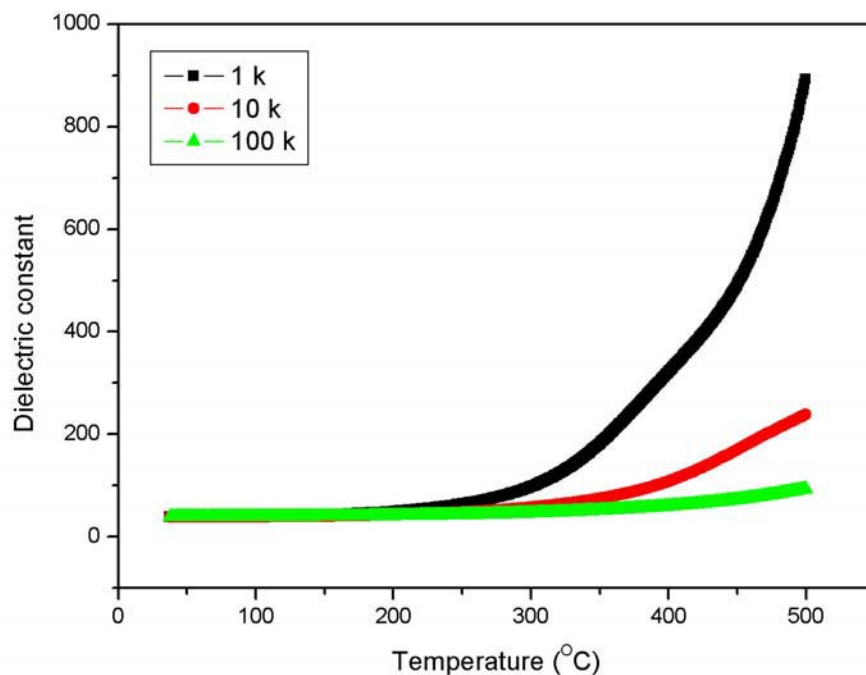


รูป 4.22 แสดงค่าคงที่ได้อิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.23 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากนั้นยังได้มีการนำแก้วเซรามิกดังกล่าว ไปตรวจสอบหาสมบัติทางไดอิเล็กทริกอีกครั้งหนึ่ง โดยคราวนี้เป็นการหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ $30-500^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจากการทดลองได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่า แก้วเซรามิกชนิดนี้ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถระบุอุณหภูมิคูรีได้ เนื่องจากข้อจำกัดของอุณหภูมิที่ใช้วัด คือ วัดได้ถึงแค่อุณหภูมิ 500°C ทำให้ไม่พบช่วงที่เกิดอุณหภูมิการแปลงเฟสชัดเจน ซึ่งคาดว่าจะน่าจะอยู่สูงกว่า 500°C ขึ้นไป

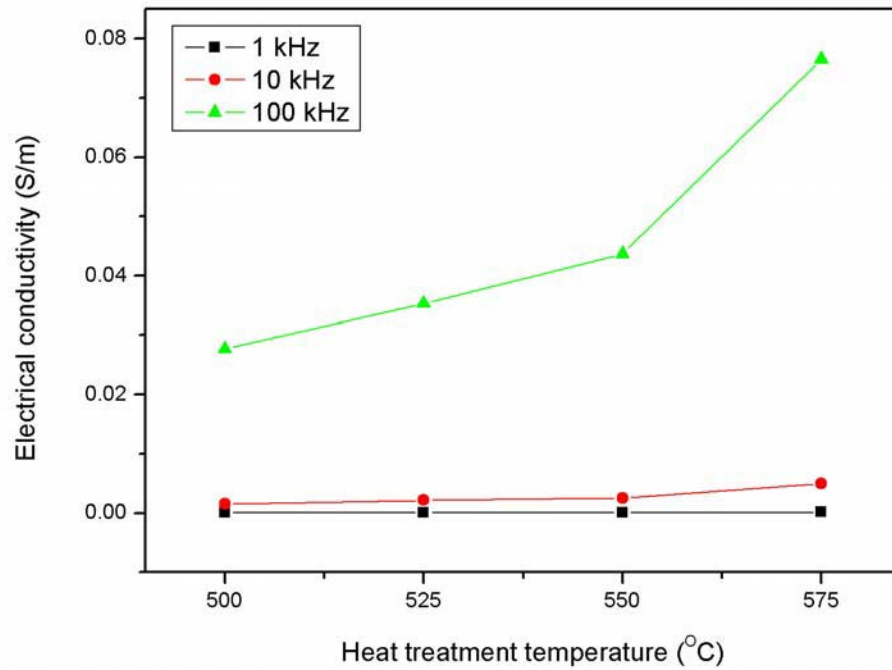


รูป 4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชิ้นงานแก้วเซรามิก ที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินาและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575°C นาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz

2. สภาพนำไฟฟ้า

จากการนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลุกผลึกที่อุณหภูมิ 500 525 550 และ 575°C ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้ว มาทำการตรวจสอบค่าสภาพนำไฟฟ้า ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เป็น 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลุกผลึกเพิ่มขึ้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิก จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.25 นอกจากนี้ เมื่อวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าเทียบกับ ความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไป จะพบว่า ผลที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าที่ได้

จะเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น สำหรับที่ความถี่ 100 kHz ส่วนที่ความถี่ต่ำๆ (1 และ 10 kHz) นั้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่วัดได้ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมาก



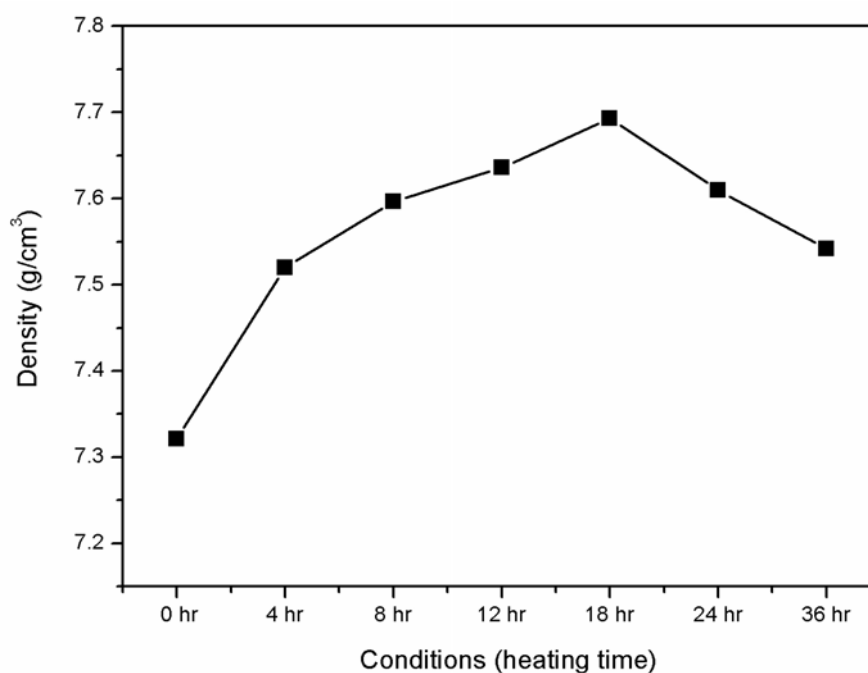
รูป 4.25 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.3 ผลการเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 จากแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอม แพลทินัมโดยมีเงื่อนไขของเวลาเผาแช่ที่แตกต่างกัน

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการตรวจสอบและการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ทั้ง 2 เงื่อนไขของการหลอม คือ ในชุดการทดลองที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินา และแพลทินัม จะพบว่า แก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมจากการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินานั้น จะมีการปนเปื้อนของออกไซด์ของอะลูมิเนียมปนเข้าไปในองค์ประกอบหลัก ทำให้คุณสมบัติที่ใช้ในการเตรียมแก้วในระบบนี้สูงขึ้น เมื่อเทียบกับแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมจากการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม นอกจากนี้ยังพบว่าแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมจากการหลอมด้วยเบ้าหลอมอะลูมินายังมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าอีกด้วย ด้วยเหตุผลเหล่านี้ ดังนั้น ในการทดลองขั้นถัดไป จึงได้เลือกทำการทดลองเฉพาะการตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่เตรียมจากการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม เท่านั้น โดยได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาแช่ (soaking times) ที่ใช้ในการเผาปลุกผลึกต่อการเกิดขึ้นของผลึกที่ต้องการและสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานด้วย เพื่อยืนยันข้อสันนิษฐานที่ว่าเมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแช่มากขึ้นจะทำให้สามารถเตรียมแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่มีความเป็นผลึก (crystallinity) สูง โดยการนำชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมที่อุณหภูมิ 1075°C ในเบ้าหลอมแพลทินัม เป็นเวลา 15-30 นาที มาทำการปลุกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่ที่แตกต่างกัน คือ 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับ และมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ จากนั้นนำชิ้นงานแก้วที่ผ่านการปลุกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อนที่เวลาแช่ต่างๆ มาทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางสเปกโทรสโกปี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก สภาพนำไฟฟ้า และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ

4.2.3.1 ผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

เมื่อนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลุกผลึกที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับ มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โดยการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยหลักการแทนที่ของ Archimedes พบว่าชิ้นงานจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเผาแช่ แต่จะเพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่งเท่านั้นและจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.26 โดยมีความหนาแน่นสูงสุด คือ ประมาณ $7.69 \text{ g}/\text{cm}^3$ ที่ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 18 ชั่วโมง

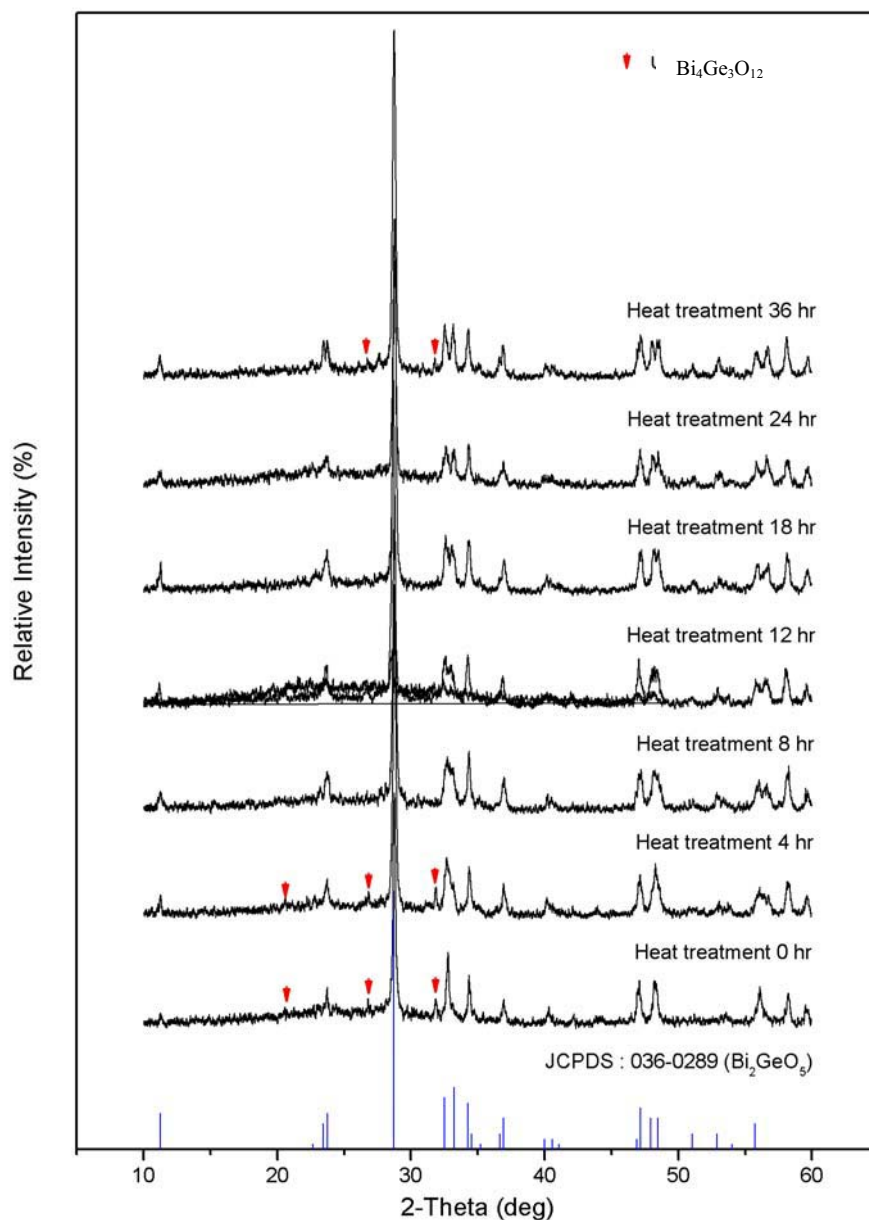


รูป 4.26 แสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยไฟฟ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วเซรามิกที่ผ่านการเผาปลูกผลึก ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลา 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับ ด้วยเทคนิค XRD พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.27 ซึ่งเห็นได้ว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกด้วยวิธีการ heat treatment ในทุกๆ ระยะเวลาในการเผาแซ่ที่แตกต่างกัน จะ มีรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับเฟสของบิสมัทเจอร์เมเนียมออกไซด์ หรือ Bi_2GeO_5 และตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 036-0289 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic structure) นอกจากนี้ยังตรวจพบเฟสแปลกปลอม (second phase) เกิดขึ้นอีกด้วย คือ เฟสของ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ซึ่งตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 034-0416 และมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic structure) โดยเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นนี้จะพบเฉพาะที่ระยะเวลาในการเผาแซ่นาน 0 4 และ 36 ชั่วโมง ซึ่งเป็นไปได้ว่าที่ระยะเวลาในการเผาแซ่น้อยๆ นั้น แก้วเซรามิกอาจมีพลังงานไม่มากพอที่จะเกิดผลึก Bi_2GeO_5 ได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อระยะเวลาในการเผาแซ่นานขึ้น คือ ตั้งแต่ 8 ชั่วโมงขึ้นไป จะไม่พบเฟสของ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

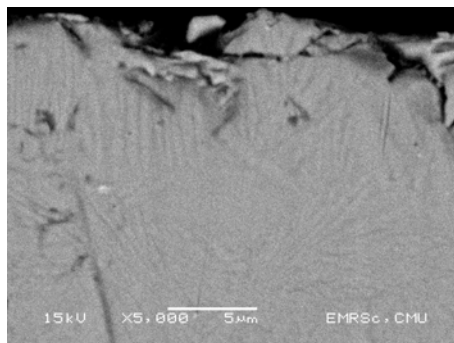
ปนเปื้อนอีกเลย อาจเป็นไปได้ว่าผลึกเดี่ยวของ Bi_2GeO_5 นั้น สามารถเตรียมได้ที่ระยะเวลาแช่อยู่ในช่วง 8-24 ชั่วโมง โดยความบริสุทธิ์ของผลึกที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเผา แต่เมื่อมีระยะเวลาในการเผาแช่มากเกินไปคือ 36 ชั่วโมง เฟสแปลกปลอมก็จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง อาจเป็นผลมาจากในระบบมีพลังงานที่มากพอ ทำให้แก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียรเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปอยู่ในเฟสที่มีความเสถียรขึ้น



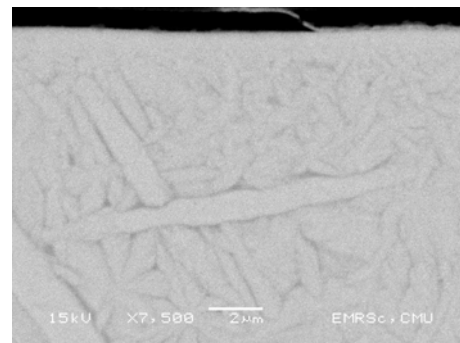
รูป 4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วย
 เบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน
 แตกต่างกัน

4.2.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 โดยเทคนิค SEM

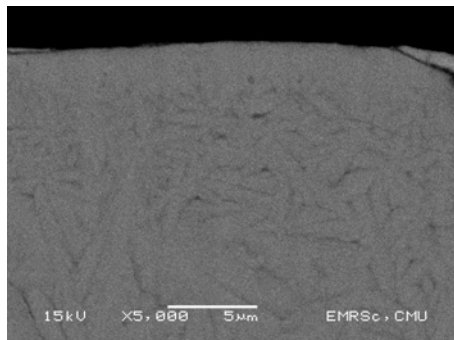
จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิก Bi_2GeO_5 ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลา 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมด backscattered electron พบว่า โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิก มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบ dendrites และมักจะเริ่มเกิดขึ้นที่ผิว (surface crystallizations) ก่อนเสมอ เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึกมากขึ้น ขนาดของผลึก และปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ได้ผลดังแสดงในรูป 4.28



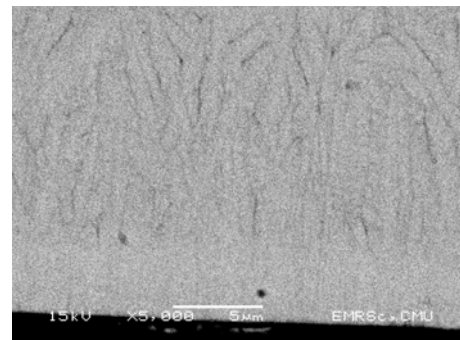
(ก) 0 ชั่วโมง



(ข) 4 ชั่วโมง



(ค) 18 ชั่วโมง

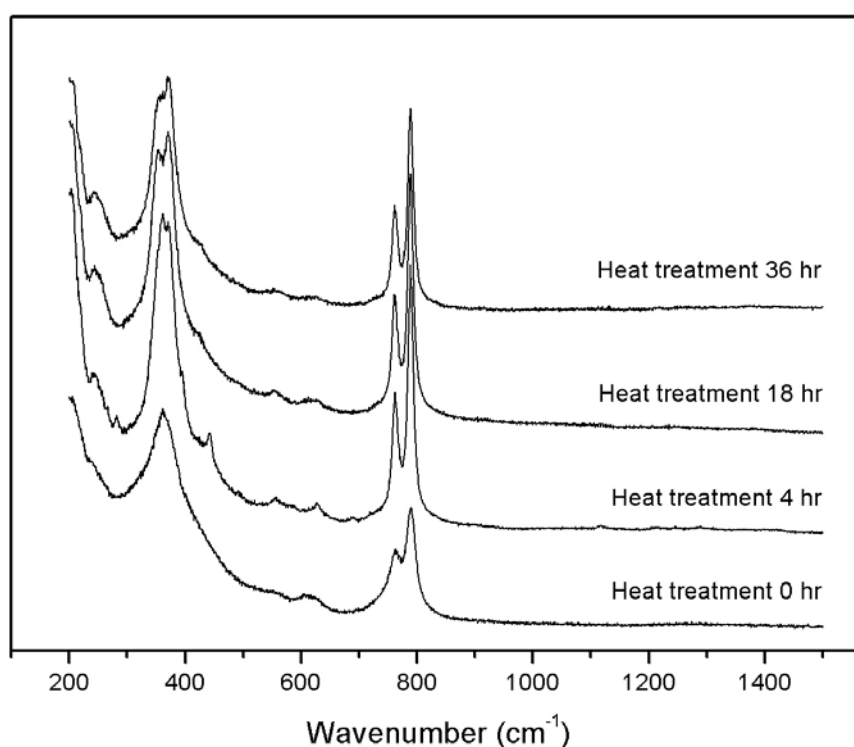


(ง) 36 ชั่วโมง

รูป 4.28 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 4 18 และ 36 ชั่วโมงตามลำดับ

4.2.3.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปี

จากการตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลา 0 4 18 และ 36 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิ คือ 5°C/min และ 10°C/min ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบรามาน พบว่า แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานต่างๆ จะมีพีคของรามานสเปกตรัมที่มีลักษณะไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.29 ลักษณะของพีคที่ปรากฏจะมีความชัดเจนมากขึ้น คือ มีความสูงของพีคเพิ่มขึ้น และมีการแยกออกจากกันของพีคที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากจำนวนของผลึกที่เพิ่มขึ้นในชิ้นงานแก้วเซรามิกดังที่เคยกล่าวมาแล้วในข้างต้น และเมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะพบว่า แก้วเซรามิกที่เตรียมได้นี้ จะประกอบไปด้วยผลึกของ Bi_2GeO_5 เป็นส่วนใหญ่

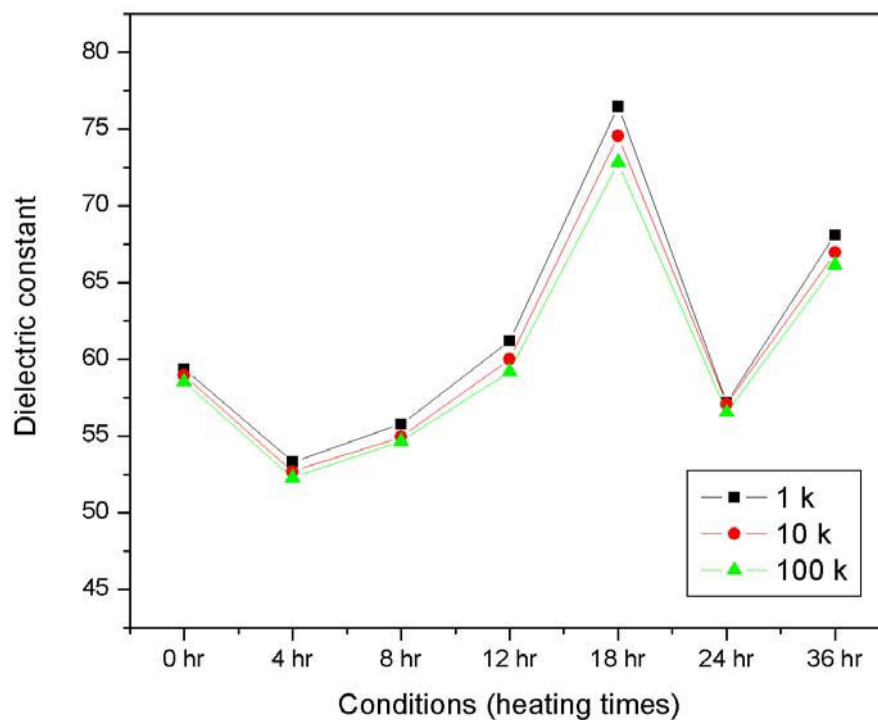


รูป 4.29 รูปแบบรามานสเปกตรัมของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยไฟฟ้าหลอม แพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 4 18 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับ

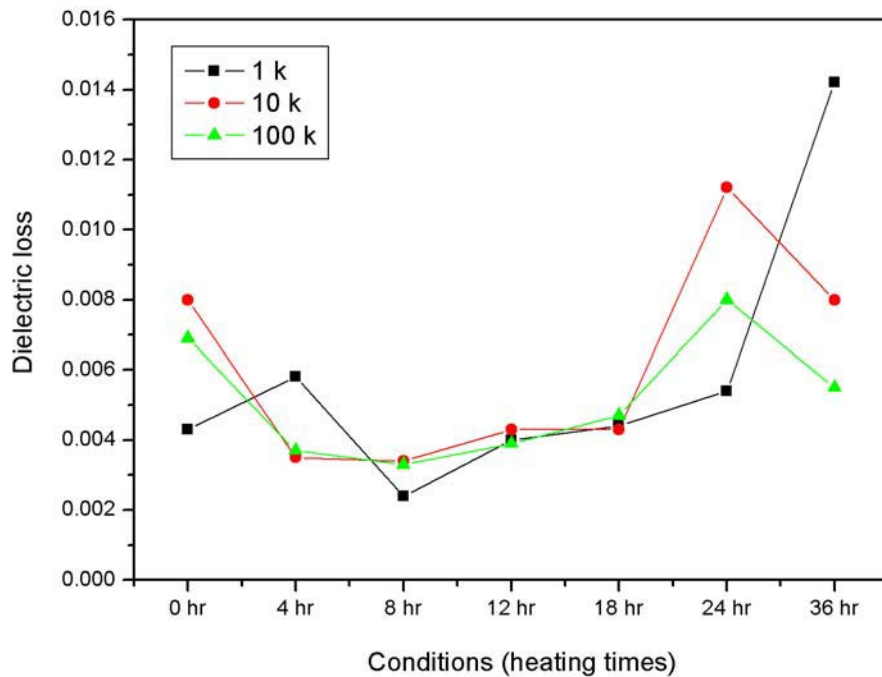
4.2.3.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

1. สมบัติไดอิเล็กทริก

จากการนำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลา 0 4 8 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง แล้ว มาทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 28°C) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เป็น 1 10 และ 100 kHz ตามลำดับ พบว่า เมื่อระยะเวลาของการเผาแช่ที่ใช้ในการปลูกผลึกเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในรูปที่ 4.30 และ 4.31 นอกจากนี้ เมื่อวัดค่าได-อิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไป จะพบว่า ผลที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าที่ได้จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น

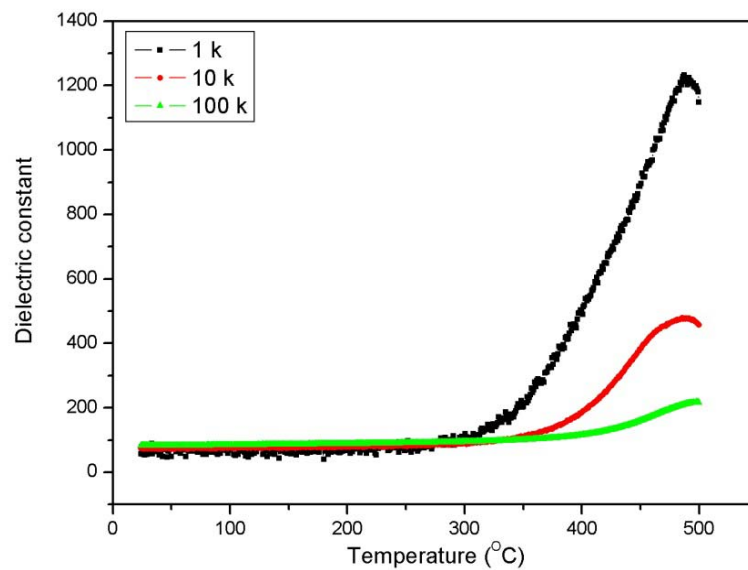


รูป 4.30 แสดงค่าไดอิเล็กทริกของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัม และผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกัน ที่ อุณหภูมิห้อง

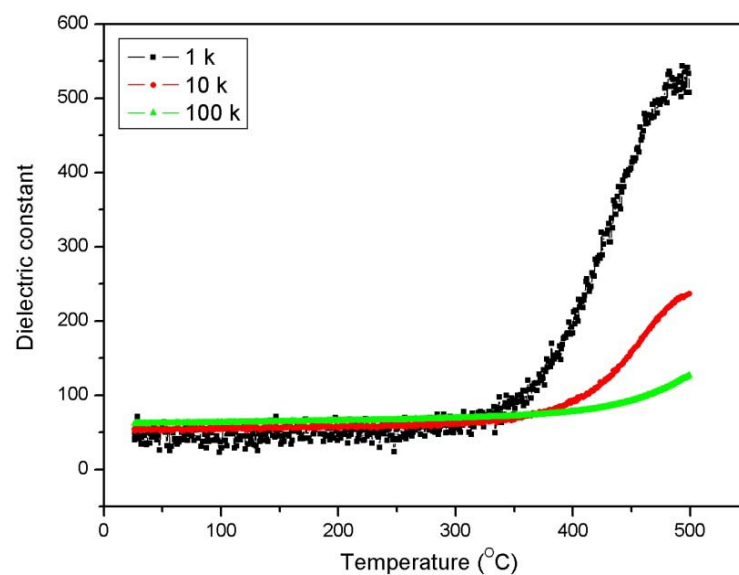


รูป 4.31 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานานแตกต่างกันที่อุณหภูมิห้อง

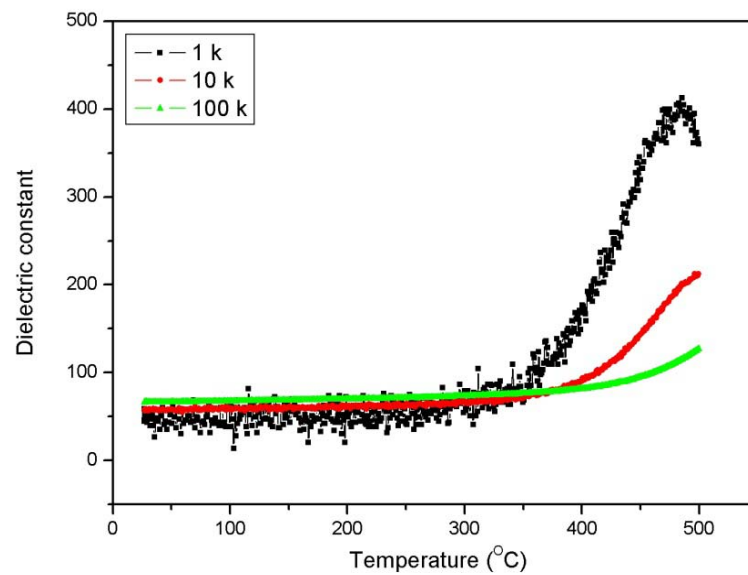
จากนั้นยังได้มีการนำแก้วเซรามิกดังกล่าว ไปตรวจสอบหาสมบัติทางไดอิเล็กทริกอีกครั้งหนึ่ง โดยคราวนี้เป็นการหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ $30-500^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจากการทดลองได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.32-4.38 ตามลำดับ พบว่า แก้วเซรามิกชนิดนี้ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถระบุอุณหภูมิการแปลงเฟสได้ เนื่องจากข้อจำกัดของอุณหภูมิที่ใช้วัด คือ วัดได้ถึงแค่อุณหภูมิ 500°C ทำให้ไม่พบช่วงที่เกิดอุณหภูมิการแปลงเฟสชัดเจน ซึ่งคาดว่าน่าจะอยู่สูงกว่า 500°C ขึ้นไป นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ที่อุณหภูมิต่ำๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ส่วนที่อุณหภูมิสูงนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้น



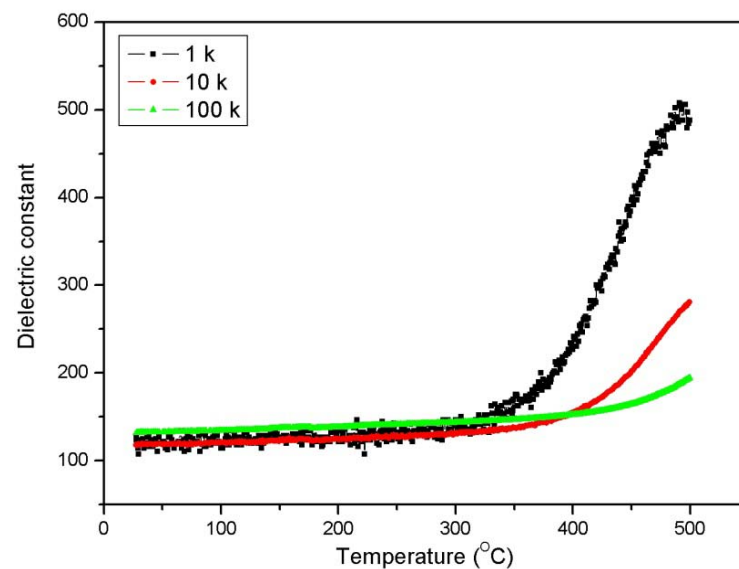
รูป 4.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 0 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz



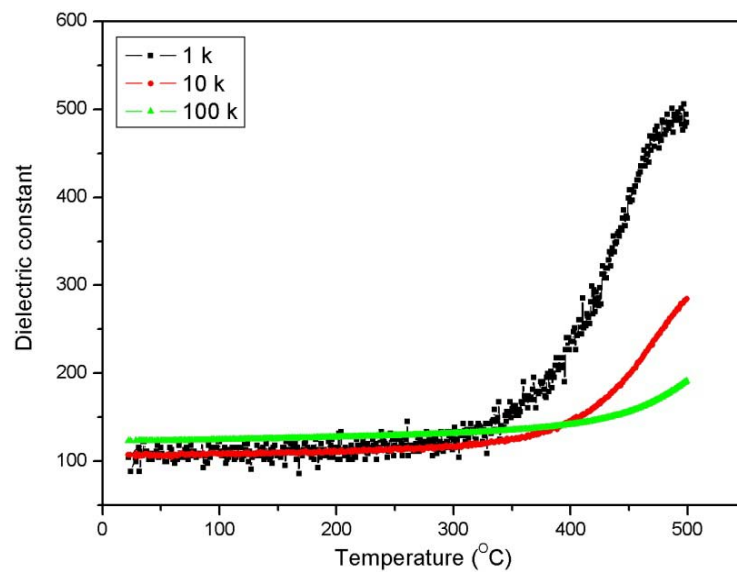
รูป 4.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz



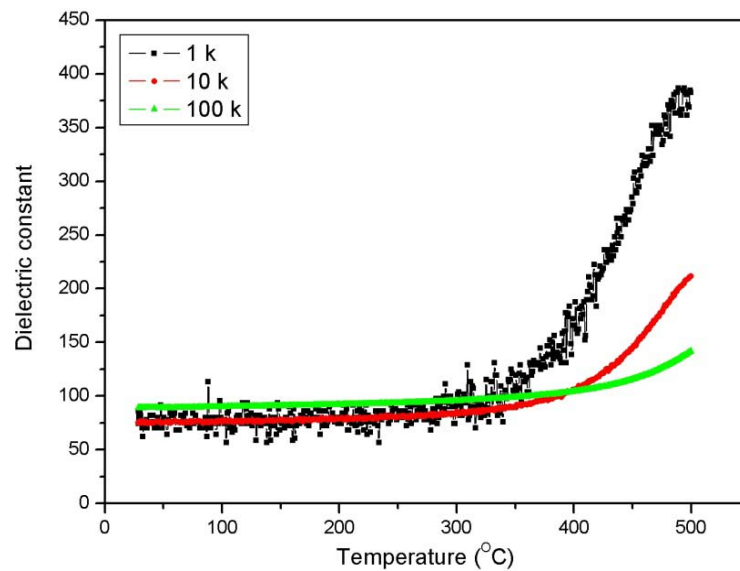
รูป 4.34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่ อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz



รูป 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่ อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz



รูป 4.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz



รูป 4.37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของแก้วเซรามิกที่ผ่านการหลอมด้วยเบ้าหลอมแพลทินัมและผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 475°C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz