



การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วย
วิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง



ธนพล สิ้นเครือสอน

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วย
วิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่
เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง"

ของ ธนพล สิ้นเครือสอน

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ดร.จักรพันธ์ วัฒนวิทย์กรรม)

..... ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ)

..... กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร)

..... กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จารุ จุติมุสิก)

อนุมัติ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.กรองกาญจน์ ชูทิพย์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง
ผู้วิจัย	ธนพล สิ้นศรีสอน
ประธานที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์, มหาวิทยาลัย นเรศวร, 2564
คำสำคัญ	BNT-based, เฟร์โรอิเล็กทริก, เซรามิกไฟฟ้า, การกักเก็บพลังงาน, วิธีการเผาไหม้

บทคัดย่อ

เตรียมเซรามิกปราศจากตะกั่ว ($\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Na}_{0.335}\text{Li}_{0.015}\text{TiO}_3$) (SBNLT) ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง แคลไซน์ และซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 1100 ถึง 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ผงผลึก SBNLT บริสุทธิ์ (ไม่พบเฟสแปลกปลอม) พบที่อุณหภูมิแคลไซน์ในช่วง 750 ถึง 900 °C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.35 ถึง 0.7 μm ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก SBNLT แสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททรากอนัลในทุกตัวอย่าง โดยพบบริเวณรอยต่อของโครงสร้างผลึก (morphotropic phase boundary, MPB) ในอัตราส่วน 49:51 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C ยืนยันด้วยการปรับแต่งรีทเวลด เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 เป็น 1175 °C พบว่าขนาดเกรนมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.84 ถึง 2.01 μm พบความหนาแน่นของเซรามิกสูงสุด (5.48 g/cm^3) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C เมื่อวัดสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าเซรามิก SBNLT แสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง สมบัติ ไดอิเล็กทริก สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงานสูงสุด พบที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C โดยสอดคล้องกับผลของอัตราส่วนโครงสร้างเฟส ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

ในกรณีของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง แคลไซน์ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 750 และ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงผลึกแสดงเฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 เมื่อเจือ La ในปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% โดยร้อยละความบริสุทธิ์เพอโรฟสไกต์ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงฟลักอยู่ในช่วง 0.40-0.45 μm เซรามิก SBNLT-La แสดงโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ (ปราศจากเฟสแปลกปลอม) แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น พบว่าขนาดเกรน และความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องอยู่ในช่วง 0.86 ถึง 2.43 μm และ 5.29 ถึง 5.48 g/cm^3 ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) ซึ่งเกิดจากอิทธิพลการลดลงของโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัล และขนาดเกรนของเซรามิก ขณะที่ปริมาณการเจือ La ที่ 0.02 mol% เซรามิกแสดงสมบัติการกักเก็บพลังงานสูงสุดเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอย่างมาก โดยมี $W_{\text{total}}=0.781 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{rec}}=0.624 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{loss}}=0.157 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ $\eta=87.1\%$ ที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm

สุดท้ายเซรามิก SBNLT ที่เจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงผลึกแสดงเฟสแปลกปลอมของ ZrO_2 เมื่อมีการเจือ Zr ในปริมาณ 0.02 ถึง 0.05 mol% โดยปริมาณการเจือ Zr ที่เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงฟลัก SBNLT-Zr มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องอยู่ในช่วง 0.38 ถึง 0.45 μm การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก SBNLT-Zr พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเทตระโกนัล โดยปราศจากเฟสแปลกปลอมในทุกตัวอย่าง ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 2.01 เป็น 1.72 μm เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% ขณะที่ความหนาแน่นสูงสุด (5.50 g/cm^3) พบที่ปริมาณการเจือ Zr อยู่ที่ 0.02 mol% เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% พบว่าเซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกลดลงอย่างต่อเนื่อง ขณะที่สมบัติสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บสูงสุด พบที่ปริมาณการเจือ Zr อยู่ที่ 0.02 mol% โดยแสดง $P_{\text{max}}=29.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $W_{\text{total}}=0.851 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{rec}}=0.609 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{loss}}=0.242 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ $\eta=71.56\%$ ตามลำดับที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

Title	PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SBNLT CERAMICS FABRICATED VIA THE SOLID STATE COMBUSTION TECHNIQUE
Author	THANAPON SINKRUASON
Advisor	Associate Professor Theerachai Bongkarn, Ph.D.
Co-Advisor	Assistant Professor Sasipohn Prasertpalichat, Ph.D.
Academic Paper	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2021
Keywords	BNT-based, ferroelectric, electro-ceramic, energy storage, combustion technique

ABSTRACT

Lead-free ($\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Na}_{0.335}\text{Li}_{0.015}\text{TiO}_3$) (SBNLT) ceramic was prepared by the solid-state combustion method using glycine as fuel. The sample was calcined and sintered at the temperatures range of 700 to 900 °C and 1100 to 1200 °C, respectively. The SBNLT powder with no secondary phase was found at calcination temperatures between 750 to 900 °C. Its average particles size was in range of 0.35 to 0.7 μm . The crystalline structure result of the SBNLT ceramics exhibited coexistence of perovskite structural phases between rhombohedral and tetragonal. The morphotropic phase boundary (MPB) with ratio of 49:51 was found at sintering temperature of 1175 °C, confirmed by Rietveld refinement method. When the sintering temperature was increased from 1100 to 1175 °C, its average grain size tended to increase continuously in the range of 0.84 to 2.01 μm . The highest density of the ceramics (5.48 g/cm^3) was found at 1175 °C sintering temperature. All the SBNLT ceramics exhibited a relaxor-ferroelectric behavior. The highest dielectric, ferroelectric and energy-storage properties were obtained at 1175 °C sintering temperature, corresponding to its structural phase ratio, density and microstructure.

In case of the SBNLT ceramics substituted for the amount of La from 0.00 to 0.05 mol%, they were prepared via the solid-state combustion technique. The

ceramics were calcined and sintered at the temperatures of 750 °C for 2 h and 1175 °C for 2 h, respectively. The powders exhibited secondary phase of La₂O₃ with the substitution of La from 0.01 to 0.05 mol%, and perovskite percentage continuously decreased when La increased. The average particles size of the powder was in range of 0.40 to 0.45 μm. All the SBNLT-La ceramics showed pure perovskite phase structures of coexistence between rhombohedral and tetragonal. When the amount of La increased, the grain size and density of the ceramics tended to decrease in the range of 0.86 to 2.43 μm and 5.29 to 5.48 g/cm³, respectively. All the ceramics exhibited a relaxor-ferroelectric behavior. Its dielectric properties were continuously decrease when La decreased from 0.00 to 0.05 mol%, which resulted from a decrease of rhombohedral phase ratio and grain size. The ceramic with substitution of 0.02 mol% La, showed the highest of energy-storage properties ($W_{\text{total}}=0.781$ J/cm³, $W_{\text{rec}}=0.624$ J/cm³, $W_{\text{loss}}=0.157$ J/cm³ and $\eta=87.1\%$, measuring at 60 kV/cm applied electric field), which was suitable to apply an energy-storage device.

Finally, the SBNLT ceramics substituted for 0.00 to 0.05 mol% ZrO₂, were fabricated by the solid-state combustion method, using calcination temperature of 750 °C for 2 h and sintering temperature of 1175 °C for 2 h. The powders showed secondary phase of ZrO₂ at the amount of 0.02 to 0.05 mol% Zr substitution. When Zr increased from 0.00 to 0.05 mol%, the average particles size tended to decrease in the range of 0.38 to 0.45 μm. The SBNLT-Zr ceramics exhibited pure perovskite phase structure, coexisting between rhombohedral and tetragonal. Its average grains size tended to consciously decrease from 2.01 to 1.72 μm, when the amount of Zr substitution was increased from 0.00 to 0.05 mol%. The highest density of 5.5 g/cm³ was obtained at composition of 0.02 mol% Zr substitution. All the ceramics showed relaxor-ferroelectric behavior. Dielectric properties of the ceramics tended to consciously decrease with increase of the Zr substitution from 0.00 to 0.05 mol%. Meanwhile, the highest ferroelectric and energy-storage properties were obtained at composition of 0.02 mol% Zr substitution ($P_{\text{max}}=29.18$ μC/cm², $W_{\text{total}}=0.851$ J/cm³, $W_{\text{rec}}=0.609$ J/cm³, $W_{\text{loss}}=0.242$ J/cm³ and $\eta=71.56\%$, respectively, measuring at 60

kV/cm applied electric field), corresponding to its density and microstructure.



ประกาศคุณูปการ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณัฏ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร ที่ปรึกษา ร่วม ที่ได้สละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำแนะนำตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบ ขอบพระคุณคณะกรรมการวิทยานิพนธ์อันประกอบไปด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จารุ จุติมุสิก กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ และดร.จักรพันธ์ วัฒนวิทย์กรรม ประธารกรรมการ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ อย่างสมบูรณ์ และทรงคุณค่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ และบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และ อำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจ และ การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านเป็นอย่างดีที่สุดเสมอมา

คุณค่า และคุณประโยชน์อันพึงจะมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบ และอุทิศแด่ผู้มี พระคุณทุก ๆ ท่าน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพ และได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้

ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขออภัยเป็นอย่างสูงใน ข้อบกพร่อง และผิดพลาดนั้น ข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ต้องการศึกษา ต่อไป

ธนพล สีนเครือสอน

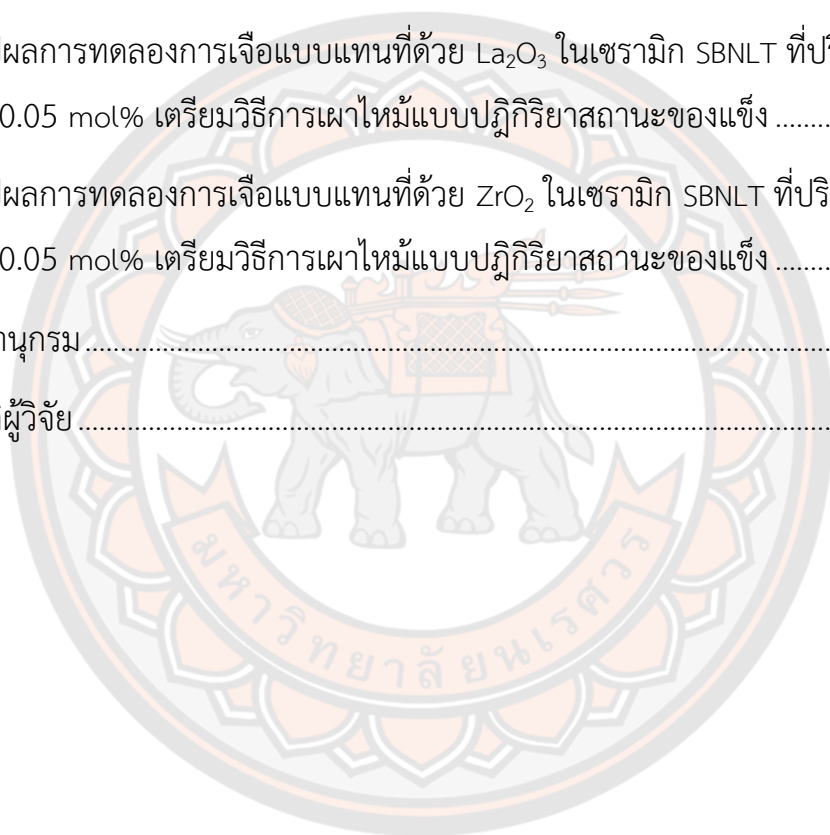
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุณูปการ.....	ช
สารบัญ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญภาพ.....	ฑ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
ขอบเขตการวิจัย.....	3
สมมติฐานของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure).....	4
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric material).....	5
เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	5
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric).....	8
พาราอิเล็กทริก (paraelectric).....	9
โพลาริเซชัน (Polarization).....	10
สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric property).....	10

ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก.....	10
ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก.....	12
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity).....	12
สมบัติการกักเก็บพลังงาน	14
การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้	16
การซินเตอร์.....	17
การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง	17
การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว.....	20
กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล	21
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	22
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	22
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	24
การหาความหนาแน่น.....	30
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	34
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	34
วิธีการทดลอง	34
ตอนที่ 1 การเตรียมเซรามิก SBNTL ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะ ของแข็ง	34
ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก SBNTL เจือแบบแทนที่ด้วย La_2O_3 เตรียมด้วยวิธีการ เผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	35

ตอนที่ 3 การเตรียมเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	36
บทที่ 4 วิเคราะห์ผลการทดลอง	37
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง	37
ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแคลไซต์ต่อโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง	37
ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซินเตอร์ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง	39
การวิเคราะห์ผลการเจือ La ลงในผงผลึก และเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน	50
ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ La ในผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค	50
ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ La ในเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน	52
การวิเคราะห์ผลการเจือ Zr ลงในผงผลึก และเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน	62
ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Zr ในผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค	62

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Zr ในเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ แบบ สถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน.....	64
บทที่ 5 บทสรุป.....	75
สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก SBNLT ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะ ของแข็ง	75
สรุปผลการทดลองการเจือแบบแทนที่ด้วย La_2O_3 ในเซรามิก SBNLT ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	76
สรุปผลการทดลองการเจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 ในเซรามิก SBNLT ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	77
บรรณานุกรม.....	78
ประวัติผู้วิจัย.....	83



สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก SBNLT ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ.....	43
ตาราง 2 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ.....	46
ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ.....	56
ตาราง 4 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ.....	59
ตาราง 5 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ.....	61
ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ.....	68
ตาราง 7 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ที่ปริมาณต่าง ๆ.....	70
ตาราง 8 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ.....	72

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์.....	4
ภาพ 2 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน.....	7
ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	8
ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	9
ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก.....	9
ภาพ 6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำขั้ว และ (ข) หลังทำขั้ว.....	10
ภาพ 7 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ก) แบบธรรมดา และ (ข) แบบบรีแลกเซอร์.....	12
ภาพ 8 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน.....	13
ภาพ 9 การปลดปล่อยความหนาแน่นพลังงานและการสูญเสียการกักเก็บพลังงาน จากวง วนฮิสเทอรีซิส.....	16
ภาพ 10 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้.....	17
ภาพ 11 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา.....	19
ภาพ 12 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคฝังยัดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	19
ภาพ 13 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล.....	22

ภาพ 14 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	24
ภาพ 15 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	26
ภาพ 16 โปรแกรมฟูลพรอฟ.....	28
ภาพ 17 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ.....	29
ภาพ 18 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ แบบสถานะของแข็งในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส.....	38
ภาพ 19 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ (ก) 700 (ข) 750 (ค) 800 องศาเซลเซียส.....	39
ภาพ 20 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT ที่บริเวณ 2 θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 (ค) 44-48 องศา ในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส.....	41
ภาพ 21 ผลการปรับแต่งเรียวเวลดด้วยโปรแกรม Fullprof ของเซรามิก SBNLT ที่อุณหภูมิ ซินเตอร์ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส.....	42
ภาพ 22 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส.....	44
ภาพ 23 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศา เซลเซียส โดยวัดที่ความถี่ต่าง ๆ.....	47
ภาพ 24 การเปลี่ยนแปลง $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max})$ ขึ้นกับ $\log(T - T_{\max})$ และค่า γ ของเซรามิก SBNLT ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ.....	48
ภาพ 25 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNLT ซินเตอร์ด้วย อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียส.....	49

ภาพ 26 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNLT ซินเตอร์ด้วย อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียส.....	50
ภาพ 27 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง	51
ภาพ 28 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่ถูกเจือด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 (ฉ) 0.05 mol% ที่เตรียมด้วยวิธีการ เผาไหม้แบบสถานะของแข็ง.....	52
ภาพ 29 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ที่มุม 2 θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 และ (ค) 44-48 องศา.....	54
ภาพ 30 ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	55
ภาพ 31 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	57
ภาพ 32 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% วัดที่ความถี่ต่าง ๆ	58
ภาพ 33 ผลการวิเคราะห์ค่า μ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ตาม สมการ Modified Curie-Weiss.....	59
ภาพ 34 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก SBNLT เจือแบบ แทนที่ด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ.....	60
ภาพ 35 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ใน ปริมาณต่าง ๆ.....	61
ภาพ 36 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ใน ปริมาณต่าง ๆ เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง.....	63

ภาพ 37 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง.....64

ภาพ 38 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 และ (ค) 44-48 องศา.....66

ภาพ 39 ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol%.....67

ภาพ 40 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol%69

ภาพ 41 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% วัดที่ความถี่ต่าง ๆ.....71

ภาพ 42 ผลการวิเคราะห์ค่า γ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ ตามสมการ Modified Curie-Weiss.....72

ภาพ 43 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ.....73

ภาพ 44 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้า 60 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ.....74

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีความเกี่ยวข้องกับพลังงานด้วยสมบัติเฉพาะที่สามารถเปลี่ยนรูปแบบพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลหรือเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยสมบัติดังกล่าวในปัจจุบันถูกนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลายโดยเฉพาะตัวกักเก็บพลังงาน (energy storage) (1-3) ซึ่งความสามารถในการกักเก็บพลังงานขึ้นอยู่กับความหนาแน่นพลังงานต่อปริมาตร (energy density; W_{rec}) สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างโพลาริเซชัน (P) และสนามไฟฟ้า (E) จากวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก ตัวกักเก็บพลังงานที่ดีมักมีพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (RFE) เนื่องจากการสูญเสียความหนาแน่นพลังงานกักเก็บ (energy storage density loss; W_{loss}) ต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน (η) สูง รวมถึงสามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้ดี

เซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานเตต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT) (4) เป็นหนึ่งในเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดดเด่น ($P_{max} \approx 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) มีความเหมาะสมต่อการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก BNT แสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติเป็นเหตุให้สนามไฟฟ้าลบล้าง และโพลาริเซชันคงค้างสูง ($E_c = 73 \text{ kV}$, $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ส่งผลให้เกิดการสูญเสียความหนาแน่นพลังงานกักเก็บสูง ไม่สอดคล้องต่อประสิทธิภาพที่ดีของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน ต่อมาเซรามิก BNT ได้รับการปรับปรุงจาก J. Wu และคณะ (5) โดยการสังเคราะห์เซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ $900 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก โดยมีพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง และโพลาริเซชันคงค้างต่ำ ($E_c \approx 5 \text{ kV}$, $P_r = 0.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ค่าความหนาแน่นพลังงานกักเก็บ และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานสูง ($W_{rec} = 1.7 \text{ J}/\text{cm}^3$, $\eta = 87\%$) สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้เป็นอย่างดีเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานประสิทธิภาพสูงอย่างมาก

จากงานวิจัยในอดีต การเจือแบบแทนที่ของสารประกอบออกไซด์ลงในวัสดุเซรามิกได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เพื่อเพิ่มความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (6-10) เช่น R. Kumar และคณะ (11) รายงานการเจือสารประกอบ La_2O_3 ลงใน

เซรามิก $\text{BaTi}_{0.95}\text{O}_3$ ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.035 mol% เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าที่การเจือ La_2O_3 ในปริมาณ 0.035 mol% เซรามิกแสดงพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น โดยค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง และโพลาริเซชันคงค้างลดลงจาก 12.40 เป็น 3.63 kV/cm และ 28.7 เป็น 6.30 pC/cm² ซึ่งสามารถเพิ่มความหนาแน่นพลังงานกักเก็บ และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานอย่างเห็นได้ชัด (เพิ่มขึ้นจาก ≈ 0.075 เป็น 0.492 J/cm³ และ ≈ 7.5 เป็น 63% ตามลำดับ) และเซรามิก $0.72\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.28\text{SrTiO}_3$ เจือด้วย ZrO_2 ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.03 mol% เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150-1165 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รายงานโดย A. Ullah และคณะ (12) พบว่าปริมาณการเจือ ZrO_2 ที่ 0.01 mol% เซรามิกแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก และการเพิ่มขึ้นของค่าโพลาริเซชันสูงสุดจาก ≈ 34 pC/cm² เป็น ≈ 55 pC/cm² ขณะที่สนามไฟฟ้าคงค้างลดลงจาก ≈ 6.5 kV/cm เป็น ≈ 4 kV/cm วัดที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm นอกจากนี้ Y. Wu และคณะ (13) สังเคราะห์เซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ เจือด้วยสารประกอบ Nb_2O_5 ในปริมาณ 1 ถึง 7 mol% เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150-1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าโพลาริเซชันสูงสุด ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และสนามไฟฟ้าลบล้างของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณ Nb_2O_5 เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของความหนาแน่นพลังงานกักเก็บเป็น ขณะที่ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จาก $\approx 8\%$ เป็น $\approx 66\%$ วัดที่สนามไฟฟ้าภายนอก 120 kV/cm เมื่อปริมาณการเจือ Nb_2O_5 เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 7 mol% อย่างไรก็ตาม การศึกษาการเจือแบบแทนที่ของสารประกอบออกไซด์ลงในวัสดุเซรามิกนับเป็นวิธีการที่น่าสนใจ และทำหายเป็นอย่างมากเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

วิธีการเผาไหม้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state combustion technique) เป็นหนึ่งในวิธีการเตรียมเซรามิกที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถช่วยลดอุณหภูมิการเผาเวลาในการเผา และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ โดยอาศัยพลังงานภายนอกเพิ่มเติมจากการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ผงผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์ และเป็นเนื้อเดียวกันสูง เซรามิกมีความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีอีกทั้งยังช่วยลดอุณหภูมิในการเตรียมได้ (14-17) ด้วยเหตุผลเหล่านี้งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษา และปรับปรุงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และศึกษาการเจือแบบแทนที่ของสารประกอบออกไซด์ La_2O_3 และ ZrO_2 ลงในเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานประสิทธิภาพสูง

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์ และซินเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง
3. เพื่อปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการเจือแบบแทนที่ด้วย La_2O_3 และ ZrO_2 เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง

ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาอุณหภูมิ การแคลไซน์ และซินเตอร์ในการสังเคราะห์เซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง
3. ศึกษาผลการเจือแบบแทนที่ของ La_2O_3 และ ZrO_2 ต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง

สมมติฐานของการวิจัย

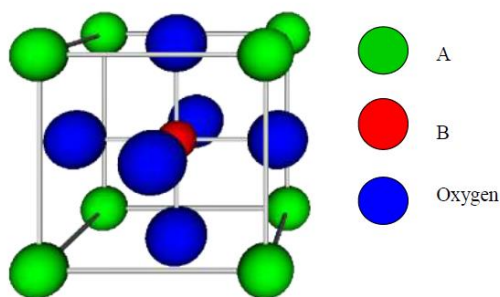
การเตรียมเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้สามารถปรับปรุงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก และการเจือแบบแทนที่ของ La_2O_3 และ ZrO_2 ลงในเซรามิก $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ สามารถปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิกได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททานेट (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังภาพ 1 (18) โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral site) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททานेट (titanates) หลายๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น BaTiO_3 , SrTiO_3 และ PbTiO_3 สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น PbZrO_3 และ BaZrO_3 และสารประกอบในกลุ่มอื่นๆ เช่น LaGaO_3 , LaAlO_3 และ KNbO_3 เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วย โครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมากๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยิ่งยวด (superconductors) อีกด้วย



ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้วสารดังกล่าวจะกลายสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิ

ดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เททระโกนัล (tetragonal) รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือโมนอคลินิก (monoclinic)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง แม้ว่าจะไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม

เฟอร์โรอิเล็กทริก

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization, P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกติแล้วโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \vec{E} มีความเข้มข้น

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

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า \vec{E} ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \vec{E} ผลิตขึ้นเอง χ_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement, \vec{D}) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

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

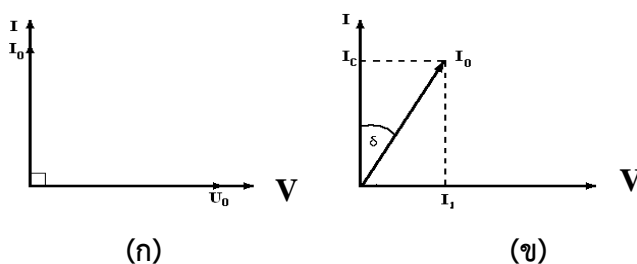
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรส์ ดังนั้นสภาพปรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

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

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $\bar{D} \approx \bar{P}$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 2 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 2 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

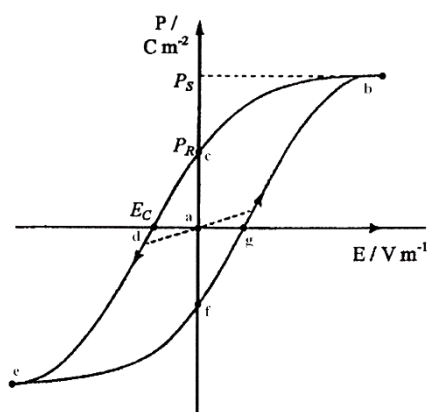
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$



ภาพ 2 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

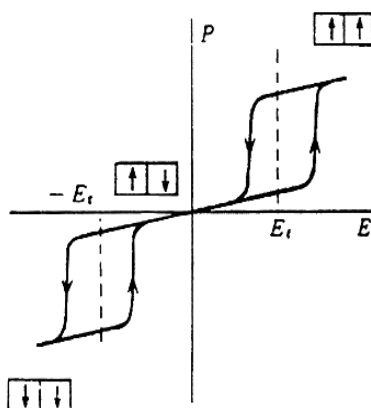
ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 3 เมื่อให้สนามไฟฟ้า เข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และ หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่ การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่ แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์ หลงเหลืออยู่หรือรีมานเนทโพลาไรเซชัน (remanent value, P_R) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะ ลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field, E_C) ถ้าเราพยายามให้ สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชัน เพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชัน จะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric)

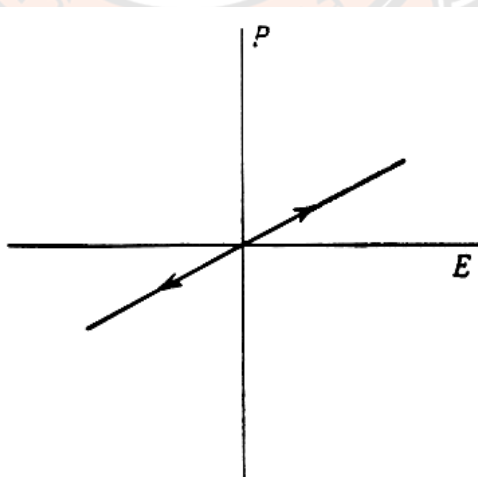
สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าง่าผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 4



ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

พาราอิเล็กทริก (paraelectric)

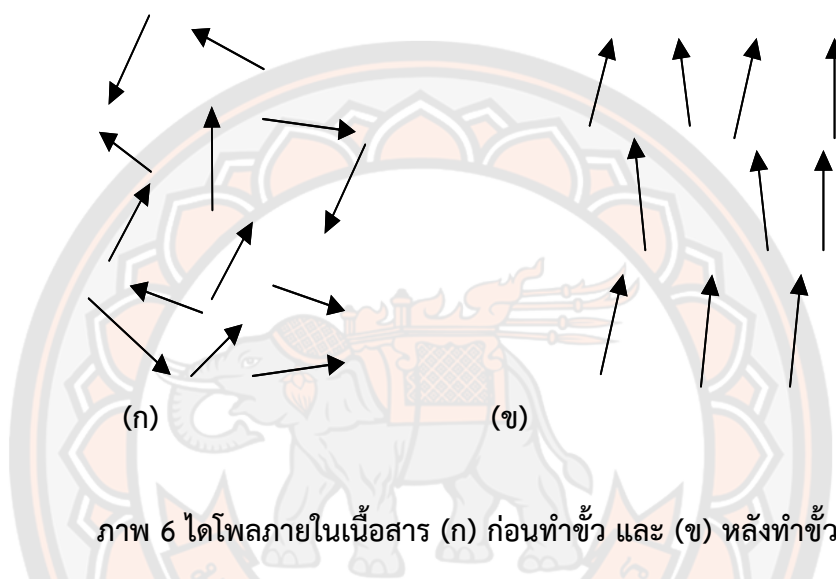
เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 5



ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก

โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพธิโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 6 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพธิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



ภาพ 6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำขั้ว และ (ข) หลังทำขั้ว

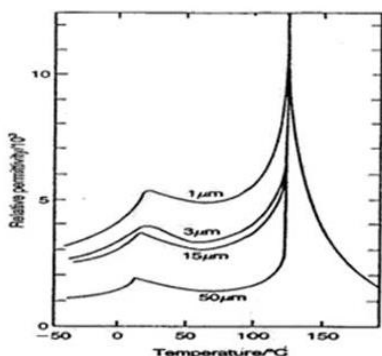
สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย (19) ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity, ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

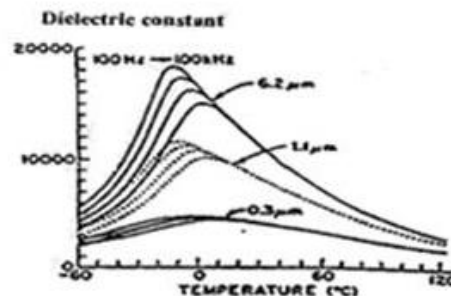
ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับ

ความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่า เกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอยต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูง เมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า ϵ_r ของเซรามิก จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า ϵ_r สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50 μm มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า ϵ_r สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า ϵ_r ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากภาพ 7 จะเห็นได้ว่าที่สถานะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า ϵ_r จะเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลักคือ การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสมการเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า ϵ_r จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า ϵ_r จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพ 7(ก) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ϵ_r ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า ϵ_r ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกริอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า ϵ_r ลัทธิ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า ϵ_r ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า ϵ_r สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย



(ก)



(ข)

ภาพ 7 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริก (ก) แบบธรรมดา และ (ข) แบบรีแลกเซอร์

ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆ จะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan \delta$) การใช้งานของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้างั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุโพซิโวลิตริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high dielectric constant) อยู่ในช่วง 200-10000 เทียบกับวัสดุที่เป็นฉนวนมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง 5-100 เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุ
2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (low dielectric, $\tan \delta$) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%
3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (high specific electric resistivity) $> 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
4. สามารถทนการเบรกดาวน์ได้พอสมควร (moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100-120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500-800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบาง ๆ

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังภาพ 8 ระหว่างแผ่น ขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่น

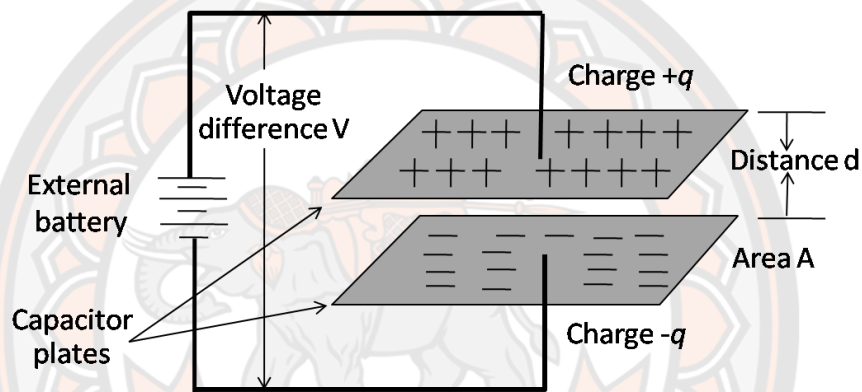
ขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ (10)

$$Q = CV \quad (9)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (10)$$

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



ภาพ 8 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ

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

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (F/m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มิสสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนานความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 12

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (12)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (F/m)

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึงแฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

สมบัติการกักเก็บพลังงาน

ความสามารถในการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุประเภทไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กับความสามารถ ในการเก็บประจุ (C) โพลาริเซชัน (P) ของวัสดุและสนามไฟฟ้าภายนอก (E) โดยการเก็บประจุถูกอธิบายได้ในเทอมของการเปลี่ยนแปลงประจุเพิ่มเติม (Q) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงดันไฟฟ้า (V) ดังสมการต่อไปนี้

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

เมื่อ ϵ_0 , ϵ_r , A และ d คือสภาพยอมทางไฟฟ้าในสุญญากาศ สภาพยอมสัมพัทธ์ พื้นที่ และความหนาของวัสดุไดอิเล็กทริก ตามลำดับ ความหนาแน่นพลังงานเชิงพื้นที่ (U_{st}) ของตัวเก็บประจุ ไดอิเล็กทริกสามารถพิจารณาได้จากการกักเก็บพลังงาน (W) ในหนึ่งหน่วยปริมาตร ($A \times d$) ดังสมการ

$$U_{st} = \frac{W}{Ad} = \frac{\int_0^{Q_{max}} V dQ}{Ad} = \int_0^{D_{max}} EdD$$

เมื่อความหนาแน่นประจุ (Q/A) ของวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับการกระจัดทางไฟฟ้า D ($=\epsilon_0 \epsilon_r E$) และสนามไฟฟ้า E เท่ากับ V/d หากสนามไฟฟ้าถูกเพิ่มขึ้น (หรือลดลง) พลังงานไฟฟ้าจะถูกกักเก็บใน (หรือปลดปล่อยจาก) ตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริก สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกเชิงเส้น (เมื่อสภาพยอมทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าภายนอก) สมการนี้สามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$U_{st} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2$$

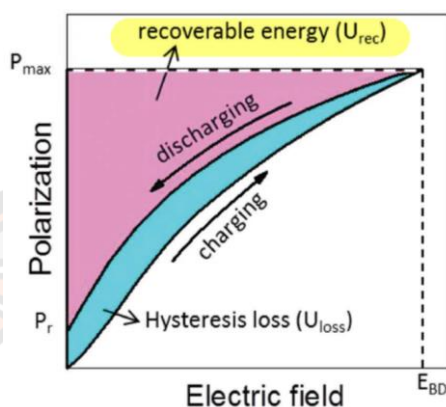
ซึ่งการกระจัดทางไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กับโพลาริเซชันจาก $D = P + \epsilon_0 E$ ในกรณีวัสดุไดอิเล็กทริกแบบไม่เป็นเชิงเส้น รีแลกซ์-เพอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเพอร์โรอิเล็กทริก ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าจะมีค่าสูงซึ่งทำให้การกระจัดทางไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ P ซึ่งสามารถอธิบายการถ่ายเทพลังงานในความหนาแน่นพลังงานที่ถูกกักเก็บ (U_{st}) และความหนาแน่นพลังงานที่ถูกปลดปล่อย (U_{rec}) ซึ่งคำนวณได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟระหว่างแกนโพลาริเซชันกับเส้นโค้งชาร์จและดิสชาร์จ (ภาพที่ 9) (20) ตามลำดับ จากสมการต่อไปนี้

$$U_{st} = \int_0^{P_{max}} E dP$$

$$U_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP$$

เมื่อ P_r และ P_{max} คือโพลาริเซชันคงค้าง และโพลาริเซชันสูงสุด

จากสมการด้านบน ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงสุด โพลาริเซชันสูงสุด และสนามไฟฟ้าสูงสุด จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในวัสดุไดอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้ควรมีการสูญเสียไดอิเล็กทริกและการนำไฟฟ้าที่ต่ำเพื่อให้ทนต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้ดีขึ้น



ภาพ 9 การปลดปล่อยความหนาแน่นพลังงานและการสูญเสียการกักเก็บพลังงาน จากวงวนฮิสเทอรีซิส

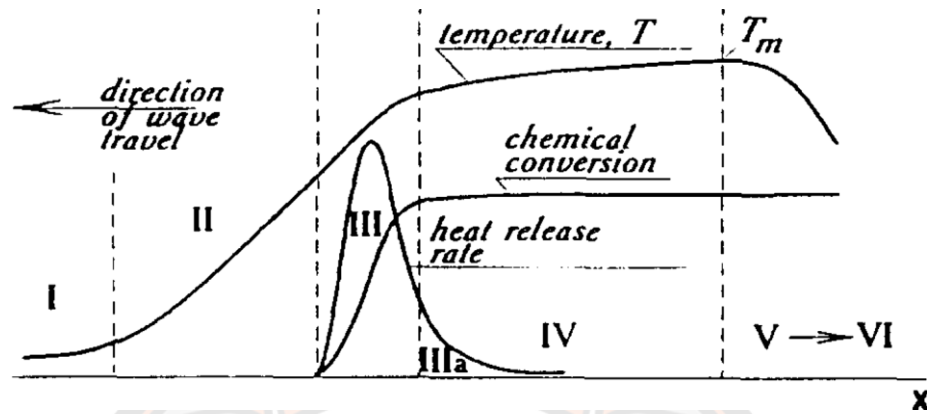
การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) (21) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลวในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้าง

พลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังภาพ

10



ภาพ 10 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญ ต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และ ความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้าง ของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้าง ของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการ เผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเท ความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เจริญไซ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

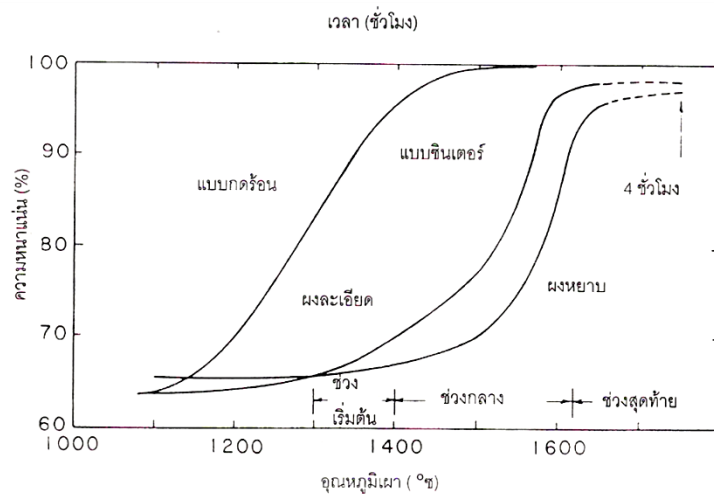
การซินเตอร์ (sintering) คือ การกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะ กันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรง

สูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยเม็ดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมติดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 11 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวเนื่องกันอยู่คือ

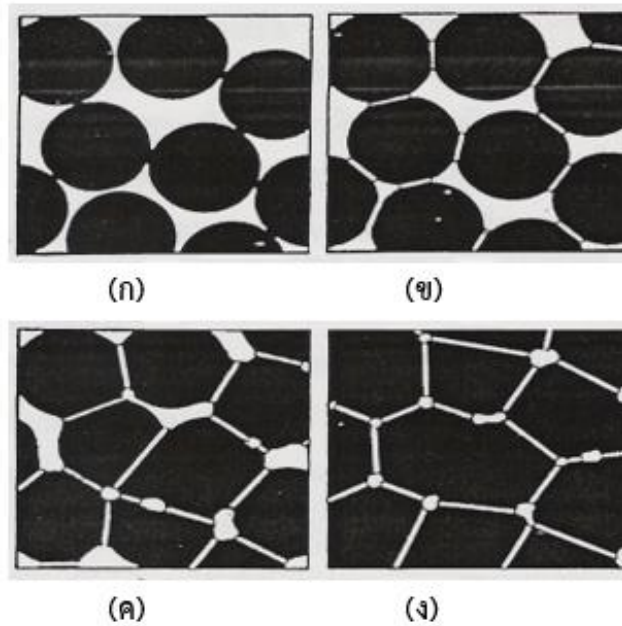
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 6.0 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 12(ข)

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพ 12(ค))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ดังภาพที่ 12(ง)



ภาพ 11 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 12 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือ ฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปซ้ำๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากรวมตัวกันหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากันทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็วและมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution precipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่องค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

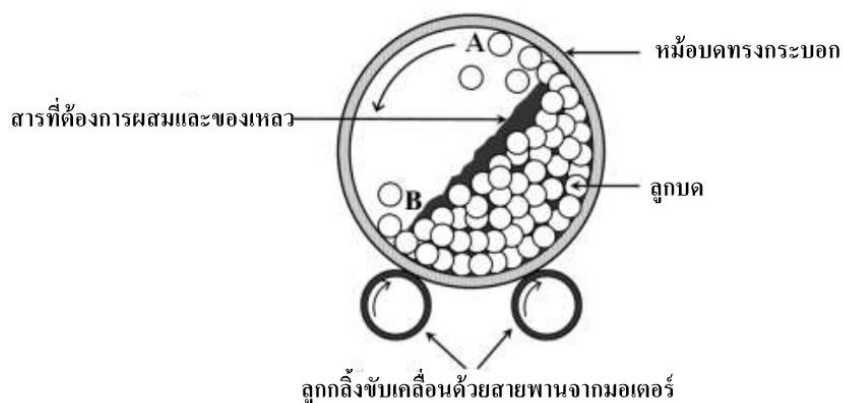
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีตออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (crushing) การบดละเอียด (grinding) และการบดย่อย (milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการແຈກແຈງอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาคกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบันซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอกมีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังภาพ 13 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบอลจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเปียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบอล ถูกระหว่างหม้อบด และลูกบอลกับผนังหม้อบดในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบอล หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหา

เหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



ภาพ 13 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กที่สุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

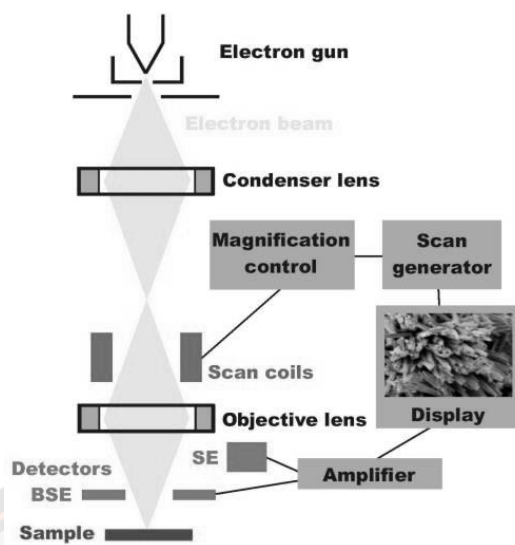
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน (22)

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เป้ากลางโดยแผ่นอานอด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ

$10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมา (ภาพที่ 14) ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพ 14 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer, MCA)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาการระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1–100 อังสตรอม (23) การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

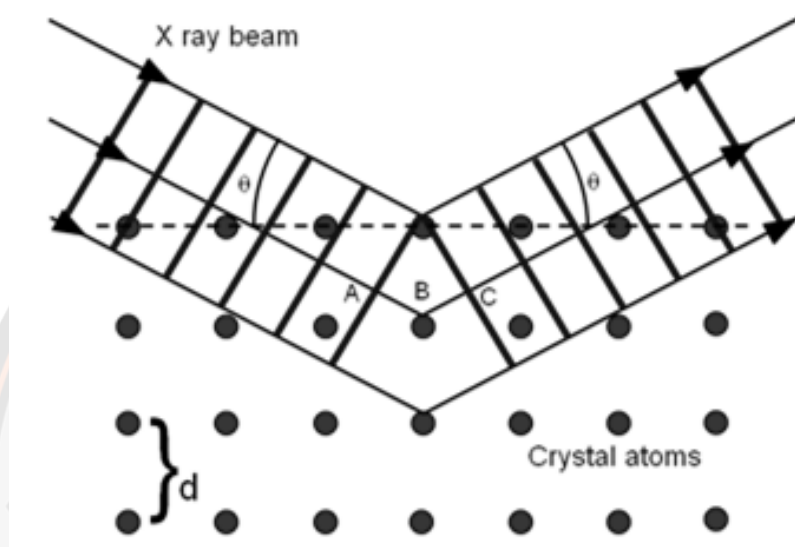
1. ใช้วิเคราะห์หาค่าประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 15



ภาพ 15 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (13)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (14)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และจากสมการ (15)

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

ในระบบเททระโกนัลนั้นค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a=b \neq c$) ดังนั้น จากสมการ 16 เขียนใหม่ได้เป็น

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

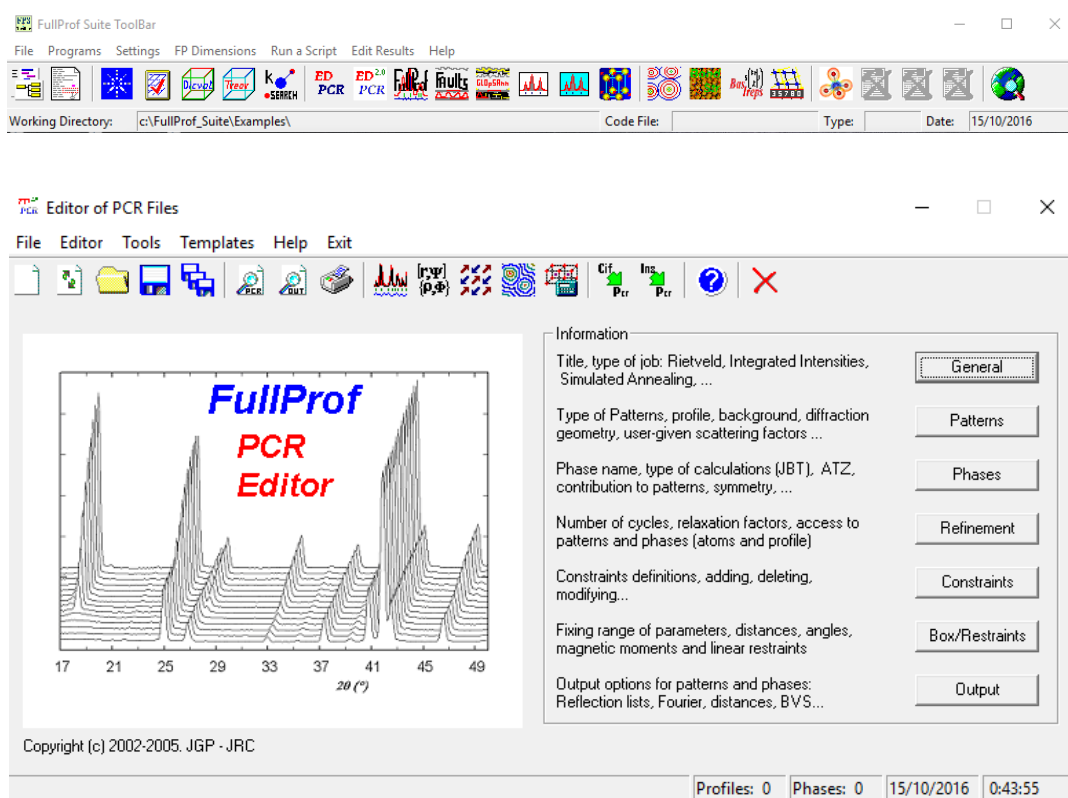
หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (18)$$

สำหรับเลตไททานเตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (19)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (19)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังภาพ 16



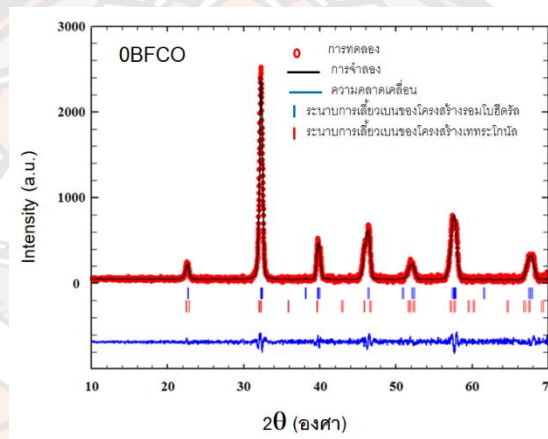
ภาพ 16 โปรแกรมฟูลพรอฟ

กระบวนการวิเคราะห์ ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟเป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. ทำพื้นหลัง (Background) ของข้อมูล
2. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (pseudo-Voigt factor)
3. เลือกโครงสร้าง (phase) ให้ตรงกับสารตัวอย่าง
4. กรอกข้อมูลพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จาก crystallography
5. ทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยให้โปรแกรมทำการคำนวณค่า

6. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)
7. ความอสมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)
8. ตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัว ค่าการสั่นของอะตอม และความเป็นไปได้ที่อะตอมจะอยู่ในตำแหน่งนั้น ๆ

หลักการการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (สีแดง) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพ 17



ภาพ 17 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้
ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}}$$

แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}$$

แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{n - p}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{1/2}$$

ค่าความถูกต้อง (Goodness)

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$$

เมื่อ	R_p	คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยสุด (least- square)
	R_{wp}	คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพิกที่อยู่เหนือสัญญาณพื้นหลัง
	R_{exp}	คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล
	n	คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด
	p	คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง
	χ^2	คือ ค่าความถูกต้อง
	y_{oi}	คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง
	y_{ci}	คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นมาจากการทดลอง
	w_i	คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้จะดูจากค่า R โดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีค่าน้อยกว่า 15% จึงเป็นค่าที่ดี ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างดูได้จาก χ^2 ซึ่งควรจะมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 4 จึงจะดี แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 1 นี้หมายความว่ามีความบังบางอย่างผิดพลาดไป

การหาความหนาแน่น

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความ

พจนของวัสดุได้อีกด้วย การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (20)$$

เมื่อ ρ คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{fl} คือค่าความหนาแน่นของของเหลวมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 W_a คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
 W_{fl} คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (21)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
 V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density, ρ_r) นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการ (21)

$$\rho_r (\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (22)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
 ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎี มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เซรามิกเพอโรฟสไกต์ $Sr_x(Bi_{1-x}Na_{0.97-x}Li_{0.03})_{0.5}TiO_3$ แบบโพลาไรซ์ไดอิเล็กทริก สำหรับ การประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานคุณภาพสูง

เซรามิก $Sr_x(Bi_{1-x}Na_{0.97-x}Li_{0.03})_{0.5}TiO_3$ เมื่อ $x=0.03$ และ 0.38 (SBNLT-30x และ SBNLT-38x) ที่เตรียมด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รายงานโดย J. Wu และคณะ (5) จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และการปรับแต่งรีทเวลด์ โครงสร้างจุลภาคศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก และสมบัติการกักเก็บพลังงานของ เซรามิก พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบคิวบิกทั้งเซรามิก SBNLT-30x และ SBNLT-38x โดยการเพิ่มขึ้นของ x ส่งผลให้ปริมาตรหน่วยเซลล์เกิดการขยายตัวจาก 59.408 เป็น 59.499 \AA^3 เนื่องจากปริมาณ Sr ถูกเข้าไปแทนที่ Bi ใน A-site มากขึ้น (รัศมีไอออนของ Sr ใหญ่กว่า Bi) โดยเซรามิกแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 2.4 และ $2.9\text{ }\mu\text{m}$ ที่ปริมาณ $x=0.03$ และ 0.038 ตามลำดับ เมื่อวัดความหนาแน่นของเซรามิกพบว่า ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก SBNLT-30x และ SBNLT-38x มีค่าเท่ากับ 96% ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ สมบัติการกักเก็บพลังงาน พบว่าเซรามิกมีพฤติกรรมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_{max}) วัดที่ความถี่ 1 kHz พบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยมีค่าประมาณ 5500 และ 6000 เมื่อ $x=0.03$ และ 0.038 ตามลำดับ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกสูงสุด พบว่าปริมาณ $x=0.03$ โดยมีค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) อยู่ที่ประมาณ 33 pC/cm^2 3 pC/cm^2 และ 4 kV/cm ตามลำดับ วัดที่สนามไฟฟ้าภายนอก 130 kV/cm ส่งผลให้เกิดสมบัติการกักเก็บพลังงาน โดยมี W_{rec} และ η อยู่ที่ 1.70 J/cm^3 และ 87.2%

โครงสร้างจุลภาค สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติไพโรอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริก ของเซรามิก $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ เจือด้วย La สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซล-เจล

เซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0, .003, 0.07, 0.01, 0.033, \text{ และ } 0.067$) เตรียมด้วย วิธีการโซล-เจล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที รายงานโดย J. J. Serralta-Macias (24) จากแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิดรัล และพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เลื่อนไปยังมุมต่ำ ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าการเจือด้วย La ลงในเซรามิกส่งผลให้ขนาดของยูนิตเซลล์ใหญ่ขึ้น เนื่องจากขนาด ไอออนที่ใหญ่ของ La ($\approx 1.36\text{ \AA}$) แทนที่ลงใน Bi ($\approx 1.17\text{ \AA}$) และ Na ($\approx 1.39\text{ \AA}$) ขนาดเกรนเฉลี่ยของ เซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 4.5 เป็น $0.5\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.033

นอกจากนี้เซรามิกยังแสดงการลดลงของสมบัติไดอิเล็กทริกอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น เซรามิกแสดงลักษณะวงวนฮีสเทอรีซิสแบบคอคดกั้วมากขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่งผลให้ค่า P_{\max} , P_r และ E_c ของเซรามิกลดลงอย่างต่อเนื่อง

สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิกไพโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว BNT-ST

Amir Ullah et al. (12) เตรียมเซรามิก $0.72(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3-0.28\text{SrTiO}_3$ เมื่อ $x=0.00$ ถึง 0.03 ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ และซินเตอร์อยู่ที่ 850°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 1150 ถึง 1165°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกในทุกตัวอย่าง นอกจากนี้การแทนที่ของไอออน Zr ($\approx 0.72 \text{ \AA}$) ที่มีขนาดใหญ่ลงใน Ti ($\approx 0.605 \text{ \AA}$) ที่มีขนาดเล็กกว่า ใน B-site ส่งผลให้ยูนิตเซลล์มีแนวโน้มใหญ่ขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้น โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ผ่านกระบวนการขัด และกัดด้วยความร้อนแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1.7 เป็น $2.2 \mu\text{m}$ และรูพรุนลดลง เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.03 เมื่อทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่าเซรามิกมีพฤติกรรมเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่างโดยมีค่า γ อยู่ในช่วง 1.81 ถึง 1.92 สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm แสดงการเพิ่มขึ้นของ P_{\max} จาก $\approx 38 \text{ pC/cm}^2$ เป็น $\approx 53 \text{ pC/cm}^2$ ขณะที่ E_c มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจาก $\approx 10 \text{ kV/cm}$ เป็น $\approx 7 \text{ kV/cm}$ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.02

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรท ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99%
2. โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. สทรอนเชียมคาร์บอเนต (SrCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
5. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
6. แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99%
7. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
8. ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)
9. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมเซรามิก SBNLT ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1. ชั่งสารตั้งต้นตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ ($\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Na}_{0.335}\text{Li}_{0.015}$) TiO_3
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิตร ซึ่งจะช่วยให้การผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์ เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล
4. เมื่อแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำผงผลึกที่ผ่านการบดมาผสมไกลซีนด้วยอัตราส่วน 1:0.37 (อัตราส่วนการจุดระเบิด) (propellant ratio)
6. นำสารที่บดผสมไกลซีนแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินาเปิดฝา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำผงผลึกมาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอลแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

9. จากนั้นนำผงผลึก $(\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Na}_{0.335}\text{Li}_{0.015})\text{TiO}_3$ ซึ่งผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก SBNTL ปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

10. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100, 1125, 1150, 1175 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

11. นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก SBNTL เจือแบบแทนที่ด้วย La_2O_3 เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1. ชั่งสารตั้งต้นตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ $(\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Na}_{0.335}\text{Li}_{0.015})_{1-x}\text{TiO}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ $0.05 \text{ mol}\%$

2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้การผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล

4. เมื่อแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำผงผลึกที่ผ่านการบดมาผสมกลไกซินด้วยอัตราส่วน 1:0.37

6. นำสารที่บดผสมกลไกซินแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินาเปิดฝา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำผงผลึกมาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอลแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

9. จากนั้นนำผงผลึกที่ผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

10. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

11. นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

ตอนที่ 3 การเตรียมเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1. ชั่งสารตั้งต้นตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ $(Sr_{0.3}Bi_{0.35}Na_{0.335}Li_{0.015})Ti_{(1-y)}O_3-yZrO_2$ เมื่อ $y=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 mol%

2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงสวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล

4. เมื่อแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำผงผลึกที่ผ่านการบดมาบดผสมไกลซินด้วยอัตราส่วน 1:0.37

6. นำสารที่บดผสมไกลซินแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินาเปิดฝา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำผงผลึกมาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องเทลงในตะแกรงสวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอลแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

9. จากนั้นนำผงผลึกที่ผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

10. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

11. นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

บทที่ 4

วิเคราะห์ผลการทดลอง

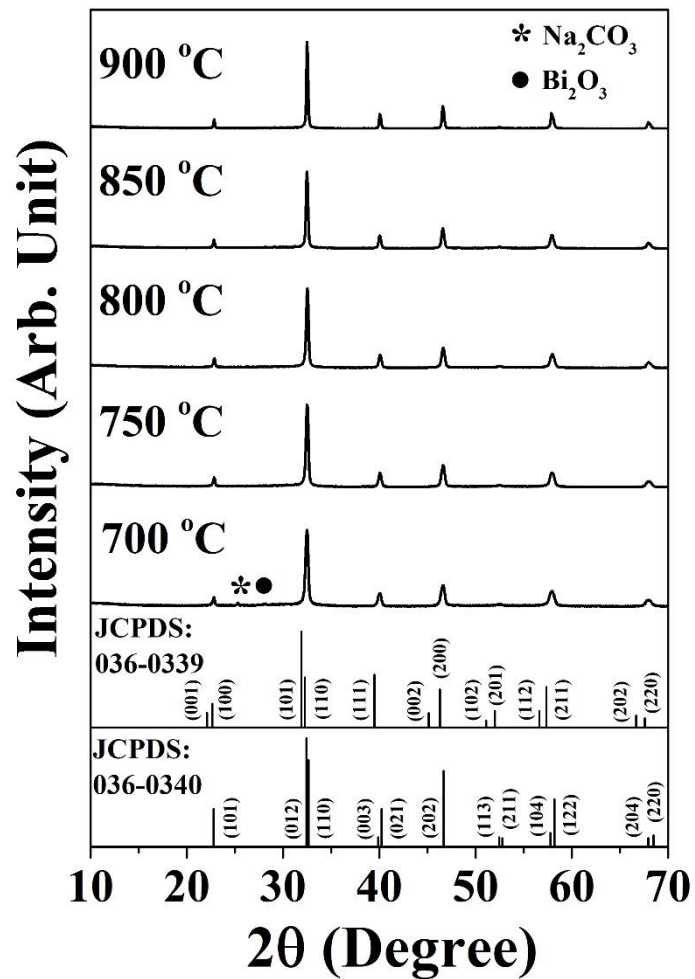
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแคลไซน์ต่อโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซินเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อไกลซินเท่ากับ 1:0.369 (อัตราส่วนการจุดระเบิด (propellant ratio)) และแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 18 พบว่าผงผลึก SBNLT มีแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 036-0339 และ 036-0340 ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบเพอร์อฟสไกต์ โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำ (700 °C) ผงผลึก SBNLT แสดงพีคการกระเจิงรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอม Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 ที่บริเวณ 2θ ประมาณ 25 และ 28 องศา ตามลำดับ จากนั้นหายไปเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 750 ถึง 900 °C ซึ่งร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างผลึกเพอร์อฟสไกต์สามารถคำนวณได้จากสมการ

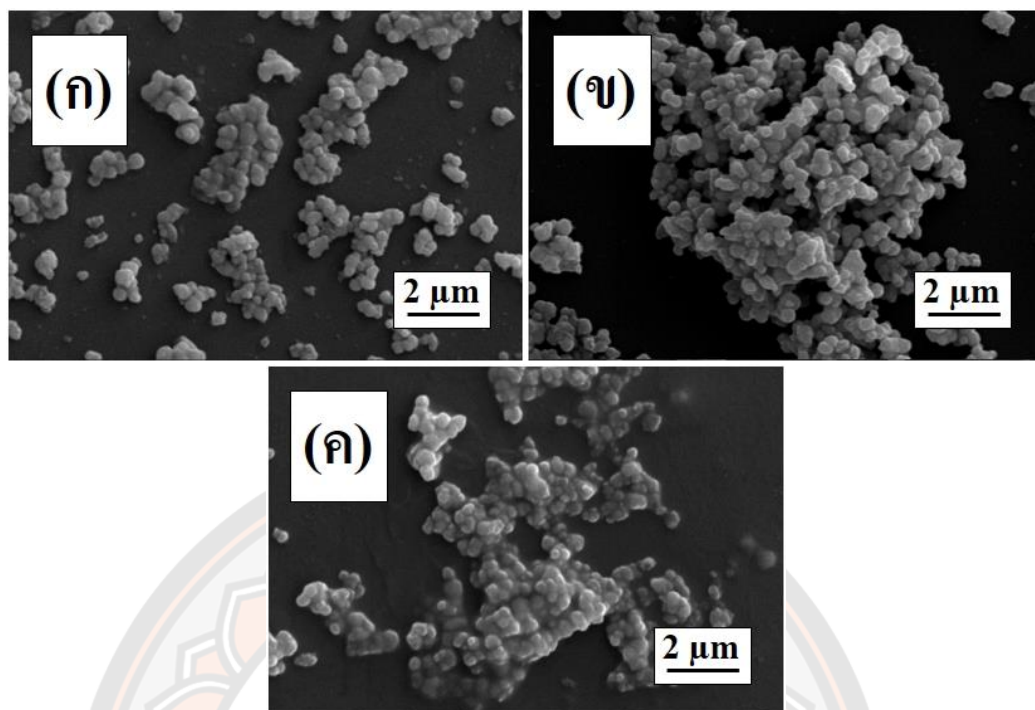
$$\% \text{perovskite} = \left(\frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + I_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \right)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$, $I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ และ $I_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ คือ ความเข้มของพีคเพอร์อฟสไกต์ (2θ ประมาณ 33 องศา) และความเข้มสูงสุดของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 ตามลำดับ พบว่าผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 °C แสดงร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์อยู่ที่ 88.96 หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 100 เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น (ในช่วง 750 ถึง 900 °C) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction method) (5) (แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซน์อีกครั้งด้วยอุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) พบว่าการเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งสามารถลดขั้นตอนการแคลไซน์เหลือเพียงขั้นตอนด้วยอุณหภูมิแคลไซน์ 750 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลมาจากการให้พลังงานภายนอก (การระเบิดของสารเชื้อเพลิง) เพิ่มเติมระหว่างกระบวนการแคลไซน์ ภาพที่ 19 แสดง

โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่าง ๆ โดยผงผลึกแสดงลักษณะเป็นรูปทรงกลม เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในทุกตัวอย่าง และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.35 ถึง 0.7 μm ในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 700 ถึง 900 $^{\circ}\text{C}$



ภาพ 18 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส



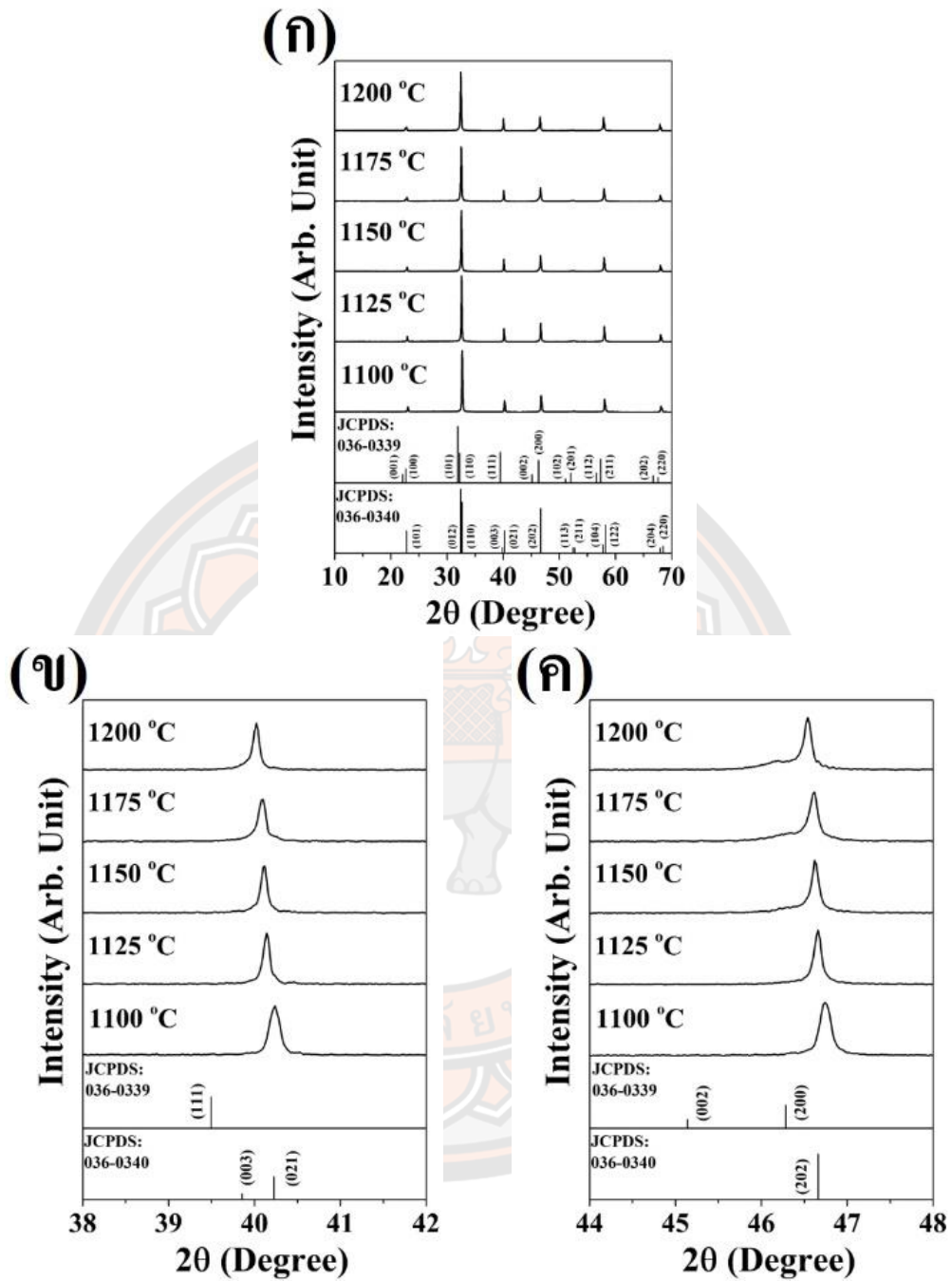
ภาพ 19 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ (ก) 700 (ข) 750
(ค) 800 องศาเซลเซียส

ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซินเตอร์ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง

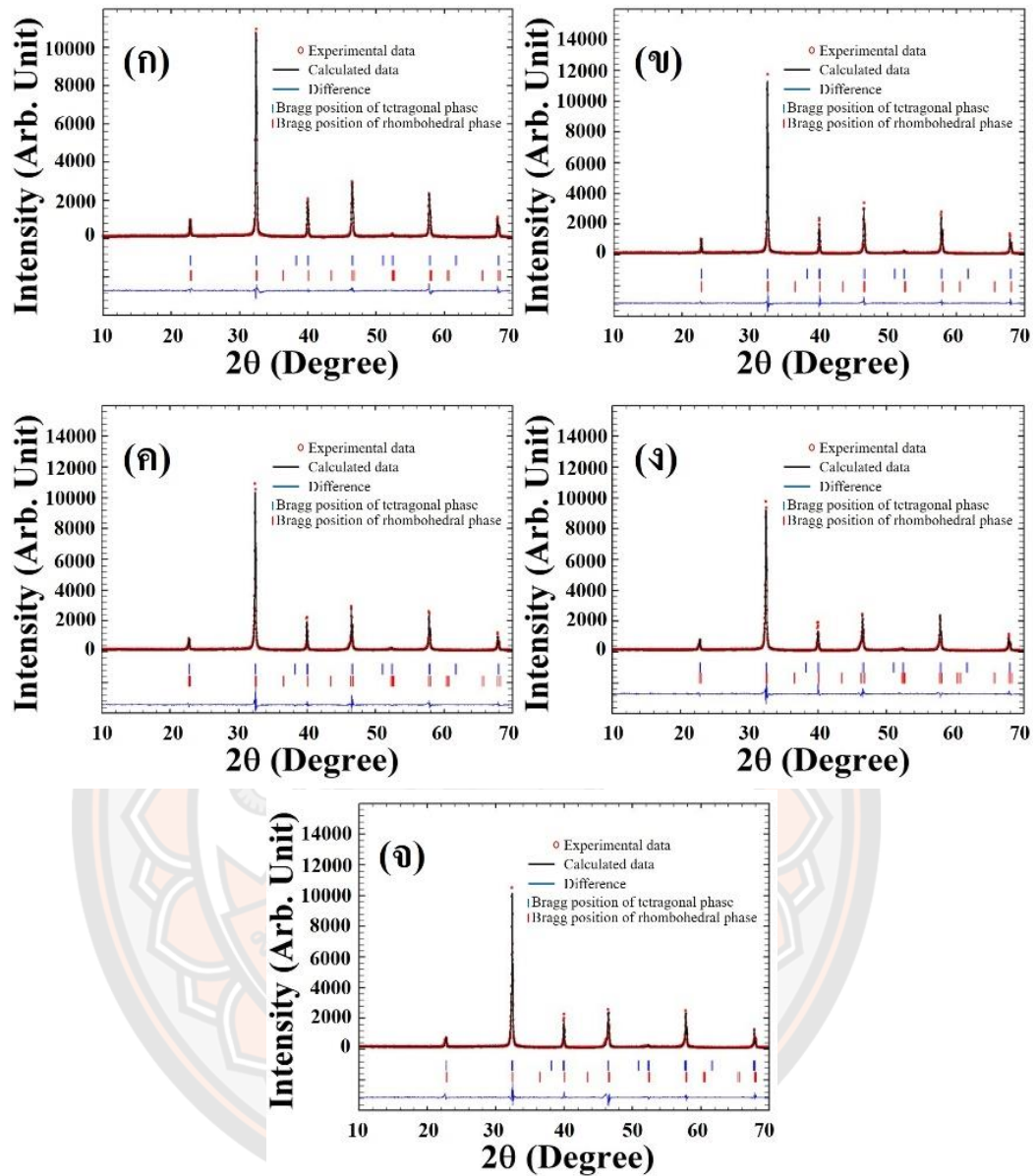
แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT ที่ผ่านการซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 20 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง (ไม่พบเฟสแปลกปลอม) โดยขยายแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ 2θ ประมาณ 40 และ 46 องศา เพื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของเซรามิกดังแสดงในภาพที่ 20 (ข) และ (ค) ตามลำดับ โดยทั่วไปโครงสร้างผลึกแบบรอมโบอีตรัลจะแสดงลักษณะเฉพาะของพีคคู่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (003)/(021)_R และพีคเดี่ยว (202)_R ขณะที่โครงสร้างผลึกแบบทรงแทงโก้นัลแสดงพีคเดี่ยวการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (111)_T และพีคคู่ (002)/(200)_T ที่มุม 2θ ประมาณ 40 และ 46 องศา ตามลำดับ จากแบบรูปการเลี้ยวเบนที่ขยายพบว่า เซรามิก SBNLT แสดงพีคคู่ (003)_R/(021)_R และ (002)_T/(200)_T ที่มุม 2θ ประมาณ 40 และ 46 องศา ในทุกตัวอย่าง สามารถสันนิษฐานได้ว่าเซรามิก SBNLT มีโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์แบบผสมระหว่างรอมโบอีตรัล และทรงแทงโก้นัล นอกจากนี้ในภาพที่ 20 (ข) และ (ค) แสดงการเลื่อนของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไปยังมุมต่ำเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์มากขึ้น ซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลงแลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์

นำวิธีการปรับแต่งเรียทเวลด์ (Rietveld refinement method) ด้วยโปรแกรม Fullprof มาใช้วิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึก และการเปลี่ยนแปลงหน่วยเซลล์ของเซรามิก SBNLT โดยใช้พารามิเตอร์เบื้องต้นของโครงสร้างรอมโบฮีดรัล ($R3c$) และโครงสร้างเททระโกนัล ($P4bm$) ในการวิเคราะห์ ผลการปรับแต่งแสดงในภาพที่ 21 และตารางที่ 1 สามารถยืนยันการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างผลักรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลได้เป็นอย่างดี เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นอัตราส่วนโครงสร้างผลักรอมโบฮีดรัลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ขณะที่เททระโกนัลลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ $1175\text{ }^{\circ}\text{C}$ เซรามิกแสดงอัตราส่วนระหว่างโครงสร้างผลักรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลที่ใกล้เคียงกัน (49:51) โดยนิยามเป็น “บริเวณรอยต่อของโครงสร้างผลึก (morphotropic phase boundary, MPB)” นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องซึ่งเป็นผลมาจากการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ของเซรามิกในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ (25)

ภาพ 22 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการขัดแล้วกัดด้วยความร้อน (thermal etching) ของเซรามิก SBNLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าเซรามิกแสดงลักษณะเกรนเป็นรูปหลายเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ (1100 ถึง $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) เซรามิกแสดงการเจริญเติบโตของเกรนที่ไม่สมบูรณ์ (ขอบเกรนไม่ชัดเจน) และมีรูพรุนกระจายอยู่ทั่วทั้งตัวอย่างอย่างชัดเจน ขณะที่อุณหภูมิซินเตอร์ $1175\text{ }^{\circ}\text{C}$ เซรามิกแสดงการจัดเรียงตัวของเกรนเซรามิกดีขึ้น ขอบเกรนชัดเจน และรูพรุนลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ทั่วทั้งตัวอย่างอีกครั้ง นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิซินเตอร์ส่งผลให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.84 ถึง $2.01\text{ }\mu\text{m}$ ในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ 1100 ถึง $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อวัดความหนาแน่นของเซรามิกพบว่าอุณหภูมิซินเตอร์ $1175\text{ }^{\circ}\text{C}$ เซรามิกแสดงความหนาแน่นสูงสุดอยู่ที่ 5.48 g/cm^3 ดังแสดงในตาราง 2



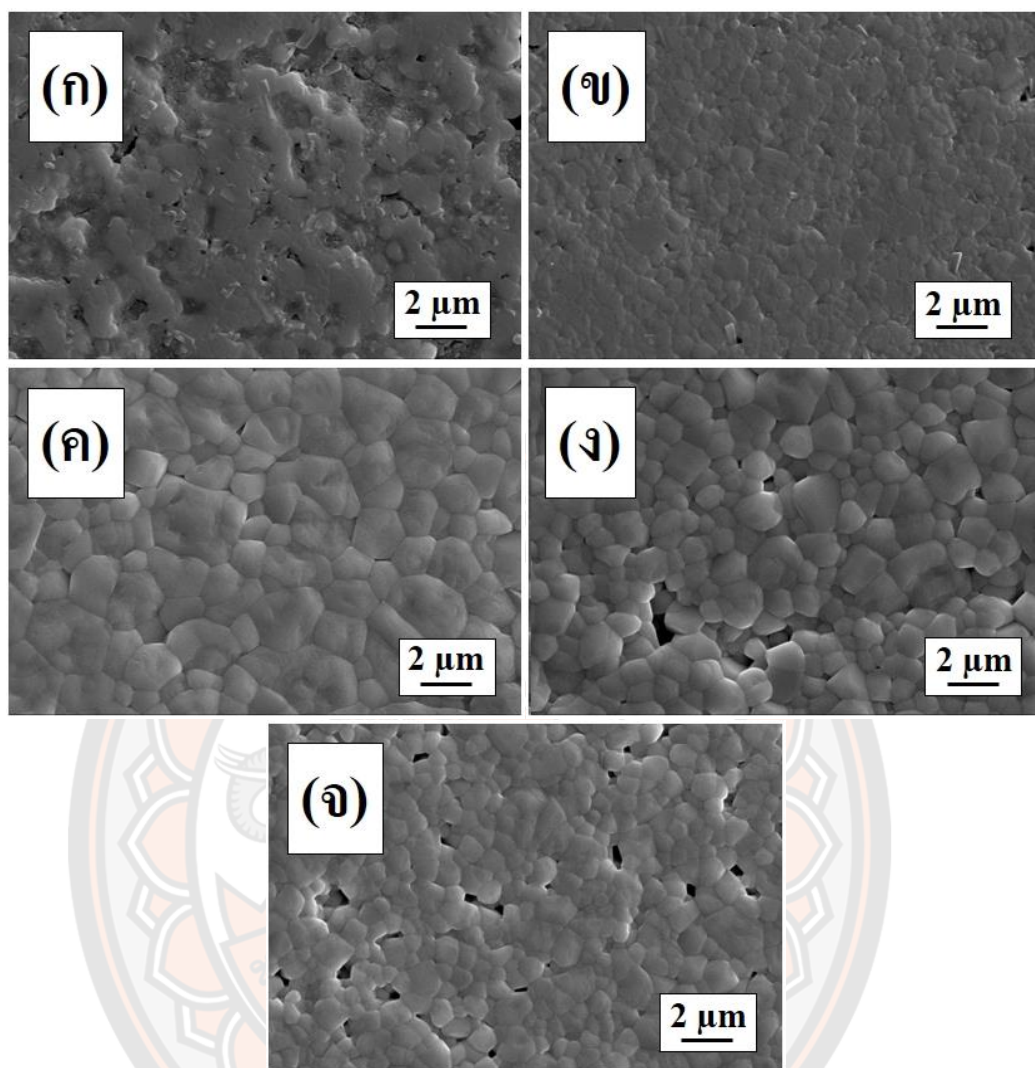
ภาพ 20 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 (ค) 44-48 องศา ในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส



ภาพ 21 ผลการปรับแต่งเรียวเวลดด้วยโปรแกรม Fullprof ของเซรามิก SBNLT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ของเซรามิก SBNLT
ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	แลตทิซพารามิเตอร์		ปริมาณโครงสร้างเฟส	
					รอมโบฮีดรัล	เททระโกนัล	รอมโบฮีดรัล	เททระโกนัล
1100	2.4	19.3	18.2	11.7	a=5.525 Å	a=5.522 Å	67	33
					b=5.520 Å	b=5.522 Å		
					c=13.521 Å	c=3.890 Å		
					V=355.8 Å ³	V=118.8 Å ³		
1125	2.3	21.1	18.8	12.4	a=5.522 Å	a=5.517 Å	65	35
					b=5.522 Å	b=5.517 Å		
					c=13.528 Å	c=3.903 Å		
					V=356.3 Å ³	V=118.8 Å ³		
1150	2.5	22.4	20.1	12.6	a=5.524 Å	a=5.508 Å	59	41
					b=5.524 Å	b=5.508 Å		
					c=13.522 Å	c=3.922 Å		
					V=357.4 Å ³	V=118.9 Å ³		
1175	2.1	21.1	18.5	12.5	a=5.524 Å	a=5.505 Å	51	49
					b=5.524 Å	b=5.505 Å		
					c=13.527 Å	c=3.927 Å		
					V=357.3 Å ³	V=119.7 Å ³		
1200	2.4	20.9	19.6	12.5	a=5.537 Å	a=5.518 Å	45	55
					b=5.537 Å	b=5.518 Å		
					c=13.537 Å	c=3.908 Å		
					V=359.52 Å ³	V=119.0 Å ³		



ภาพ 22 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส

สมบัติไดอิเล็กทริกที่วัดในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 °C และความถี่ 1 10 และ 100 kHz ของเซรามิก SBNLT ที่ผ่านการซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1100-1200 °C แสดงในภาพที่ 23 พบว่า เซรามิก SBNLT เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส 2 ช่วง ที่อุณหภูมิประมาณ 70 ถึง 100 °C และ 200 ถึง 220 °C ตามลำดับ โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ของเซรามิก BNT (26) รายงานว่าปรากฏการณ์แรกเป็น T_d (depolarization temperature) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงสมมาตรของโพลานาโนรีเจียน (polar nanoregions, PNRs) จากโครงสร้างรอมโบอีดรัลเป็นเทตระโกนัลในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal evolution process) และปรากฏการณ์ที่สองเป็น T_{max} (temperature of maximum dielectric constant) เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจาก

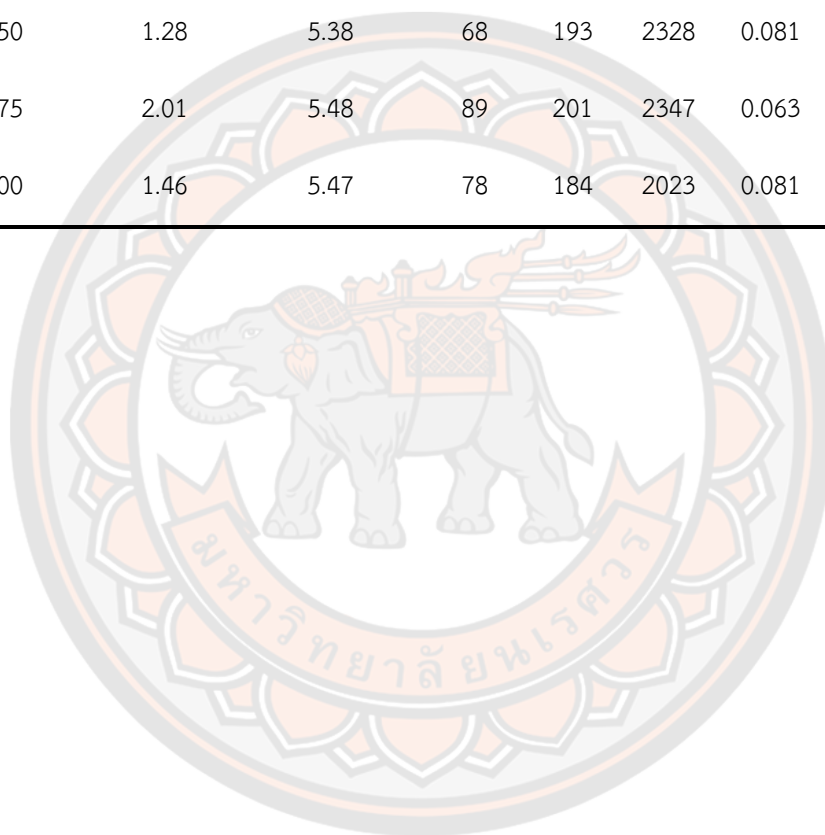
โครงสร้างเทอร์โกนัลเป็นควิบิก ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิ T_d และ T_{max} วัดที่ความถี่ 1 kHz แสดงในตารางที่ 2 เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความถี่ พบว่า T_d มีแนวโน้มเลื่อนไปยังอุณหภูมิสูงขึ้น ขณะที่ T_{max} มีแนวโน้มเลื่อนมาที่อุณหภูมิต่ำ (ดูกราฟ T_d และ T_{max} ในภาพที่ 23) เมื่อความถี่มากขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นลักษณะเฉพาะของพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor-ferroelectric) ในวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นสันนิษฐานได้ว่าเซรามิก SBNLT มีพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก จึงนำกฎ Modified Curie-Weiss (27) มาวิเคราะห์เพื่อยืนยันความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก ดังสมการ

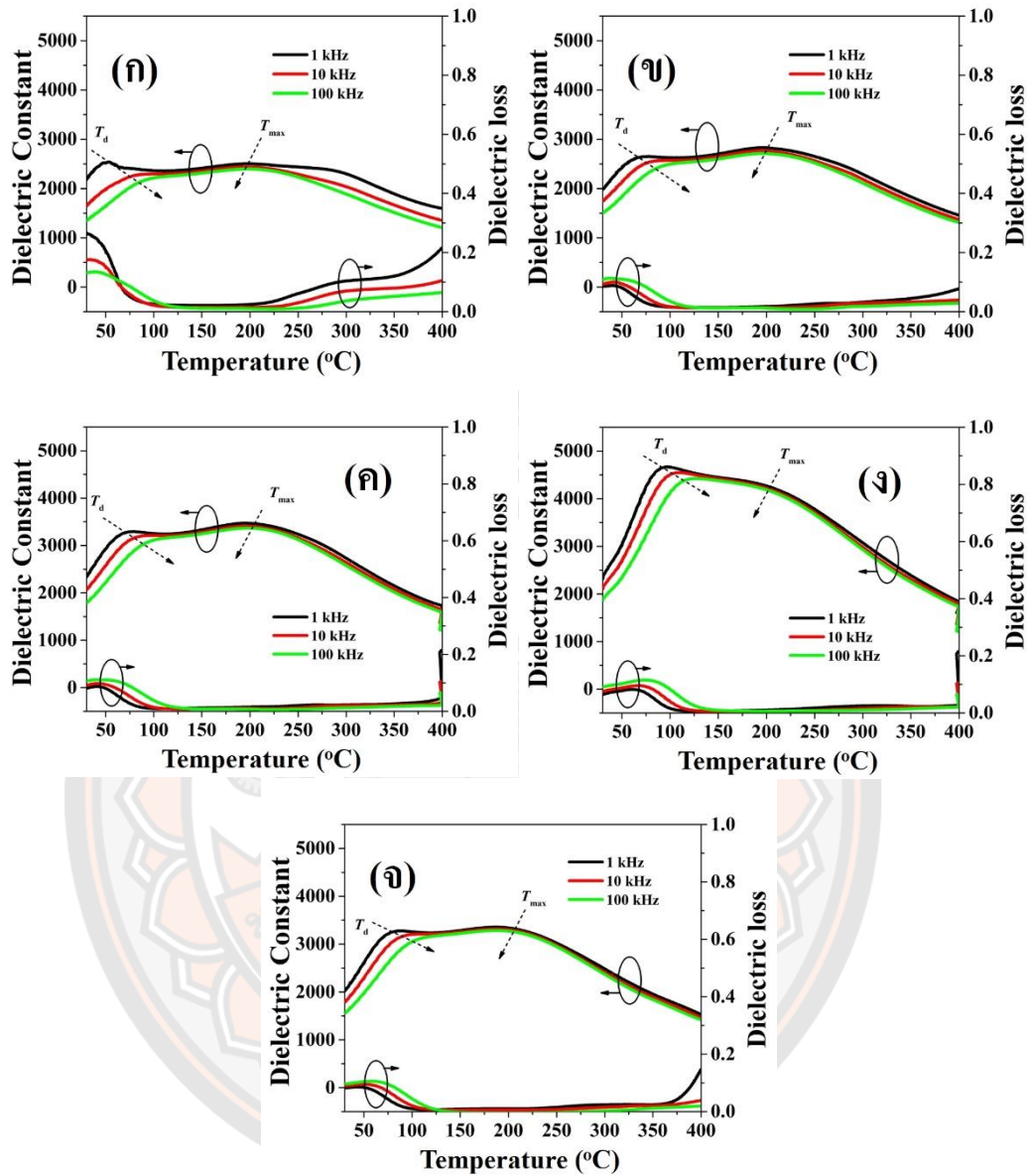
$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C}$$

เมื่อ ϵ , ϵ_{max} , T_{max} , C และ γ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ค่าคงที่ Modified Curie-Weiss และเลขชี้กำลังใด ๆ โดยทั่วไปค่า γ ในสมการ Modified Curie-Weiss ถูกใช้อธิบายพฤติกรรมความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ และรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อมีค่าเข้าใกล้ 1 และ 2 ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ผลการคำนวณค่า γ ถูกแสดงในภาพที่ 24 มีค่าอยู่ในช่วง 1.42-1.91 ซึ่งสามารถยืนยันพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ได้เป็นอย่างดี ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ) ค่าการสูญเสียค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ($\tan \delta$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_{max}) และค่าการสูญเสียค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ T_{max} (ϵ_{max}) วัดที่ความถี่ 1 kHz แสดงในตารางที่ 2 พบว่าค่า ϵ_r และ ϵ_{max} เพิ่มขึ้นจาก 2194 เป็น 2347 และ 2538 เป็น 4667 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 เป็น 1175 °C ตามลำดับ หลังจากนั้นลดลงเป็น 2023 และ 3354 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งมีแนวโน้มตรงข้ามกับค่า $\tan \delta$ และ $\tan \delta_{max}$ การแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C สามารถอธิบายได้จากอิทธิพลของ MPB ความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

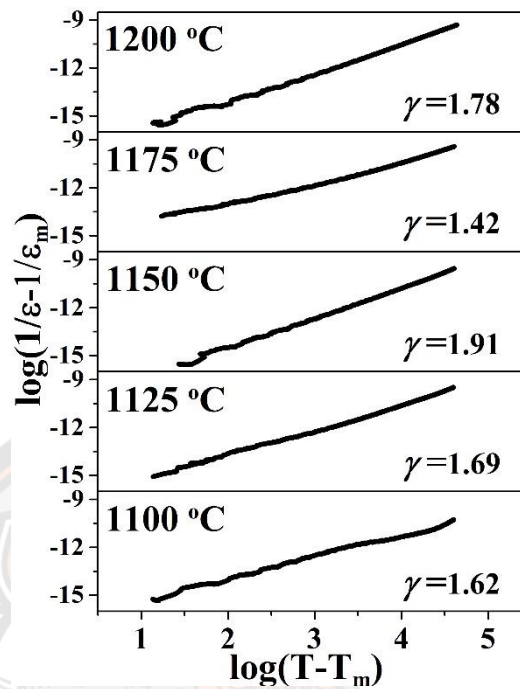
ตาราง 2 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรน (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d (°C)	T_{max} (°C)	ϵ_r	$\tan \delta_r$	ϵ_{max}	$\tan \delta_{\text{max}}$
1100	0.84	5.10	50	196	2194	0.265	2538	0.188
1125	0.86	5.31	63	195	1983	0.085	2827	0.016
1150	1.28	5.38	68	193	2328	0.081	3471	0.014
1175	2.01	5.48	89	201	2347	0.063	4667	0.019
1200	1.46	5.47	78	184	2023	0.081	3354	0.010





ภาพ 23 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT จีน
 เตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส โดยวัด
 ที่ความถี่ต่าง ๆ



ภาพ 24 การเปลี่ยนแปลง $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max})$ ขึ้นกับ $\log(T - T_{\max})$ และค่า γ ของเซรามิก SBNLT ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ

ด้วยความหนาแน่นต่ำ และความพรุนสูงของเซรามิก เซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ไม่สามารถทำซ้ำไฟฟ้าได้ ขณะที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1125 1150 และ 1200 °C เซรามิกสามารถทนสนามไฟฟ้าได้เพียง 40 kV/cm (ก่อนเซรามิกแตก) สำหรับเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 °C เซรามิกสามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้สูงถึง 70 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร (ข้อจำกัดของเครื่องมือวัด) ดังแสดงในภาพที่ 25 พบว่าวงวนฮิสเทอรีซิสระหว่างสนามไฟฟ้ากับโพลาริเซชัน (P-E hysteresis loop) แสดงลักษณะคอคดกึ่งซึ่งเป็นพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกสอดคล้องกับสมบัติไดอิเล็กทริก เซรามิกแสดงค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{\max}) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) เท่ากับ 28.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 3.62 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 4.11 kV/cm ตามลำดับ ที่สนามไฟฟ้าภายนอกเท่ากับ 70 kV/cm เมื่อพิจารณาสมบัติการกักเก็บพลังงานด้วยสมการดังต่อไปนี้

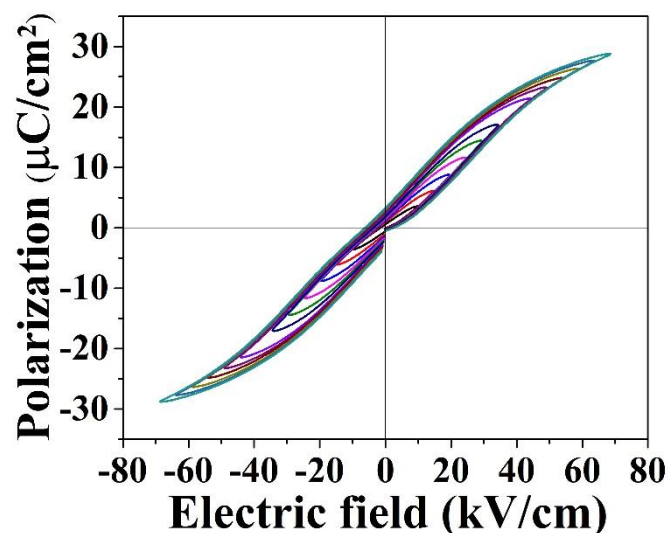
$$W_{\text{total}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dp$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dp$$

$$W_{\text{loss}} = W_{\text{total}} - W_{\text{rec}}$$

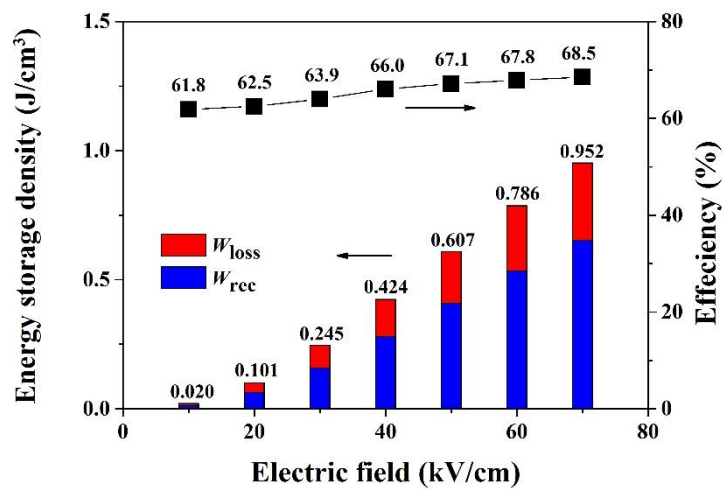
$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}} \times 100\%$$

เมื่อ W_{total} , W_{rec} , W_{loss} และ η คือความหนาแน่นพลังงาน (energy storage density) ความหนาแน่นพลังงานที่ถูกกักเก็บ (recoverable energy storage density) การสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (energy storage density loss) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (energy storage efficiency) พบว่าเซรามิก SBNT แสดงการเพิ่มขึ้นของค่า W_{total} จาก 0.02 เป็น 0.952 J/cm³ ขณะที่ η เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 61.8 เป็น 68.5 ที่สนามไฟฟ้าภายนอกจาก 10 เป็น 70 kV/cm ดังแสดงในภาพที่ 26 ซึ่งมีความเหมาะสมอย่างมากต่อการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานประสิทธิภาพสูง



ภาพ 25 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNT ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ

1175 องศาเซลเซียส



ภาพ 26 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNLT ซินเตอร์ด้วย อุณหภูมิ 1175 องศาเซลเซียส

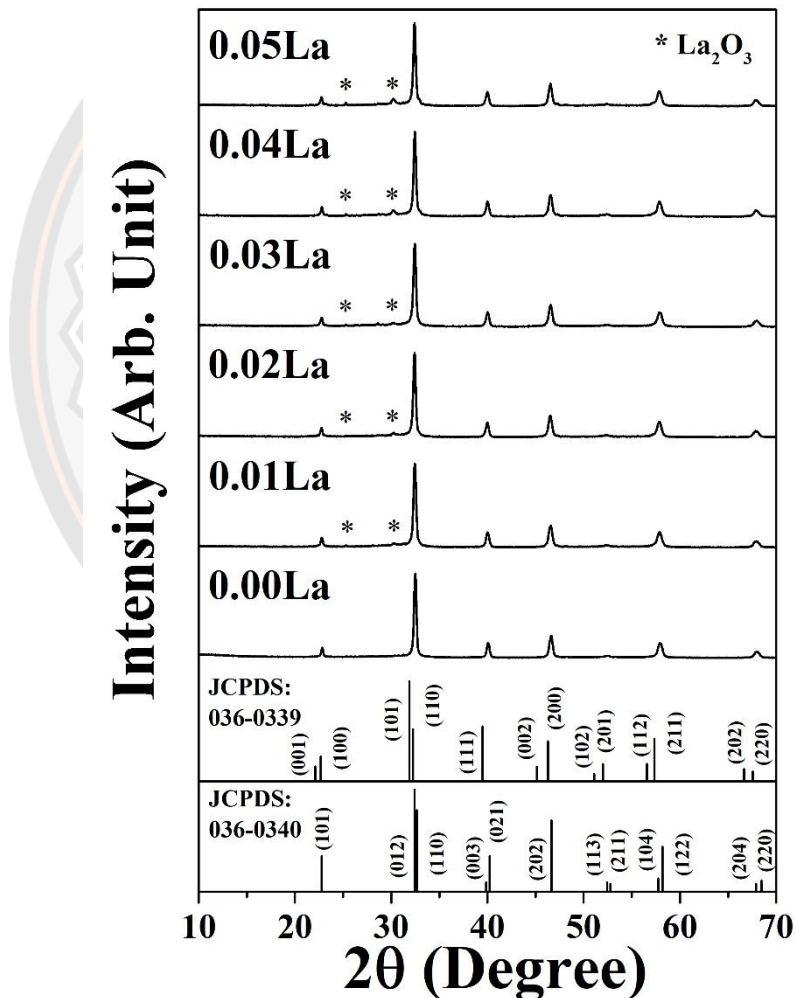
การวิเคราะห์ผลการเจือ La ลงในผงผลึก และเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ La ในผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค

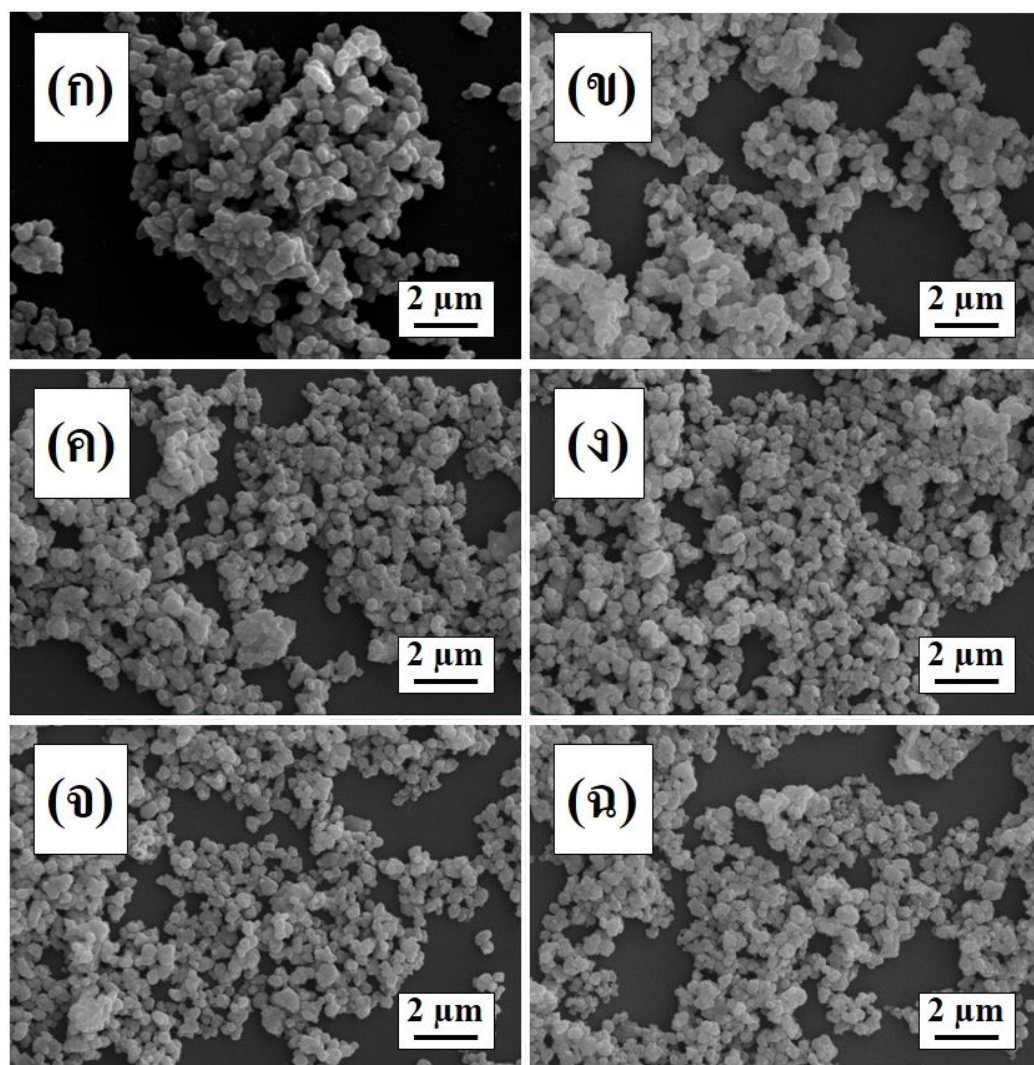
แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือด้วย La ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง แสดงในภาพที่ 27 พบว่าผงผลึก SBNLT-La แสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไตต์ผสมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล โดยสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 036-0339 และ 036-0340 นอกจากนี้ผงผลึกแสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอม La_2O_3 ที่มุม 2 θ ประมาณ 26 และ 32 องศา เมื่อมีการเจือ La ลงในเซรามิก SBNLT ในปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% เนื่องจากอุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ La_2O_3 (จุดหลอมเหลวของ La ประมาณ 920 °C) ซึ่งสามารถพิจารณาร้อยละความบริสุทธิ์โครงสร้างเพอโรฟสไตต์ของผงผลึกด้วยสมการ

$$\% \text{perovskite} = \left(\frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{La}_2\text{O}_3}} \right)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$ คือ ความเข้มของพีคหลักเพอโรฟสไกต์ และ $I_{\text{La}_2\text{O}_3}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ La_2O_3 พบว่าร้อยละความบริสุทธิ์โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก SBNLT-La มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องอยู่ในช่วง 91.31 ถึง 88.13 ในช่วงการเจือ La ที่ปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 28 โดยมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม และเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น พบว่าอนุภาคของผงผลึกมีขนาดเล็กลงขึ้น ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.40-0.45 μm



ภาพ 27 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง



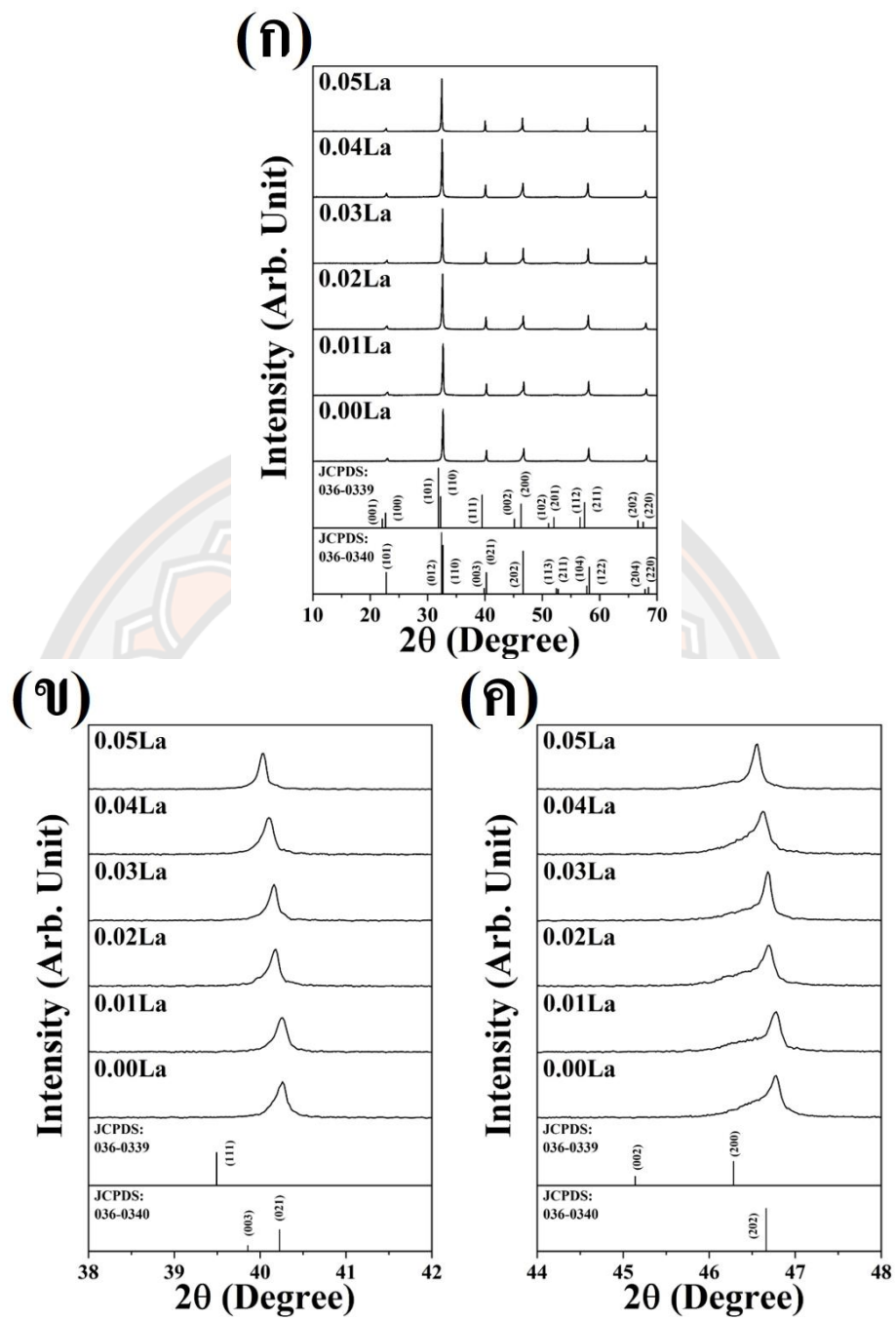
ภาพ 28 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่ถูกเจือด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 (ฉ) 0.05 mol% ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ La ในเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน

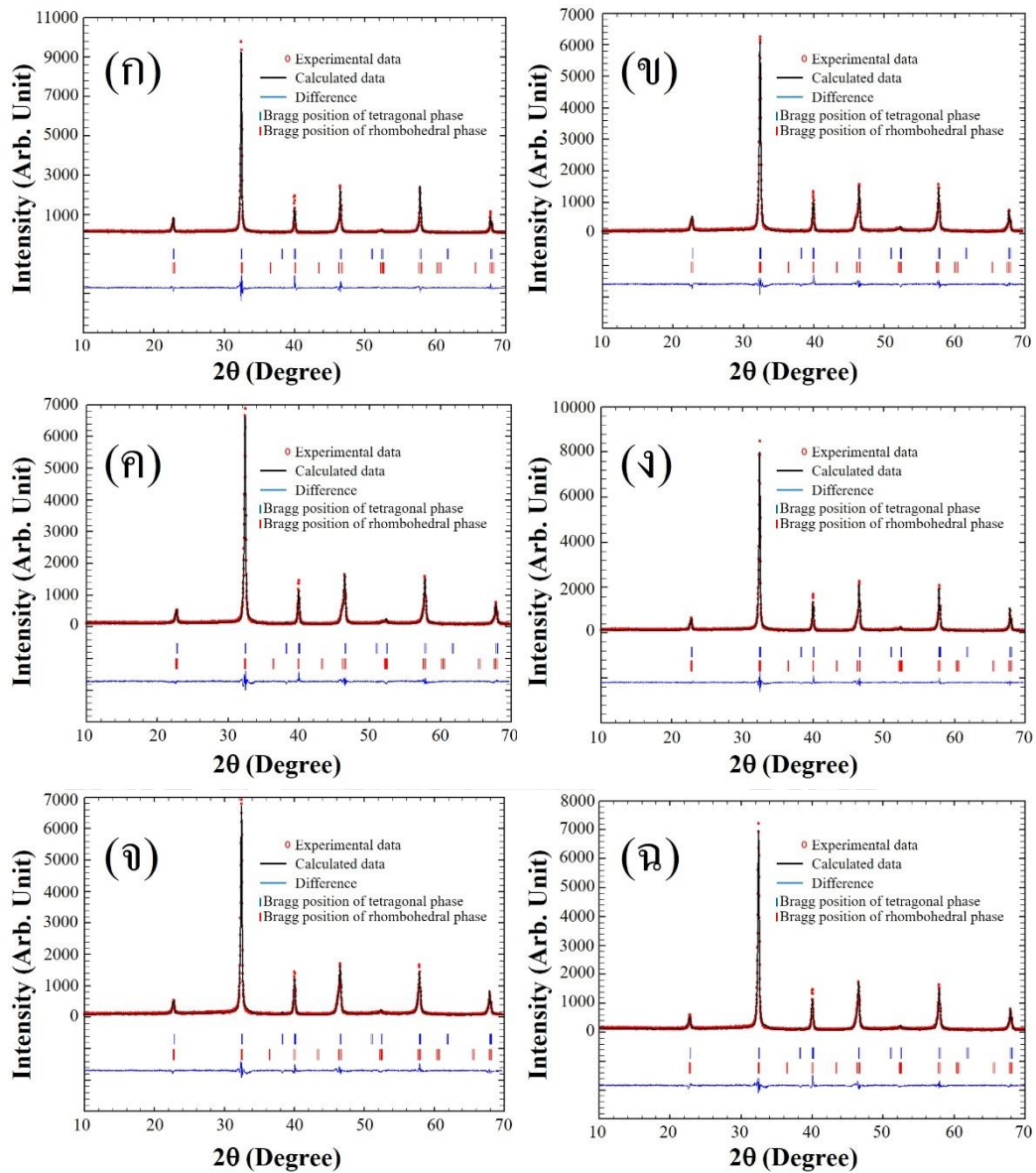
ภาพ 29 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT-La ที่ปริมาณการเจือ La อยู่ในช่วง 0.00 ถึง 0.05 mol% โดยเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ (ไม่พบเฟสแปลกปลอม) แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง สามารถสันนิษฐานได้ว่า La กระจายตัวเข้าไปยังแลตทิซของเซรามิก SBNLT ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อขยายแบบรูปการเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์ในช่วง 2 θ ประมาณ 40 และ 46 องศา (ภาพที่ 29 (ข) และ (ค)) พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (003)_R/(021)_R และ (002)_T/(200)_T ที่ 2 θ ประมาณ 40 และ 46 องศา ตามลำดับ พีคมีแนวโน้มเลื่อนไปยังมุมต่ำ เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดหน่วยเซลล์ของเซรามิก ยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียทเวลด์ดังแสดงภาพที่ 30 และตารางที่ 3 พบว่าอัตราส่วนระหว่างโครงสร้างผลึกโรมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น โดยโครงสร้างโรมโบฮีดรัลมีปริมาณลดลง ขณะที่โครงสร้างเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณการเจือแบบแทนที่ของ La เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการแทนที่ของ La ที่มีขนาดใหญ่ลงใน A-site ของหน่วยเซลล์ของเซรามิก SBNLT

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT ที่ถูกเจือด้วย La ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% และผ่านกระบวนการขัดแล้วกัดด้วยความร้อนแสดงในภาพที่ 31 โดยเซรามิก SBNLT-La แสดงเกรนเป็นรูปหลายเหลี่ยม และการเจริญเติบโตของเกรนเซรามิกมีความสมบูรณ์ (ขอบเกรนชัดเจน) ในทุกตัวอย่าง เซรามิกที่เจือด้วย La ในปริมาณ 0.01 mol% แสดงการกระจายตัวของขนาดเกรนที่กว้างขึ้น และเกิดรูพรุนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งตัวอย่าง เมื่อเทียบกับเซรามิก SBNLT ที่ปราศจากการเจือ La ขณะที่ปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเป็น 0.02 และ 0.03 mol% การกระจายตัวของขนาดเกรนลดลง และรูพรุนลดลงอย่างชัดเจน และที่ปริมาณ La เป็น 0.04 และ 0.05 mol% พบรูพรุนจำนวนมากเกิดขึ้นอีกครั้ง นอกจากนี้เกรนของเซรามิกมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.438 μm ที่ปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.01 mol% หลังจากนั้นแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องดังแสดงในตารางที่ 4 สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า (การเจือ La แบบแทนที่ลงในเซรามิก BNT) (11) ซึ่งรายงานการลดลงของขนาดเกรน เมื่อมีการเจือ La ลงในเซรามิก เนื่องจากปริมาณ La ที่เจือเข้าไปจะไปสะสมอยู่ที่บริเวณขอบเกรน และเกิดการยับยั้งการขยายตัวของเกรนเซรามิกในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ส่งผลให้ขนาดเกรนเซรามิกลดลง เมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น และเมื่อวัดความหนาแน่นของเซรามิก พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงจาก 5.48 เป็น 5.29 g/cm^3 (ตารางที่ 4) เมื่อปริมาณการเจือ La อยู่ในช่วง 0.00 ถึง 0.05 mol% ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก



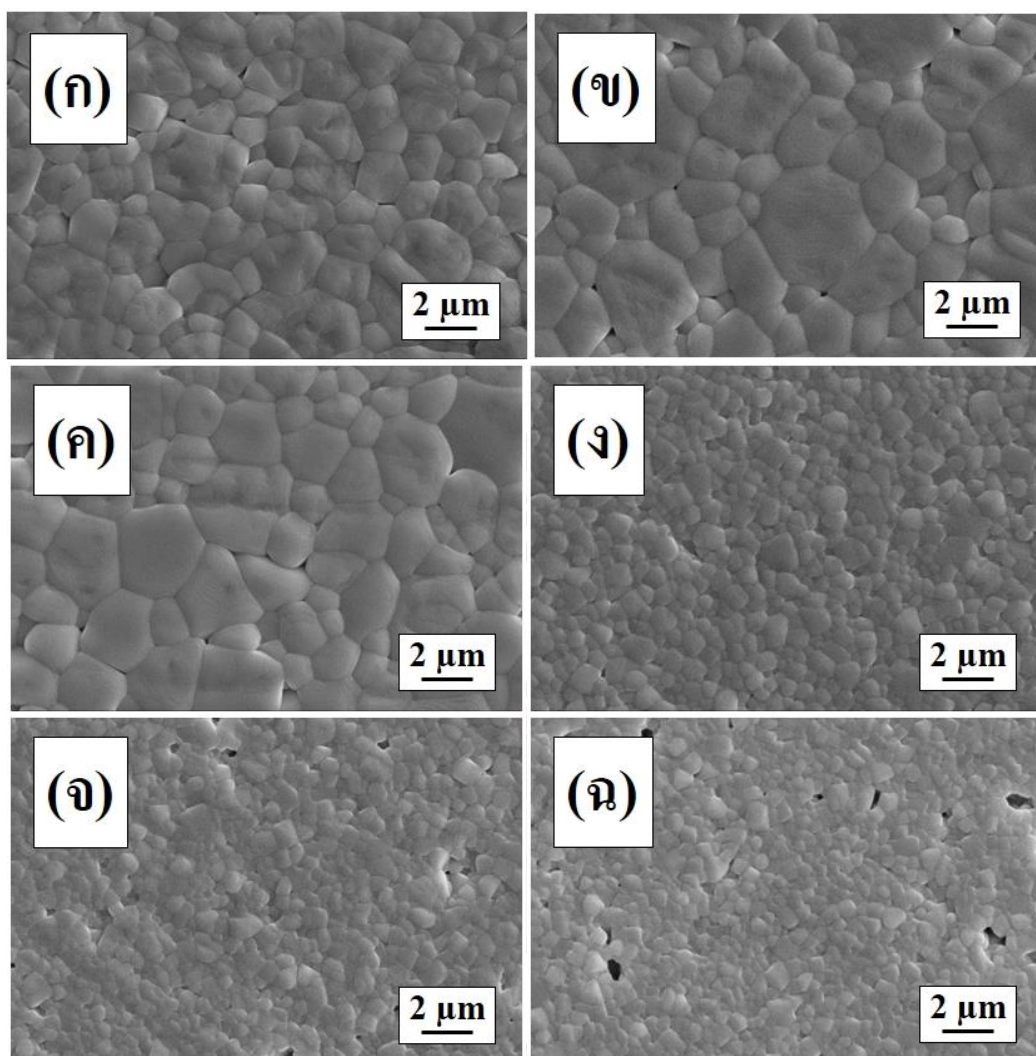
ภาพ 29 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ที่มุม 2θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 และ (ค) 44-48 องศา



ภาพ 30 ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ

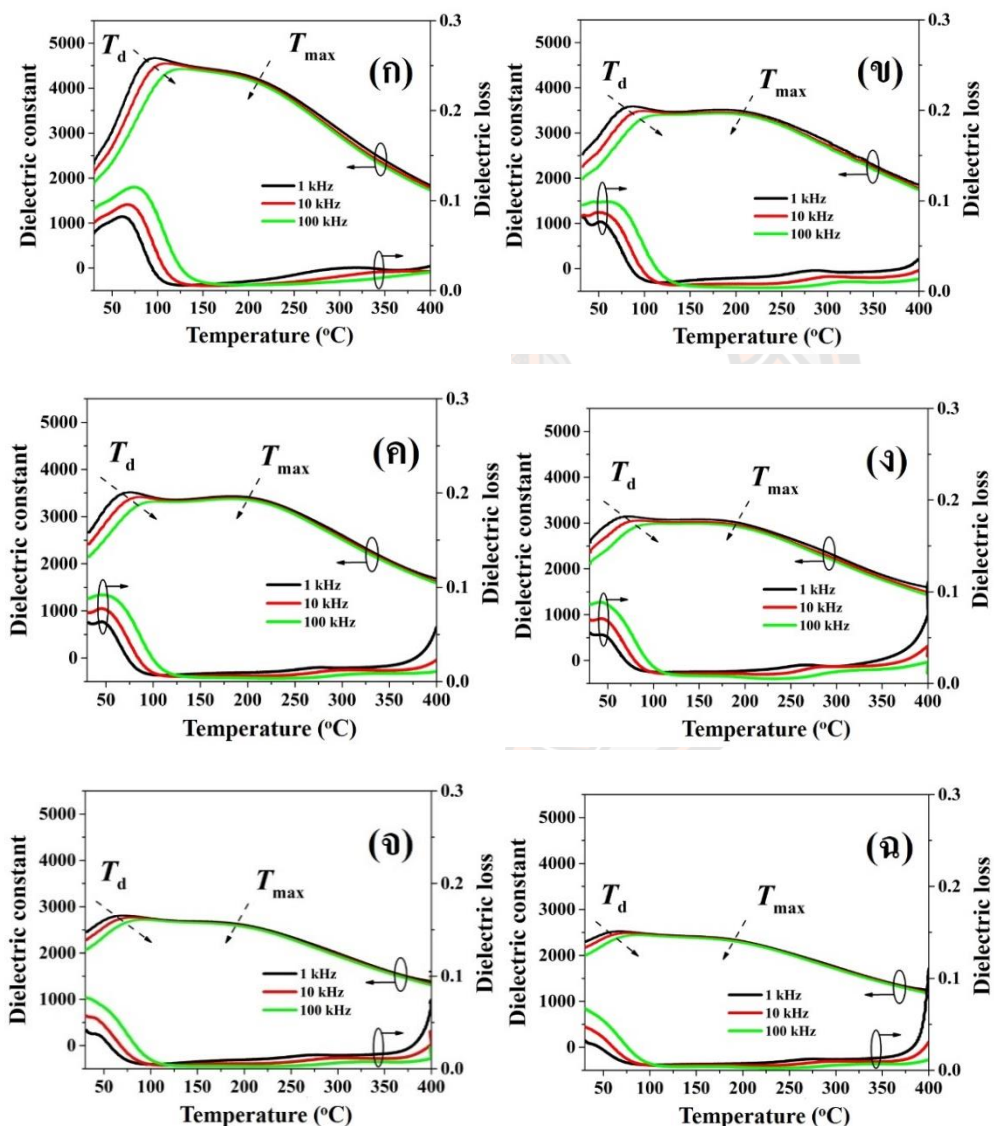
ปริมาณ La (mol%)	χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	แลตทิซพารามิเตอร์		ปริมาณโครงสร้างเฟส	
					รวมโบฮีตรัล	เทตระโกนัล	รวมโบฮีตรัล	เทตระโกนัล
0.00	2.1	21.1	18.5	12.5	a=5.524 Å b=5.524 Å c=13.527 Å V=357.3 Å ³	a=5.505 Å b=5.505 Å c=3.927 Å V=119.7 Å ³	51	49
0.01	1.9	17.5	17.6	12.16	a=5.521 Å b=5.521 Å c=13.530 Å V=357.4 Å ³	a=5.522 Å b=5.522 Å c=3.932 Å V=119.9 Å ³	44	55
0.02	1.8	20.0	18.2	13.5	a=5.522 Å b=5.522 Å c=13.532 Å V=357.6 Å ³	a=5.527 Å b=5.527 Å c=3.939 Å V=120.2 Å ³	41	59
0.03	2.1	20.6	18.9	13.0	a=5.523 Å b=5.523 Å c=13.523 Å V=358.2 Å ³	a=5.526 Å b=5.526 Å c=3.931 Å V=120.0 Å ³	36	64
0.04	2.8	19.0	18.2	13.5	a=5.516 Å b=5.516 Å c=13.502 Å V=355.8 Å ³	a=5.513 Å b=5.513 Å c=3.922 Å V=119.2 Å ³	26	74
0.05	1.9	20.3	18.8	13.3	a=5.528 Å b=5.528 Å c=13.558 Å V=358.9 Å ³	a=5.529 Å b=5.529 Å c=3.942 Å V=120.5 Å ³	23	77



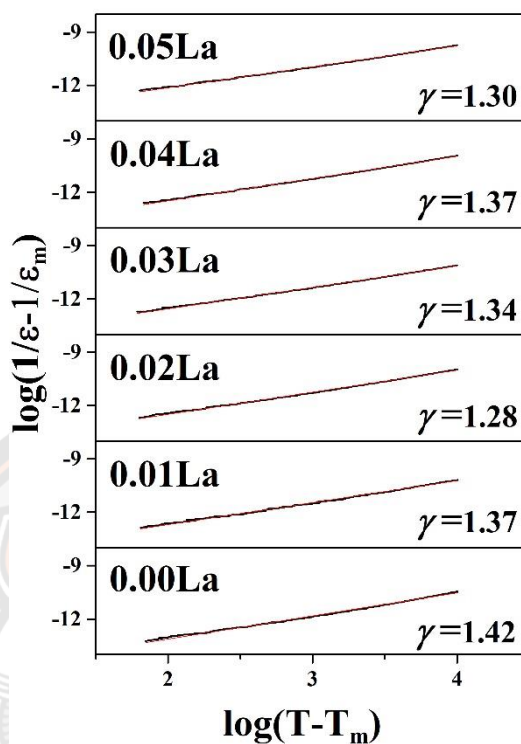
ภาพ 31 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 °C และความถี่ 1 ถึง 100 kHz แสดงภาพที่ 32 เซรามิกแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 2 บริเวณ ได้แก่บริเวณ T_d และ T_{max} ซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลง PNRs ของโครงสร้างรอมโบฮีดรัลเป็นเทตระโกนัล และโครงสร้างเทตระโกนัลเป็นคิวบิกตามลำดับ โดยเซรามิกที่เจือด้วย La ที่ปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% แสดงค่า T_d และ T_{max} ในช่วงอุณหภูมิ 57-80 °C และ 195-212 °C ตามลำดับ (ตารางที่ 4) นอกจากนี้เซรามิกเกิดการกระจายตัวค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่บริเวณอุณหภูมิต่ำ (30-150 °C) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ในการวัด สันนิษฐานได้ว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นรีแลกเซอร์-

เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (11) อย่างไรก็ตามเพื่อยืนยันความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก ยังคงคำนวณค่า γ ในสมการ Modified Curie-Weiss ของเซรามิก SBNLT-La โดยผลการวิเคราะห์แสดงในภาพที่ 33 พบว่าเซรามิกแสดงค่า γ อยู่ในช่วง 1.28-1.42 ที่ปริมาณการเจือ La ในช่วง 0.00-0.05 mol% นอกจากนี้ที่ปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) เซรามิกสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในตารางที่ 4 โดยเป็นผลมาจากความเป็นตัวนำของ La ที่เพิ่มมากขึ้น



ภาพ 32 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% วัดที่ความถี่ต่าง ๆ

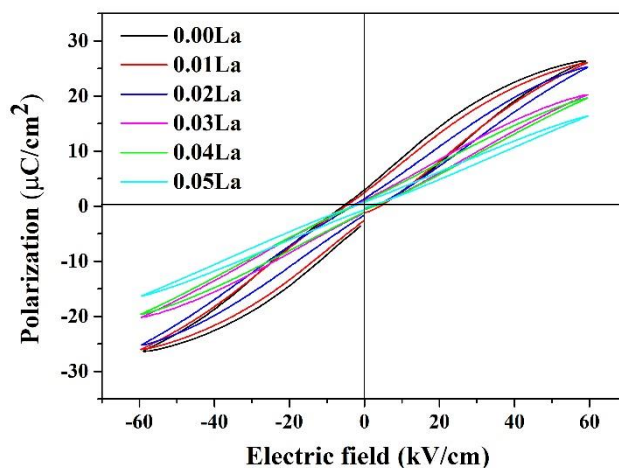


ภาพ 33 ผลการวิเคราะห์ค่า γ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ ตามสมการ Modified Curie-Weiss

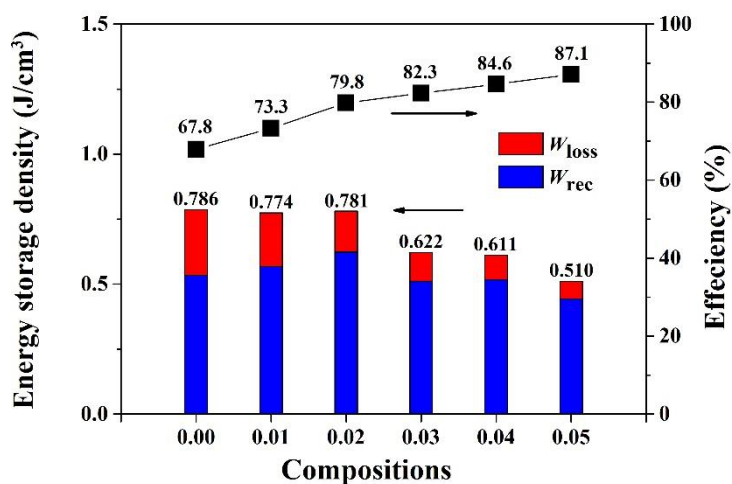
ตาราง 4 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT ที่ซินเตอร์ด้วย อุณหภูมิต่าง ๆ

ปริมาณ La (mol%)	ขนาดเกรน (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r	$\tan \delta_r$	ϵ_{max}	$\tan \delta_{\text{max}}$
0.00	2.01	5.48	89	201	2347	0.063	4667	0.019
0.01	2.43	5.34	80	212	2613	0.079	3420	0.015
0.02	2.12	5.37	63	206	2714	0.061	3347	0.010
0.03	1.06	5.33	61	198	2716	0.052	3009	0.013
0.04	0.91	5.30	59	195	2498	0.038	2604	0.009
0.05	0.86	5.29	57	195	2333	0.029	2313	0.007

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย La ในช่วง 0.01 ถึง 0.05 mol% วัดที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm แสดงในภาพที่ 34 โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกแสดงลักษณะคอคดกั้วในทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% เซรามิกแสดงการลดลงของค่า P_{\max} , P_r และ E_c อย่างต่อเนื่อง จาก 26.36 เป็น 16.34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 2.92 เป็น 0.71 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 5.49 เป็น 2.44 kV/cm ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 5 ซึ่งการลดลงของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถสันนิษฐานได้ว่าเป็นอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก และการลดลงของขนาดเกรนของเซรามิก ผลการวิเคราะห์สมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก SBNLT-La ที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm แสดงในภาพที่ 35 พบว่าที่ค่า W_{total} ลดลงจาก 0.786 เป็น 0.781 J/cm^3 ขณะที่ค่า W_{rec} และ η เพิ่มขึ้นจาก 0.533 เป็น 0.568 J/cm^3 , และ 67.8 เป็น 74.3% ที่ปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.02 mol% หลังจากนั้นค่า W_{total} และ W_{rec} ลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.03 ถึง 0.05 mol%) ในส่วนของค่า W_{loss} ของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสวนทางกับค่า η ในช่วงการเจือ La ในปริมาณ 0.03 ถึง 0.05 mol% โดยปริมาณการเจือ La ลงเซรามิก SBNLT ที่เหมาะสมต่อสมบัติการกักเก็บพลังงาน คือ 0.02 mol% โดยแสดงค่า W_{total} , W_{rec} และ η เท่ากับ 0.781 J/cm^3 , 0.624 J/cm^3 และ 87.05% ที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm (ตาราง 5)



ภาพ 34 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ



ภาพ 35 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ใน ปริมาณต่าง ๆ

ตาราง 5 สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 กิโลโวลต์ต่อ เซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย La ในปริมาณต่าง ๆ

ปริมาณ La (mol%)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	W_{total} (J/cm ³)	W_{rec} (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)
0.00	26.34	2.92	5.49	0.785	0.533	0.252
0.01	26.05	2.49	5.65	0.774	0.568	0.206
0.02	25.22	1.36	3.30	0.781	0.624	0.157
0.03	20.20	1.07	3.21	0.622	0.512	0.110
0.04	19.64	0.85	3.24	0.611	0.517	0.094
0.05	16.30	0.71	2.85	0.510	0.444	0.066

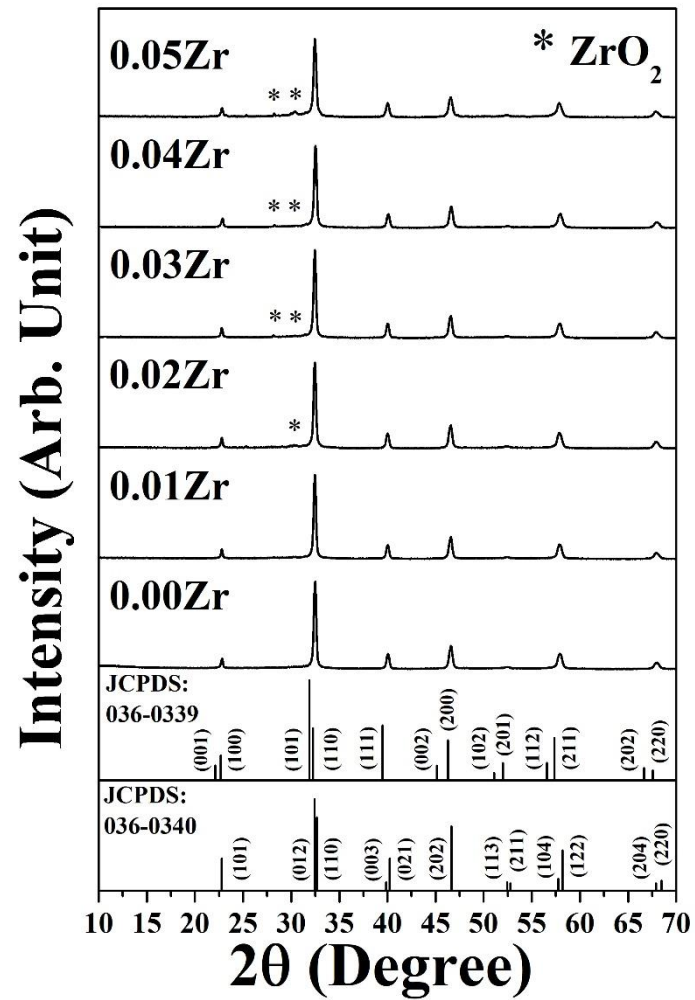
การวิเคราะห์ผลการเจือ Zr ลงในผงผลึก และเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โวลติค และสมบัติการกักเก็บพลังงาน

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Zr ในผงผลึก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค

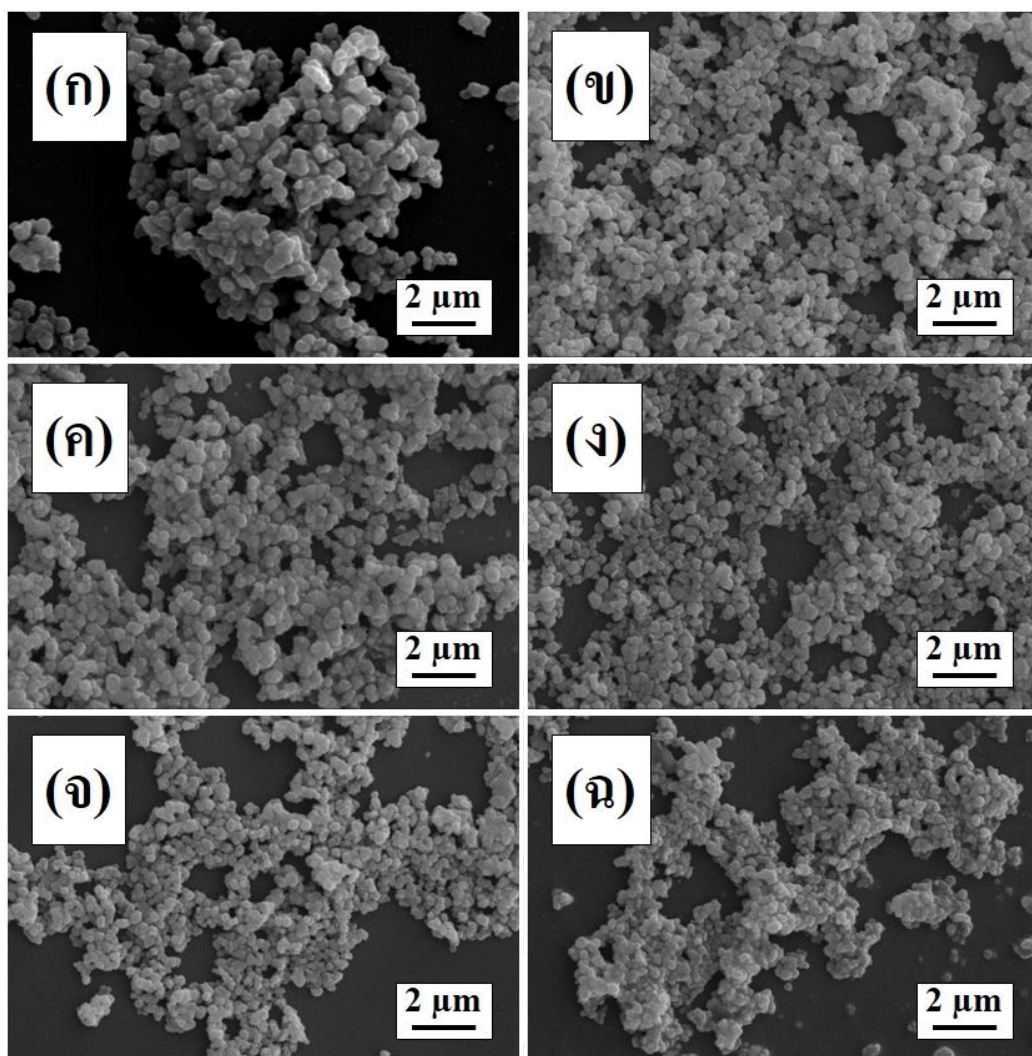
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง แสดงในภาพที่ 36 โดยผงผลึกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์แบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัล และ เทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 036-0339 และ 036-0340 นอกจากนี้ยังแสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอม ZrO_2 ที่บริเวณ 2θ ประมาณ 26 และ 30 องศา ที่ปริมาณการเจือ Zr ด้วย 0.02 ถึง 0.05 mol% เมื่อทำการวิเคราะห์ ร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ด้วยสมการ

$$\%perovskite = \left(\frac{I_{perovskite}}{I_{perovskite} + I_{ZrO_2}} \right)$$

เมื่อ $I_{perovskite}$ คือ ความเข้มของพีคหลักเพอโรฟสไกต์ และ I_{ZrO_2} คือ ความเข้มสูงสุดของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ZrO_2 พบว่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง จากร้อยละ 98.1 เป็น 92.2 เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นในช่วง 0.02 ถึง 0.05 mol% โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT ที่เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ แสดงในภาพ 37 โดยพบว่าผงผลึกมีลักษณะเป็นทรงกลม เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในทุกตัวอย่าง และมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.38 ถึง 0.45 μm



ภาพ 36 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SBNLT ที่เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง



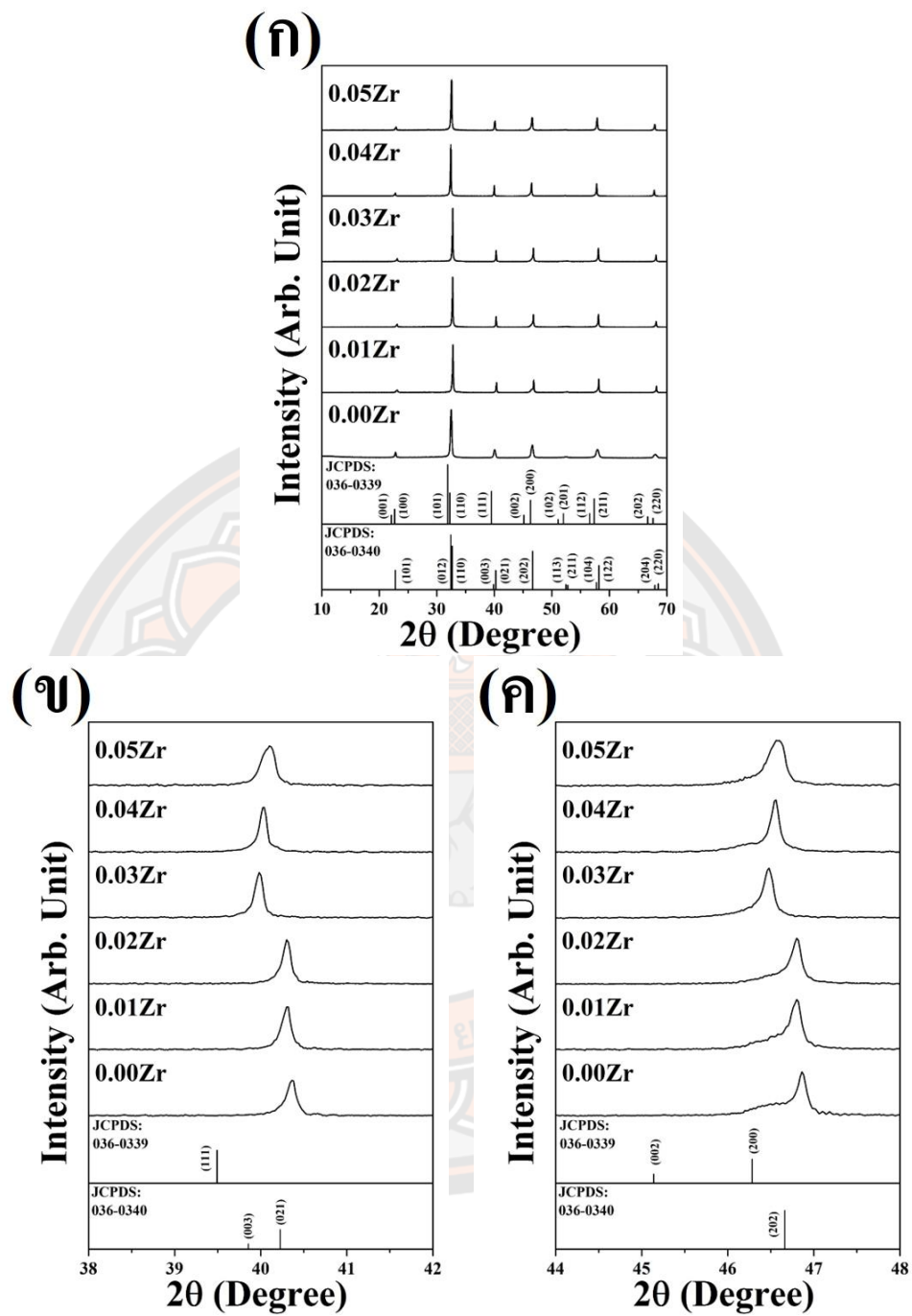
ภาพ 37 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Zr ในเซรามิก SBNLT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงาน

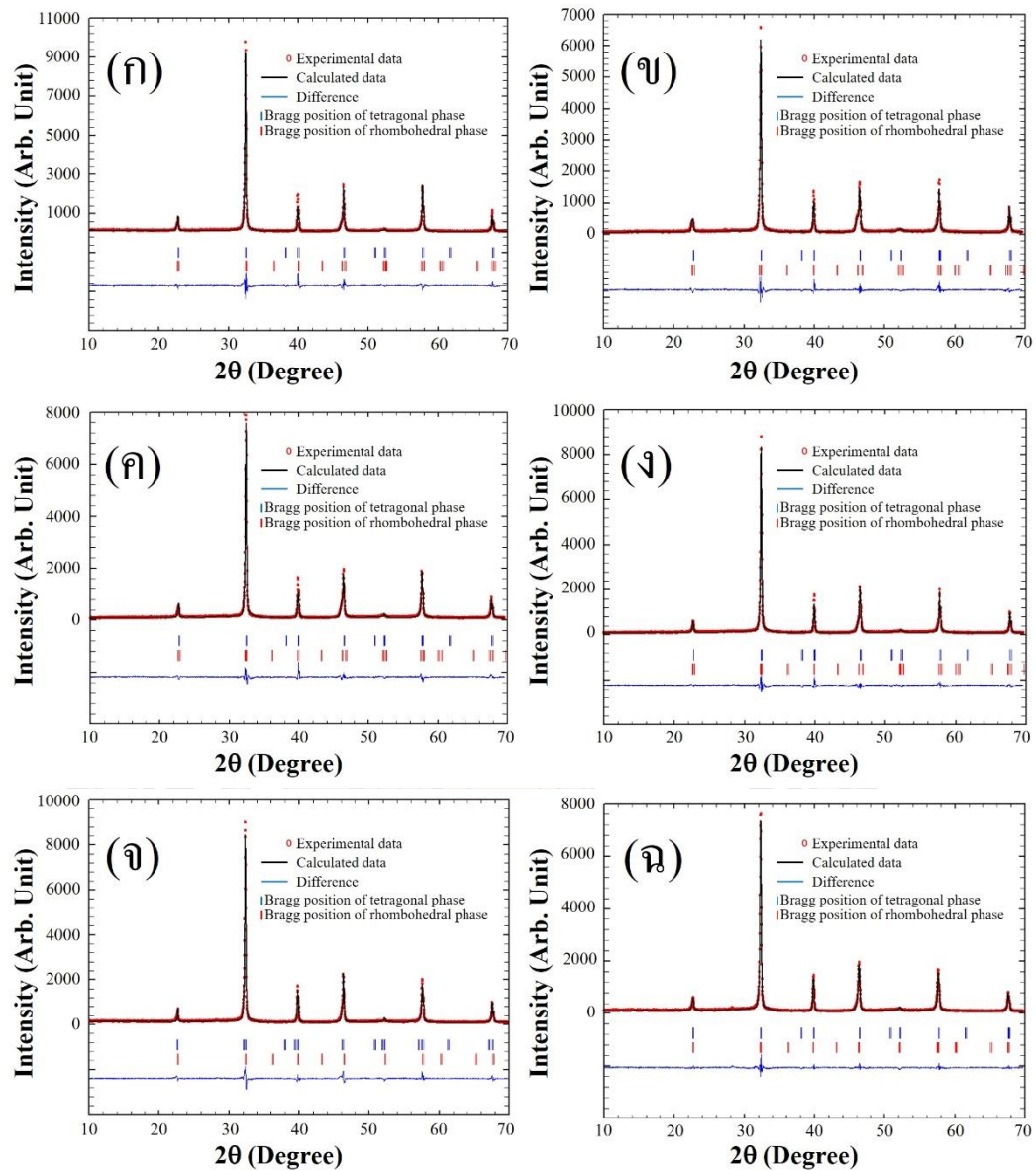
แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง แสดงในภาพที่ 38 เซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ (ปราศจากฟิสิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอม) ในทุกตัวอย่าง ซึ่งหมายถึงสารประกอบ ZrO_2 สามารถกระจายตัวเข้าไปในหน่วยเซลล์ของเซรามิก SBNLT ได้อย่าง

สมบูรณ์ เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการขยายแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในช่วง 2 θ ประมาณ 40 และ 46 องศา พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมทั้งสองมีแนวโน้มเลื่อนไปยังมุมต่ำ เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.03 mol% หลังจากนั้นแนวโน้มเลื่อนไปทางมุมสูง เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้น (0.04 ถึง 0.05 mol%) สันนิษฐานได้ว่าการเจือแบบแทนที่ของ Zr ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิก SBNLT เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ (ภาพที่ 39) พบว่าปริมาตรของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.03 mol% หลังจากนั้นลดลงเมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น (0.04 ถึง 0.05 mol%) อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบขนาดของหน่วยเซลล์ (ก่อนเจือ และหลังเจือ Zr ในปริมาณต่าง ๆ) พบว่าหน่วยเซลล์เกิดการขยายตัวเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากการแทนที่ของ Zr ลงใน B-site ของหน่วยเซลล์ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า Ti (รัศมีไอออนของ Zr และ Ti เท่ากับ 0.780 Å และ 0.605 Å ตามลำดับ) นอกจากนี้เซรามิกยังแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของโครงสร้างเฟสระหว่าง รอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลดังแสดงในตารางที่ 6

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ หลังจากซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 40 เซรามิกแสดงลักษณะเกรนคล้ายลูกบาศก์ มีการกระจายตัวของขนาดเกรนที่กว้างในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) พบว่าขนาดเกรนมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง สันนิษฐานได้ว่า Zr เข้าไปยับยั้ง การขยายตัวของเกรนเซรามิกคล้ายกับกรณีของการเจือด้วยสารประกอบ La₂O₃ โดยมีขนาดเกรน เซรามิกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.72 ถึง 2.4 μm ดังแสดงในตารางที่ 7 เมื่อทำการวัดความหนาแน่นของ เซรามิก (ตารางที่ 7) พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 5.31 ถึง 5.50 g/cm^3 ซึ่งความหนาแน่นสูงสุด (5.50 g/cm^3) พบที่ปริมาณการเจือ Zr อยู่ที่ 0.02 mol%



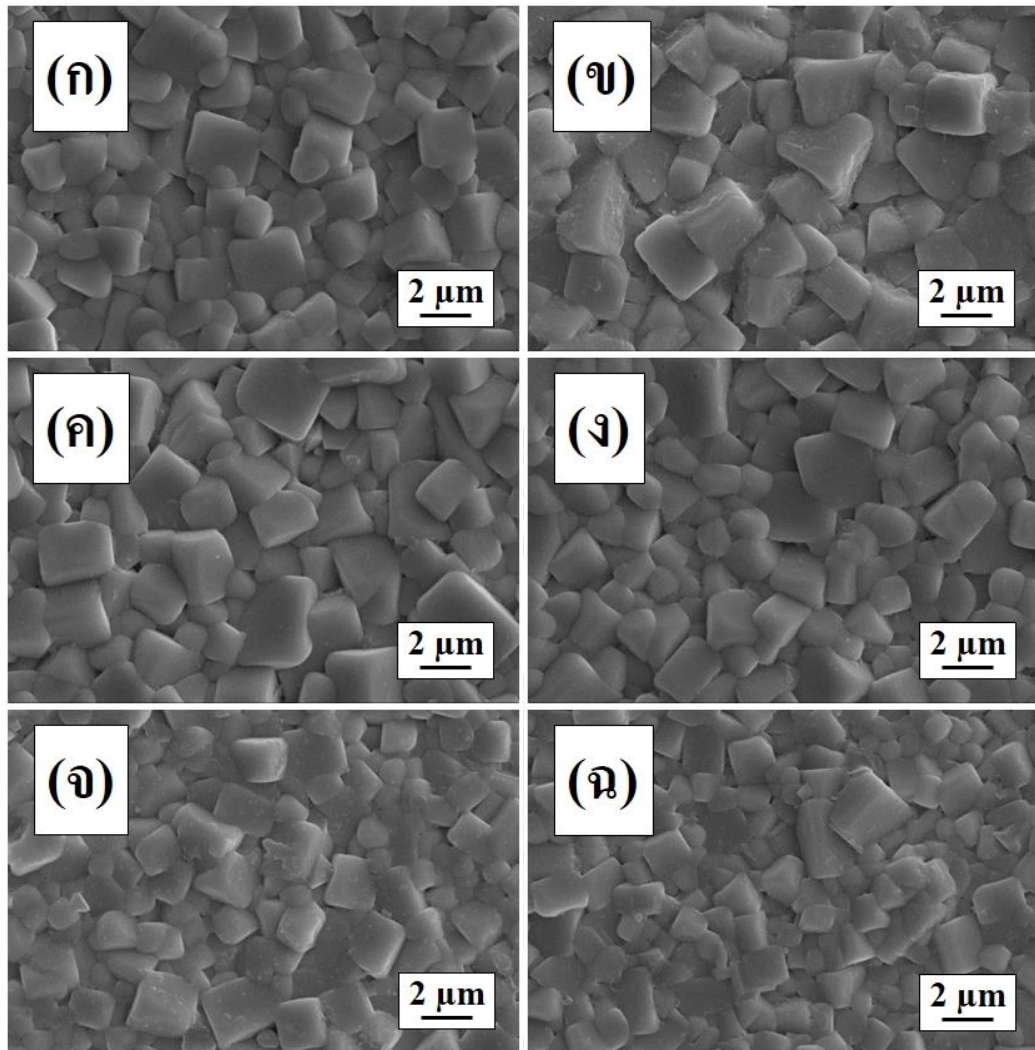
ภาพ 38 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ (ก) 10-70 (ข) 38-42 และ (ค) 44-48 องศา



ภาพ 39 ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol%

ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการปรับแต่งเรียวเวลดของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ

ปริมาณ Zr (mol%)	χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	แลตทิซพารามิเตอร์		ปริมาณโครงสร้างเฟส	
					รวมโบฮีตริล	เทตระโกนัล	รวมโบฮีตริล	เทตระโกนัล
0.00	2.1	21.1	18.5	12.5	a=5.524 Å b=5.524 Å c=13.527 Å V=357.3 Å ³	a=5.505 Å b=5.505 Å c=3.927 Å V=119.7 Å ³	51	49
0.01	2.0	22.8	20.6	14.4	a=5.529 Å b=5.529 Å c=13.534 Å V=358.3 Å ³	a=5.562 Å b=5.562 Å c=3.883 Å V=120.1 Å ³	58	42
0.02	1.9	20.7	19.0	13.5	a=5.529 Å b=5.529 Å c=13.540 Å V=358.6 Å ³	a=5.556 Å b=5.556 Å c=3.884 Å V=119.9 Å ³	60	40
0.03	1.8	19.3	17.9	13.2	a=5.550 Å b=5.550 Å c=13.627 Å V=363.5 Å ³	a=5.556 Å b=5.556 Å c=3.894 Å V=120.2 Å ³	45	54
0.04	2.1	18.5	17.8	10.9	a=5.533 Å b=5.533 Å c=13.550 Å V=359.3 Å ³	a=5.528 Å b=5.28 Å c=3.930 Å V=120.1 Å ³	34	66
0.05	1.9	15.8	15.5	11.3	a=5.534 Å b=5.534 Å c=13.540 Å V=359.1 Å ³	a=5.532 Å b=5.532 Å c=3.914 Å V=119.8 Å ³	27	73



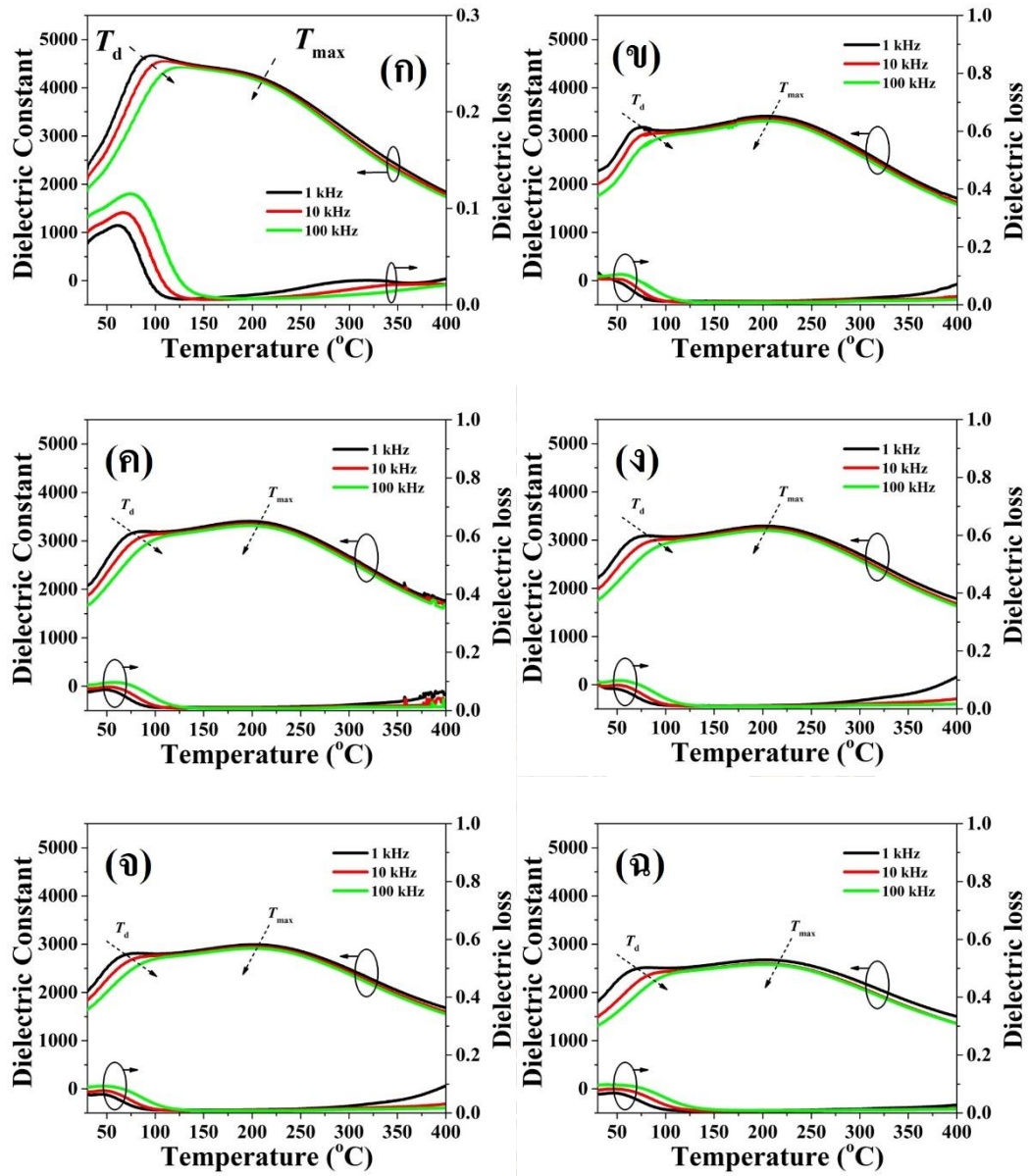
ภาพ 40 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol%

ภาพ 41 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 °C ของเซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz พบว่า เซรามิกแสดงพิกความผิดปกติของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 2 บริเวณ ได้แก่ T_d และ T_{max} ในทุกตัวอย่าง โดย T_d และ T_{max} หมายถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกระหว่างรอมโบฮีดรัลเป็นเทตระโกนัล และโครงสร้างผลึกเทตระโกนัลเป็นคิวบิก ตามลำดับ ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า T_d และ T_{max} อยู่ในช่วง 63-70 °C และ 196-201 °C ดังแสดงในตารางที่ 7 เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงตามความถี่ พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเกิดการแปรผกผันตามความถี่ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพดติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นจึงสันนิษฐาน

เบื้องต้นได้ว่าเซรามิก SBNLT ที่เจือแบบแทนที่ด้วย Zr มีพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง เมื่อทำการวิเคราะห์ค่า γ ที่ได้จากสมการ Modified Curie-Weiss พบว่าอยู่ในช่วง 1.42-1.97 ดังแสดงในภาพที่ 42 ในทางทฤษฎีค่า γ สามารถบ่งบอกถึงความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีค่าเข้าใกล้ 2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r และ $\tan \delta_r$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_{max} (ϵ_{max} และ $\tan \delta_{max}$) วัดที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก SBNLT-Zr แสดงในตารางที่ 4.7 ค่า ϵ_r และ ϵ_{max} มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% ขณะที่ $\tan \delta_r$ และ $\tan \delta_{max}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อาจเกิดขึ้นจากความเป็นตัวนำของ Zr ที่เจือเข้าไปในเซรามิก SBNLT

ตาราง 7 ขนาดเกรน ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ที่ปริมาณต่าง ๆ

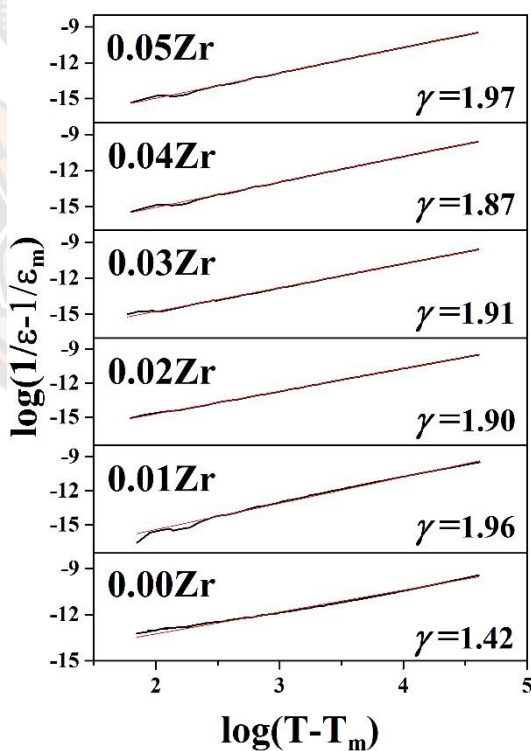
ปริมาณ Zr (mol%)	ขนาดเกรน (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r	$\tan \delta_r$	ϵ_{max}	$\tan \delta_{max}$
0.00	2.01	5.48	89	201	2347	0.063	4667	0.019
0.01	2.49	5.49	70	200	2279	0.110	3411	0.011
0.02	2.32	5.50	70	196	2087	0.064	3404	0.011
0.03	2.09	5.47	65	201	2219	0.094	3291	0.012
0.04	1.94	5.49	63	200	2027	0.063	2990	0.010
0.05	1.72	5.31	66	200	1812	0.065	2673	0.008



ภาพ 41 สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% วัดที่ความถี่ต่าง ๆ

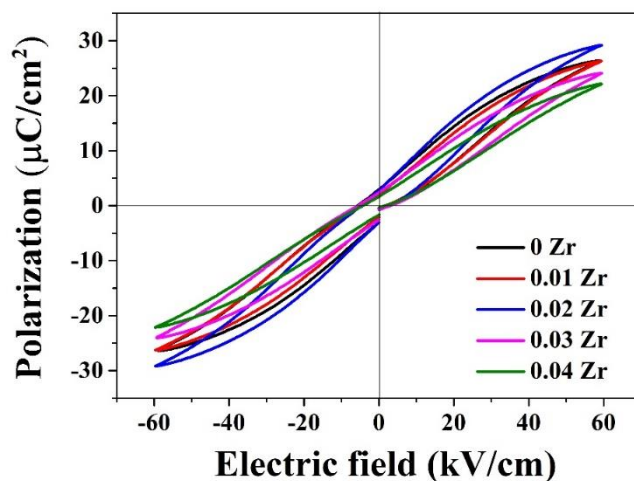
ตาราง 8 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 กิโลโวลต์ต่อ เซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ

ปริมาณ Zr (mol%)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	W_{total} (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)
0.00	26.34	2.92	5.49	0.785	0.533	0.252
0.01	26.29	2.07	4.16	0.780	0.580	0.200
0.02	29.18	2.78	4.79	0.851	0.609	0.242
0.03	24.07	2.38	5.55	0.756	0.527	0.229
0.04	22.13	1.65	4.22	0.683	0.514	0.169

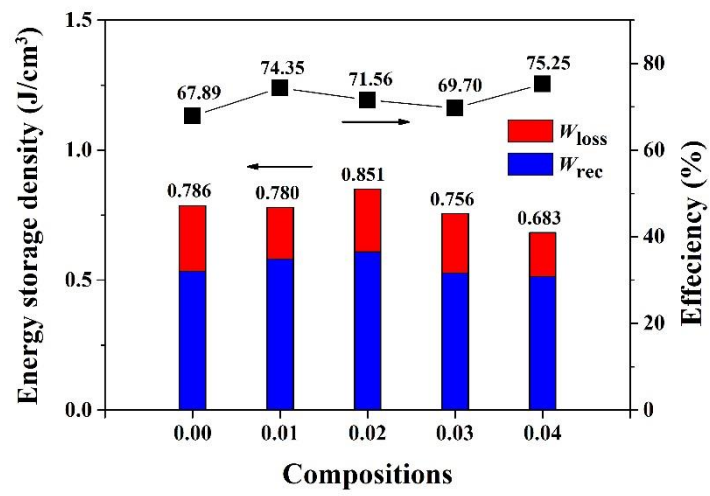


ภาพ 42 ผลการวิเคราะห์ค่า γ ของเซรามิก SBNLT เจือด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ ตามสมการ Modified Curie-Weiss

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นกับสนามไฟฟ้าภายนอกของเซรามิกที่ SBNTL ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.04 mol% ผ่านการซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (เนื่องจากผลของโครงสร้างจุลภาค และความหนาแน่นของเซรามิก SBNTL เจือด้วย Zr ในปริมาณ 0.05 mol% ส่งผลให้เซรามิกไม่สามารถทนสนามไฟฟ้าได้) แสดงในภาพที่ 43 โดยเซรามิกแสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสแบบคอคตัวในทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm แสดงในตารางที่ 8 พบว่าที่ปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.02 mol% เซรามิกแสดงการเพิ่มขึ้นของค่า P_{max} จาก 26.36 เป็น 29.18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ขณะที่ P_r และ E_c ลดลง จาก 2.92 เป็น 2.78 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 549 เป็น 4.79 kV/cm ตามลำดับ ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าเป็นอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโครงสร้างผลึกออร์โธโรอมโบฮีดรัล และความหนาแน่นของเซรามิกที่เพิ่มขึ้น หลังจากนั้นการเพิ่มปริมาณการเจือ Zr ตั้งแต่ 0.03 ถึง 0.04 mol% ส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก SBNTL ลดลง เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก SBNTL-Zr ที่สนามไฟฟ้าภายนอก 60 kV/cm แสดงในภาพที่ 44 พบว่าปริมาณการเจือ Zr ที่แสดงค่าสมบัติการกักเก็บพลังงานสูงสุดพบที่ 0.02 mol% โดยมีค่า W_{total} , W_{rec} , W_{loss} และ η เท่ากับ 0.841 J/cm^3 , 0.58 J/cm^3 , 0.242 J/cm^3 และ 75.25% ตามลำดับ



ภาพ 43 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก SBNTL ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ



ภาพ 44 สมบัติการกักเก็บพลังงานที่สนามไฟฟ้า 60 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ของเซรามิก SBNLT ถูกเจือแบบแทนที่ด้วย Zr ในปริมาณต่าง ๆ



บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก SBNLT ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เซรามิกปราศจากสารตะกั่ว SBNLT เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อไกลซีนเท่ากับ 1:0.369 (อัตราส่วนการจุดระเบิด) แคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงผลึก SBNLT แสดงเฟสแปลกปลอมของ Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำ (700 °C) หลังจากนั้นหายไปเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 750 ถึง 900 °C) ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งสามารถลดขั้นตอนการแคลไซน์เหลือเพียงขั้นตอนเดียว ด้วยอุณหภูมิแคลไซน์ 750 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม (แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซน์อีกครั้งด้วยอุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) ซึ่งเป็นผลมาจากการให้พลังงานภายนอก (การระเบิดของสารเชื้อเพลิง) เพิ่มเติมระหว่างกระบวนการแคลไซน์ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.35 ถึง 0.7 μm ในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 700 ถึง 900 °C ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก SBNLT พบว่าเป็นโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ (ไม่พบเฟสแปลกปลอม) แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง โดยพบ MPB ในอัตราส่วน 49:51 ระหว่างโครงสร้างผลึกรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C ยืนยันด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ เกรนเซรามิกมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 1100 ถึง 1200 °C) โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.84 ถึง 2.01 μm โดยเป็นผลมาจากการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) เมื่อวัดความหนาแน่นของเซรามิกพบว่าอุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C เซรามิกแสดงความหนาแน่นสูงสุด (5.48 g/cm^3) เมื่อวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง โดยสมบัติไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r=2347$ และ $\epsilon_{\text{max}}=4667$) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ($P_{\text{max}}=28.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm) และสมบัติการกักเก็บพลังงานสูงสุด ($W_{\text{total}}=0.952 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ $\eta=68.5\%$ ที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm) พบที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สันนิษฐานได้ว่าเป็นอิทธิพลจาก MPB ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

สรุปผลการทดลองการเจือแบบแทนที่ด้วย La_2O_3 ในเซรามิก SBNLT ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เซรามิก SBNLT เจือแบบแทนที่ด้วย La ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงผลึกแสดงเฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 เมื่อเจือ La ในปริมาณ 0.01 ถึง 0.05 mol% ลงในเซรามิก โดยร้อยละความบริสุทธิ์เฟสเพอรอฟสไกต์ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากอุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ La_2O_3 (จุดหลอมเหลวของ La ประมาณ 920 °C) โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกอยู่ในช่วง 0.40-0.45 μm ในช่วงการเจือ La ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก SBNLT-La พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ (ปราศจากเฟสแปลกปลอม) แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง โดยอัตราส่วนโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัลลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเกรน และความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องอยู่ในช่วง 0.86 ถึง 2.43 μm และ 5.29 ถึง 5.48 g/cm^3 ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของขนาดเกรนเมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้จากการสะสมของ La ที่บริเวณขอบเกรนทำให้เกิดการยับยั้งการขยายตัวของเกรนเซรามิก เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างต่อเนื่อง เมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) ซึ่งเกิดจากอิทธิพลการลดลงของโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัล และขนาดเกรนของเซรามิก ขณะที่ปริมาณการเจือ La ที่ 0.02 mol% เซรามิกแสดงสมบัติการกักเก็บพลังงานสูงสุดเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอย่างมาก โดยมี $W_{\text{total}}=0.781 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{rec}}=0.624 \text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{loss}}=0.157 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ $\eta=87.1\%$ ที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm

สรุปผลการทดลองการเจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 ในเซรามิก SBNLT ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ผลการเจือแบบแทนที่ด้วย ZrO_2 ในเซรามิก SBNLT ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% เตรียมวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลึกแสดงเฟสแปลงปลอมของ ZrO_2 เมื่อมีการเจือ Zr ในปริมาณ 0.02 ถึง 0.05 mol% (ร้อยละความบริสุทธิ์ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 98.1 เป็น 92.2 ที่ปริมาณ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.02 ถึง 0.05 mol%) เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้น (ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%) ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผลึก SBNLT-Zr มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องอยู่ในช่วง 0.38 ถึง 0.45 μm การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก SBNLT-Zr พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัล โดยปราศจากเฟสแปลงปลอมในทุกตัวอย่าง ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 2.01 เป็น 1.72 μm เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% ซึ่งเกิดจากการยับยั้งการขยายตัวของเกรนเซรามิกโดยการสะสมของ Zr ที่บริเวณขอบเกรน ขณะที่ความหนาแน่นสูงสุด (5.50 g/cm^3) พบที่ปริมาณการเจือ Zr อยู่ที่ 0.02 mol% เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณการเจือ Zr เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% พบว่าเซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกลดลงอย่างต่อเนื่อง ขณะที่สมบัติสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บสูงสุด พบที่ปริมาณการเจือ Zr อยู่ที่ 0.02 mol% โดยแสดง $P_{max}=29.18 \mu C/cm^2$, $W_{total}=0.851 J/cm^3$, $W_{rec}=0.609 J/cm^3$, $W_{loss}=0.242 J/cm^3$ และ $\eta=71.56\%$ ตามลำดับที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

บรรณานุกรม



บรรณานุกรม

1. Sun H, Xu R, Zhu Q, Zhao S, Wang M, Wei X, et al. Low temperature sintering of PLZST-based antiferroelectric ceramics with Al₂O₃ addition for energy storage applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(4):1380-7.
2. Xie A, Fu J, Zuo R. Achieving stable relaxor antiferroelectric P phase in NaNbO₃-based lead-free ceramics for energy-storage applications. *Journal of Materiomics*. 2021.
3. Liu L, Zhou Z, Liu X, Liu Y, Xu J, Xia H, et al. CoO_x ceramics synthesized by a facile and rapid combustion method and its application for thermochemical energy storage. *Ceramics International*. 2021;47(24):35048-56.
4. Duan S-F, Zhao Z-H, Ge R-F, Kang X-Y, Lv Y-K, Wang H, et al. Phase structure, piezoelectric, ferroelectric, and electric-field-induced strain properties of Nb-modified 0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.2Sr_{0.85}Bi_{0.1}TiO₃ ceramics. *Ceramics International*. 2017;43(16):13612-7.
5. Wu J, Mahajan A, Riekehr L, Zhang H, Yang B, Meng N, et al. Perovskite Sr_x(Bi_{1-x}Na_{0.97-x}Li_{0.03})_{0.5}TiO₃ ceramics with polar nano regions for high power energy storage. *Nano Energy*. 2018;50:723-32.
6. Zhang L, Wang Z, Li Y, Chen P, Cai J, Yan Y, et al. Enhanced energy storage performance in Sn doped Sr_{0.6}(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.4}TiO₃ lead-free relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(10):3057-63.
7. Liu W, Wang J, Ke X, Li S. Large piezoelectric performance of Sn doped BaTiO₃ ceramics deviating from quadruple point. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;712:1-6.
8. Chihaoui S, Seveyrat L, Perrin V, Kallel I, Lebrun L, Khemakhem H. Structural evolution and electrical characteristics of Sn-doped Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics. *Ceramics International*. 2017;43(1, Part A):427-32.
9. Liu H, Li Q, Li Y, Luo N, Shim J, Gao J, et al. Structure Evolution and Electrical Properties of Y³⁺-Doped Ba_{1-x}CaxZr_{0.07}Ti_{0.93}O₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014;97(7):2076-81.

10. Bongkarn T, Chootin S, Pinitsoontorn S, Maensiri S. Excellent piezoelectric and ferroelectric properties of KNLNTS ceramics with Fe₂O₃ doping synthesized by the solid state combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;682:14-21.
11. Kumar R, Singh I, Meena R, Asokan K, Birajdar B, Patnaik S. Effect of La-doping on dielectric properties and energy storage density of lead-free Ba(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₃ ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2020;123:110694.
12. Ullah A, Ullah M, Ullah A, Ullah A, Saddiq G, Ullah B, et al. Dielectric and Electromechanical Properties of Zr-Doped BNT-ST Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*. 2019;74(6):589-94.
13. Wu Y, Wang G, Jiao Z, Fan Y, Peng P, Dong X. High electrostrictive properties and energy storage performances with excellent thermal stability in Nb-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics. *RSC Advances*. 2019;9(37):21355-62.
14. Mathrmool K, Akkarapongtrakul A, Sukkum S, Bongkarn T. Low Temperature Fabrication of Lead-Free KNN-BNT Ceramics via the Combustion Technique. *Ferroelectrics*. 2014;458(1):136-45.
15. Chootin S, Bongkarn T. Optimum Conditions for Preparation of High-Performance (Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ Ceramics by Solid-State Combustion. *Journal of Electronic Materials*. 2017.
16. Kornphom C, Yotthuan S, Kidkhunthod P, Bongkarn T. Stabilization of the morphotropic phase boundary in (1-x)BNT-xBCTS ceramics prepared by the solid-state combustion technique. *Radiation Physics and Chemistry*. 2021;188:109638.
17. Thawong P, Kornphom C, Prasertpalichat S, Pinitsoontorn S, Chootin S, Bongkarn T. Effect of firing temperatures on properties of BNT-BCTZ-0.007mol%BFCO lead free piezoelectric ceramics synthesized by the solid state combustion method. *Ceramics International*. 2017;43:S172-S81.
18. Haertling GH. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(4):797-818.
19. Mitsui T, Tatsuzakai I, Nakamura E. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. Gordon and Breach Science Publishers: New York. 1976.
20. Love G. Energy Storage in Ceramic Dielectrics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;73:323-8.

21. Merzhanov AG, Borovinskaya IP. A New Class of Combustion Processes. *Combustion Science and Technology*. 1975;10(5-6):195-201.
22. Mohammed A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. 2018.
23. Gonon M. Case Studies in the X-ray Diffraction of Ceramics. In: Pomeroy M, editor. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Oxford: Elsevier; 2021. p. 560-77.
24. Serralta-Macías JJ, Calderón-Piñar F, García Zaldivar O, Olguín D, Yáñez-Limón JM. Structural, ferroelectric, pyroelectric, and dielectric study of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics synthesized with precursors obtained by the sol-gel method and doped with lanthanum. *AIP Advances*. 2021;11(6):065020.
25. Dedova E, Shadrin V, Petrushina M, Kulkov S. The Study on Thermal Expansion of Ceramic Composites with Addition of ZrW_2O_8 . *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016;116:012030.
26. Xu Q, Liu H, Xie J, Zhang L, Luo W, Huang X, et al. High-Temperature Dielectrics in BNT-BT-Based Solid Solution. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 2016;63(10):1656-62.
27. Bokov A, Maglione M, Simon A, Ye Z-G. Dielectric Behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Solid Solution. *Ferroelectrics*. 2011;337:169-78.



ประวัติผู้วิจัย

มหาวิทยาลัยสุรินทร์

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-นามสกุล ชนพล สิ้นเครือสอน
วัน เดือน ปี เกิด
ที่อยู่ปัจจุบัน
ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2561 วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยนเรศวร
ผลงานตีพิมพ์ T. Sinkruason, P. Thawong, S. Yotthuan, N. Nuntawong, S. Pinitsoontorn, J. Jutimoosik, T. Bongkarn, Effect of Fe₂O₃ Doping on Phase Formation, Microstructure, Dielectric and Magnetic Properties of BNT-BKT-KNN Ceramics Prepared by the Solid-State Combustion Technique, Integrated Ferroelectrics 2022 Vol. 223 Issue 1 Pages 196-205

