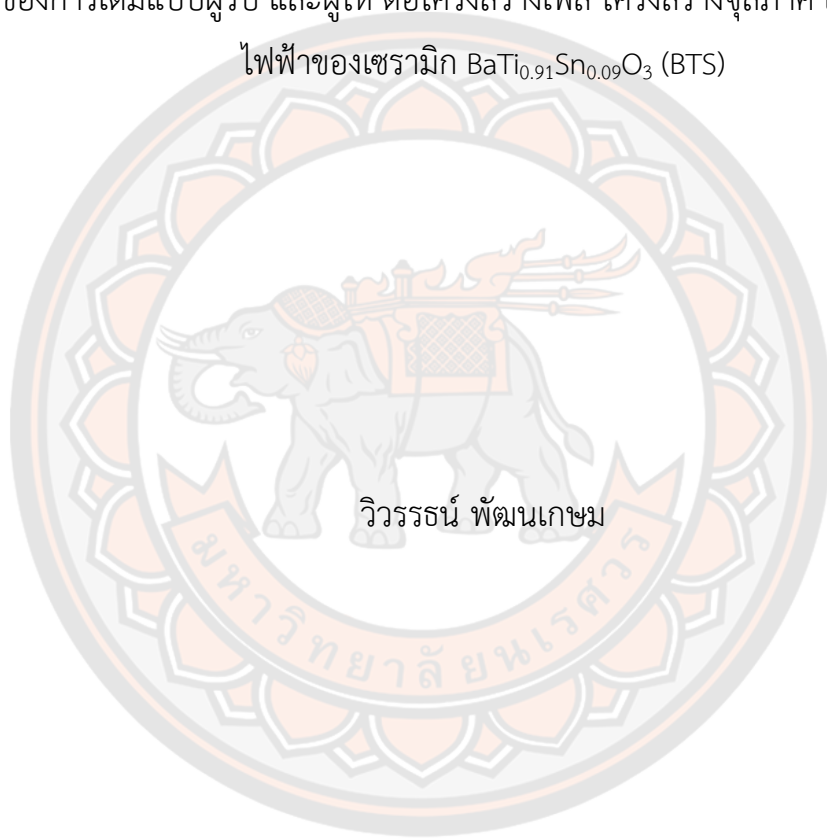




ผลของการเติมแบบผู้รับ และผู้ให้ ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทาง
ไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS)



วิวรรณ์ พัฒนเกษม

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

ผลของการเติมแบบผู้รับ และผู้ให้ ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทาง
ไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS)



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "ผลของการเติมแบบผู้รับ และผู้ให้ ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติ
ทางไฟฟ้าของเซรามิก $BaTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ (BTS)"
ของ วิวรรธน์ พัฒนเกษม
ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยากร)

..... ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ)

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

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

อนุมัติ

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

ชื่อเรื่อง	ผลของการเติมแบบผู้รับ และผู้ให้ ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS)
ผู้วิจัย	วิวรรธน์ พัฒนเกษม
ประธานที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. ฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2565
คำสำคัญ	การเติมแบบผู้รับ, การเติมแบบผู้ให้, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม Li^{1+} และ La^{3+} แบบผู้รับ และการเติม La^{3+} และ V^{5+} แบบผู้ให้ลงในระบบเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เตรียมผงผลึกและเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ ที่เติม Li^{1+} La^{3+} และ V^{5+} [$(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLITS), $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLTS), $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$; BTSL) และ $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; BTSV)] ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ $1350\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าในทุกเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์ โดยเซรามิก BTS บริสุทธิ์แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม Li^{1+} แบบผู้รับ ($\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLITS) ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 พบว่าในทุกตัวอย่าง เซรามิก BLITS แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล โดยเฟสเททระโกนัลเพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.03 และหลังจากนั้นเฟสเททระโกนัลลดลง เกรนเซรามิกมีขนาดเฉลี่ยลดลงจาก $47\text{ }\mu\text{m}$ เป็น $40\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.01 หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นอย่างมาก พร้อมทั้งรูพรุนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นลดลงจาก 5.98 เป็น 5.82 g/cm^3 เมื่อ x เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เซรามิก BLITS ยังแสดงการลดลงของอุณหภูมิคูรีและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C ($\epsilon_C \sim 18023$ เป็น 13737 และ $T_C \sim 42$ เป็น $42\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ)

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม La^{3+} แบบผู้ให้ ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLTS) โดยที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 พบว่าที่ $x=0.01$ เซรามิก BLTS แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล ในขณะที่ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 และ 0.05 เซรามิก BLTS แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก

เทอร์โกนัลและคิวบิกที่ยืนยันด้วยการปรับแต่งรีดเวลด์ นอกจากนี้การเพิ่ม x ในเซรามิก BLTS นำไปสู่การลดลงอย่างมากของขนาดเกรนเฉลี่ย(จาก 45.7 ถึง 0.9 μm) การลดลงอย่างเห็นได้ชัดของค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ที่มาพร้อมกับวงวนฮิสเทอรีซิสที่บางมากเมื่อ La^{3+} สูง ($x \geq 0.03$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิก BLTS เปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปรี้แล็กเซอร์

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม La^{3+} แบบผู้รับ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$; BTSL) ที่ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 พบว่าเซรามิก BTSL ที่ $x = 0.005-0.020$ แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์และเฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 เมื่อ $x = 0.05-0.015$ และพบ B_2TiO_4 เมื่อ $x = 0.020$ ด้วย เซรามิก BTSL มีเฟสออร์โธโรมบิก(O) + เทอร์โกนัล(T), O+T+ คิวบิก(C) และเฟส C เมื่อ $x = 0-0.005, x = 0.010-0.015$ และ $x = 0.020$ ตามลำดับ นอกจากนี้ การปรับแต่งรีดเวลด์เผยให้เห็นการครอบครองไอออนบวก La^{3+} ที่อยู่ใน A-site เมื่อ $x \geq 0.010$ ขนาดเกรนเฉลี่ยและโพลาริเซชันคงค้างของเซรามิก BTSL ลดลงเล็กน้อยเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.005 และลดลงอย่างมากเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.010 เป็น 0.015.

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม V^{5+} แบบผู้ให้ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; BTSV) โดยที่ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 พบว่าเซรามิก BTSV แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทอร์โกนัล โดยพบเฟสแปลกปลอมของ VO_2 เมื่อ $x \geq 0.010$ การปรับแต่งรีดเวลด์แสดงให้เห็นว่าเฟสเทอร์โกนอลเพิ่มขึ้นเมื่อการแทนที่ V^{5+} เพิ่มขึ้น เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.010 ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 47 เป็น 62 μm หลังจากนั้นลดลง ในขณะที่ความหนาแน่นลดลงจาก 5.98 เป็น 5.64 g/cm^3 เมื่อ x เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เซรามิก BTSV ยังแสดงการเพิ่มขึ้นของรูพรุนอุณหภูมิคูรี ($T_C \sim 42$ เป็น 52 $^\circ\text{C}$) และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_C) ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C (ϵ_C) และโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ของเซรามิกลดลง ($\epsilon_C \sim 18023$ เป็น ~ 6110 และ $P_r \sim 7.42$ เป็น ~ 4.88 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ) เมื่อ V^{5+} เพิ่มขึ้น

Title	EFFECTS OF ACCEPTOR AND DONOR DOPING ON PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) CERAMICS
Author	Wiwat Pattanakasem
Advisor	Professor Theerachai Bongkarn, Ph.D.
Co-Advisor	Assistant Professor Sasipohn Prasertpalichat, Ph.D.
Academic Paper	M.S. Thesis in Physics, Naresuan University, 2022
Keywords	acceptor doping, donor doping, microstructure, dielectric properties, ferroelectric properties

ABSTRACT

This work investigated the effect of acceptor doping of Li^{1+} and La^{3+} , and donor doping of La^{3+} and V^{5+} into $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) systems on phase structural, microstructure and electrical properties. The BTS ceramics with Li^{1+} , La^{3+} and V^{5+} doped $[(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3; \text{BLiTS}), (\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3; \text{BLTS}), (\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3; \text{BTSL})$ and $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3; \text{BTSV})]$ were fabricated by conventional solid-state reaction method. The powders and ceramics were calcined and sintered at the temperatures of 1200 °C for 2 h and 1350-1450 °C for 4 h, respectively. It was found that all ceramics showed a perovskite phase. Pure BTS ceramics exhibited coexistence of orthorhombic (O) and tetragonal (T) phases.

For the BTS ceramics with Li^{1+} acceptor doped $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3; \text{BLiTS})$ at $x = 0, 0.01, 0.03$ and 0.05 . It was found that all samples exhibited coexistence of orthorhombic (O) and tetragonal (T) phases. T phase increased when x increased from 0 to 0.03, and then dropped. The average grain size decreased from 47 to 40 μm when x increased from 0 to 0.01, and then greatly decreased. The porosity increased when x increased, while the density decreased from 5.98 to 5.82 g/cm^3 . Furthermore, BLiTS ceramics showed the decrease of Curie temperature and dielectric constant at T_C ($\epsilon_C \sim 18023$ to 13737 and $T_C \sim 43$ to 42 °C, respectively).

The BTS ceramics with La³⁺ donor doped (Ba_{1-x}La_xTi_{0.91}Sn_{0.09};BLTS) at x= 0, 0.01, 0.03 and 0.05. When x= 0.01, the ceramics exhibited coexisting orthorhombic (O) and tetragonal (T) phases, while the orthorhombic (O), tetragonal (T) and cubic phase (C) were detected in the BLTS ceramics with x=0.03 and 0.05, which the Rietveld refinement analysis confirmed. Furthermore, increasing x in the BLTS ceramics led to a large decrease in the average grain size (from 45.7 to 0.9 μm). A significant decrease in the remnant polarization (Pr) accompanied by very slim hysteresis loops were observed for higher La³⁺ (x≥0.03) levels. This demonstrates that BLTS ceramics transition from classical ferroelectric to relaxor ferroelectric behavior due to changing occupancy of the A-site to La³⁺ from Ba²⁺.

For the BTS ceramics with La³⁺ acceptor doped (Ba(Ti_{0.91}Sn_{0.09})_{1-x}La_xO₃;BTSL) at x=0, 0.005, 0.010, 0.015 and 0.020. It was found that BTSL ceramics with x=0.005-0.020 exhibited perovskite structures and had secondary impurity phases. The BTSL ceramics had presence of orthorhombic (O)+tetragonal (T) phases, O+T+ cubic (C) phases and only C phase when x =0-0.005, x=0.010-0.015 and x=0.020, respectively. Furthermore, Rietveld refinement revealed that the La³⁺ cation occupied in A-site when x≥0.010. The average grain size and the remnant polarization of BTSL ceramics exhibited slightly decrease when x increased from 0 to 0.005 and greatly decrease when x increased from 0.010 to 0.015.

The BTS ceramics with V⁵⁺ donor doped (Ba(Ti_{0.91}Sn_{0.09})_{1-x}V_xO₃;BTSV) at x= 0, 0.005, 0.010, 0.015 and 0.020. X-ray diffraction (XRD) measurements revealed that the ceramics with x= 0.005 had pure perovskite structures with no detectable impurity, while the ceramics with x ≥0.010 exhibited perovskite structures and had secondary impurity phases. Coexisting orthorhombic and tetragonal phases were observed and the Rietveld refinement analysis suggested that the tetragonal phase increased with increased V⁵⁺ substitution. When x increased from 0 to 0.010, the average grain size increased from and 47 to 62 μm and then dropped, while the density (ρ) decreased from 5.98 to 5.64 g/cm³ when x increased. Furthermore, the BTSV ceramics exhibited increased porosity, Curie temperatures (T_C ~ 42 to 52 °C) and coercive field (E_C), while

the dielectric constant at the Curie temperature (ϵ_c) and the remnant polarization (P_r) of the ceramics decreased ($\epsilon_c \sim 18023$ to 6110 and ~ 7.42 to $4.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively) when V^{5+} doping increased.



ประกาศขอบคุณการ

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และอาจารย์ท่านอื่นๆ ที่ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ที่เกิดขึ้น ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า จนทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

ขอบคุณทุนโครงการส่งเสริมและพัฒนาผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) ที่ได้สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยแก่ข้าพเจ้า

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่าน พี่ๆ และเพื่อนๆ ที่ให้การช่วยเหลือ แนะนำเกี่ยวกับการทำวิจัย จนทำให้งานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จ

ท้ายที่สุดนี้ หากมีสิ่งใดบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขอภัยในข้อผิดพลาดนั้น และพร้อมปรับปรุงให้งานวิจัยมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้จะมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยในอนาคต

วิวรรธน์ พัฒนเกษม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุุณุปการ	ซ
สารบัญ	ณ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	35
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย	40
บทที่ 5 บทสรุป.....	79
บรรณานุกรม.....	82
ประวัติผู้วิจัย	88

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ พารามิเตอร์ต่างๆ และ เปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BLITS ที่มี $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05	43
ตาราง 2 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLITS ที่ ปริมาณ x ต่างๆ.....	46
ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์พารามิเตอร์ต่างๆและ เปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BLTS ที่มี $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05	50
ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ พารามิเตอร์ต่างๆ และ เปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BTSL ที่มี $x = 0, 0.005, 0.010,$	59
ตาราง 5 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเพอร์โวลติคของ เซรามิก BTSL ที่ปริมาณ x ต่างๆ.....	64
ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์ XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ และ เปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BTSV ที่มี $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020	71
ตาราง 7 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเพอร์โวลติคของ เซรามิก BTSV ที่ปริมาณ x ต่างๆ	76

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) [10].....	4
ภาพที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [11]	5
ภาพที่ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect [11].....	6
ภาพที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก....	9
ภาพที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [12]	10
ภาพที่ 6 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [14].....	11
ภาพที่ 7 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [15]	14
ภาพที่ 8 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง	14
ภาพที่ 9 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [17]	18
ภาพที่ 10 โปรแกรม full prof [18].....	20
ภาพที่ 11 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof [18].....	21
ภาพที่ 12 การประยุกต์ใช้งานในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกแบบวัสดุบัลค์และฟิล์ม [12]	25
ภาพที่ 13 แผนภาพเฟสของระบบ $BaO-TiO_2$ ภายใต้สภาวะแวดล้อมต่างๆ [20].....	26
ภาพที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับอุณหภูมิของ $BiTO_3$ แบบผลึกเดี่ยว [21].....	27

ภาพที่ 15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ x ในระบบ $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ (BCT; สีแดง) และ $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST; สีฟ้า) กับ (a) ปริมาตรหน่วยเซลล์ (b) อัตราส่วน c/a (ตัวกลาง) และ อุณหภูมิคูรี (TC) (ตัวทึบ) [22]28

ภาพที่ 16 แผนภาพโครงสร้างเฟสที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณ x ในระบบเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-xBaZrO_3$ [23]29

ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-xBaZrO_3$ [23].....29

ภาพที่ 18 (a) แผนภาพโครงสร้างเฟสและ (b) ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า ที่ปริมาณ x ต่างๆ ในระบบเซรามิก (BT-xBS) ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ [24]30

ภาพที่ 19 แผนภาพเฟสไดอะแกรมและระดับชั้นของโพธิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของระบบเซรามิก BT-xBS [8].....31

ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ สำหรับการเติมธาตุหายากในเซรามิก $BaTiO_3$ รูปด้านในแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับรัศมีไอออน [30]32

ภาพที่ 21 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างผลของปริมาณ x กับอุณหภูมิและโครงสร้างเฟสของสารละลายของแข็ง $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ และ $BaTi_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ [32].....34

ภาพที่ 22 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV38

ภาพที่ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV39

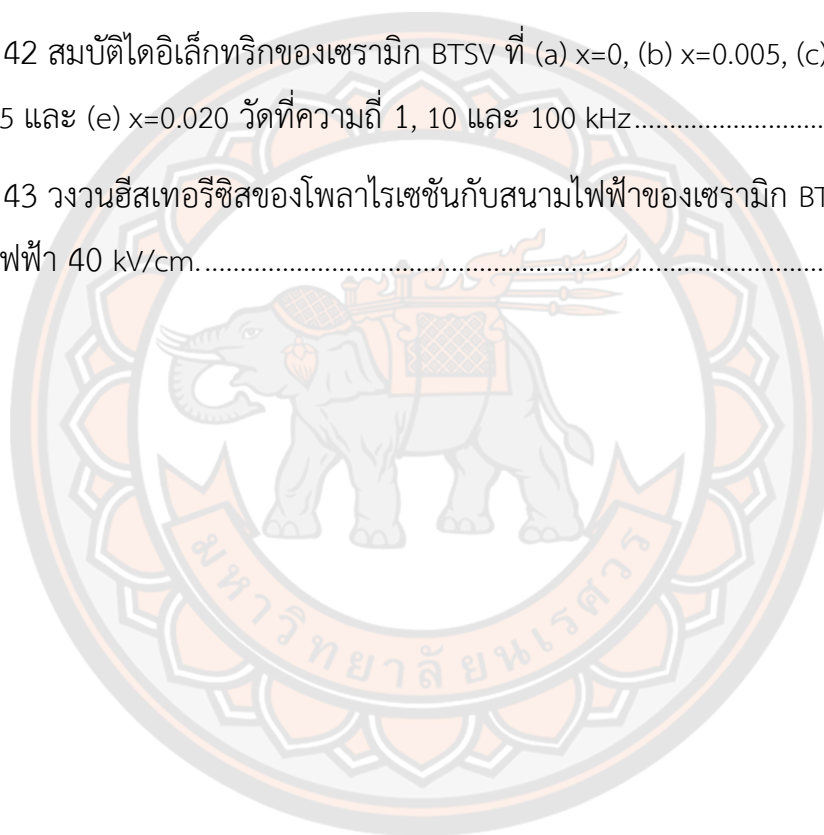
ภาพที่ 24 แบบรูปการแผ่เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLiTS ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่มุม $2\theta = 20^\circ$ ถึง 80° 40

ภาพที่ 25 ผลการปรับแต่งรีทเวลด์ของเซรามิก BLiTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$ 42

ภาพที่ 26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BLiTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$45

ภาพที่ 27 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$ วัดที่ความถี่ 1, 10, 100 kHz.....	47
ภาพที่ 28 แบบรูปการแผ่เบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLTS ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่มุม $2\theta = 20^\circ$ ถึง 80°	48
ภาพที่ 29 ผลการปรับแต่งรีทเวลด์ของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$	49
ภาพที่ 30 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$	53
ภาพที่ 31 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$ วัดที่ความถี่ 1, 10, 100 kHz.....	54
ภาพที่ 32 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ $x= 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm.....	55
ภาพที่ 33 แบบรูปการแผ่เบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Ti_{0.91}Sn_{0.09})_{1-x}La_xO_3$ (BTSL) ที่ $x=0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020	56
ภาพที่ 34 การวิเคราะห์การปรับแต่งรีทเวลด์โดยทั่วไปสำหรับเซรามิก BTSL: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$	58
ภาพที่ 35(a)-(e) ภาพ SEM ของพื้นผิวเซรามิก BTSL; (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$	63
ภาพที่ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BTSL ที่วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$ ด้านในรูปที่ 4 (c-e) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง $50^\circ C$	65
ภาพที่ 37 พล็อตของ $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_c)$ เป็นฟังก์ชันของ $\ln(T-T_c)$ ที่ 1 kHz สำหรับเซรามิก BTSL; (a) $x=0$ (b) $x=0.005$ (c) $x=0.010$ และ (d) $x= 0.015$	67
ภาพที่ 38 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BTSL;.....	67

ภาพที่ 39 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BTSV ในช่วง 2θ ของ $20-80^\circ$	68
ภาพที่ 40 การวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์โดยทั่วไปสำหรับเซรามิก BTSV: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$	70
ภาพที่ 41 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BTSV ที่ (a) $x=0.000$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$	75
ภาพที่ 42 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BTSV ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$ วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz.....	76
ภาพที่ 43 วงวนฮีสเทอรีซิสของโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก BTSV ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm.....	77



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เซรามิกไพโซอิเล็กทริก ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น PbTiO_3 [1], $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [2] และ $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ [3] เป็นเซรามิกที่มีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวรับรู้ (sensor) ตัวขับเคลื่อน (actuators) และตัวแปลงสัญญาณ (transducers) เนื่องจากแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม แต่อย่างไรก็ตามเซรามิกเหล่านี้เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเกิดการระเหยของสารประกอบประเภทตะกั่วออกไซด์ (PbO) ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ด้วยเหตุนี้ คณะนักวิจัยจำนวนมาก จึงพยายามคิดค้นและพัฒนาเซรามิกปราศจากตะกั่ว (Lead-free) ขึ้นมาแทนเซรามิกเหล่านี้

เซรามิกแบเรียมไททาเนต (BT) เป็นหนึ่งในเซรามิกปราศจากสารตะกั่วที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก สมบัติไดอิเล็กทริกที่สูง ($\epsilon_r \sim 6000$) และไพโซอิเล็กทริกที่ดี ($d_{33} \sim 200$ pC/N) อย่างไรก็ตามเซรามิกแบเรียมไททาเนตแสดงค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ($P_r \sim 2.5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) และอุณหภูมิคูรีที่ค่อนข้างต่ำ ($T_c \sim 120$ องศาเซลเซียส) [4-7] ทั้งนี้การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมไททาเนต (BT) สามารถทำได้โดยการเจือไอออนบางชนิดลงในบริเวณ A และบริเวณ B ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่ผ่านมา S. Markovic และคณะ [4] ได้ศึกษาการแทนที่ Sn^{4+} ลงในบริเวณ B ของเซรามิก BT ที่เตรียมด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1370 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัลและคิวบิก โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 6500-7500 เมื่อปริมาณ Sn^{4+} เพิ่มขึ้นจาก 7 เป็น 10 mol% นอกจากนี้ W. Liu และคณะ [8] ได้รายงานว่ เซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิก มีค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม ($d_{33} \sim 920$ pC/N) แต่อย่างไรก็ตาม การพัฒนาเซรามิกยังต้องการสมบัติทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีก

เมื่อไม่นานมานี้ S. Christoph และคณะ [9] ศึกษาการเติมแบบผู้รับ (acceptor) และผู้ให้ (donor) ของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) พบว่า การเติมแบบผู้รับ (acceptor doping) เซรามิกที่ได้มีสมบัติเพโรอิเล็กทริกเป็นแบบแข็ง (hard) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ การทำซ้ำยากและยังรวมถึงค่าสัมประสิทธิ์คุณภาพเชิงกล (Q_m) สูง สามารถอธิบายได้จากการเกิดช่องว่างของออกซิเจนซึ่งยับยั้งการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน และการเติมแบบผู้ให้ (donor doping) เซรามิกที่ได้มีสมบัติเพโรอิเล็กทริกเป็นแบบอ่อน (soft) ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ ค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง แฟกเตอร์คู่ควบ (coupling factors) สูง และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูง สามารถอธิบายได้จากการเกิดช่องว่างของไอออนบวกซึ่งเป็นผลมาจากการเจือสารที่มีประจุมากกว่าแทนในสารที่มีประจุน้อยกว่า

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเติม Li^{1+} , La^{3+} , V^{5+} ลงในระบบเซรามิกต่างๆ พบว่าสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆของเซรามิกให้ดีขึ้นได้ อีกทั้งโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติมด้วย Li^{1+} , La^{3+} แบบผู้ให้ (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} แบบผู้รับ (donor) ไม่มีการศึกษามาก่อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของการเติม Li^{1+} , La^{3+} และ V^{5+} ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BTS

1.2 จุดมุ่งหมายของการศึกษา

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกและเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติม Li^{1+} , La^{3+} (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} (donor) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของปริมาณ Li^{1+} , La^{3+} (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} (donor) ในระบบเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส ลักษณะรูปร่างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติม Li^{1+} , La^{3+} และ V^{5+}

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผงผลึกและเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติม Li^{1+} , La^{3+} และ V^{5+} ปริมาณต่างๆกัน (0-5 mol%) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว รุพารู ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิธี Rietveld refinement ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasi-static d_{33} testing meter และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controller modified Sawyer-Tower circuit
- 1.3.3 วิเคราะห์ผลที่ได้ และสรุป

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเตรียมผลึกและเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติม Li^{+1} , La^{3+} (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} (donor) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้
- 1.4.2 ทราบผลของการเติม Li^{+1} , La^{3+} (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} (donor) ในระบบเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า
- 1.4.3 เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่เติม Li^{+1} , La^{3+} (acceptor) และ La^{3+} , V^{5+} (donor)



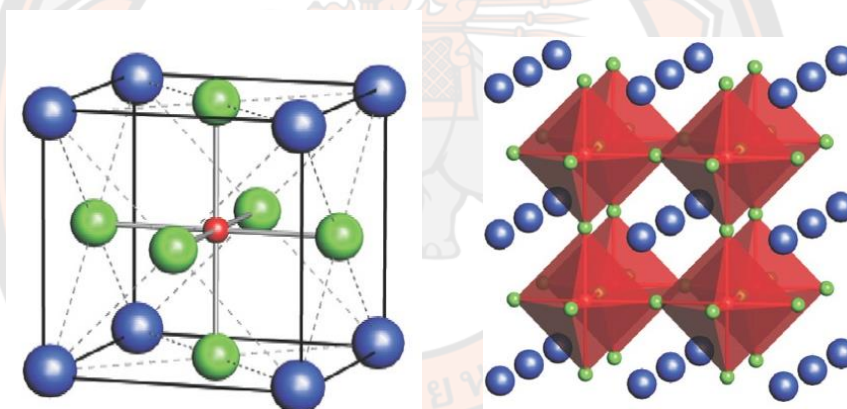
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่า อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในภาพที่ 1



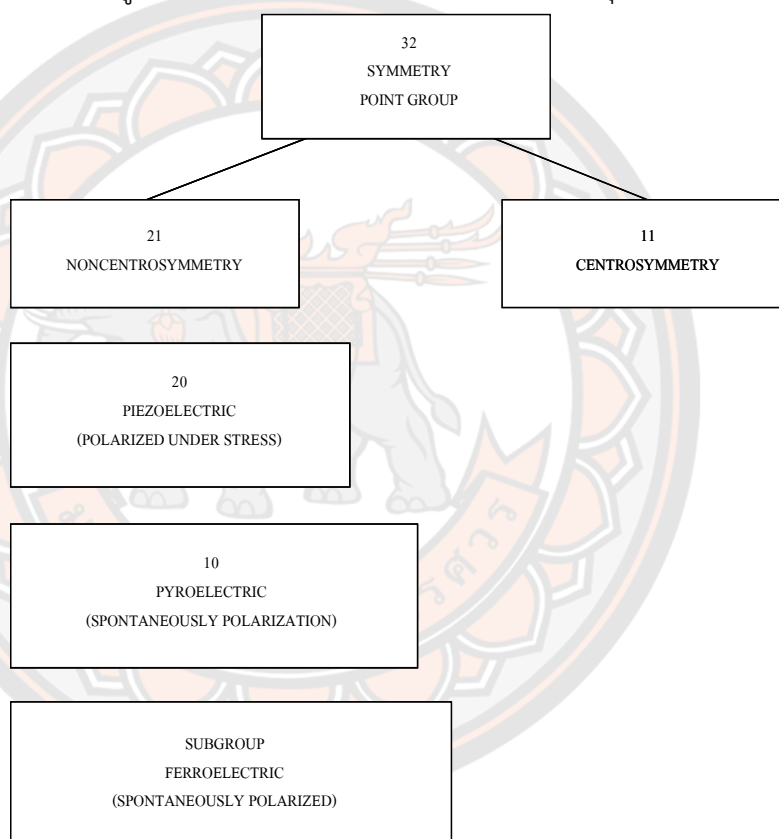
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) [10]

ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [11]

คำว่า “ไพโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการ

โพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออก

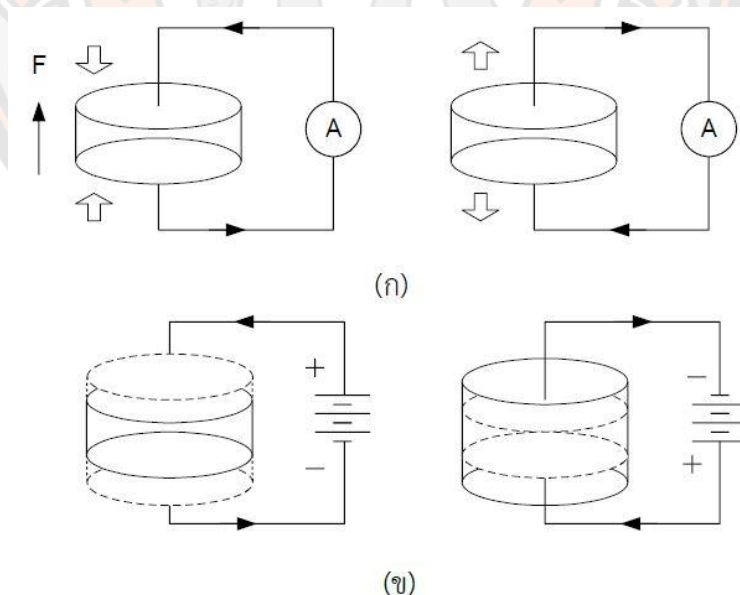


ภาพที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [11]

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในภาพที่ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพเอโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพเอโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็น

แบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โพลาไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพเอโซอิเล็กทริกกับเพโรอิเล็กทริก คือ วัสดุไพเอโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพไพเอโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



ภาพที่ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect

[11]

สมบัติดังกล่าวอาจพบได้ในไพเอโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือเพโรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการ

สร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเตรโกนอล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสรอมโบอีตรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไพโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นไพโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นไพโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไพโซอิเล็กทริก แต่ไพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้ออกเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [12]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกติแล้วโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \bar{E} มีความเข้มข้น

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

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 \bar{E} ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \bar{E} ผลิตขึ้นเอง

χ_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

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

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

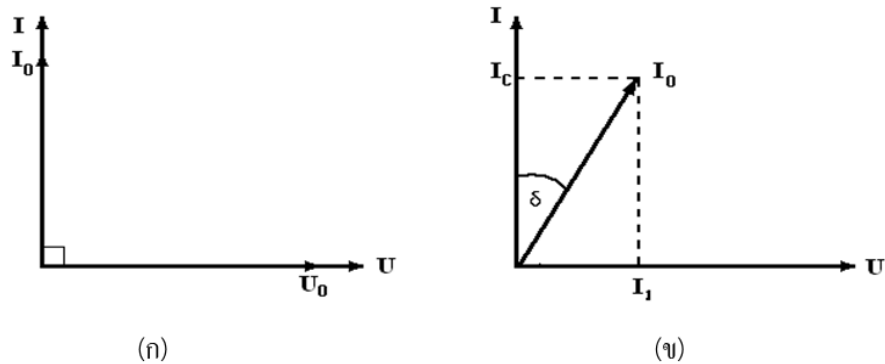
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (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 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $D \approx P$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพที่ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพที่ 4 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

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

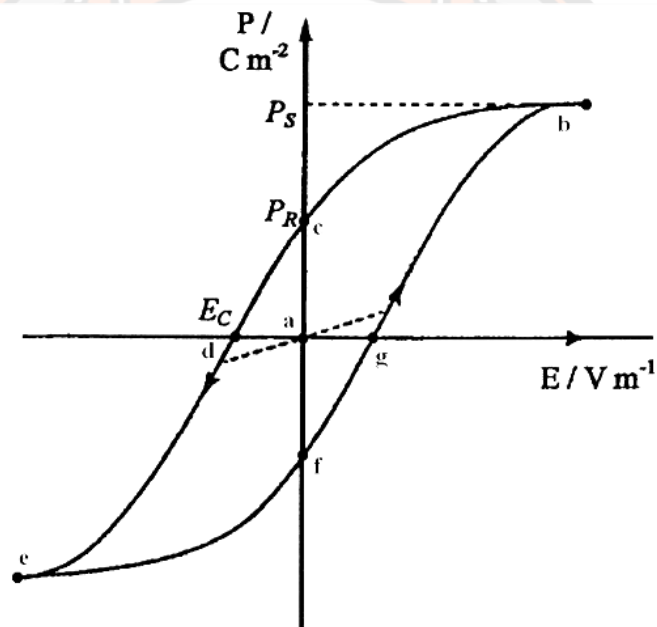


ภาพที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
 (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน [12]

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพที่ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมด

จะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาริเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาริเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้วสคูเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาริเซชันหลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาริเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมิตัว ที่จุด c ขั้วได้โพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมิตัวที่จุด b [11, 12]



ภาพที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [12]

สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [13]

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็ก

เล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

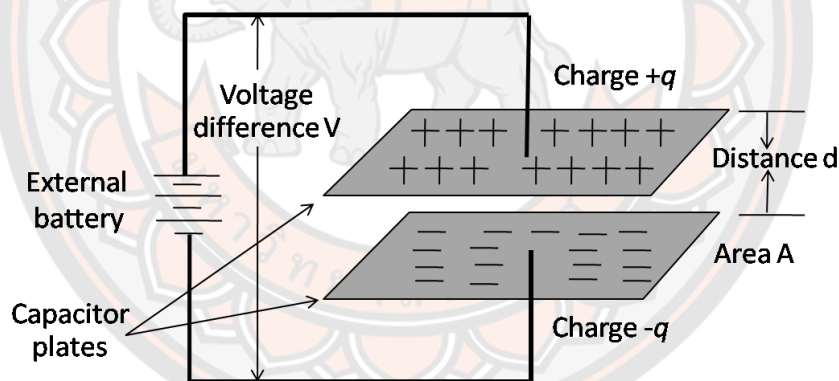
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพที่ 6 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 8

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

หรือ

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

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



ภาพที่ 6 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [14]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

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

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า

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

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 11

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

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

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับกระแสไฟจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แพกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

การซินเตอร์

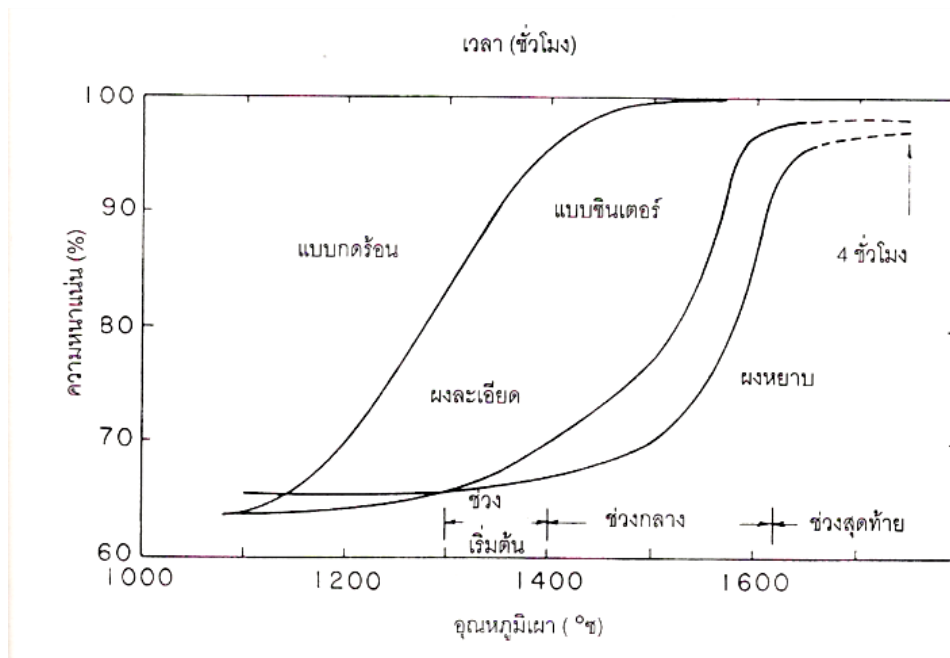
การซินเตอร์ (sintering) คือการกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่

ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยเกรนที่ยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิต เซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [15]

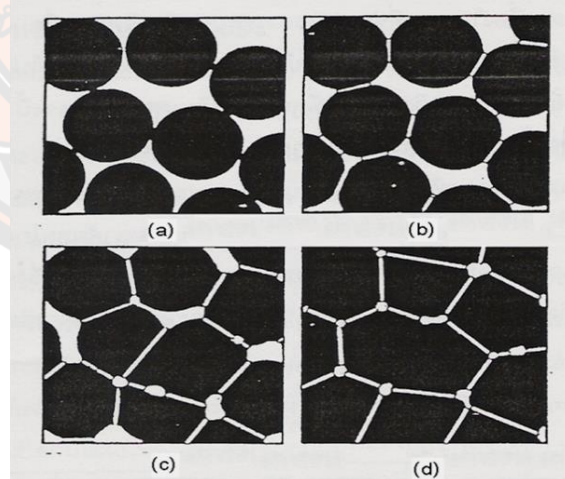
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่นตัวอย่างของพฤติกรรมซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพที่ 7 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พากรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พากรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจาก รูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิด

การแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพที่ 8 (d)



ภาพที่ 7 แสดงพฤติกรรมของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [15]



ภาพที่ 8 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
(a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [15]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว [16]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 °C ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือ ฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
- ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็ง จะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาการระบบโครงสร้างผลึก [17]

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

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

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กทรอนิกส์ คือ

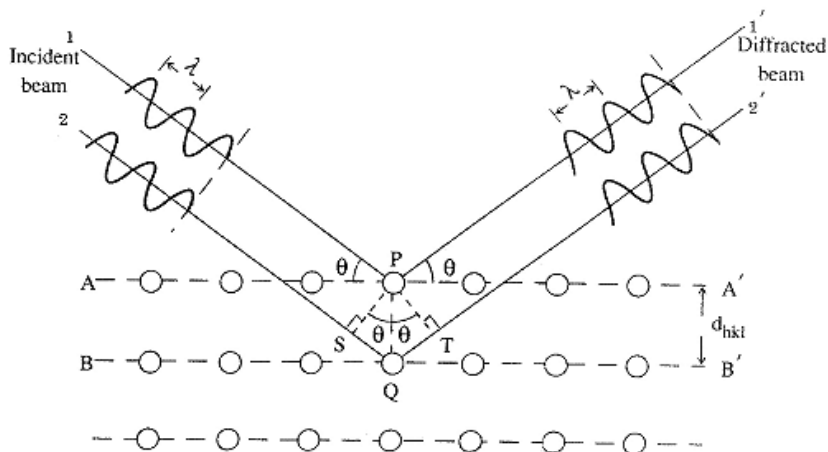
(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นในทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิด โดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [17]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

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

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

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

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

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

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึก

เชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วยการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (15)

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

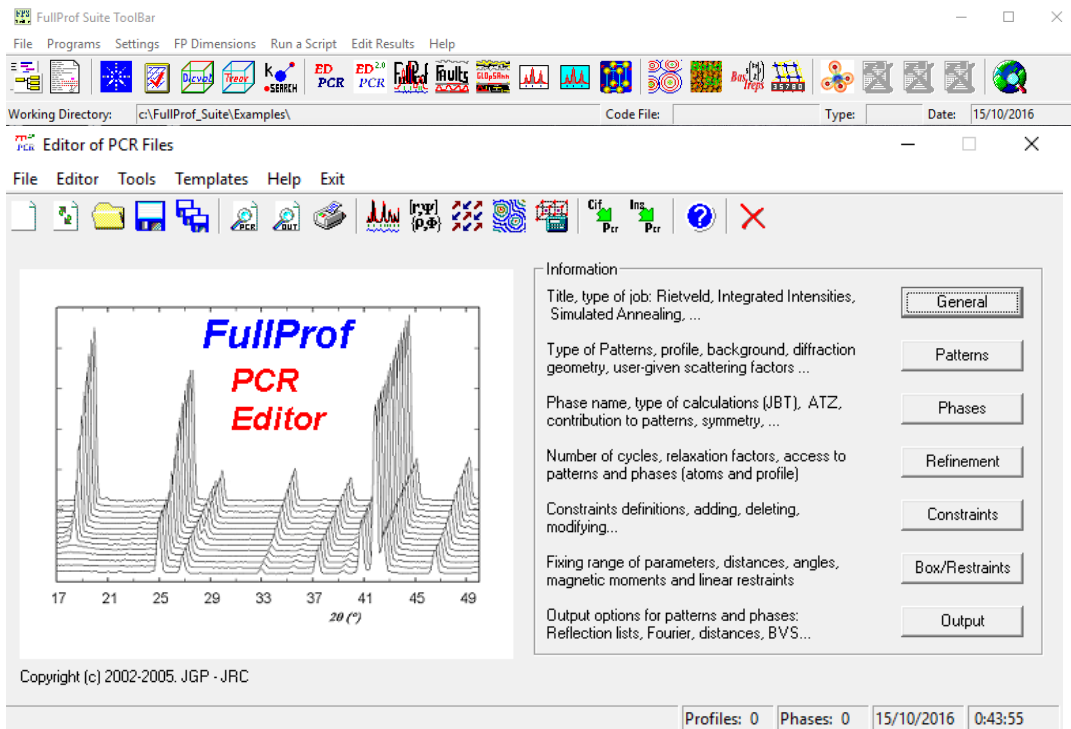
ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b และ c จากสมการที่ (15) เขียนใหม่ได้เป็น

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

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d -spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (17)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (17)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังภาพที่ 10

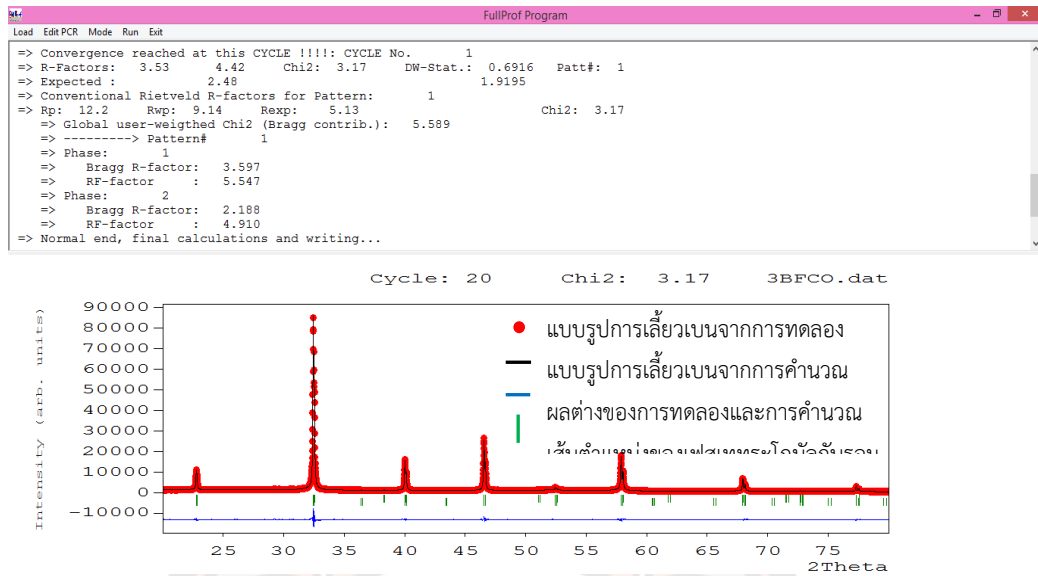


ภาพที่ 10 โปรแกรม full prof [18]

กระบวนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Rodriguez. 2000:1) เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. การปรับค่าเป็นศูนย์ (Zero shift)
2. สัญญาณพื้นหลัง (Background)
3. พารามิเตอร์หน่วยเซลล์ (Unit cell parameter)
4. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)
5. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (Pseudo-Voigt factor)
6. ความไม่สมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)

หลักการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีแดง) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (เส้นสีดำ) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof [18]

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้

1. ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (19)$$

2. แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (20)$$

3. แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{1/2} \quad (21)$$

4. ค่าความถูกต้อง (Goodness)

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (22)$$

เมื่อ R_p คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากการกำลังสองน้อยสุด (least- square)

R_{wp} คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพิกที่อยู่นือสัญญาณพื้นหลัง

R_{exp} คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล

n คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

p คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง

χ^2 คือ ค่าความถูกต้อง

y_{oi} คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง

y_{ci} คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นจากการทดลอง

w_i คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้จะดูจากค่า R โดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีค่าน้อยกว่า 15% จึงเป็นค่าที่ดี ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างดูได้จาก χ^2 ซึ่งควรจะมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 1.5 จึงจะดี แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 1 นี้หมายความว่าบางสิ่งบางอย่างผิดพลาดไป

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [19]

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ 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) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมาดุลของโคจรสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอร์รับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจาก

อิเล็กทรอนิกส์จะกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (18)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_{fl} คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (19)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง หน่วยเป็นกรัม (หาได้จากน้ำหนักของ ชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว)

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r] นั้น สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (2.8)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (20)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

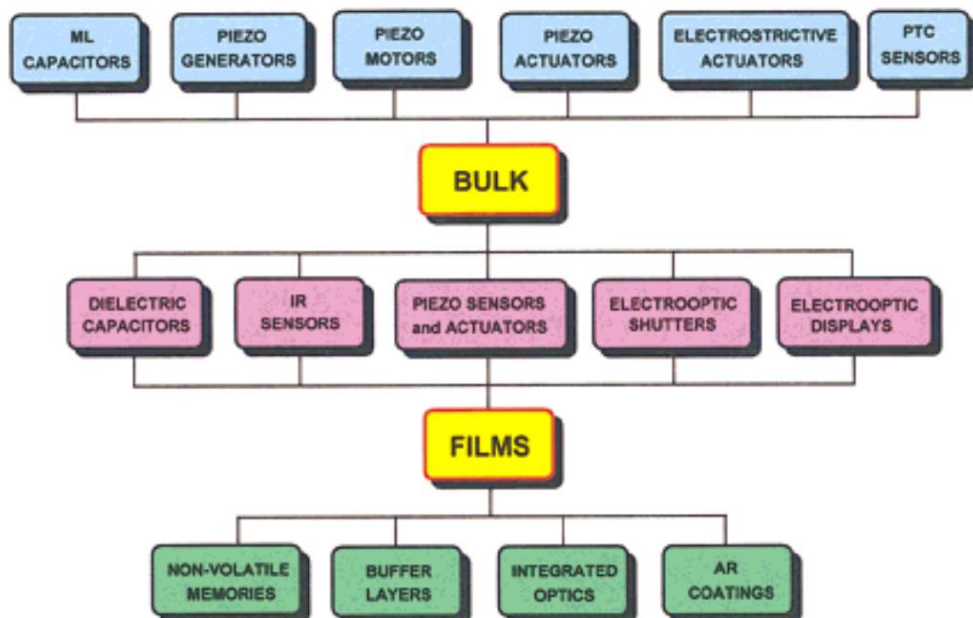
ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

Barium Titanate (BaTiO₃ (BT)) ceramics

แบเรียมไททาเนต BaTiO₃ เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพเอโซอิเล็กทริกชนิดแรก que พัฒนาขึ้นสำหรับการใช้งานเชิงพาณิชย์ และยังคงใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกสูง ตัวรับรู้ (sensor) ตัวขับเคลื่อน (actuators) และตัวแปลงสัญญาณ (transducers)

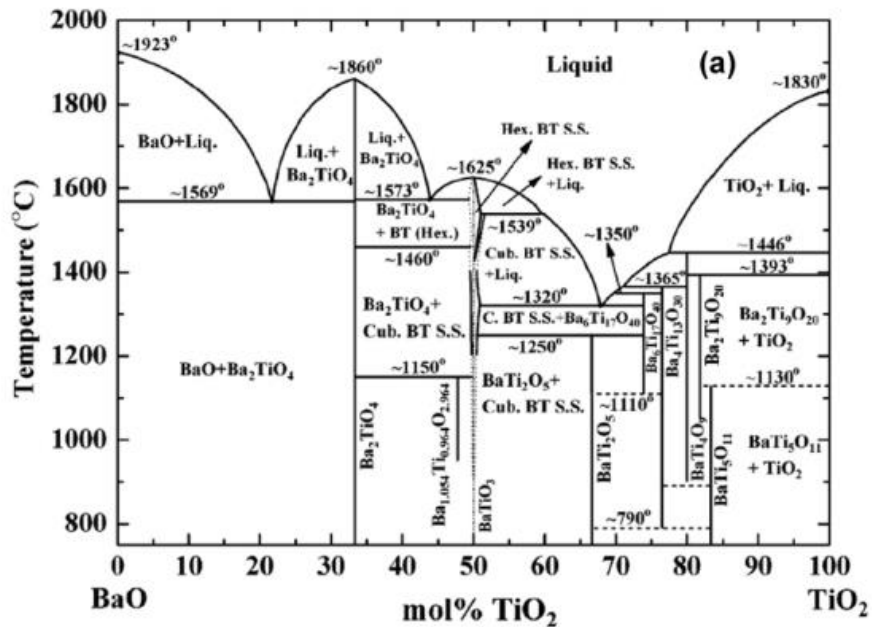
Jaffe และคณะ (1971) [11] และ Haertling (1999) [12] ได้ค้นพบและทำความเข้าใจเกี่ยวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพเอโซอิเล็กทริกในแบเรียมไททาเนต ซึ่งต่อมาได้ปูทางไปสู่การพัฒนาวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกประเภทใหม่ ที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์



ภาพที่ 12 การประยุกต์ใช้งานในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกแบบวัสดุบัลค์และฟิล์ม [12]

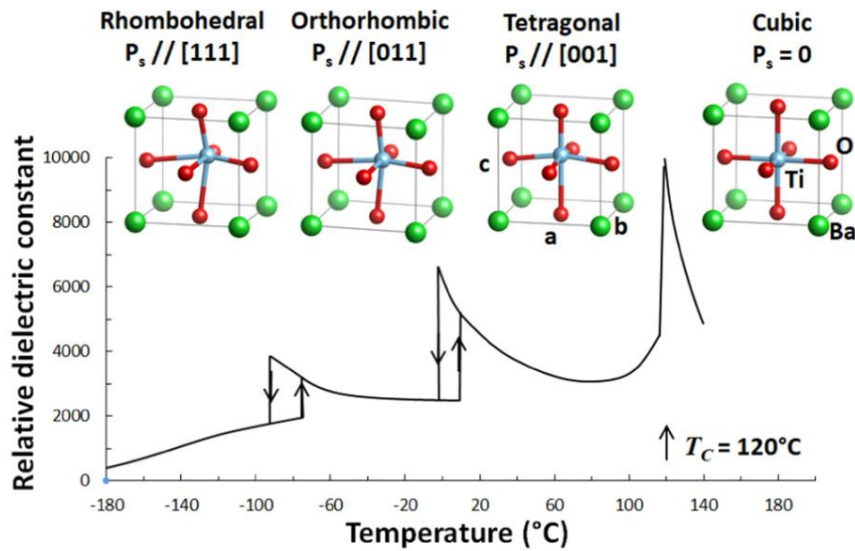
S. Lee และคณะ [20] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ BaTiO₃ ด้วยกระบวนการซีเทรต และความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิ ระยะเวลาการอบอ่อน และอัตราส่วนระหว่าง Ba กับ Ti

ผลที่ได้ดังแผนภาพ ภาพที่ 13 แสดงให้เห็นถึงการครอบครองอะตอมระหว่าง BaO และ TiO₂ และความสามารถการละลายได้ คาบการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ



ภาพที่ 13 แผนภาพเฟสของระบบ BaO-TiO₂ ภายใต้สภาวะแวดล้อมต่างๆ [20]

Mertz และคณะ [21] ได้ศึกษาโครงสร้างโดเมน สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ BiTiO₃ แบบผลึกเดี่ยว โดยพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและโดเมนชนิดต่างๆ คือ [001] [011] และ [111] ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกไปเป็นเทตระโกนัล เตะตระโกนอลไปเป็นออร์โธโรมบิก และออร์โธโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรัล นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองที่เป็นสัดส่วนกำลังสองของขนาดโดเมน ดังแสดงในภาพที่ 14

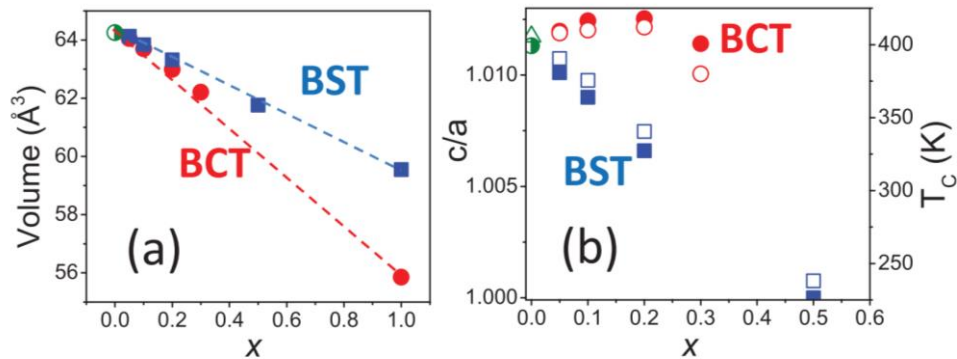


ภาพที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับอุณหภูมิของ BiTiO_3 แบบผลึกเดี่ยว [21]

การปรับแต่งสมบัติของแบเรียมไททานต

การเติมด้วยไอออนที่มีประจุเท่ากัน (isovalent doping)

I. Levin และคณะ [22] สังเคราะห์วัสดุเพอโรอิเล็กทริก $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BCT) ที่ $x = 0-0.5$ และ $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) ที่ $x = 0-0.3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และเปรียบเทียบผลของการแทนที่ไอออนระหว่าง Ca^{2+} และ Sr^{2+} ที่ตำแหน่งอะตอม Ba^{2+} พบว่า BST และ BCT ที่ $x \leq 0.3$ แสดงโครงสร้างแบบเทตระโกนัล และ BST ที่ $x = 0.3$ แสดงโครงสร้างแบบคิวบิก ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงเมื่อ Sr และ Ca เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณ Ca เพิ่มขึ้น อุณหภูมิคูรี (T_C) และความเป็นเทตระโกนัลของผลึกไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่ Sr เพิ่มขึ้น อุณหภูมิคูรี (T_C) และความเป็นเทตระโกนัลของผลึกลดลงอย่างมาก ดังแสดงในภาพที่ 15

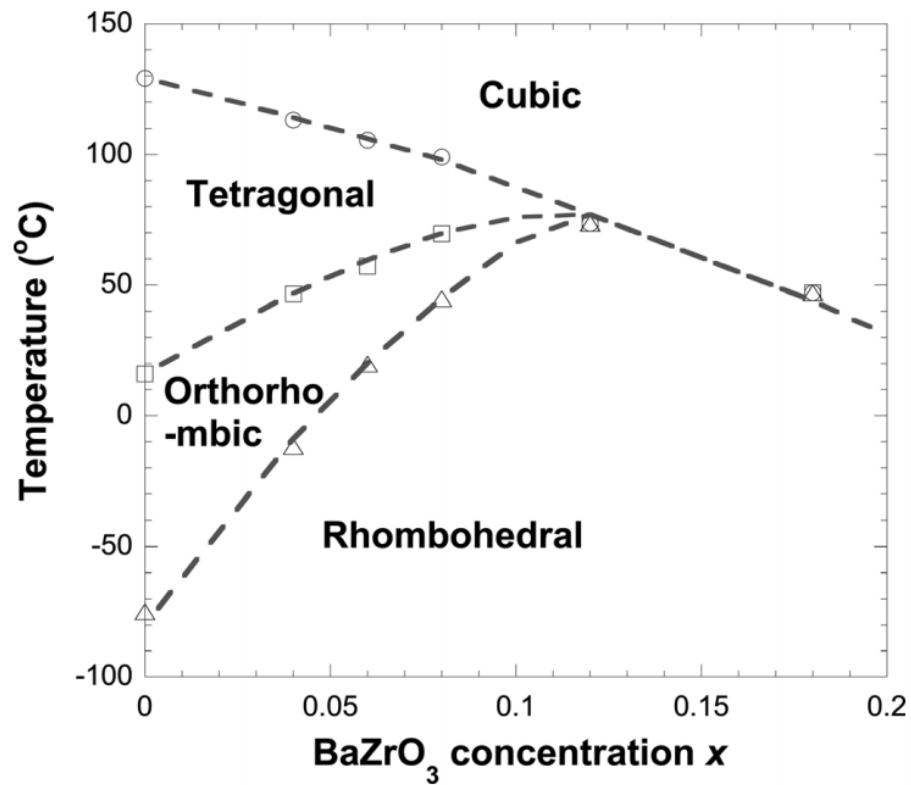


ภาพที่ 15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ x ในระบบ $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ (BCT; สีแดง) และ $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST; สีฟ้า) กับ (a) ปริมาตรหน่วยเซลล์ (b) อัตราส่วน c/a (ตัวกลาง) และอุณหภูมิคูรี (T_C) (ตัวทึบ) [22]

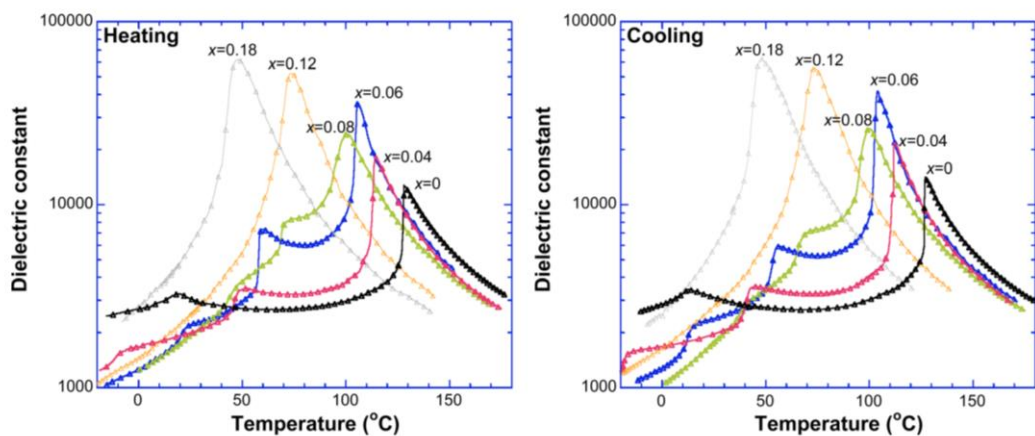
นอกจากนี้ในระบบ BCT ยังพบว่า เมื่อปริมาณ Ca เพิ่มขึ้นส่งผลให้การโพลาไรเซชันอิมิตัวเพิ่มขึ้น (คำนวณจากระยะการจัดของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางในแนวเดียวกับแกน c) ที่มีผลตรงกันข้ามกับระบบ BST ที่มีโพลาไรเซชันอิมิตัวลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องมาจากผลของ Ca ที่เพิ่มระยะการจัดของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลาง ซึ่งสัมพันธ์กับความเครียดระหว่างอะตอม Ca O และ Ti ซึ่งขัดแย้งกับปริมาตรหน่วยเซลล์กับขนาดไอออน แต่ในขณะที่ Sr เพิ่มขึ้นส่งผลให้ระยะการจัด Ti ลดลง

L. Dong และคณะ [23] รายงานการเพิ่มสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $xBaZrO_3-(1-x)BaTiO_3$ ที่ $x=0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12$, และ 0.18 พบว่าการแทนที่ Ti^{4+} ด้วย Zr^{4+} ในตำแหน่ง B-site แสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกได้เทียบเท่ากับเซรามิก PZT-8 PZT-4 และ PZT-5A เนื่องจาก $BaZrO_3$ แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกในอุดมคติ ดังนั้นการเติม $BaZrO_3$ จึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง ดังแสดงในภาพที่ 16 จากผล XRD โครงสร้างใน $BaTiO_3$ บริสุทธิ์ แสดงโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัลที่มีผนังโดเมนแบบ 90° และ 180° เป็นหลัก ในขณะที่การเติม $BaZrO_3$ แสดงโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ($x=0.04-0.06$) ที่มีผนังโดเมนแบบ $90^\circ, 180^\circ$ และ 60° และเมื่อปริมาณ $BaZrO_3$ เพิ่มมากขึ้น ($x=0.08-0.18$) แสดงโครงสร้างแบบรอมโบอีดรัลที่มีผนังโดเมนแบบ $90^\circ, 180^\circ$ และ 71° ซึ่งจากโดเมนที่หลากหลายนี้ส่งผลให้การโพลาไรเซชันสูงและสมบัติไพโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของการเติม $BaZrO_3$ ลงใน $BaTiO_3$ ดังภาพที่ 17 แสดงการลดอุณหภูมิคูรี ในขณะที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอื่นๆสูงขึ้น และถูกประสานเข้าด้วยกันที่ $x=0.12$ เนื่องจากการบิดเบือนของโครงสร้าง BT จากการแทนที่ของ Zr^{4+} ทำให้โครงสร้างมีขนาดไมโคร ส่งผลต่อปฏิสัมพันธ์ระหว่างคู่ขั้วที่เกิดจากการอ่อนแรงของการสั่นและการคลายตัวของโครงสร้าง ซึ่งทำให้บริเวณที่มีการเปลี่ยนของโครงสร้างขนาดไมโครนี้แสดงการตอบสนองต่อไดอิเล็กทริกสูงขึ้น อีกทั้งการ

เติม BaZrO_3 ยังแสดงพฤติกรรมแบบคล้ายรีแลคเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก แต่การเติม BaZrO_3 ที่ $x \leq 0.18$ ยังไม่เพียงพอต่อการเปลี่ยนไปเป็นรีแลคเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก



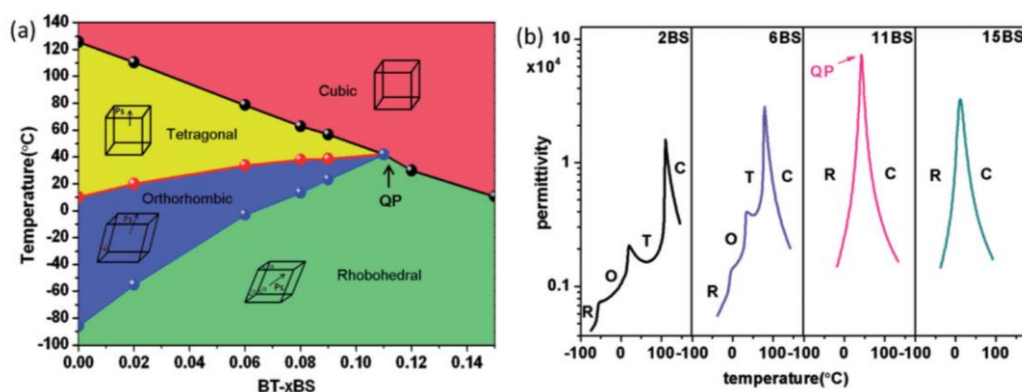
ภาพที่ 16 แผนภาพโครงสร้างเฟสที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณ x ในระบบเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaZrO}_3$ [23]



ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaZrO}_3$

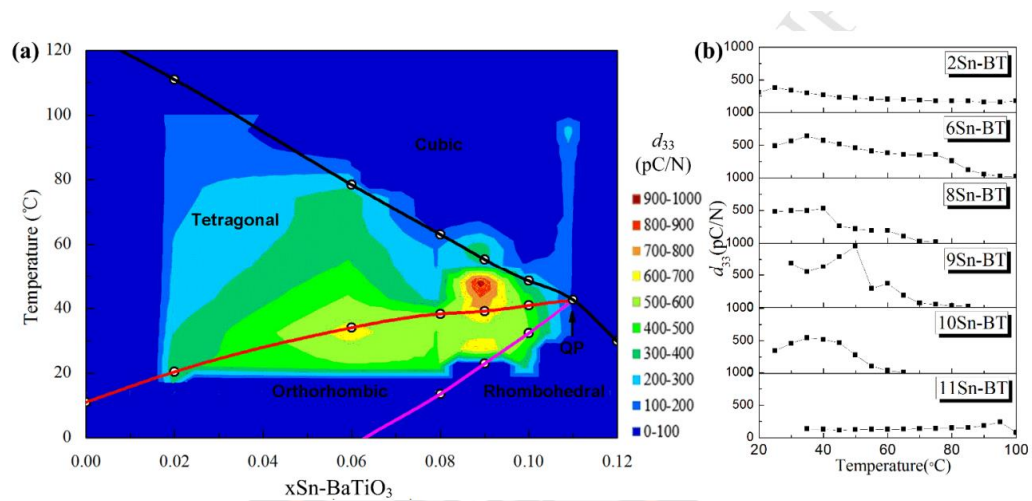
[23]

Y. Yao และคณะ [24] ประดิษฐ์เซรามิก $\text{BaTiO}_3\text{-xBaSnO}_3$ (BT-xBS) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปริมาณ x ส่งผลต่อโครงสร้างเฟส ดังแสดงในภาพที่ 18 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบ BT-xBS บริเวณเฟสร่วมทั้ง 4 เฟส (quasi-quadruple point; QP) ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของแต่ละปริมาณ BaSnO_3 แสดงให้เห็นคุณสมบัติไดอิเล็กทริก ที่สูงกว่าเซรามิก BT 6-7 เท่า ที่ $x=0.11$ นอกจากนี้ปริมาณของ Sn ที่จุด QP ยังมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกสูงถึง 5 เท่า (697 pC/N) เมื่อเทียบกับเซรามิก BT



ภาพที่ 18 (a) แผนภาพโครงสร้างเฟสและ (b) ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า ที่ปริมาณ x ต่างๆในระบบเซรามิก (BT-xBS) ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ [24]

นอกจากนี้ในระบบที่คล้ายกันใน (BT-xBS) ที่รายงานโดย W. Liu และคณะ[8] ภาพที่ 19 แสดงเฟสไดอะแกรมและแผนภาพระดับชั้นของค่าไพโซอิเล็กทริกของระบบเซรามิก BT-xBS พบว่าการเติม Sn ที่ปริมาณ $x=0.09$ เซรามิกแสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงมาก (920 pC/N ที่อุณหภูมิ 50 °C) ในบริเวณเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนัล ซึ่งมากกว่าค่าไพโซอิเล็กทริกที่จุด QP ของเซรามิก BT-xBS นอกจากนี้ค่าความเครียดทางไฟฟ้าสูง และฮิสเทอรีซิสขนาดเล็กยังพบที่ $x=0.09$ ซึ่งผลของการตอบสนองของไพโซอิเล็กทริกในวัสดุเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของโดเมนและบริเวณเฟสร่วมของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการลดลงของกำแพงพลังงาน (energy barrier)



ภาพที่ 19 แผนภาพเฟสไดอะแกรมและระดับชั้นของโพธิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของระบบเซรามิก BT- x BS [8]

การเติมด้วยไอออนที่มีประจุต่างกัน (Anisovalent doping)

จากการปรับแต่งเซรามิก BT ด้วยการเติมไอออนที่มีประจุเท่ากันพบว่า สมบัติทางไฟฟ้า เกิดการเปลี่ยนแปลงและโครงสร้าง ดังนั้นการเติมไอออนด้วยประจุที่ไม่เท่ากันจึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการปรับแต่งสมบัติของเซรามิก BaTiO_3 โดยแบ่งออกเป็นสองแบบคือ การเติมไอออนที่มีประจุน้อยกว่าแทนที่ไอออนที่มีประจุมากกว่า เรียกว่าการเติมแบบผู้รับ (acceptor doping) และการเติมไอออนที่มีประจุมากกว่าแทนที่ไอออนที่มีประจุน้อยกว่า เรียกว่าการเติมแบบผู้ให้ (donor doping)

การเติมแบบผู้รับใน A-site

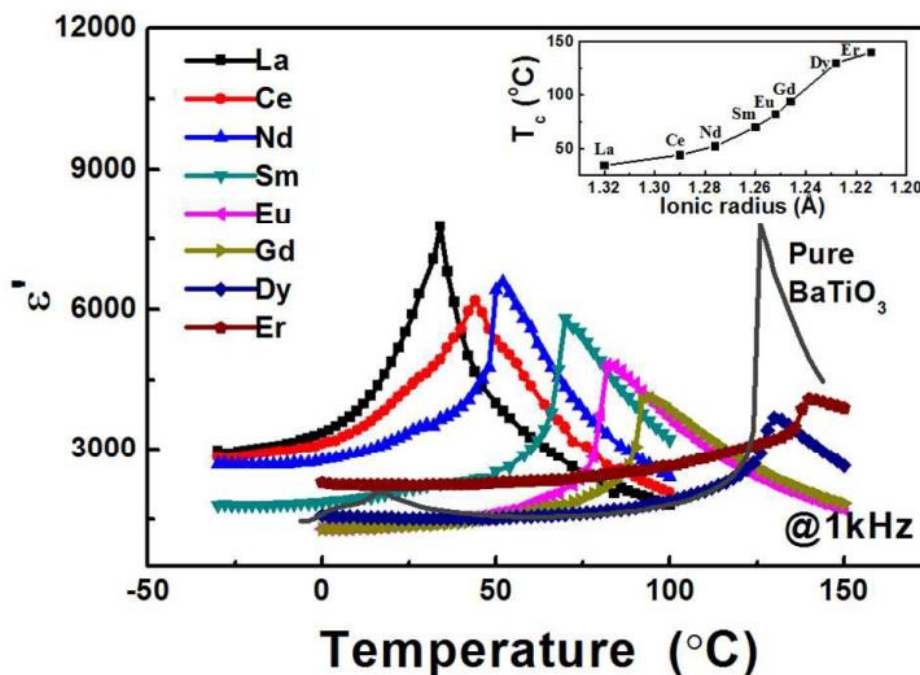
Lou และคณะ [25] เตรียมเซรามิก BT ที่เติม Li^+ ($\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_{3-x/2}$) พบว่าเกิดข้อบกพร่องของไดโพลหรือช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างเฟสและสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก นอกจากนี้ข้อบกพร่องของไดโพลที่เกิดขึ้น ตรึงการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเป็นเหตุให้เกิดวงวนฮีสเทอรีซิสแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้การเติม Li^+ ลงในเซรามิก BT ที่รายงานโดย C. Meric [26] ยังแสดงให้เห็นอีกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C สูงขึ้น P_r เพิ่มขึ้น E_c ลดลงและลักษณะฮีสเทอรีซิสเป็นสี่เหลี่ยม เมื่อเพิ่ม Li^+

S. M. Yokout [27] สังเคราะห์เซรามิก BT ที่เติมด้วย Na^+ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าผลของการแทนที่ Na^+ ใน A-site ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น อธิบายได้ด้วยการโพลาไรเซชันแบบอินเทอร์เฟซเฟเชียล (interfacial polarization) ที่เกิดจากช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอทางไฟฟ้า ทำให้การตอบสนองไดอิเล็กทริกมีค่ามากที่สุดที่ความถี่ต่ำ

การเติมแบบผู้ให้ใน A-site

J. H. Hwang และคณะ [28] รายงานผลของการแทนที่ Ce^{3+} ลงในตำแหน่ง A-site ของเซรามิก BT ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$) พบว่า ทำให้เกิดการขดเซยช่องว่างโลหะ ซึ่งนำไปสู่พฤติกรรมความเป็นฉนวน ในทางตรงกันข้าม ในการเติม Y^{3+} ใน A-site ของเซรามิก BT รายงานโดย P. Ren และคณะ [29] พบว่าการขดเซยด้วยอิเล็กตรอนทำให้เกิดการนำไฟฟ้าส่งผลให้เกิดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งผลที่แตกต่างระหว่างค่าทางไฟฟ้านี้เกิดจากรัศมีไอออนที่แตกต่างระหว่าง Ce^{3+} และ Y^{3+}

F. Han และคณะ [30] ปรับแต่งโครงสร้างทางเคมีของเซรามิก BT ด้วยการเติมธาตุหายาก ($\text{Ba}_{0.96}\text{R}_{0.04}\text{TiO}_3$; R= La Ce Nd Sm Eu Gd Dy และ Er) พบว่าเมื่อเติมไอออนที่มีขนาดเล็กลงใน A-site เช่น Dy^{3+} Gd^{3+} Eu^{3+} และ Sm^{3+} ทำให้อุณหภูมิคูรี (T_C) สูงขึ้น ในขณะที่การเติมรัศมีไอออนขนาดใหญ่ลงใน A-site เช่น Nd^{3+} Ce^{3+} หรือ La^{3+} ทำให้ T_C ลดลง แสดงได้ดังภาพที่ 20 ซึ่ง T_C มีความเกี่ยวข้องอย่างมากต่อการบิดเบือนของแลตทิซในโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ไดอิเล็กทริกยังเกี่ยวข้องกับการบิดเบือนของโครงสร้างและพลังงานการสั่นอิสระใน B-site ที่เกิดจากความไม่เสถียรของแต่ละไอออน เช่น La มีเสถียรภาพอย่างมากใน A-site ในขณะที่ Gd Dy หรือ Er สามารถคงอยู่ได้ทั้ง A-site และ B-site แต่อย่างไรก็ตามการกระจายของ Gd Dy หรือ Er ยังคงแตกต่างกัน



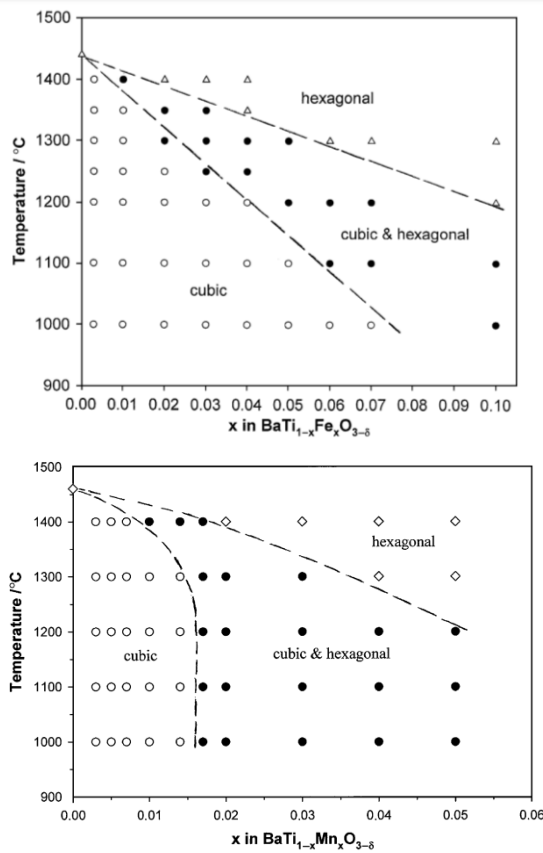
ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ สำหรับการเติมธาตุหายากในเซรามิก BaTiO_3 รูปด้านในแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับรัศมีไอออน [30]

การเติมแบบผู้รับใน B-site

X. Wang และคณะ [31] ประดิษฐ์เซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$ (BTY) พบว่าการเติม Y^{3+} ลงใน B-site ที่ $x \leq 0.005$ อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นเนื่องจากความผิดปกติที่เกิดจากขนาดไอออนที่แตกต่างกัน ที่คล้ายกับระบบ BCT เนื่องจากรัศมีไอออนของ $\text{Y}^{3+} = 0.9 \text{ \AA}$ ที่ CN=6 และ 1.234 \AA ที่ CN=12 ซึ่งอยู่ระหว่างรัศมีไอออนของ Ba^{2+} และ Ti^{4+} (1.61 \AA และ 0.605 \AA) ดังนั้น Y^{3+} สามารถแทนที่ได้ทั้ง A-site และ B-site จึงทำให้เกิดความบิดเบือนของแลตทิซในโครงสร้าง แต่อย่างไรก็ตามผลของการเติมแบบผู้รับทำให้เกิดข้อบกพร่องหรือช่องว่างออกซิเจน ลดการสูญเสียออกซิเจนที่ซินเตอร์เมื่ออุณหภูมิลดลง ทำให้ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงขึ้น บ่งชี้ถึงความเป็นฉนวน

ในกรณีของไอออนโลหะทรานซิชันซึ่งมีประจุ $2+$ และ $3+$ และจากรัศมีไอออนขนาดเล็ก ทำให้มักจะแทนที่ใน Ti^{4+} และทำหน้าที่เป็นตัวรับ โดยเฉพาะ Fe และ Mn ที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถปรับสมบัติของเซรามิก BT ได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเกิดช่องว่างออกซิเจนด้วยการเติมแบบผู้รับนี้ทำให้ผนังโดเมนถูกยึดและยากต่อการเคลื่อนที่ (“hardening” effect) เซรามิกในรูปแบบนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับไพโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์และแอคชูเอเตอร์ที่ฮิสเทอรีซิสต่ำและการกระจายความถี่พลังงานสูง นอกจากนี้ยังมีไอออนโลหะทรานซิชันอื่นๆที่ลดการสูญเสียออกซิเจนและการนำไฟฟ้า ในบรรยากาศที่เย็นตัวลง หลังจากการเผาเซรามิก BT นำไปสู่ความเป็นฉนวนที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุแบบเซรามิกหลายชั้น (MLCCs)

M. Prades และคณะ [32] ศึกษาการเติม Mn^{3+} และ Fe^{3+} ลงในเซรามิก BT ที่ซินเตอร์ $1000-1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อแทนที่ Mn^{3+} หรือ Fe^{3+} ลงใน B-site พบการมีอยู่ของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal) ซึ่งโครงสร้างนี้มีความเหมาะสมอย่างมากต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในวัสดุประเภทเพโรอิกและแมกนีโตอิเล็กทริกที่ประสิทธิภาพสูง เนื่องจากมีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบอ่อนๆ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้อธิบายได้ดังภาพที่ 21 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัลใน BT ถูกเตรียมได้ที่อุณหภูมิซินเตอร์ $1460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่การเติม Fe^{3+} และ Mn^{3+} ลดอุณหภูมิซินเตอร์ในการสังเคราะห์โครงสร้างแบบเฮกซะโกนัลใน BT ได้



ภาพที่ 21 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างผลของปริมาณ x กับอุณหภูมิและโครงสร้างเฟสของสารละลายของแข็ง $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ และ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ [32]

การเติมแบบผู้ให้ใน B-site

A. Musharraf และคณะ [33] เติม Ta^{5+} ลงในระบบเซรามิก BT พบว่าขนาดเกรนลดลง ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อเติม Ta^{5+} เกิดจากผลของความบิดเบือนของแลตทิซ ความแตกต่างระหว่างรัศมีไอออนและข้อบกพร่องที่เกิดจากประจุที่ต่างกัน

P. Sharma และคณะ [34] เติม Vanadium (V) ลงในเซรามิก BCT พบว่าการแทนที่ V^{5+} ใน B-site ลดการเจริญเติบโตของเกรนแต่เพิ่มความหนาแน่นและเพิ่มอุณหภูมิคูรี ซึ่งในช่วงการเติม V น้อยๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เกี่ยวข้องกับขนาดเกรน แต่เมื่อ V มากขึ้นผลของช่องว่างประจุบวกและข้อบกพร่อง ทำให้ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้การลดลงของช่องว่างของออกซิเจน ลดการตรึงของผนังโดเมนทำให้สนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ลดลง

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมคาร์บอเนต BaCO_3 ความบริสุทธิ์ 99%
2. ไทเทเนียมไดออกไซด์ TiO_2 ความบริสุทธิ์ 90-100.5%
3. ดีบุก (IV) ออกไซด์ SnO_2 ความบริสุทธิ์ 99.9%
4. ลิเทียมคาร์บอเนต Li_2CO_3 ความบริสุทธิ์ 99%
5. แลนทานัม (III) ออกไซด์ La_2O_3 ความบริสุทธิ์ 99.98%
6. วาเนเดียม (V) ออกไซด์ V_2O_5 ความบริสุทธิ์ 98%
7. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 95%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด Satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสาร ยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกป้องกันที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ซ้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
10. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
11. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
12. กระดาษฟอยล์ (Foil)
13. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm^3
14. เต้าเผาสาร

15. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
17. เครื่อง LCR สำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก
18. เครื่อง Computer controlled modified sawyer tower circuit principle สำหรับวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก $[(Ba_{1-x}Li_xTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3; BLiTS), (Ba_{1-x}La_xTi_{0.91}Sn_{0.09}; BLTS), (Ba(Ti_{0.91}Sn_{0.09})_{1-x}La_xO_3; BTSL)$ และ $(Ba(Ti_{0.91}Sn_{0.09})_{1-x}V_xO_3; BTSV)$ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

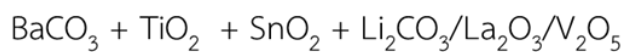
ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV

1. ชั่งสารตั้งต้น $BaCO_3$, TiO_2 , SnO_2 , Li_2CO_3 , La_2O_3 และ V_2O_5 โดยใช้วิธีทางปริมาตรสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) ทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลลงไปให้ท่วมสารซึ่งช่วยให้สารผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากันใส่ลงในปีกเกอร์แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนแผ่นให้ความร้อน hot plate เพื่อระเหยเอทานอลออก โดยปรับให้ร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส
4. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้ว จึงนำสารไปทำการอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้คัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ
6. นำสารที่ได้ใส่ในถ้วยอลูมินา นำไปแคลไซน์ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV

1. นำผงผลึก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV ที่เผาแคลไซน์ในตอนที่ 1 มาใส่ตัวประสาน (PVA) 3 wt% ผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าน

- ศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร ใช้จำนวน 400 เม็ด โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ที่มีแท่งเหล็กอยู่ข้างใน เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบอล แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อนโดยปรับความร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนเอทานอลระเหยไปหมด จากนั้นนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
 3. นำสารที่ได้มาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาคัดขนาด (sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด
 4. นำสารมาอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดันที่ 80 MPa เป็นเวลา 30 วินาที โดยเม็ดเซรามิกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
 5. นำชิ้นงาน BLITS, BLTS, BTSL และ BTSV ที่ขึ้นรูปแล้ว มาจัดเรียงไว้ในถ้ำยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยจัดเรียงเป็นชั้นๆซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินามาคั่นไว้
 6. นำถ้ำยอลูมินาที่เตรียมในข้อ 5 เผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1350, 1400 และ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
 7. หลังจากการเผาซินเตอร์แล้ว นำเม็ดเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR และสมบัติเพอร์โรเล็กทริกด้วยเครื่อง Computer controlled modified sawyer tower circuit principle



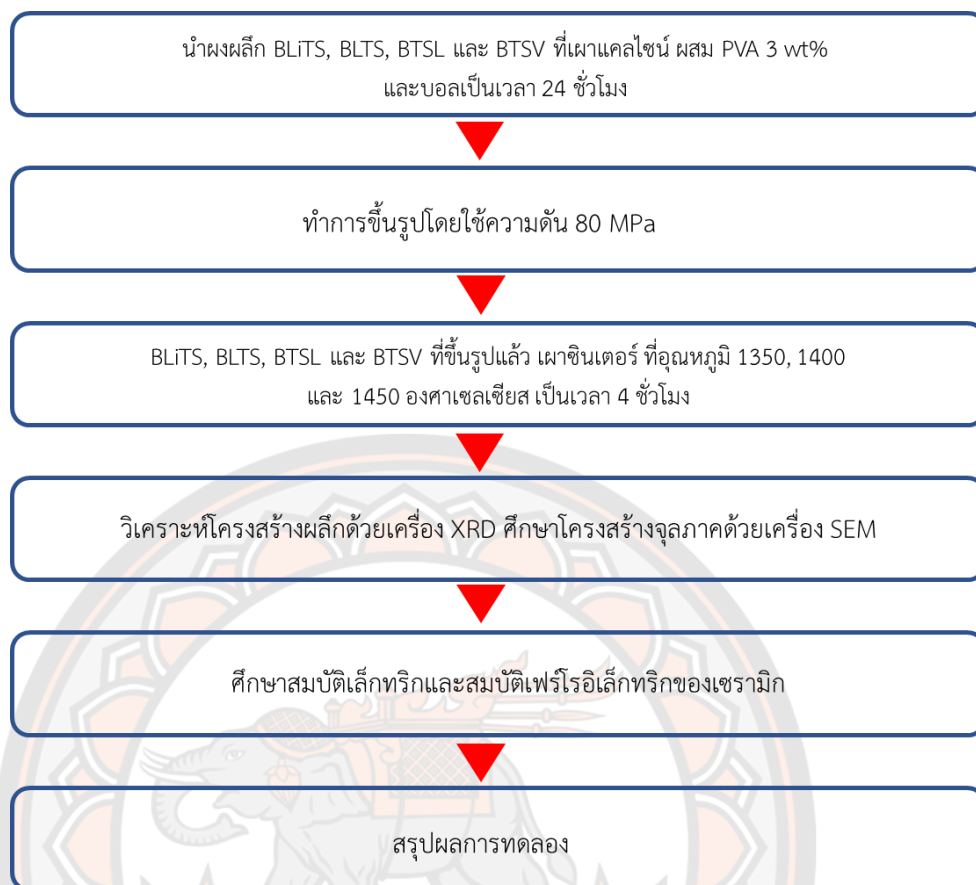
ผสมและบดย่อยด้วยลูกบอล ZrO_2 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

คนสารให้เข้ากันใส่ลงในบีกเกอร์ด้วย magnetic stirrer ทำให้แห้งและอบในเตาอุณหภูมิ 120 °C

บดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้คัดขนาด (sieving)

แคลไซน์ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ภาพที่ 22 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BLiTS, BLTS, BTSL และ BTSV



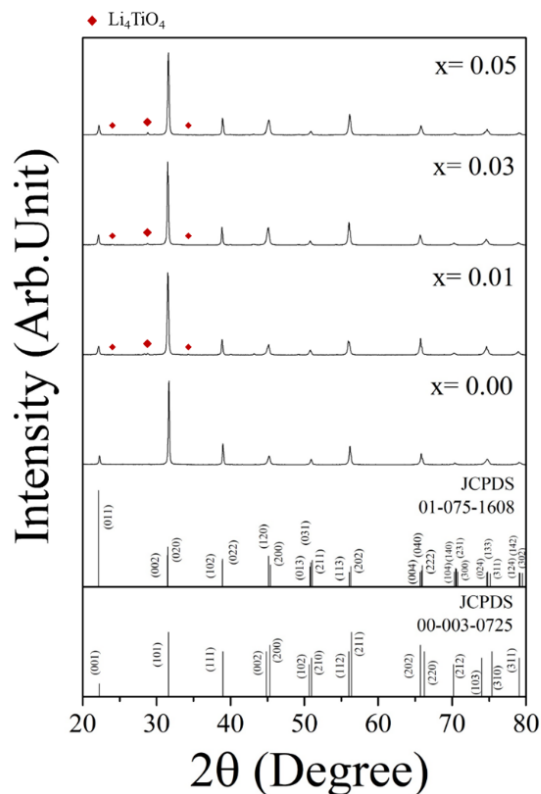
ภาพที่ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BLITS, BLTS, BTSL และ BTSV

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปราย

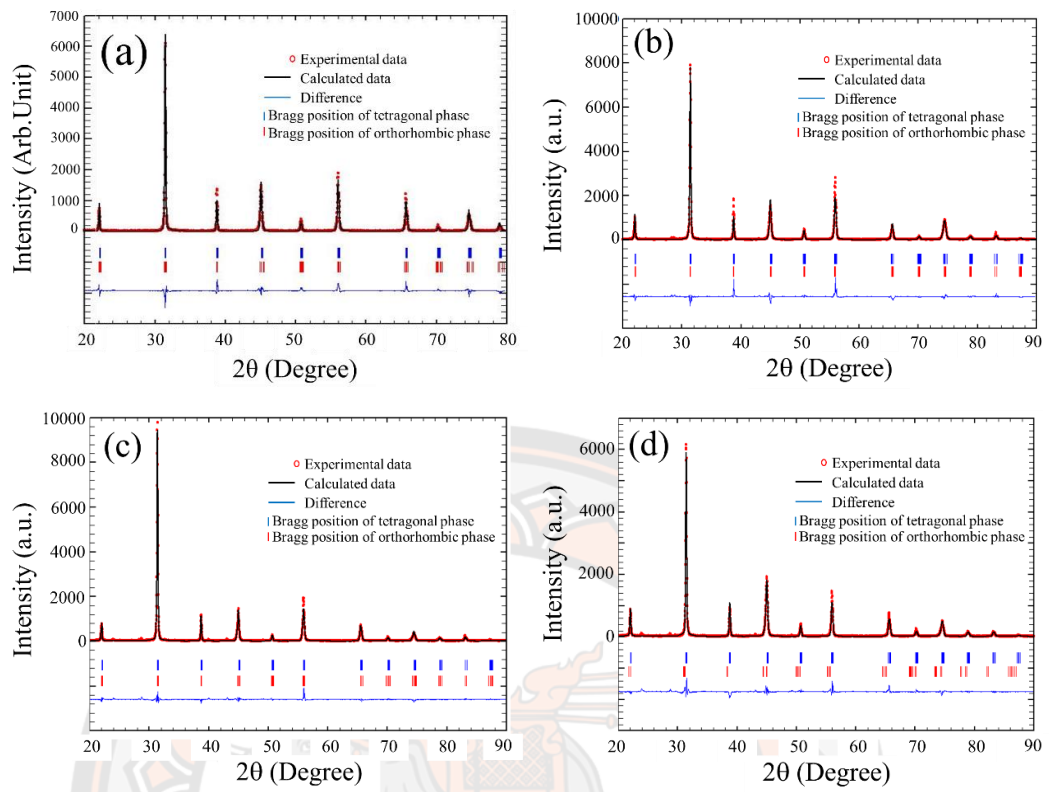
4.1 เซรามิก $Ba_{1-x}Li_xTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ (BLiTS)

ภาพที่ 24 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba_{1-x}Li_xTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ (BLiTS) ที่ $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่อุณหภูมิห้อง ที่มุม $2\theta = 20-80^\circ$ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง เซรามิก BLiTS ที่ $x=0$ แสดงเฟสบริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสแปลกปลอม ในขณะที่ $x=0.01-0.05$ เซรามิกแสดงเฟสไม่บริสุทธิ์ โดยมีร้อยละความบริสุทธิ์อยู่ 98.0, 97.8 และ 97.4 เปอร์เซ็นต์ เมื่อ $x = 0.01, 0.03$ และ 0.05 ตามลำดับ อีกทั้งยังพบเฟสแปลกปลอมของ Li_4TiO_4 (JCPDS 00-026-1197) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Li^+ ถูกจำกัดความสามารถในการละลายเมื่อ Li^+ ปริมาณสูงขึ้น การวัด XRD สามารถเปรียบเทียบได้กับไฟล์ JCPDS 01-075-1608 และ 00-003-0725 ซึ่งสอดคล้องกับเฟสออร์โธโรมบิก (O) และเททระโกนัล (T) ตามลำดับ



ภาพที่ 24 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLiTS ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่มุม $2\theta = 20^\circ$ ถึง 80°

เพื่อพิจารณาการก่อตัวของเฟส นำการปรับแต่งเรียทเวลด์มาใช้เพื่อวิเคราะห์อัตราส่วนของเฟสออร์โธโรมบิก (O) และเทตระโกนัล (T) ของเซรามิก BLiTS โดยการใช้โปรแกรม Fullprof ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งข้อมูลทางผลึกศาสตร์ที่เกี่ยวข้องสามารถหาได้จากเว็บไซต์ Crystallography Open Database (COD) นำแบบจำลองโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลของเซรามิก BaTiO₃ ที่มี space group เป็น Amm2 และ P4mm ตามลำดับ มาใช้เป็นแบบจำลองเริ่มต้นในการปรับแต่งข้อมูล XRD การปรับพื้นหลังถูกสร้างโดยฟังก์ชันพหุนาม Chebyshev ในขณะที่ปรับรูปร่างโปรไฟล์โดยกำหนดด้วยฟังก์ชัน pseudo-voigt [35] ซึ่งฟังก์ชัน pseudo-voigt เป็นการรวมเชิงเส้นของฟังก์ชัน Lorentzian และ Gaussian ที่ใช้ในการปรับรูปร่างของพีก ค่าคุณภาพต่างๆบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ดีของการปรับ โดยที่ R_p คือความน่าเชื่อถือของข้อมูล R_{wp} คือความน่าเชื่อถือของแบบรูปถ่วงน้ำหนัก R_{exp} คือค่าคงเหลือคาดหมาย และ χ^2 คือค่าการฟิตที่ดีหรือค่าความถูกต้อง จากการวิเคราะห์พบว่า R_p ≤ 18.30% R_{wp} ≤ 23.30% R_{exp} ≤ 14.31% และ χ^2 ≤ 3.33 (ตารางที่ 1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพีกที่ได้จากคำนวณและการสังเกตเข้ากันได้ดี ภาพที่ 25 แสดงภาพการปรับแต่งเรียทเวลด์ของแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLiTS ช่วงมุม 2θ = 20°-80° ผลที่ได้เผยให้เห็นว่าเซรามิก BLiTS มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล ผลการวิจัยพบว่าเซรามิก BLiTS ทั้งหมดแสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล โดยเปอร์เซ็นต์เฟสของ T เพิ่มขึ้น จาก 16 เป็น 38 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.03 แล้วหลังจากนั้นลดลง (ตารางที่ 1)

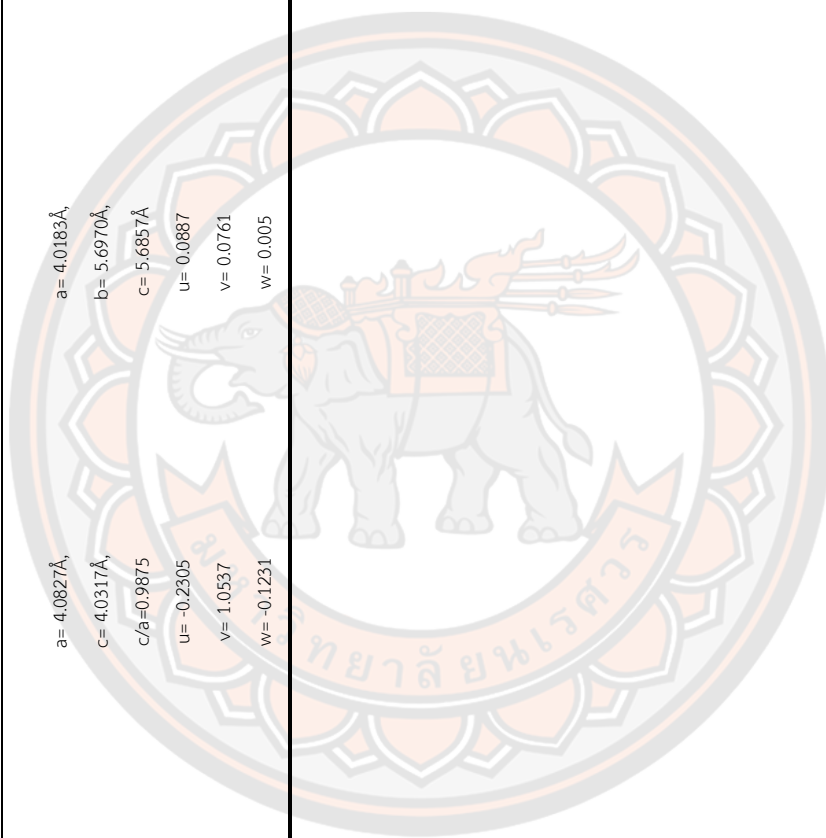


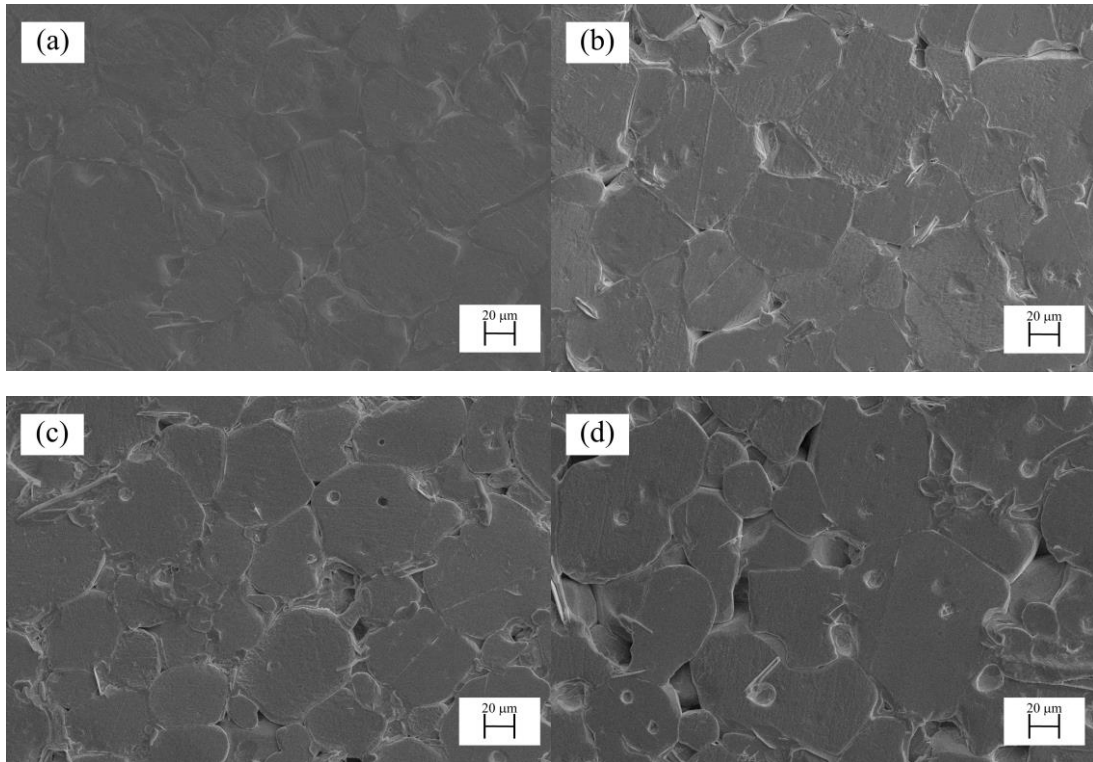
ภาพที่ 25 ผลการปรับแต่งรีทเวลด์ของเซรามิก BLITS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$

ตาราง 1 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวกเวสต์ พารามิเตอร์ต่างๆ และเปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BLITS ที่มี $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05

Samples	Refine parameters		Profile parameters		Phase percentage (%)	
	$P4mm$	$Amm2$	$P4mm$	$Amm2$	$P4mm$	$Amm2$
X=0	$\chi^2=2.37,$		a=4.0309 Å,	a=4.0148 Å,	16	84
	$R_p=18.30\%,$		c=3.9965 Å,	b=5.6881 Å,		
	$R_{vip}=22.0\%,$		c/a=0.9914	c=5.6818 Å,		
	$R_{exp}=14.31\%$		u=0.0832	u=-0.0547		
		v=0.0546	v=0.0502			
		w=0.0197	w=0.0017			
X=0.01	$\chi^2=3.33,$		a=4.0261Å,	a=4.0179Å,	19	81
	$R_p=17.10\%,$		c=4.0325Å,	b=5.7091Å,		
	$R_{vip}=21.60\%,$		c/a=1.0015	c=5.6896Å		
	$R_{exp}=11.84\%$		u=-0.7635	u=0.0960		
		v=1.1194	v=0.0445			
		w=0.0254	w=0.0075			
X=0.03	$\chi^2=2.70,$		a= 4.0190Å,	a= 4.020Å,	38	62
	$R_p=15.10\%,$		c= 4.0411Å,	b= 5.6937Å,		
	$R_{vip}=21.10\%,$		c/a=1.0054	c= 5.6954Å		
	$R_{exp}=12.83\%$		u= -0.7506	u= -0.0570		
		v= 0.8467	v= 0.1121			
		w= -0.0966	w= -0.0138			

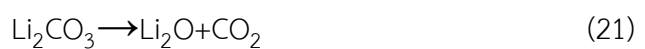
Samples	Refine parameters		Profile parameters		Phase percentage (%)	
			<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>
X=0.05	$\chi^2=3.04$, $R_p=17.90\%$, $R_{wp}=23.30\%$, $R_{exp}=13.38\%$	a= 4.0827Å, c= 4.0317Å, c/a=0.9875 u= -0.2305 v= 1.0537 w= -0.1231	a= 4.0183Å, b= 5.6970Å, c= 5.6857Å u= 0.0887 v= 0.0761 w= 0.005	29	71	





ภาพที่ 26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BLiTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$

ภาพที่ 26 แสดงโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ของพื้นผิวเซรามิก BLiTS ที่ผ่านการขัดเงาและกัดด้วยความร้อน พบว่าเกรนเซรามิกมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ และมีรูปร่างไม่แน่นอน เซรามิกที่ $x=0$ มีเกรนขนาดใหญ่ ขอบเกรนไม่ชัดเจน เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.01 ถึง 0.03 เกรนมีขนาดลดลง ขอบเกรนชัดเจนขึ้นและมีรูพรุนเกิดขึ้น เมื่อ $x=0.05$ เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นพร้อมกับรูพรุนขนาดใหญ่ ผลที่เกิดขึ้นนี้อธิบายได้จากกระบวนการซินเตอร์และการเติมแบบผู้รับ เมื่อ x ปริมาณน้อยส่งผลทำให้สัมประสิทธิ์การกระจายตัวลดลง ซึ่งทำให้การถ่ายโอนมวลช้าลง สังเกตได้จากขนาดเกรนที่ลดลง ในขณะที่ x ปริมาณมากของการเติมแบบผู้รับจะสร้างควากบพร่องที่อยู่ระหว่างตำแหน่งไอออนปกติ (interstitial) ขึ้น ซึ่งอำนวยความสะดวกในการเคลื่อนที่ของมวลภายในแลตทิซส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ ตามสมการ (21) (22) และ (23)

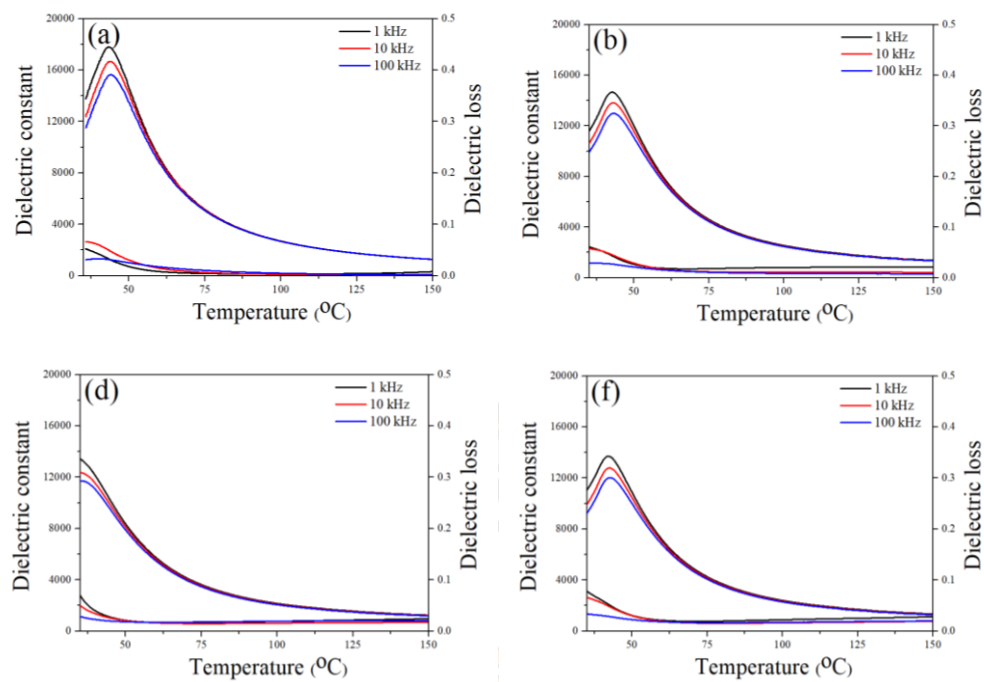




โดยที่ Li_2O แทนที่ BaO ที่ A-site ของแลตทิซ $\text{O}^{\times}_{\text{O}}$ เป็นไอออนออกซิเจนที่ตำแหน่งปกติ Li'_{Ba} คือ Li^+ ที่ครอบครองตำแหน่งของ Ba^{2+} และ $\text{Li}^{\times}_{\text{i}}$ เป็นความบกพร่องของ Li^+ ที่อยู่ระหว่างตำแหน่งไอออนปกติ ผลของรูพรุนที่เกิดจากการเติม Li^+ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของการเติบโตของเกรนกับการขยายของรูพรุนไม่เท่ากัน ทำให้รูพรุนแยกตัวออกจากขอบเกรนและสร้างรูพรุนขนาดใหญ่ [36] ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นแสดงไว้ในตารางที่ 2

ตาราง 2 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLiTS ที่ปริมาณ x ต่างๆ

$\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_c	$\tan \delta$ at room temp.
x=0	47±6	5.98	43	~18000	0.050
x=0.01	45±5	5.96	42	~15000	0.051
x=0.03	40±11	5.92	-	-	0.071
x=0.05	67±21	5.89	42	~14000	0.076



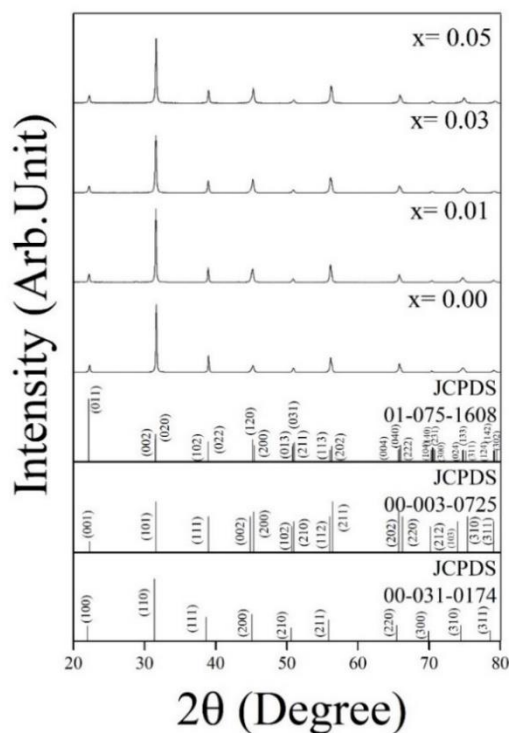
ภาพที่ 27 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLiTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$ วัดที่ความถี่ 1, 10, 100 kHz

ภาพที่ 27 แสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLiTS กับอุณหภูมิ วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 35-150 °C พบว่าเซรามิกที่ $x=0$, 0.01 และ 0.05 แสดงพีคไดอิเล็กทริกที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นควิบิกพาราอิเล็กทริก (T_C) [8] T_C ลดลงจาก 43 เป็น 42 °C และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C (ϵ_C) ลดลงจาก 18023 เป็น 14714 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.01 หลังจากนั้น T_C เลื่อนไปยังอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง เมื่อ $x=0.03$ และที่ $x=0.05$ $T_C=42$ และ $\epsilon_C=13737$ ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจเกิดจากการบิดเบือนของโครงสร้าง ที่สัมพันธ์กับผล XRD ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับความบกพร่องที่เกิดจากการเติมประจุที่ต่างกัน (ในกรณีนี้คือ interstitial) ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ (23)

4.2 เซรามิก $Ba_{1-x}La_xTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ (BLTS)

ภาพที่ 28 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba_{1-x}La_xTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ (BLTS) ที่ $x=0$, 0.01, 0.03 และ 0.05 ที่อุณหภูมิห้อง ที่มุม $2\theta=20-80^\circ$ พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ และไม่พบเฟสแปลกปลอม ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้ชี้ให้เห็นว่า

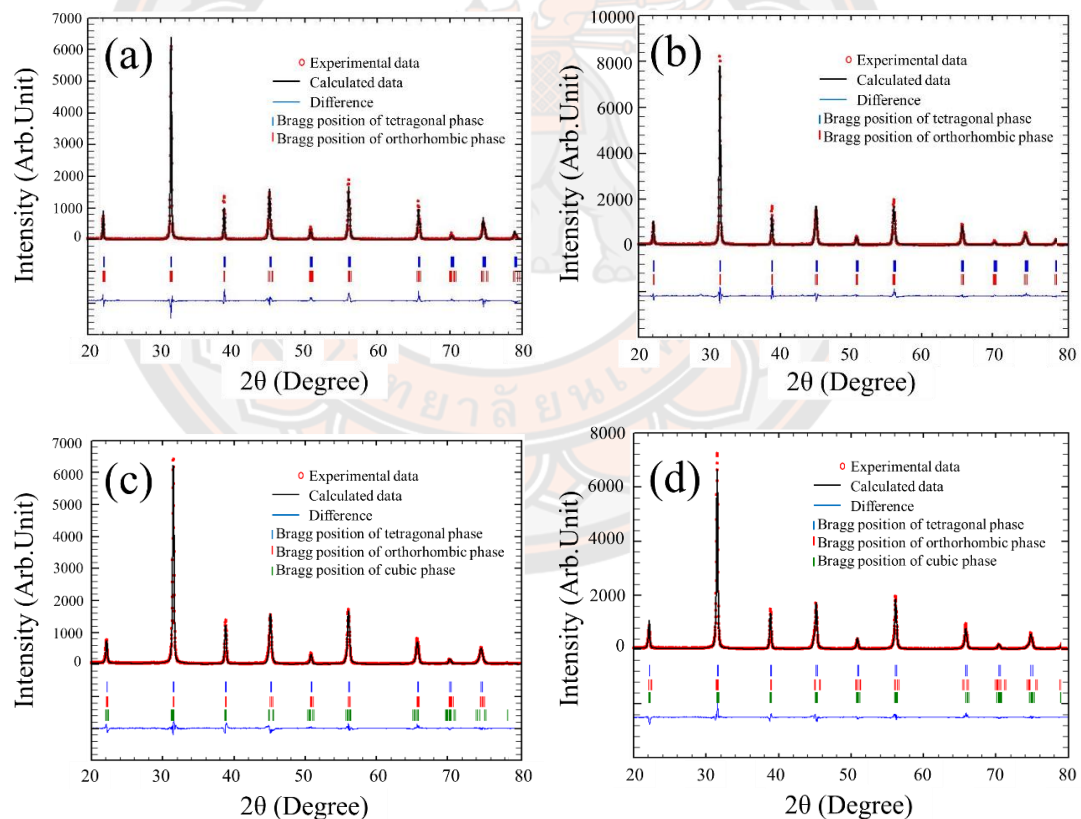
ไอออน La^{3+} ได้กระจายตัวเข้าสู่แลตทิซของสารละลายของแข็ง $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ การวิเคราะห์ผล XRD สามารถเปรียบเทียบกับไฟล์ JCPDS หมายเลข 01-075-1608, 00-003-0725 และ 00-031-0174 ซึ่งสอดคล้องกับเฟสแบบออร์โธโรมบิก เทตระโกนัลและคิวบิก ตามลำดับ



ภาพที่ 28 แบบรูปการณั้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLTS ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่มุม $2\theta = 20^\circ$ ถึง 80°

เพื่อพิจารณารากอตัวของเฟส นักการปรับแต่งเรียทเวลดมาใช้เพื่อวิเคราะห์อัตราส่วนของเฟสออร์โธโรมบิก (O) เทตระโกนัล (T) และคิวบิก (C) ของเซรามิก BLTS โดยการใช้โปรแกรม Fullprof ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งข้อมูลทางผลึกศาสตร์ที่เกี่ยวข้องสามารถหาได้จากเว็บไซต์ Crystallography Open Database (COD) นำแบบจำลองโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิก เทตระโกนัล และคิวบิกของเซรามิก BaTiO_3 ที่มี space group เป็น $\text{Amm}2$ $\text{P}4\text{mm}$ และ $\text{Pm}3\text{m}$ ตามลำดับ มาใช้เป็นแบบจำลองเริ่มต้นในการปรับแต่งข้อมูล XRD ปรับพื้นหลังโดยฟังก์ชันพหุนาม Chebyshev ในขณะที่ปรับรูปร่างโปรไฟล์โดยกำหนดด้วยฟังก์ชัน pseudo-voigt[35] ซึ่งฟังก์ชัน pseudo-voigt เป็นการรวมเชิงเส้นของฟังก์ชัน Lorentzian และ Gaussian ที่ใช้ในการปรับรูปร่างของพีค ค่าคุณภาพต่างๆบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ของการปรับ โดยที่ R_p คือ

ความน่าเชื่อถือของข้อมูล R_{wp} คือความน่าเชื่อถือของแบบรูปถ่วงน้ำหนัก R_{exp} คือค่าคงเหลือคาคหมาย และ χ^2 คือค่าการฟิตที่ดีหรือค่าความถูกต้อง จากการวิเคราะห์พบว่า $R_p \leq 18.30\%$ $R_{wp} \leq 22.00\%$ $R_{exp} \leq 14.31\%$ และ $\chi^2 \leq 2.59$ (ตารางที่ 1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิตที่ได้จากคำนวณและการสังเกตเข้ากันได้ดี ภาพที่ 29 แสดงภาพการปรับแต่งรีทเวลด์ของแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BLTS ช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ ผลที่ได้เผยให้เห็นว่าเซรามิก BLTS ที่ $x=0$ และ 0.01 มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล ในขณะที่ $x=0.03$ และ 0.05 เซรามิกแสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก เทตระโกนัล และคิวบิก โดยมีเฟสคิวบิกเป็นหลัก เปอร์เซ็นต์เฟสออร์โธโรมบิกลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น ในขณะที่เฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้นจาก 15.7 เป็น 32.4% เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.01 และหลังจากนั้นลดลงดังแสดงในตารางที่ 3



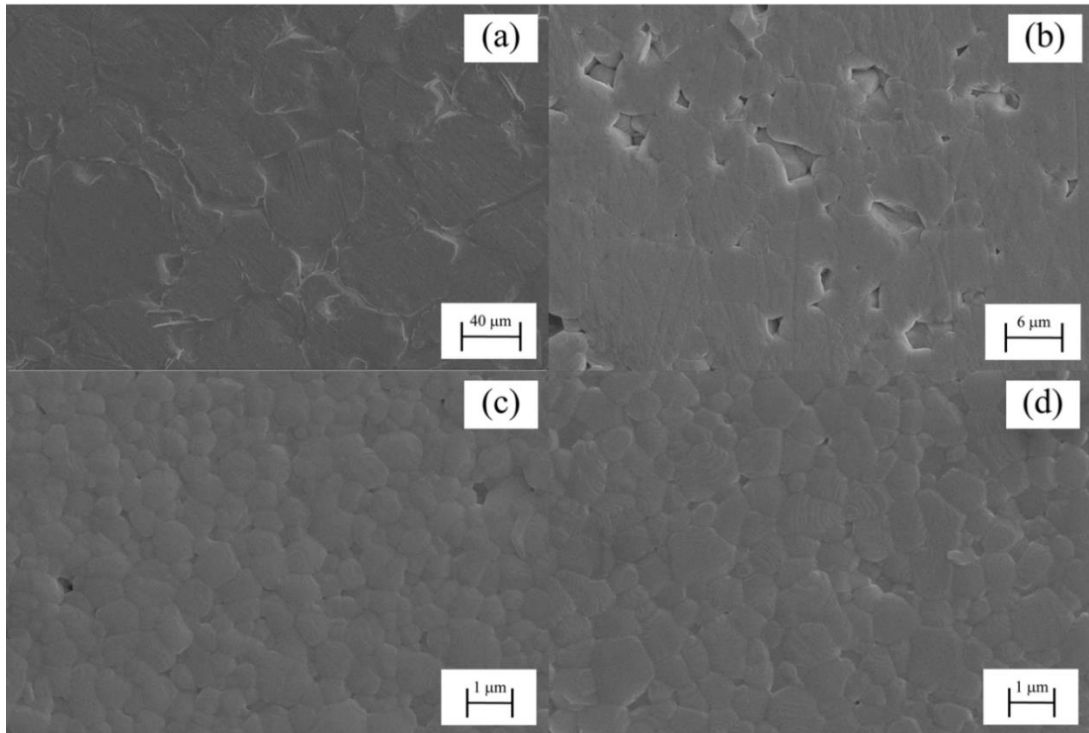
ภาพที่ 29 ผลการปรับแต่งรีทเวลด์ของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$

ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการปรับแต่งเรียวกเวลดพารามิเตอร์ต่างๆและเปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BLTS ที่มี $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters		Atoms information				The percentage of phase (%)
			a	b	Label	x	y	z	
x=0	$\chi^2=2.37$ $R_p=18.30\%$ $R_{wp}=22.00\%$ $R_{exp}=14.31\%$	Amm2	a=4.0149 Å		Ba	0	0	0	0.8783
			b=5.6882 Å		Ti	0.5	0	0.5124	0.8501
			c=5.7019 Å		Sn	0.5	0	0.5124	0.0901
			V=130.2175 Å ³		O1	0	0	0.4874	1.3744
			u=0.0547		O2	0.5	0.2567	0.2485	0.8478
			v=0.0525						
			w=0.0017						
			a=4.3090 Å		Ba	0	0	0	0.9648
			c=3.9967 Å		Ti	0.5	0.5	0.482	0.9015
			c/a=0.9275		Sn	0.5	0.5	0.482	0.0921
x=0.01	$\chi^2=2.59$ $R_p=10.80\%$ $R_{wp}=16.10\%$ $R_{exp}=12.07\%$	Amm2	V= 68.8302 Å ³		O1	0.5	0.5	0.016	1.2877
			u=0.0823		O2	0.5	0	0.515	3.0911
			v=0.0547						
			w=0.0198						
			a=4.01295 Å		Ba	0	0	0	0.965
			b= 5.69263 Å		La	0	0	0	0.013
			c=5.8130 Å		Ti	0.5	0	0.5124	0.88
			V= 129.7850 Å ³		Sn	0.5	0	0.5124	0.09
			u=0.0149		O1	0	0	0.4874	1.276
			v=0.0531		O2	0.5	0.2567	0.2485	1.882
w=0.0069									
a=4.0190 Å		Ba	0	0	0	0.856			
c=4.0287 Å		La	0	0	0	0.02			
c/a= 1.0024		Ti	0.5	0.5	0.482	0.899			

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
		<i>P4mm</i>	V = 65.0710 Å ³ u = 0.00706 v = 0.5434 w = 0.0053	Sn	0.5	0.5	0.482	0.09	32.4
				O1	0.5	0.5	0.016	1.039	
				O2	0.5	0	0.515	1.189	
		<i>Amm2</i>	a = 4.0130 Å b = 5.6926 Å c = 5.6730 Å V = 129.5954 Å ³ u = -0.0149 v = 0.0531 w = 0.0069	Ba	0	0	0	1.102	
				La	0	0	0	0.035	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.814	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.082	15.5
				O1	0	0	0.4874	2.498	
				O2	0.5	0.2567	0.2485	3.123	
		<i>P4mm</i>	a = 4.0205 Å c = 4.0041 Å c/a = 0.9959 V = 64.7250 Å ³ u = 0.4673 v = -0.0286 w = -0.0093	Ba	0	0	0	0.816	
				La	0	0	0	0.002	
				Ti	0.5	0.5	0.482	0.987	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.084	14.1
				O1	0.5	0.5	0.016	1.942	
				O2	0.5	0	0.515	3.085	
		<i>Pm3m</i>	a = 4.0162 Å V = 64.7790 Å ³ u = -0.0088 v = 0.0542 w = 0.0329	Ba	0	0	0	0.948	
				La	0	0	0	0.03	
				Ti	0.5	0.5	0.5	0.907	70.4
				Sn	0.5	0.5	0.5	0.089	
				O1	0	0.5	0.5	1.431	
		<i>Amm2</i>	a = 4.01295 Å b = 5.69263 Å c = 5.8130 Å V = 129.2240 Å ³ u = -0.0149	Ba	0	0	0	1.102	
				La	0	0	0	0.035	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.814	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.082	14.2
				O1	0	0	0.4874	2.498	

x = 0.03
 $\chi^2 = 2.28$
 $R_p = 13.50\%$
 $R_{wp} = 17.50\%$
 $R_{exp} = 11.58\%$

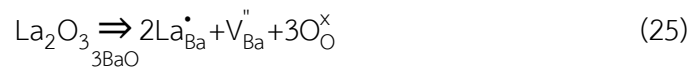


ภาพที่ 30 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$

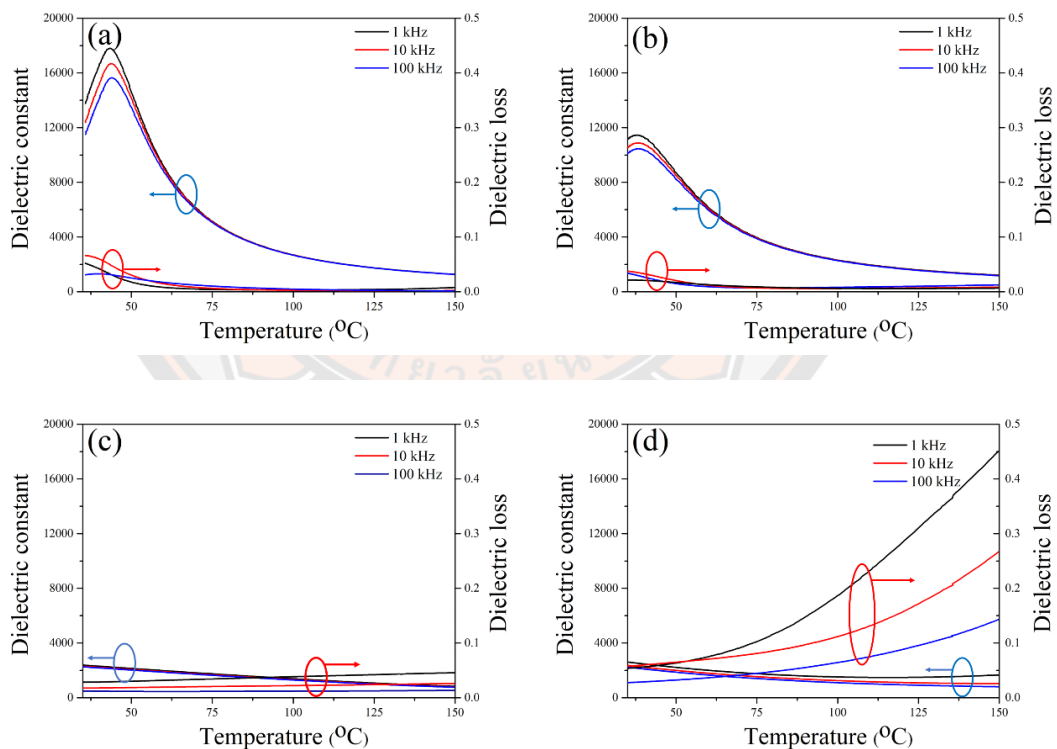
ภาพที่ 30 แสดงโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ของเซรามิก BLTS ที่พื้นผิวเซรามิกผ่านการกัดด้วยความร้อนและขัดเงา พบว่าเกรนเซรามิกมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอและมีรูปร่างหลายเหลี่ยม เซรามิกที่ $x=0$ มีเกรนเฉลี่ยขนาดใหญ่ ($45.7 \mu\text{m}$) และขอบเกรนไม่ชัดเจน(ภาพ 30(a)) เมื่อเพิ่ม x เป็น 0.01 (ภาพที่ 30(b)) เซรามิกแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยที่ลดลงอย่างรวดเร็ว ($6.1 \mu\text{m}$) ขอบเกรนไม่ชัดเจนและมีรูพรุนเกิดขึ้น ที่ $x=0.03$ และ 0.05 เซรามิกแสดงเกรนเฉลี่ยขนาดเล็ก (0.8 และ $0.9 \mu\text{m}$) ขอบเกรนชัดเจนขึ้นและรูพรุนลดลง (ภาพที่ 30(c-d)) การลดลงของขนาดเกรนเมื่อ x เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นถึงการยับยั้งการเติบโตของเกรนที่เกิดจากการเติม La^{3+} ในเซรามิก BLTS นอกจากนี้ ความหนาแน่นของเซรามิก BLTS อยู่ในช่วง $5.72\text{-}5.81 \text{ g/cm}^3$

ภาพที่ 31 แสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS กับ อุณหภูมิ วัดที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 35-150 °C พบว่าเซรามิกที่ $x=0$ และ 0.01 แสดงพีคไดอิเล็กทริกที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็นคิวบิกพาราอเล็กทริก (T_C) [8] T_C ลดลงจาก 43 เป็น 38 °C และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C (ϵ_C) ลดลงอย่างมากจาก 17811 เป็น 11448 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.01 ในขณะที่ $x = 0.03$ และ 0.05 เซรามิกมีพีคไดอิเล็กทริกต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง การสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ $x=0.03$ และ 0.05 เพิ่มขึ้นอย่างมี

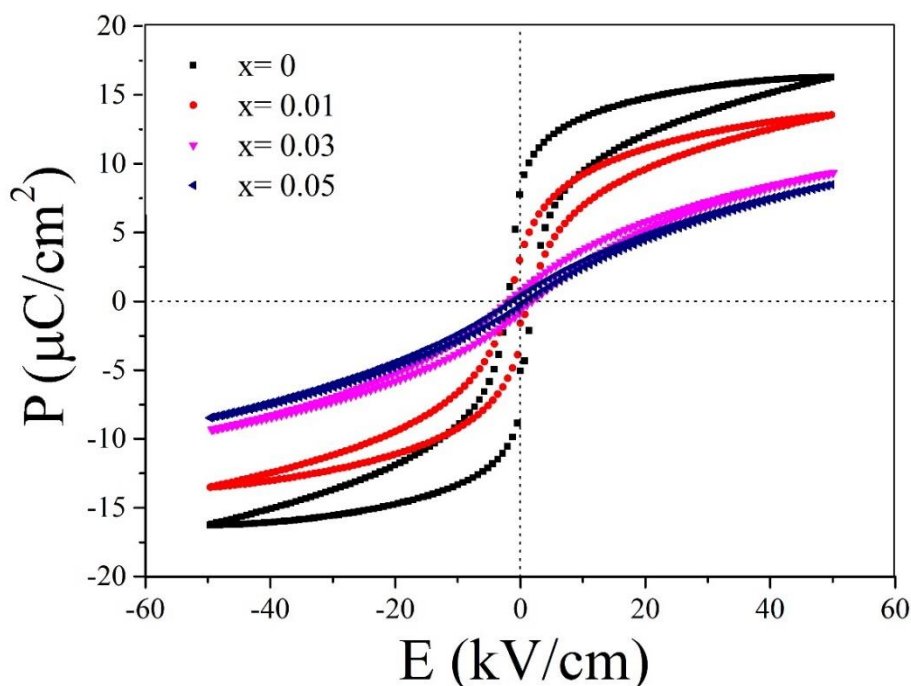
นัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก BLTS ที่ $x=0$ และ 0.01 โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อ $x=0.05$ เซรามิก BLTS มีการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างมากที่อุณหภูมิสูง ผลนี้อาจเกิดจากความบกพร่องที่ตำแหน่งไอออนบวก ซึ่งคล้ายกับแบบจำลองการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่รายงานโดย F.Zeng และคณะ [37] โดยความบกพร่องเกิดขึ้นตามสมการ (24) และ (25)



โดยที่ La_2O_3 แทนที่ BaO ที่ A-site ของแลตทิซ $\text{V}_{\text{Ba}}^{\prime\prime}$ เป็นช่องว่างของตำแหน่งไอออนแบเรียม $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ เป็นไอออนออกซิเจนที่ตำแหน่งปกติ $\text{La}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ คือ La^{3+} ที่ครอบครองตำแหน่งของ Ba^{2+}



ภาพที่ 31 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$ และ (d) $x=0.05$ วัดที่ความถี่ 1, 10, 100 kHz

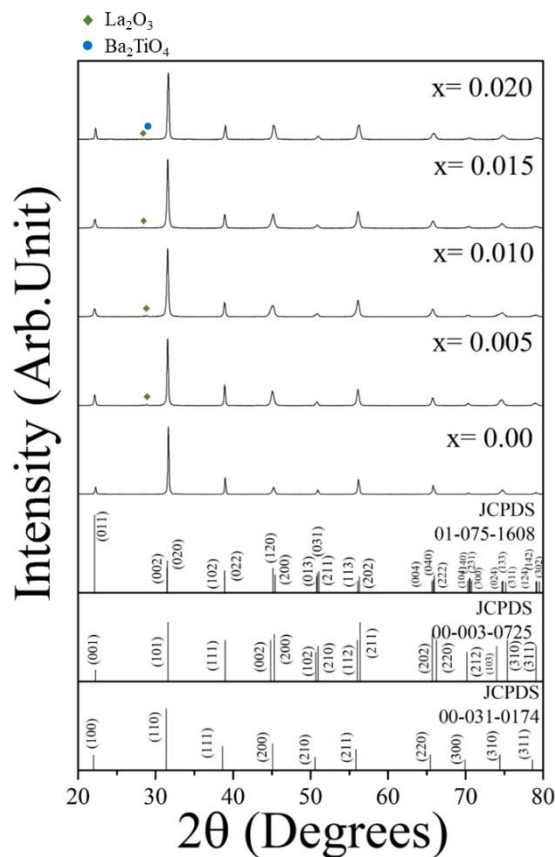


ภาพที่ 32 สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BLTS ที่ $x = 0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm

ภาพที่ 32 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสนามไฟฟ้าและโพลาริเซชัน (P-E) ของเซรามิก BLTS ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz เซรามิกทั้งหมดแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสอิมิตัว เซรามิก BLTS ที่ $x=0$ และ 0.01 วงวน P-E เป็นแบบเพอร์โรอิเล็กทริกปกติ ซึ่งสอดคล้องกับผลลัพธ์ที่ได้จากการวัดไดอิเล็กทริก (ภาพที่ 31) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญจาก 8.23 เป็น $3.2 \mu\text{C/cm}^2$ ในขณะที่โพลาริเซชันอิมิตัวลดลงเล็กน้อย (P_s) เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.01 เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 และ 0.05 พบว่า P_r ลดลงอย่างรวดเร็ว (0.72 ถึง $0.10 \mu\text{C/cm}^2$) และมีวงวน P-E ที่บางมากซึ่งบ่งชี้ว่าเซรามิกเป็นเพอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์ ผลลัพธ์อาจเกี่ยวข้องกับไอออนที่แตกต่างกันในตำแหน่ง A-site ซึ่งทำลายความเป็นระเบียบของเพอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว และสร้างโครงสร้างโดเมนที่แตกต่างกัน คล้ายกับที่เกิดขึ้นในเซรามิก $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ (BSxBNT) ที่รายงานโดย D. Li และคณะ [38] ความสัมพันธ์ระหว่างวงวนฮิสเทอรีซิสของ P-E และวิวัฒนาการของโดเมนที่รายงานโดย L. Jin และคณะ [39] รายงานว่ารีเล็กเซอร์เพอร์โรอิเล็กทริกถูกเหนี่ยวนำโดยการเปลี่ยนเฟส ที่โดเมนระดับไมโครหรือระดับนาโน (PNRs) แทนที่โดเมนระดับมหภาค (กล่าวคือขนาดโดเมนที่เล็กลงตอบสนองต่อสนามภายนอกได้เร็วกว่าโดเมนที่ใหญ่กว่า ทำให้เกิดลูปที่บางกว่า) ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าการแทนที่ La^{3+} ในเซรามิก BLTS ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเพอร์โรอิเล็กทริก

แบบเดิมไปเป็นแบบรีแล็กเซอร์เฟโรอิเล็กทริก นอกจากนี้ W. Cao และคณะ [40] รายงานว่าขนาดโดเมนขึ้นอยู่กับขนาดเกรนในโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลลัพธ์ของขนาดเกรนเฉลี่ยที่ได้จากผล SEM ในภาพที่ 30

4.3 เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$ (BTSL)



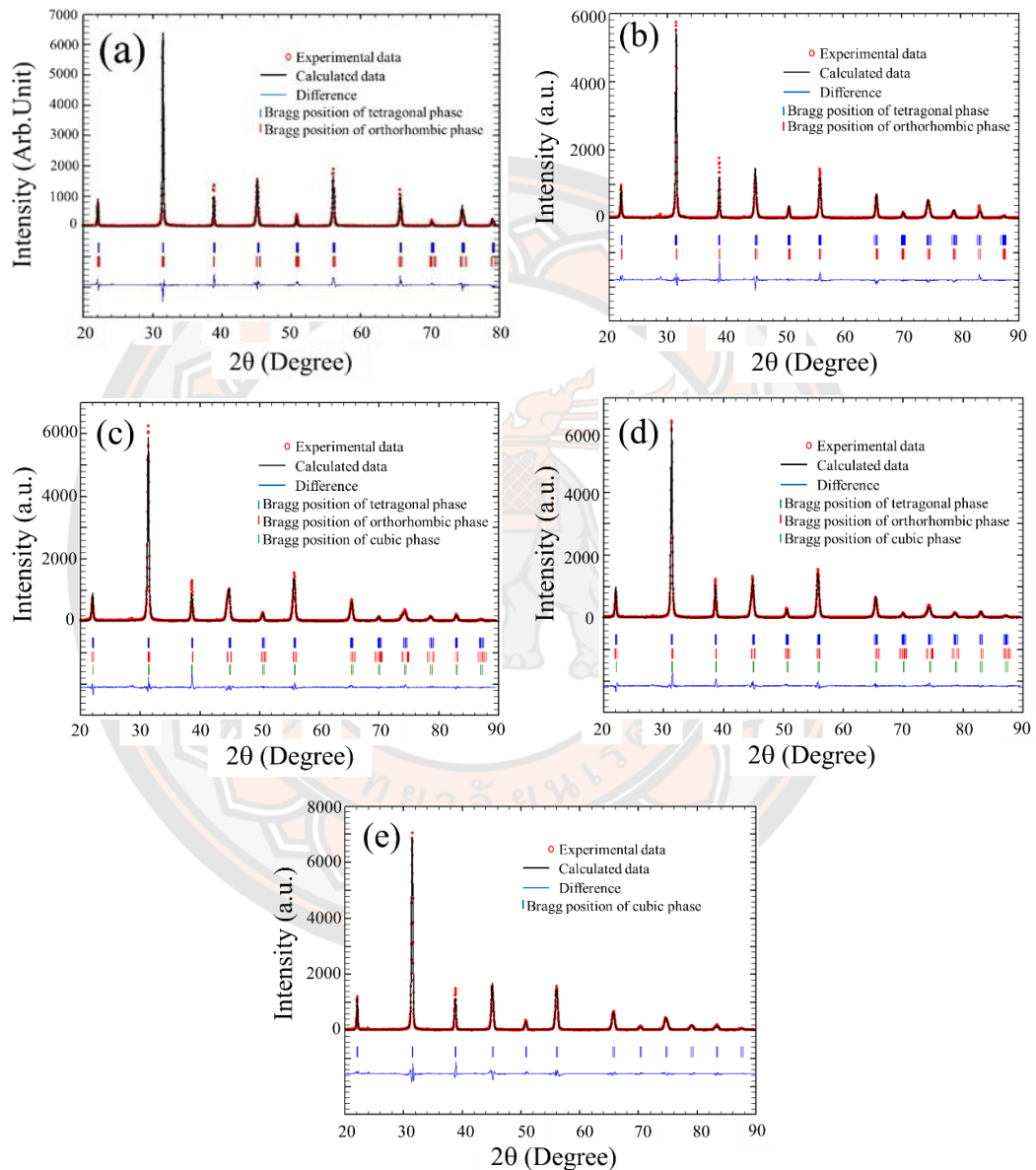
ภาพที่ 33 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$ (BTSL) ที่ $x=0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020

ภาพที่ 33 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$ (BTSL) ที่มี $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 ที่อุณหภูมิห้อง ที่มุมช่วง $2\theta = 20-80^\circ$ พบว่าเซรามิก BTSL มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง เมื่อ $x=0$ เซรามิก BTSL มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ และไม่พบเฟสแปลกปลอม เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.005-0.015 เซรามิกจะมีเฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 (JCPDS No. 01-083-1349) เซรามิก BTSL ที่ $x=0.020$ มีเฟสแปลกปลอม La_2O_3 และ Ba_2TiO_4 (JCPDS No. 00-038-1481) เปอร์เซ็นต์ของเฟสเพอร์อฟสไกต์สามารถ

ประมาณได้โดยใช้สมการต่อไปนี้ $(I_{\text{perovskite}} * 100) / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Bi}_2\text{TiO}_4} + I_{\text{La}_2\text{O}_3})$ ที่ $I_{\text{perovskite}}$ คือความเข้มชั้นของพีคเฟสเพอร์อฟสไกต์ $I_{\text{Bi}_2\text{TiO}_4}$ คือความเข้มชั้นของพีคของเฟสแปลกปลอม Bi_2TiO_4 และ $I_{\text{La}_2\text{O}_3}$ คือความเข้มชั้นของพีคของเฟสแปลกปลอม La_2O_3 พบว่าเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของเซรามิก BTSL อยู่ในช่วง 95-98% เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.005-0.020 ผลนี้เกิดจากการจำกัดความสามารถในการละลายของ La^{3+} นอกจากนี้การพิจารณาโครงสร้างเฟสสามารถเปรียบเทียบกับ JCPDS หมายเลข 01-075-1608, 00-003-0725 และ 00-031-0174 ซึ่งสอดคล้องกับเฟสแบบออร์โธโรมบิก เทตระโกนัลและคิวบิก ตามลำดับ

เพื่อพิจารณาการก่อตัวของเฟส นำการปรับแต่งเรียทเวลดมาใช้เพื่อวิเคราะห์อัตราส่วนของเฟสออร์โธโรมบิก (O) เทตระโกนัล (T) และคิวบิก (C) ของเซรามิก BTSL โดยการใช้โปรแกรม Fullprof ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งข้อมูลทางผลึกศาสตร์ที่เกี่ยวข้องสามารถหาได้จากเว็บไซต์ Crystallography Open Database (COD) นำแบบจำลองโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิก เทตระโกนัล และคิวบิกของเซรามิก BaTiO_3 ที่มี space group เป็น $\text{Amm}2$ $\text{P}4\text{mm}$ และ $\text{Pm}3\text{m}$ ตามลำดับ มาใช้เป็นแบบจำลองเริ่มต้นในการปรับแต่งข้อมูล XRD ปรับพื้นหลังโดยฟังก์ชันพหุนาม Chebyshev ในขณะที่ปรับรูปร่างโปรไฟล์โดยกำหนดด้วยฟังก์ชัน pseudo-voigt[35] ซึ่งฟังก์ชัน pseudo-voigt เป็นการรวมเชิงเส้นของฟังก์ชัน Lorentzian และ Gaussian ที่ใช้ในการปรับรูปร่างของพีค ค่าคุณภาพต่างๆบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ดีของการปรับ โดยที่ R_p คือความน่าเชื่อถือของข้อมูล R_{wp} คือความน่าเชื่อถือของแบบรูปถ่วงน้ำหนัก R_{exp} คือค่าคงเหลือคาดหวัง และ χ^2 คือค่าการฟิตที่ดีหรือค่าความถูกต้อง จากการวิเคราะห์พบว่า $R_p \leq 18.30\%$ $R_{wp} \leq 22.60\%$ $R_{exp} \leq 14.31\%$ และ $\chi^2 \leq 3.01$ (ตารางที่ 4) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพีคที่ได้จากคำนวณและการสังเกตเข้ากันได้ดี ภาพที่ 34 แสดงการปรับแต่งเรียทเวลดของแบบรูป XRD ของเซรามิก BTSL ในช่วงมุม $2\theta = 20-80^\circ$ ผลการวิจัยพบว่าเซรามิกที่ $x=0$ และ 0.005 มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล ที่ $x=0.010-0.015$ เซรามิกมีเฟสร่วมออร์โธโรมบิก เทตระโกนัลและคิวบิก เมื่อ $x=0.02$ เฟสออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลหายไปและแสดงเฉพาะเฟสคิวบิก เปอร์เซ็นต์ของเฟส O ลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น ในขณะที่เฟส T มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 16 เป็น 28% เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.015 ดังตารางที่ 4 การแทนที่ B-site เป็นเรื่องยากเนื่องจากความแตกต่างอย่างมากของรัศมีไอออนระหว่าง La^{3+} และ $\text{Ti}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ (รัศมีไอออนของ La^{3+} , Ti^{4+} และ Sn^{4+} คือ 1.36, 0.605 และ 0.69 Å ตามลำดับ) ในขณะที่การแทนที่ A-site มีความเป็นไปได้มากกว่าเนื่องจากความใกล้เคียงกันของรัศมีไอออนระหว่าง La^{3+} และ Ba^{2+} (รัศมีไอออนของ $\text{Ba}^{2+}=1.61$ Å) ดังนั้นการปรับแต่งจำเป็นต้อง

พิจารณาถึงการมีอยู่ของ La^{3+} ใน A-site ซึ่งผลการปรับแต่งเผยให้เห็นการครอบครองไอออนบวกของ La^{3+} ทั้งใน A และ B-site ที่มีการเติม La^{3+} โดยมีอัตราการครอบครองที่ A-site มากขึ้นเมื่อ $x \geq 0.010$ นอกจากนี้ F. Han และคณะ รายงานว่า La^{3+} มีความเสถียรสูงใน A-site ของเซรามิก BaTiO_3 ที่เจือด้วยธาตุหายากเนื่องจากความใกล้เคียงกันของขนาดรัศมีไอออน



ภาพที่ 34 การวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลดี้โดยทั่วไปสำหรับเซรามิก BTSL: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$

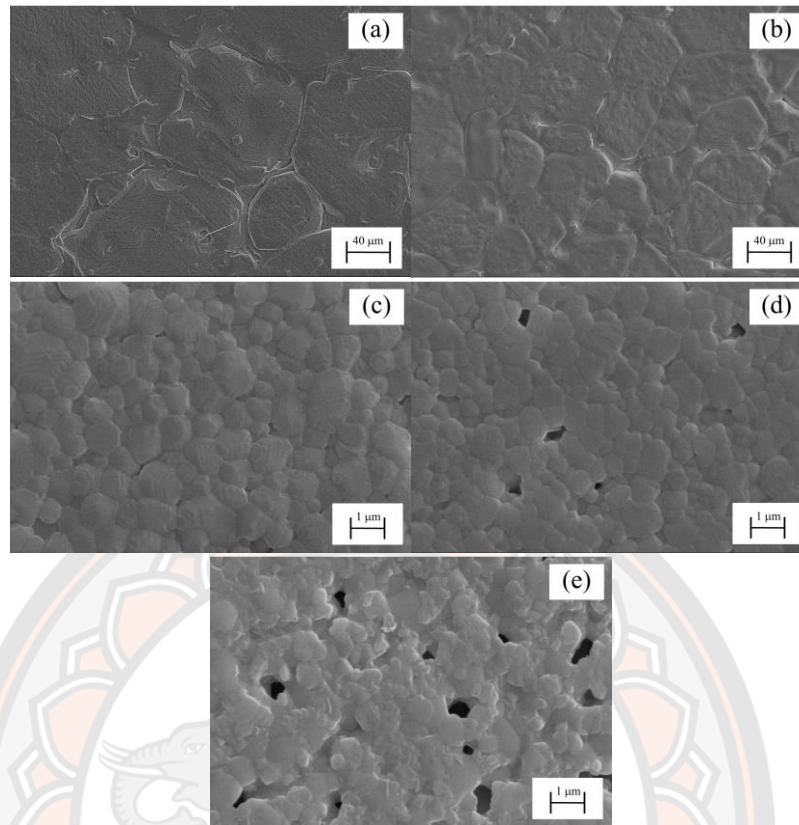
ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยการใช้โปรแกรมต่าง ๆ พารามิเตอร์ต่าง ๆ และเปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BTSL ที่มี $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
	$\chi^2=2.37$ $R_p=18.30\%$ $R_{wp}=22.00\%$ $R_{exp}=14.31\%$	Amm2	a=4.0149 Å b=5.6882 Å c=5.7019 Å V=130.2175 Å ³ u=0.0547 v=0.0525 w=0.0017	Ba Ti Sn O1 O2	0 0.5 0.5 0 0.5	0 0 0 0 0.2567	0 0.5124 0.5124 0.4874 0.2485	0.8783 0.8501 0.0901 1.3744 0.8478	84
x=0		P4mm	a=4.3090 Å c=3.9967 Å c/a=0.9275 V= 68.8302 Å ³ u=0.0823 v=0.0547 w=0.0198	Ba Ti Sn O1 O2	0 0.5 0.5 0.5 0.5	0 0.5 0.5 0.5 0	0 0.482 0.482 0.016 0.515	0.9648 0.9015 0.0921 1.2877 3.0911	16
		Amm2	a= 4.0112Å, a= 4.01093Å, b= 5.71414Å, c= 5.68724Å V= 130.346 Å ³	Ba Ba La1 Ti Sn	0 0 0 0.5 0.5	0 0 0 0 0	0 0 0 0.5124 0.5124	1.134 1.203 0.002 0.795 0.092	79

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label					
				x	y	z	Occ.		
x=0.005	$\chi^2=2.82$ $R_p=17.10\%$ $R_{wp}=21.80\%$ $R_{exp}=12.98\%$	<i>P4mm</i>	$u=0.11033$ $v=0.08990$ $w=0.00049$ $a=4.02103\text{\AA}$, $c=4.02964\text{\AA}$, $c/a=1.0021$ $V=65.154\text{\AA}^3$ $u=-0.10700$ $v=1.02852$ $w=0.06345$	La2	0.5	0	0.5124	0.007	21
				O1	0	0	0.4874	1.506	
				O2	0.5	0.2567	0.2485	2.706	
				Ba	0	0	0	0.821	
				La1	0	0	0	0.002	
				Ti	0.5	0.5	0.482	1.032	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.088	
				La2	0.5	0.5	0.482	0.009	
				O1	0.5	0.5	0.016	0.978	
				O2	0.5	0	0.515	0.854	
				La1	0	0	0	0.013	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.873	
Sn	0.5	0	0.5124	0.09					
La2	0.5	0	0.5124	0.01					
O1	0	0	0.4874	1.535					
O2	0.5	0.2567	0.2485	1.441					
x=0.010	$\chi^2=2.53$, $R_p=14.50\%$, $R_{wp}=19.60\%$,	<i>P4mm</i>	$a=4.0148\text{\AA}$, $c=4.0646\text{\AA}$, $c/a=1.0124$ $V=65.516\text{\AA}^3$	Ba	0	0	0	0.51	19
				La1	0	0	0	0.014	
				Ti	0.5	0.5	0.482	0.98	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.072	

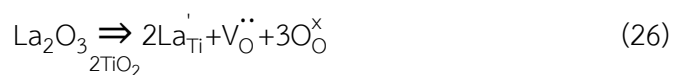
Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label					
				x	y	z	Occ.		
	$R_{\text{exp}}=12.29\%$		u= -0.8959 v= 1.1951 w= -0.1259	La2 O1 O2	0.5 0.5 0.5	0.5 0.5 0	0.482 0.016 0.515	0.012 1.139 0.359	
		Pm3m	a=4.0343 Å V= 65.660 Å ³ u= -1.8698 v= 1.5194 w= 4.0343	Ba La1 Ti Sn La2 O1	0 0 0.5 0.5 0.5 0	0 0 0.5 0.5 0.5 0.5	0 0 0.5 0.5 0.5 0.5	0.968 0.01 0.829 0.09 0.02 1.419	6
		Amm2	a= 4.0265Å, b= 5.7134Å, c= 5.7106Å V= 131.376 Å ³ u= 0.0183 v= 0.1039 w= -0.0267	Ba La1 Ti Sn La2 O1 O2	0 0 0.5 0.5 0.5 0	0 0 0 0 0 0.2567	0 0 0.5124 0.5124 0.4874 0.2485	1.025 0.013 0.873 0.09 0.01 1.535 1.414	58
			a= 4.0194Å, c= 4.0558Å, c/a=1.0090	Ba La1 Ti	0 0 0.5	0 0 0.5	0 0 0.482	0.676 0.014 0.998	
x=0.015	$\chi^2=2.75$, $R_p=16.00\%$, $R_{\text{wp}}=20.50\%$, $R_{\text{exp}}=12.33\%$	P4mm	V= 65.525 Å ³ u= -0.7845 v= 1.3334	Sn La2 O1	0.5 0.5 0.5	0.5 0.5 0.5	0.482 0.482 0.016	0.072 0.012 0.901	28

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
			w= -0.2124	O2	0.5	0	0.515	0.303	
			a=4.0112 Å	Ba	0	0	0	0.859	
			V=65.767 Å ³	La1	0	0	0	0.01	
		Pm3m	u=0.04021	Ti	0.5	0.5	0.5	0.719	14
			v=0.0074	Sn	0.5	0.5	0.5	0.09	
			w=0.0221	La2	0.5	0.5	0.5	0.02	
				O1	0	0.5	0.5	9.05	
	X ² =3.00,		a=4.0177Å	Ba	0	0	0	0.894	
	R _p =14.90%,		V=64.855 Å ³	La1	0	0	0	0.01	
	R _{wp} =20.10%,	Pm3m	u= 0.4365	Ti	0.5	0.5	0.5	0.901	100
	R _{exp} =11.64%		v= 0.1360	Sn	0.5	0.5	0.5	0.096	
			w= -0.0101	La2	0.5	0.5	0.5	0.02	
				O1	0	0.5	0.5	2.385	



ภาพที่ 35(a)-(e) ภาพ SEM ของพื้นผิวเซรามิก BTSL;
 (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$

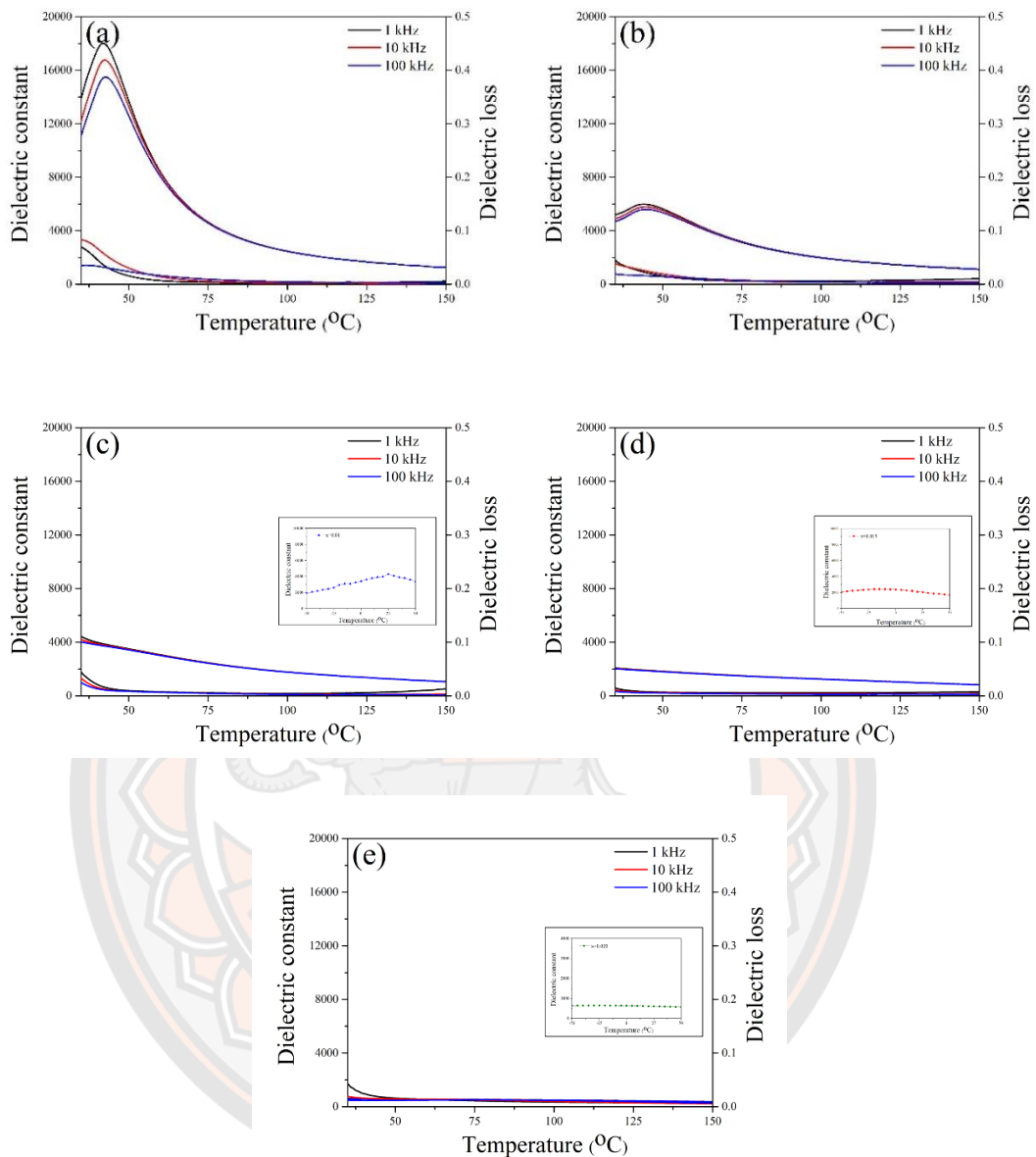
โครงสร้างจุลภาค SEM ของพื้นผิวขัดเงาและกัดด้วยความร้อนของเซรามิก BTSL แสดงไว้ในภาพที่ 35 รูปที่แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดมีเกรนที่มีรูปร่างไม่แน่นอน กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ และมีขนาดไม่เท่ากัน BTSL เซรามิกที่มี $x=0$ (ภาพที่ 35 (a)) มีขนาดเกรนใหญ่และขอบเกรนไม่ชัดเจน อย่างไรก็ตาม ขนาดเกรนลดลงและขอบเกรนชัดเจนขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.005 (ตารางที่ 5) ขนาดเกรนลดลงอย่างมาก (จาก $29.0 \mu\text{m}$ เป็น $0.8 \mu\text{m}$) เมื่อ $x=0.010$ แต่ขอบเกรนยังคงชัดเจนในทางกลับกัน เซรามิก BTSL ที่มีค่า $x=0.015$ และ 0.020 มีเกรนละเอียดมาก ขอบเกรนไม่ชัดเจน และมีรูพรุนจำนวนมาก ข้อสังเกตเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าการเติม La^{3+} ยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนอย่างเห็นได้ชัด แต่อย่างไรก็ตามปริมาณเล็กน้อยของ La^{3+} ที่ถูกแทนที่ใน B-site ($x=0.005$) มีผลเพียงเล็กน้อยต่อขนาดเกรนเนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เกิดจากการเติมตัวรับตามสมการ (26)



โดยที่ La_2O_3 แทนที่ TiO_2 ที่ B-site ของแลตทิซ O_O^\times เป็นไอออนออกซิเจนที่ตำแหน่งปกติ $2\text{La}'_{\text{Ti}}$ คือ La^{3+} ที่ครอบครองตำแหน่งของ Ti^{4+} และ $\text{V}_\text{O}^\bullet$ คือช่องว่างในตำแหน่งออกซิเจน ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของเกรน ในทางกลับกัน การเติม $x \geq 0.01$ ของ La^{3+} มีผลกระทบต่อขนาดเกรนเนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่ลดลง ซึ่งอาจเนื่องมาจากการแพร่กระจายของ La^{3+} ใน A-site [41, 42] นอกจากนี้ ความหนาแน่นของเซรามิก BTSL ลดลงเมื่อเพิ่มขึ้น x ตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 2 ความพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มขึ้น x เนื่องจากการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ส่งผลให้ความหนาแน่นลดลง

ตาราง 5 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BTSL ที่ปริมาณ x ต่างๆ

$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91-x} \text{Sn}_{0.09+3x}) \text{LaO}_3$	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_c ($^\circ\text{C}$)	ϵ_c	$\tan \delta$ at T_c	P_s ($\mu\text{C/cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C/cm}^2$)	E_c (kV/cm)
$x=0$	47	5.98	43	18023	0.034	14.56	7.42	1.79
$x=0.005$	29	5.95	44	5990	0.022	12.41	5.65	3.22
$x=0.010$	0.8	5.80	25	4293	-	10.21	1.26	1.34
$x=0.015$	0.7	5.72	-15	2420	-	7.89	0.61	1.02
$x=0.020$	0.6	5.66	-	-	-	2.82	1.29	7.88



ภาพที่ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BTSL ที่วัดที่ ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$ ด้านในรูปที่ 4 (c-e) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 50 °C

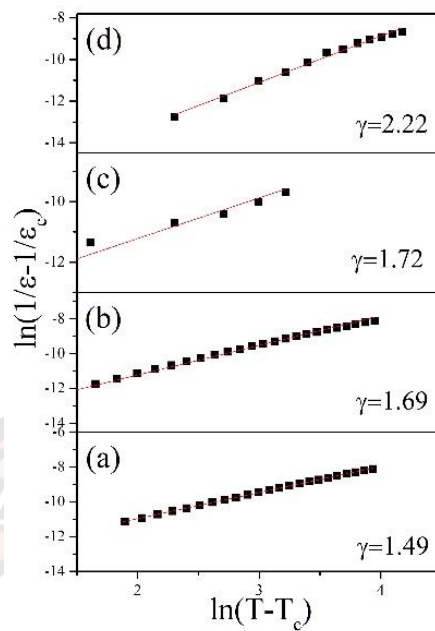
ภาพที่ 36 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BTSL วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 35-150 °C พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เซรามิก BTSL ที่ $x = 0$ และ 0.005 แสดงพีคของไดอิเล็กทริกซึ่ง

สอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสแบบควิบิกพาราอเล็กทริก (T_C) [8] T_C เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C ลดลงอย่างมากจาก 18023 เป็น 5990 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.005 ตามลำดับ เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.010, 0.015 และ 0.020 ค่า T_C ของ BTSL เซรามิกจะเปลี่ยนไปต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก BTSL ที่ $x=0.010-0.020$ ในช่วงอุณหภูมิ $-50 - 50$ °C แสดงไว้ในรูปที่ 36 ((c)-(e)) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_C ของเซรามิก BTSL แสดงในตารางที่ 5 การลดลงของ T_C ของเซรามิก BTSL เมื่อ $x = 0.010-0.020$ สามารถอธิบายได้จากการลดลงของขนาดเกรนที่เกิดจากการกระจายของปริมาณ La^{3+} ใน A-site ที่ทำให้เกิดความเครียดต่อแลตทิซที่อยู่ติดกันของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และเกิดการกระจายของเฟส [43]

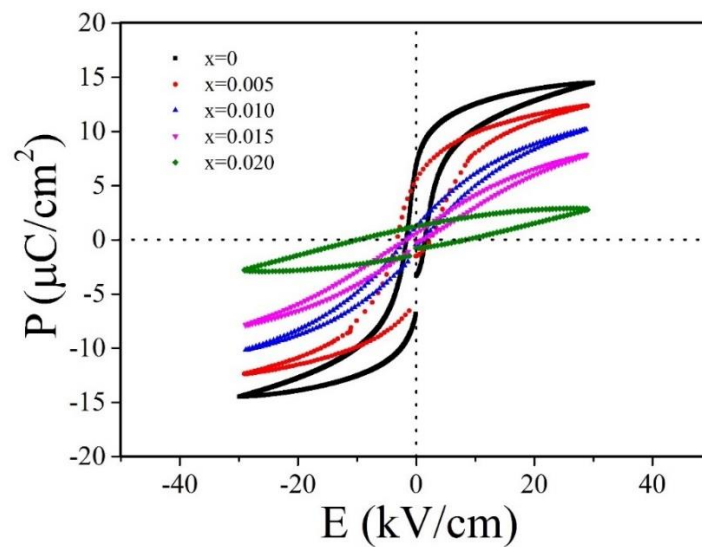
นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ x เพิ่มขึ้น พีกไดอิเล็กทริกที่ T_C ของเซรามิก BTSL กว้างขึ้น (รูปที่ 36 (a)-(d)) ผลลัพธ์นี้ชี้ให้เห็นถึงการกระจายของเฟส ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยกฎของคูรี-เวสส์ (Curie-Weiss) ตามสมการ (23)

$$1/\epsilon - 1/\epsilon_c = (T-T_C)^{\gamma}/C \quad (23)$$

โดยที่ ϵ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ϵ_c คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี และ γ คือค่าการแพร่กระจาย ค่า γ ในอุดมคติคือ 1 สำหรับกฎคูรี-เวสส์แบบปกติ และ 2 สำหรับการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย [44] พล็อต $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_c)$ กับ $\ln(T-T_C)$ สำหรับเซรามิก BTSL ที่ 1 kHz แสดงไว้ในรูปที่ 37((a)-(d)) พบว่าค่า γ ของเซรามิก BTSL ที่มี $x=0-0.015$ เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งบ่งชี้ว่าเมื่อ x เพิ่มขึ้น เซรามิกแสดงการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายที่เพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ด้วยความผันผวนขององค์ประกอบและความผิดปกติของตำแหน่งประจุบวก [45]



ภาพที่ 37 พล็อตของ $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_0)$ เป็นฟังก์ชันของ $\ln(T - T_c)$ ที่ 1 kHz สำหรับเซรามิก BTSL; (a) $x=0$ (b) $x=0.005$ (c) $x=0.010$ และ (d) $x=0.015$



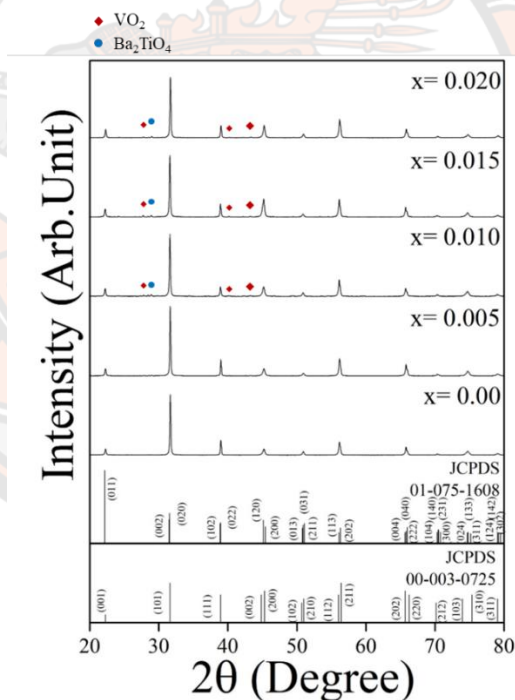
ภาพที่ 38 วงวนฮิสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BTSL;

(a) $x=0$ (b) $x=0.005$ (c) $x=0.010$ (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$

ภาพที่ 38 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสนามไฟฟ้ากับโพลาริเซชัน (P-E) ของเซรามิก BTSL ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 30 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz พบว่าเซรามิกที่ $x=0-0.015$ แสดงวงวนฮิสเทอรีซิส P-E ที่อิมิตัว ในขณะที่ $x=0.020$ แสดงวงวนฮิสเทอรีซิส P-E ที่เกิดกระแสรั่วไหล เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0

เป็น 0.005 เซรามิก BTSL แสดงโพลาริเซชันอิมิตัว (P_s) และโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ลดลงจาก 14.56 เป็น 12.41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 7.42 เป็น 5.65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ ในขณะที่สนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) เพิ่มขึ้นจาก 1.79 เป็น 3.22 kV/cm ผลลัพธ์นี้อาจเกิดจากการเติมแบบผู้รับใน B-site ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน ซึ่งหยุดการเคลื่อนที่ของโดเมนและทำให้การเปลี่ยนขั้วได้ยาก ส่งผลให้สนามไฟฟ้าลบล้างสูง โดยช่องว่างออกซิเจนสามารถเกิดขึ้นตามสมการที่ (26) เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.010 เป็น 0.015 ค่า P_s , P_r และ E_c จะลดลง ผลลัพธ์นี้อาจเกี่ยวข้องกับไอออนต่างๆ ใน A-site ทำลายความเป็นระเบียบของเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาวและสร้างโครงสร้างโดเมนที่แตกต่างกัน คล้ายกับ เซรามิก $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ (BSxBNT) [38]

4.4 เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ (BTSV)

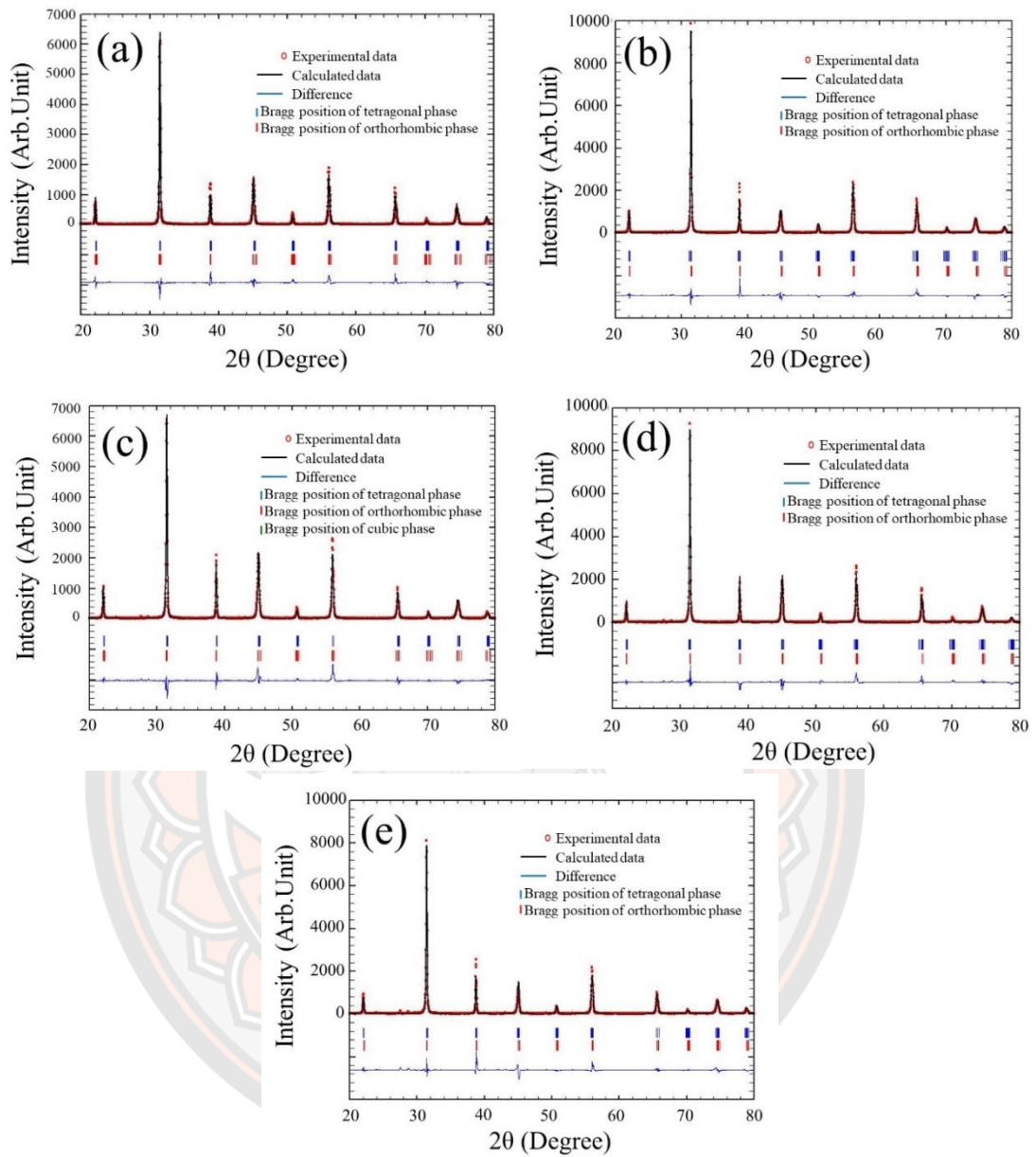


ภาพที่ 39 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BTSV ในช่วง 2θ ของ 20-80°

ภาพที่ 39 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ (BTSV) ที่ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 ที่อุณหภูมิห้องในช่วงมุม $2\theta = 20-80^\circ$ พบว่าเซรามิก BTSV ทั้งหมดมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ที่ $x=0$ และ 0.005 มีเฟสเพอรอฟสไกต์

บริสุทธิ์พบเฟสแปลกปลอม ในขณะที่เซรามิกที่ $x \geq 0.010$ พบเฟสแปลกปลอม Ba_2TiO_4 (JCPDS No. 00-038-1481) และ VO_2 (JCPDS No. 01-071-1421) ซึ่งบ่งชี้ว่าไอออน V^{5+} ปริมาณเล็กน้อยกระจายเข้าไปในแลตทิซของสารละลายของแข็ง $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ ในขณะที่ปริมาณ V^{5+} ที่เจือในปริมาณสูง V^{5+} ถูกจำกัดความสามารถในการละลาย การวัด XRD สามารถเปรียบเทียบได้กับไฟล์ JCPDS 01-075-1608 และ 00-003-0725 ซึ่งสอดคล้องกับเฟสออร์โธโรมบิก (O) และเทอร์อะโกนัล (T) ตามลำดับ

เพื่อพิจารณาการก่อตัวของเฟส นำการปรับแต่งเรียทเวลด์มาใช้เพื่อวิเคราะห์อัตราส่วนของเฟสออร์โธโรมบิก (O) และเทอร์อะโกนัล (T) ของเซรามิก BTSV โดยการใช้โปรแกรม Fullprof ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งข้อมูลทางผลึกศาสตร์ที่เกี่ยวข้องสามารถหาได้จากเว็บไซต์ Crystallography Open Database (COD) นำแบบจำลองโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิก และเทอร์อะโกนัลของเซรามิก BaTiO_3 ที่มี space group เป็น Amm2 และ P4mm ตามลำดับ มาใช้เป็นแบบจำลองเริ่มต้นในการปรับแต่งข้อมูล XRD ปรับพื้นหลังโดยฟังก์ชันพหุนาม Chebyshev ในขณะที่ปรับรูปร่างโปรไฟล์โดยกำหนดด้วยฟังก์ชัน pseudo-voigt[35] ซึ่งฟังก์ชัน pseudo-voigt เป็นการรวมเชิงเส้นของฟังก์ชัน Lorentzian และ Gaussian ที่ใช้ในการปรับรูปร่างของพีค ค่าคุณภาพต่างๆบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ดีของการปรับ โดยที่ R_p คือความน่าเชื่อถือของข้อมูล R_{wp} คือความน่าเชื่อถือของแบบรูปถ่วงน้ำหนัก R_{exp} คือค่าคงเหลือคาดหวัง และ χ^2 คือค่าการฟิตที่ดีที่สุดหรือค่าความถูกต้อง พบว่าค่าคุณภาพ $R_p \leq 20.80\%$ $R_{wp} \leq 25.90\%$ $R_{exp} \leq 13.63\%$ และ $\chi^2 \leq 3.62$ (ตารางที่ 6) แสดงให้เห็นความเข้ากันได้ระหว่างความเข้มของข้อมูลและค่านวนของเซรามิกทั้งหมด ภาพที่ 40 แสดงการปรับแต่งเรียทเวลด์ของ XRD ของเซรามิก BTSV ในช่วงมุม 2θ จาก 20° ถึง 80° ผลการวิจัยพบว่าเซรามิก BTSV ทั้งหมดมีเฟสร่วมระหว่าง O และ T เปอร์เซ็นต์ของเฟส O ลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น ในขณะที่เฟส T เพิ่มขึ้นจาก 16 เป็น 33% เมื่อ x เพิ่มขึ้นตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 6 การเพิ่มขึ้นของเฟสเทอร์อะโกนอล อาจอธิบายได้จากการบิดเบี้ยวของแลตทิซที่เกิดจากการแทนที่ไอออนขนาดเล็กของ V^{5+} ใน B-site ของเซรามิก BTS



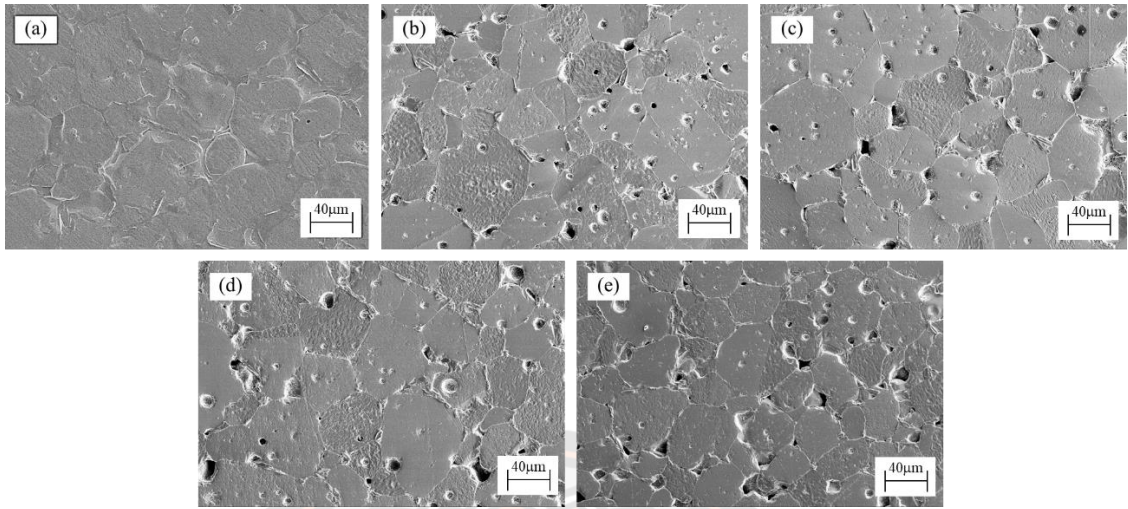
ภาพที่ 40 การวิเคราะห์การปรับแต่งเรียวเวลด์โดยทั่วไปสำหรับเซรามิก BTSV: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$

ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์ XRD ด้วยการปรับแต่งเรียทเวลดต์ ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ และเปอร์เซ็นต์เฟสสำหรับเซรามิก BTSV ที่มี $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
			$a=4.0149 \text{ \AA}$ $b=5.6882 \text{ \AA}$ $c=5.7019 \text{ \AA}$ $V=130.2175 \text{ \AA}^3$ $u=0.0547$ $v=0.0525$ $w=0.0017$	Ba	0	0	0	0.8783	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.8501	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.0901	
		<i>Amm2</i>		O1	0	0	0.4874	1.3744	84
				O2	0.5	0.2567	0.2485	0.8478	
	$\chi^2=2.37$ $R_p=18.30\%$ $R_{wp}=22.00\%$ $R_{exp}=14.31\%$								
$x=0$			$a=4.3090 \text{ \AA}$ $c=3.9967 \text{ \AA}$ $c/a=0.9275$ $V=68.8302 \text{ \AA}^3$ $u=0.0823$ $v=0.0547$ $w=0.0198$	Ba	0	0	0	0.9648	
				Ti	0.5	0.5	0.482	0.9015	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.0921	
		<i>P4mm</i>		O1	0.5	0.5	0.016	1.2877	16
				O2	0.5	0	0.515	3.0911	
			$a=4.0173 \text{ \AA}$ $b=5.7317 \text{ \AA}$ $c=5.6894 \text{ \AA}$	Ba	0	0	0	1.163	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.929	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.088	

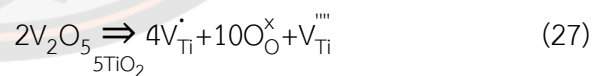
Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
x=0.005	$\chi^2=2.66$ $R_p=16.30\%$ $R_{wp}=20.40\%$ $R_{exp}=12.51\%$	Amm2	$V=131.0010 \text{ \AA}^3$ $u=0.0243$ $v=0.0404$ $w=0.0117$	V	0.5	0	0.5124	0.005	80
				O1	0	0	0.4874	0.929	
				O2	0.5	0.2567	0.2485	1.085	
				Ba	0	0	0	1.115	
				Ti	0.5	0.5	0.482	0.867	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.094	
				V	0.5	0.5	0.482	0.006	20
				O1	0.5	0.5	0.016	1.086	
				O2	0.5	0	0.515	2.029	
							$a=4.0236 \text{ \AA}$ $c=4.1163 \text{ \AA}$ $c/a=1.0230$ $V=65.022 \text{ \AA}^3$ $u=-0.0279$ $v=0.0490$ $w=0.0034$		
x=0.010	$\chi^2=3.02$ $R_p=19.90\%$ $R_{wp}=23.40\%$ $R_{exp}=13.45\%$	Amm2	$a=4.02637 \text{ \AA}$ $b=5.68288 \text{ \AA}$ $c=5.68419 \text{ \AA}$ $V=130.062 \text{ \AA}^3$ $u=0.01616$ $v=0.00884$ $w=0.00564$	Ba	0	0	0	0.848	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.827	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.088	
				V	0.5	0	0.5124	0.011	78
				O1	0	0	0.4874	1.474	
				O2	0.5	0.2567	0.2485	2.375	
				Ba	0	0	0	1.047	
				Ti	0.5	0.5	0.482	0.872	
				Sn	0.5	0.5	0.482	0.096	
							$a=4.0348 \text{ \AA}$ $c=4.00604 \text{ \AA}$ $c/a=0.99238$		

Sample	Refine parameters	Phase structures	Profile parameters	Atoms information				The percentage of phase (%)	
				Label	x	y	z		Occ.
		<i>P4mm</i>	V = 65.217 Å ³ u = 0.01074 v = 0.16883 w = -0.00844	V	0.5	0.5	0.482	0.011	22
			a = 4.01945 Å b = 5.72719 Å c = 5.69086 Å	O1	0.5	0.5	0.016	1.087	
			V = 131.004 Å ³ u = 0.0911 v = -0.05411 w = 0.01128	O2	0.5	0	0.515	3.048	
		<i>Amm2</i>		Ba	0	0	0	1.23	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.827	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.089	
				V	0.5	0	0.5124	0.015	72
				O1	0	0	0.4874	1.973	
				O2	0.5	0.2567	0.2485	1.309	
x = 0.015	$\chi^2 = 3.38$ R _p = 18.60% R _{wp} = 23.40% R _{exp} = 12.74%			Ba	0	0	0	0.941	
			a = 4.02156 Å c = 4.02811 Å c/a = 0.95553	Ti	0.5	0.5	0.482	0.848	
			V = 65.147 Å ³ u = 0.02353 v = 0.02776 w = -0.00227	Sn	0.5	0.5	0.482	0.092	
		<i>P4mm</i>		V	0.5	0.5	0.482	0.015	28
				O1	0.5	0.5	0.016	1.661	
				O2	0.5	0	0.515	2.324	
			a = 4.03684 Å b = 5.69492 Å c = 5.68005 Å V = 130.581 Å ³	Ba	0	0	0	1.016	
				Ti	0.5	0	0.5124	0.824	
				Sn	0.5	0	0.5124	0.092	
		<i>Amm2</i>		V	0.5	0	0.5124	0.016	67



ภาพที่ 41 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BTSV ที่ (a) $x=0.000$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$

ภาพที่ 41 แสดงโครงสร้างจุลภาค SEM ของพื้นผิวที่ผ่านการขัดเงาและกัดด้วยความร้อนของเซรามิก BTSV พบว่าเกรนเซรามิกมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและมีรูปร่างไม่แน่นอน เซรามิก BTSV ที่ $x = 0$ แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยที่ใหญ่และขอบเขตเกรนที่ไม่ชัดเจน (ภาพที่ 41(a)) เซรามิกที่ $x = 0.005-0.020$ (ภาพที่ 41(b-e)) ยังคงแสดงขนาดเฉลี่ยที่ใหญ่มาก ในขณะที่ขอบเกรนชัดเจนขึ้น และสังเกตเห็นรูพรุนจำนวนมากเพื่อ x เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นของเซรามิก BTSV แสดงดังตารางที่ 7 ผลลัพธ์ของขนาดเกรนสามารถอธิบายได้ด้วยกระบวนการซินเตอร์ [46] การเติมแบบผู้ให้จะสร้างช่องว่างในไอออนบวก (ช่องว่าง B-site ในกรณีนี้) ซึ่งลดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย โดยช่องว่างถูกสร้างขึ้นโดยการเติมตามสมการ (27)

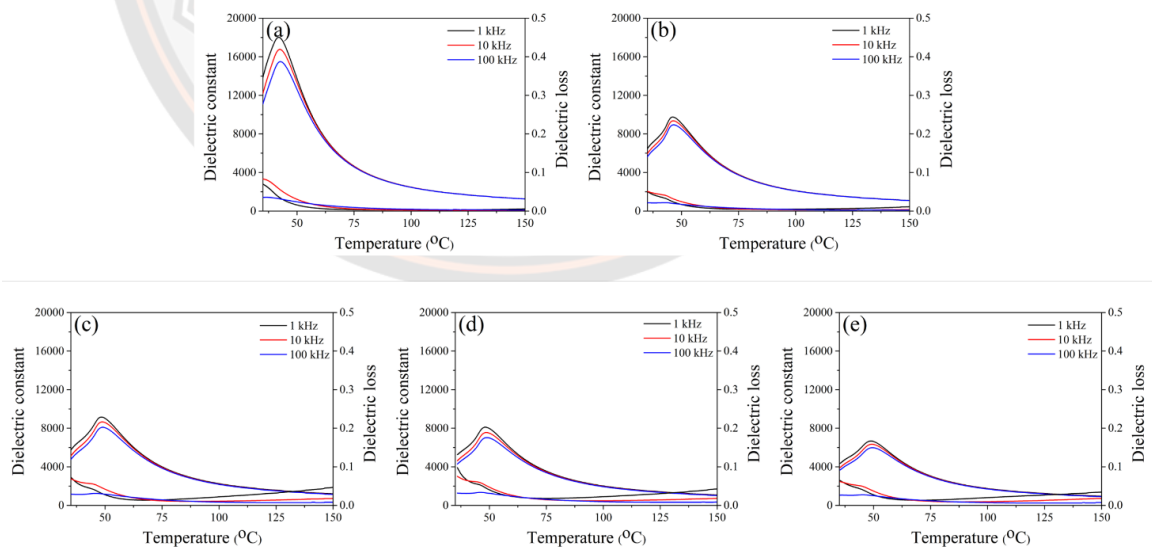


โดยที่ V_2O_5 แทนที่ TiO_2 ที่ B-site ของแลตทิซ O_O^{\times} เป็นไอออนออกซิเจนที่ตำแหน่งปกติ V_{Ti}^{\cdot} คือ V^{5+} ที่ครอบครองตำแหน่งของ Ti^{4+} และ $V_{Ti}^{\text{'''}}$ เป็นช่องว่างของตำแหน่งไอออนไทเทเนียม⁺ โดยช่องว่างที่เกิดขึ้นจับกับไอออนของสิ่งเจือปนที่ปริมาณ V^{5+} ที่ต่ำ ($x \leq 0.010$) ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายอาจเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการเคลื่อนย้ายมวลที่แข็งแกร่งขึ้น ซึ่งนำไปสู่การเจริญเติบโตของเกรนที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่มีปริมาณ V^{5+} สูง ($x \geq 0.015$) การเคลื่อนที่ของมวลลดลง และการเจริญเติบโตของเกรนถูกจำกัดเนื่องจากความเข้มข้นของออกซิเจนที่ลดลงจากการเติมแบบผู้ให้

นอกจากนี้เนื่องจากการเคลื่อนที่ของเกรนที่ลดลง รูพรุนจะแยกออกจากขอบเกรน ส่งผลให้มีรูพรุนจำนวนมากและความหนาแน่นลดลงด้วยรูพรุนที่เกิดขึ้น [36]

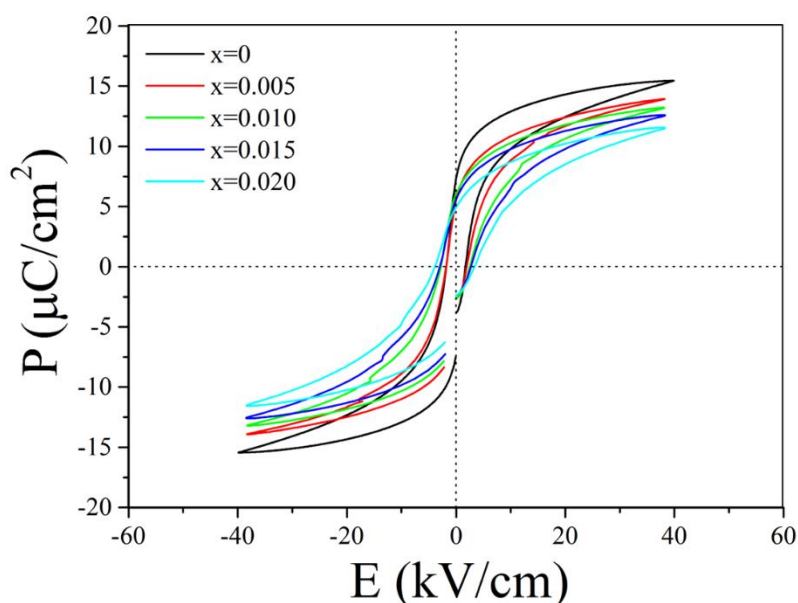
ตาราง 7 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BTSV ที่ปริมาตร x ต่างๆ

$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_C	$\tan \delta$ at T_C	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)
$x=0$	47 ± 6	5.98	42	18023	0.034	7.42	1.79
$x=0.005$	51 ± 10	5.82	46	9768	0.024	5.91	1.81
$x=0.010$	62 ± 14	5.80	48	9154	0.031	6.05	2.80
$x=0.015$	58 ± 8	5.73	48	8112	0.046	5.60	3.00
$x=0.020$	46 ± 7	5.64	52	6678	0.029	4.88	3.88



ภาพที่ 42 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BTSV ที่ (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.010$, (d) $x=0.015$ และ (e) $x=0.020$ วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

ภาพที่ 42 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ) และการสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BTSV ที่อุณหภูมิต่างๆ วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 35-150 °C พบว่าเซรามิก BTSV ที่มี $x = 0 - 0.020$ แสดงพีคไดอิเล็กตริกที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสแบบเทอร์โกนัลเฟร์โรอิเล็กตริกเป็นเฟสแบบคิวบิกพาราอิเล็กตริก (T_C) (ภาพที่ 42 (a)-(e)) อุณหภูมิ T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 42 เป็น 52 °C เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 (ตารางที่ 7) ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจเกิดจากสันของช่องว่างที่มากขึ้นในเซรามิกซึ่งเกิดจากการแทนที่ของไอออนที่รัศมีเล็กกว่าของ V^{5+} [47] ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก BTSV ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 100 kHz ดังภาพที่ 42 (a)-(e) การลดลงนี้เกิดจากการลดลงของปรากฏการณ์โพลาไรเซชันของประจุช่องว่าง [48] ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ T_C (ϵ_C) มีแนวโน้มลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 7 ในขณะที่การสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ที่ T_C อยู่ในช่วง 0.024-0.046 การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิคูรีเกิดจากรูพรุนจำนวนมากขึ้น [49]



ภาพที่ 43 วงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก BTSV ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm.

ภาพที่ 43 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสนามไฟฟ้ากับโพลาไรเซชัน (P-E) สำหรับเซรามิก BTSV ที่ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 วัดภายใต้สนาม 40 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของ P-E ที่อิมิตัว เซรามิก BTSV ที่มี $x=0$ แสดงโพลาไรเซชันค้างสูง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ (E_c) (7.42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 1.79 kV/cm ตามลำดับ) เมื่อ x

เพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.020 P_r ลดลงจาก 5.91 เป็น 4.88 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ในขณะที่ E_c เพิ่มขึ้นจาก 1.81 เป็น 3.88 kV/cm^2 การลดลงของ P_r อาจเกิดจากอัตราส่วนของเฟสเทอร์โกนัลที่เพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้น [39] ในกรณีส่วนใหญ่ของการให้เติมแบบผู้ให้ การลดลงของ P_r มาพร้อมกับการลดลงของ E_c แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีนี้ด้วยการเติมวานาเดียมเห็นได้ชัดว่า E_c เพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้อาจเกิดจากความบิดเบี้ยวของโครงสร้างที่มากขึ้น ทำให้การสลับโดเมนอาจยากขึ้นเมื่อเทียบกับเซรามิก BTS บริสุทธิ์ [50]



บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม Li^{1+} และ La^{3+} แบบผู้รับ และการเติม La^{3+} และ V^{5+} แบบผู้ให้ลงในระบบเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ (BTS) ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ผงผลึกและเซรามิก $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ ที่เติม Li^{1+} La^{3+} และ V^{5+} [$(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLITS), $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLTS), $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$; BTSL) และ $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; BTSV)] ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ $1350\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าในทุกเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์ โดยเซรามิก BTS บริสุทธิ์แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม Li^{1+} แบบผู้รับ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLITS) ที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 พบว่าในทุกตัวอย่าง เซรามิก BLITS แสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล โดยเปอร์เซ็นต์เฟสของ T เพิ่มขึ้น จาก 16 เป็น 38 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.03 เกรนเซรามิกมีขนาดเฉลี่ยลดลงจาก 47 เป็น $40\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.03 หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นอย่างมากร่วมกับรูพุนขนาดใหญ่ เนื่องจากการเติบโตของเกรนอย่างรวดเร็วเมื่อเติมแบบผู้รับ ความหนาแน่นลดลงจาก 5.98 เป็น 5.89 g/cm^3 นอกจากนี้เซรามิก BLITS ยังแสดงการลดลงของอุณหภูมิคูรีและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C ($\epsilon_C \sim 18023$ เป็น 13737 และ $T_C \sim 43$ เป็น $42\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ) ที่เกิดจากการบิดเบือนของโครงสร้างที่สอดคล้องกับผล XRD นอกจากนี้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นที่เกิดจากช่องว่างออกซิเจน

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม La^{3+} แบบผู้ให้ $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$; BLTS) โดยที่ $x=0, 0.01, 0.03$ และ 0.05 พบว่าที่ $x=0.01$ เซรามิก BLTS ทั้งหมดแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ซึ่งบ่งชี้ถึงการกระจายตัวที่สมบูรณ์ของ La^{3+} ในแลตทิซ $\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$ การปรับแต่ง Rietveld ยืนยันว่าเซรามิก BLTS ที่มี $x=0.03$ และ 0.05 มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก เทตระโกนัล และคิวบิก โดยไม่พบเฟสคิวบิกในเซรามิกที่มี $x=0$ และ 0.01 ผล SEM แสดงให้เห็นว่าการแทนที่ La^{3+} สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนได้อย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกที่ $x=0.03$ และ 0.05 แสดงความผิดปกติของไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น การลดลงอย่างรวดเร็วของโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และวงวนฮิสเทอรีซิสที่บางมากได้จากเซรามิก BLTS ที่มี $x=0.03$ และ 0.05 ซึ่งอาจเกิดจากการมีอยู่ของไมโครโดเมนหรือโพลารันานารีเจียน (PNRs) ดังที่เห็นในผลลัพธ์ของ SEM

ซึ่งแสดงเกรนขนาดเล็กที่ส่งผลต่อขนาดโดเมน ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าเซรามิกเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปริแลคเซอร์โดยการเติม La^{3+} แทนที่ Ba^{2+} ใน A-site

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม La^{3+} แบบผู้รับ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$; BTSL) ที่ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 พบว่าเซรามิก BTSL ที่ $x=0.005-0.020$ แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์และพบเฟสแปลกปลอม ผลของการปรับแต่งเรียกเวลด์เผยให้เห็นว่าเมื่อ $x=0.005$ เซรามิกแสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนอล ในขณะที่ $x=0.010-0.015$ เซรามิกแสดงเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก เททระโกนอลและคิวบิก และที่ $x=0.020$ เซรามิกแสดงเฟสแบบคิวบิก อีกทั้งยังเผยให้เห็นถึงการครอบครองอะตอมในตำแหน่ง A-site ของปริมาณ La^{3+} ผล SEM ของเซรามิกแสดงให้เห็นถึงการยับยั้งการเติบโตของเกรนโดยการเติม La^{3+} เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.005 ขนาดเกรนลดลงเล็กน้อยในขณะที่ $x \geq 0.010$ ขนาดเกรนลดลงอย่างมากเนื่องจากการมีอยู่ของ La^{3+} ใน A-site อุณหภูมิคูรี (T_C) เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.005 หลังจากนั้น T_C ลดลงอย่างมากเนื่องจากการบิดเบือนของโครงสร้างที่เกิดจาก La^{3+} ใน A-site ผลของการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกพบว่า เมื่อ x เพิ่มจาก 0 เป็น 0.005 สนามลบล้าง (E_C) ของเซรามิกเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากช่องว่างออกซิเจนที่ยึดการเคลื่อนที่ของโดเมนที่ถูกสร้างขึ้นด้วยการเติม La^{3+} ใน B-site และเมื่อ x เพิ่มจาก 0.010 เป็น 0.015 ปริมาณ La^{3+} ที่อยู่ใน A-site ทำให้เกิดวงวนฮีสเทอรีซิสแบบบาง นอกจากนี้การเติม La^{3+} ที่สูง ($x=0.020$) ทำให้เกิดวงวนฮีสเทอรีซิสที่มีกระแสรั่วไหลขึ้น

สำหรับเซรามิก BTS ที่เติม V^{5+} แบบผู้ให้ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; BTSV) โดยที่ $x=0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 พบว่าเซรามิก BTSV ที่ $x=0-0.005$ มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์และเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนอล (O+T) ในขณะเซรามิกที่มี $x \geq 0.010$ แสดงเฟสแปลกปลอมและเฟสร่วม O+T ที่ยืนยันด้วยการวิเคราะห์ XRD ซึ่งการปรับแต่ง Rietveld เปิดเผยว่าเฟสเททระโกนอลเพิ่มขึ้นเมื่อการเติม V^{5+} เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์ SEM แสดงให้เห็นว่าความพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเติม V^{5+} เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นของเซรามิก BTSV อยู่ในช่วง $46-62 \mu\text{m}$ และ $5.64-5.98 \text{ g/cm}^3$ ตามลำดับ คุณสมบัติไดอิเล็กทริกเสื่อมลงด้วยการเติม V^{5+} เนื่องจากมีรูพรุนจำนวนมากและมีความหนาแน่นต่ำ โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ของเซรามิก BTSV ลดลง ในขณะที่สนามลบล้าง (E_C) เพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้น ผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าคุณสมบัติทางไฟฟ้าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากโครงสร้างเฟส ความพรุน และความหนาแน่นของเซรามิก BTSV ที่เกิดจากการเติมสาร V^{5+}

จากการศึกษาผลของการเติมทั้งแบบผู้รับและผู้ให้ใน A-site และ B-site พบว่าการแทนที่ด้วยประจุที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดความบกพร่องขึ้น อย่างเช่น ช่องว่างออกซิเจน ช่องว่างประจุบวกในตำแหน่ง A หรือ B และความบกพร่องที่อยู่ระหว่างตำแหน่งอะตอม ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ

และไฟฟ้าอย่างมาก การเติมแบบผู้รับใน A-site ทำให้เกิดความบกพร่องระหว่างตำแหน่งไอออนที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของเกรนและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น การเติมแบบผู้รับใน B-site สร้างช่องว่างออกซิเจนที่ช่วยในการเติบโตของเกรน และสนามไฟฟ้าลบล้างเพิ่มขึ้นเนื่องจากผนังโดเมนถูกตรึงการเคลื่อนที่ การเติมแบบผู้ให้ใน A-site เห็นได้ชัดว่าขนาดเกรนลดลงอย่างมาก เนื่องจากการทดแทนช่องว่างออกซิเจน ซึ่งลดการขยายของเกรน เกิดความบกพร่องระหว่างตำแหน่งอะตอมส่งผลให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น โพลาริเซชันคงค้างที่ลดลงและลูบที่บางเนื่องจากการคลายตัวของโดเมนที่เกิดจากการเติมแบบผู้ให้ใน A-site การเติมแบบผู้ให้ใน B-site ลดช่องว่างออกซิเจนส่งผลให้ขนาดเกรนลดลง ไดอิเล็กทริกเสื่อมลงเนื่องจากความหนาแน่นและรูพรุน และโพลาริเซชันลดลงอย่างมากการเพิ่มของเฟสเทอร์โกนอล อย่างไรก็ตามผลของขนาดรัศมีไอออนของ Li^+ , La^{3+} หรือ V^{5+} มีผลอย่างมาก อย่างเช่นการบิดเป็นโครงสร้าง และการเปลี่ยนแปลงของเฟส นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นอีกด้วย



บรรณานุกรม



1. Forrester, J.S., et al., *Synthesis of PbTiO₃ ceramics using mechanical alloying and solid state sintering*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3553-3559.
2. Medvecký, Ľ., M. Kmecova, and K. Saksl, *Study of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ solid solution formation by interaction of perovskite phases*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(4): p. 2031-2037.
3. Guerra, J.d.L.S., M. Lente, and J. Eiras, *Non-linear dielectric properties in based-PMN relaxor ferroelectrics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 4033-4036.
4. Marković, S., et al. *Dielectric and ferroelectric properties of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ multilayered ceramics*. in *Materials science forum*. 2007. Trans Tech Publ.
5. Upadhyay, S.K., et al., *Electro-caloric effect in lead-free Sn doped BaTiO₃ ceramics at room temperature and low applied fields*. Applied physics letters, 2014. **105**(11): p. 112907.
6. Bechmann, R., *Elastic, piezoelectric, and dielectric constants of polarized barium titanate ceramics and some applications of the piezoelectric equations*. The Journal of the Acoustical Society of America, 1956. **28**(3): p. 347-350.
7. Panda, P. and B. Sahoo, *PZT to lead free piezo ceramics: a review*. Ferroelectrics, 2015. **474**(1): p. 128-143.
8. Liu, W., et al., *Large piezoelectric performance of Sn doped BaTiO₃ ceramics deviating from quadruple point*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **712**: p. 1-6.
9. Slouka, C., et al., *The effect of acceptor and donor doping on oxygen vacancy concentrations in lead zirconate titanate (PZT)*. Materials, 2016. **9**(11): p. 945.
10. Randall, C. and A. Bhalla, *Nanostructural-property relations in complex lead perovskites*. Japanese journal of applied physics, 1990. **29**(2R): p. 327.
11. Jaffe, B., *WR COOK and H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics"*. 1971, Academic Press, New York.
12. Haertling, G.H., *Ferroelectric ceramics: history and technology*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 797-818.

13. Herbert, J., *Ceramic dielectrics and capacitors*. Vol. 6. 1985: CRC Press.
14. พินิจสุนทร, ส., *วัสดุแม่เหล็ก*. 2558, ขอนแก่น: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น
15. เจียรศิริสมบุญ, ส., *กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง ในเอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443*. 1992, เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
16. Patil, K.C., S. Aruna, and T. Mimani, *Combustion synthesis: an update*. *Current opinion in solid state and materials science*, 2002. **6**(6): p. 507-512.
17. ขุนทน, ส.ล.แ., *เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น*. 2543, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
18. บงการณ, ธ., *ผลึกศาสตร์รังสีเอกซ์ X-ray Crystallography*. 2 ed. 2563, พิษณุโลก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร. 390.
19. ศิวเลิศกมล, ก., *กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น*. 2545, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
20. Lee, S., C.A. Randall, and Z.K. Liu, *Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(8): p. 2589-2594.
21. Merz, W.J., *The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals*. *Physical Review*, 1949. **76**(8): p. 1221.
22. Levin, I., V. Krayzman, and J.C. Woicik, *Local-structure origins of the sustained Curie temperature in (Ba, Ca) TiO₃ ferroelectrics*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(16): p. 162906.
23. Dong, L., D.S. Stone, and R.S. Lakes, *Enhanced dielectric and piezoelectric properties of x BaZrO₃-(1-x) BaTiO₃ ceramics*. *Journal of Applied Physics*, 2012. **111**(8): p. 084107.
24. Yao, Y., et al., *Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO₃-xBaSnO₃ system: The role of phase coexisting*. *Europhysics Letters*, 2012. **98**(2): p. 27008.
25. Lou, Q., et al., *Ferroelectric properties of Li-doped BaTiO₃ ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018. **101**(8): p. 3597-3604.
26. Guvenc, C.M. and U. Adem, *Influence of aging on electrocaloric effect in Li-doped BaTiO₃ ceramics*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **791**: p. 674-680.

27. Yakout, S., *Influence of Na and Na/Fe doping on the dielectric constant, ferromagnetic and sunlight photocatalytic properties of BaTiO₃ perovskite*. Journal of Solid State Chemistry, 2020. **290**: p. 121517.
28. Hwang, J.H. and Y.H. Han, *Electrical properties of cerium -doped BaTiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(8): p. 1750-1754.
29. Ren, P., et al., *Effects of doping sites on electrical properties of yttrium doped BaTiO₃*. Materials Letters, 2016. **174**: p. 197-200.
30. Han, F., et al., *A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO₃ ceramics*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. **4**(9): p. 1842-1849.
31. Wang, X., et al., *Dielectric, piezoelectric and conduction properties of yttrium acceptor-doped BaTiO₃ ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**: p. 11762-11769.
32. Prades, M., et al., *Polymorphism of BaTiO₃ acceptor doped with Mn³⁺, Fe³⁺, and Ti³⁺*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(7): p. 2364-2366.
33. Mousharraf, A. and M.F. Islam, *Effect of Ta₂O₅ doping on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics*. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 2013. **7**: p. 840-849.
34. Sharma, P., et al., *Study of structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of vanadium doped BCT ceramics*. Ceramics International, 2019. **45**(16): p. 20368-20378.
35. Sindhu, M., et al., *Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate*. Current Applied Physics, 2012. **12**(6): p. 1429-1435.
36. SPUSTA, P.B.T. and R. KAREL, *Study of transition from open to closed porosity stage during sintering of advanced ceramic materials*. 2015, Brno.
37. Zeng, F., et al., *Dielectric loss models, relaxor behavior and high ferroelectric properties of BCZTS-x ST ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. **29**: p. 18978-18988.
38. Li, D., et al., *PE hysteresis loop going slim in [Ba. sub. 0.3][Sr. sub. 0.7] Ti [O. sub. 3]-modified [Bi. sub. 0.5][Na. sub. 0.5] Ti [O. sub. 3] ceramics for energy storage applications*. Journal of Advanced Ceramics, 2020. **9**(2): p. 183-193.

39. Jin, L., F. Li, and S. Zhang, *Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(1): p. 1-27.
40. Cao, W. and C.A. Randall, *Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(10): p. 1499-1505.
41. Petrović, M.V., et al., *Electrical properties of lanthanum doped barium titanate ceramics*. Materials characterization, 2011. **62**(10): p. 1000-1006.
42. Li, W., et al. *Structure and dielectric behavior of La-doped BaTiO₃ ceramics*. in *Advanced Materials Research*. 2010. Trans Tech Publ.
43. Buscaglia, V., et al., *Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(14): p. 2889-2898.
44. Palei, P. and P. Kumar, *Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (1-x)[K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃]-x[LiSbO₃] ceramics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(7): p. 827-833.
45. Zhu, H.-e., et al., *Structure and electrical properties of SrZrO₃-modified (K, Na, Li)(Nb, Ta) O₃ lead-free piezoelectric ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. **29**: p. 3905-3911.
46. Bijalwan, V., P. Tofel, and V. Holcman, *Grain size dependence of the microstructures and functional properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15-x}Ce_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ lead-free piezoelectric ceramics*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2018. **6**(4): p. 384-393.
47. Kim, J.S., et al., *Polarization characteristics of high valence ion doped bismuth lanthanum titanate ceramics*. Integrated Ferroelectrics, 2004. **65**(1): p. 39-47.
48. Rayssi, C., et al., *Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution Ca_{0.85}Er_{0.1}Ti_{1-x}Co_{4x/3}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.1)*. Rsc Advances, 2018. **8**(31): p. 17139-17150.
49. Curecheriu, L., et al., *Effect of porosity on functional properties of lead-free piezoelectric BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ porous ceramics*. Materials, 2020. **13**(15): p. 3324.

50. Damjanovic, D. and M. Demartin, *Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997. **9**(23): p. 4943.

