



ผลของปริมาณ La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการกักเก็บ
พลังงานของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะ
ของแข็ง



ภูวดล ภาตะวงค์

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

ผลของปริมาณ La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการกักเก็บ
พลังงานของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะ
ของแข็ง



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "ผลของปริมาณ La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า และการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง"

ของ ภูวดล ภาต๊ะวงศ์

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

..... กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร)

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

อนุมัติ

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

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	ผลของปริมาณ La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง
ผู้วิจัย	ภูวดล ภาตะวงค์
ประธานที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. พิธีกรรมประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2565
คำสำคัญ	โครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก, การกักเก็บพลังงาน, เทคนิคการเผาไหม้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกคือการศึกษาปริมาณการแทนที่ด้วย La^{3+} ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT) จากนั้นนำปริมาณที่เหมาะสมมาศึกษาในส่วนที่สองคือการแทนที่ด้วย CaZrO_3 และส่วนที่สามคือการแทนที่ด้วย $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็งโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและซินเตอร์ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

พบว่าเซรามิก BNBT ที่แทนที่ด้วย La^{3+} ที่ปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 โมล% แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึกแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในตัวอย่าง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 298 เป็น 379 นาโนเมตร เมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้น เซรามิกทุกตัวอย่างแสดงเฟสร่วมระหว่างเฟสโรมโบฮีดรัลและเทตระโกนัล เมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้นพบว่าปริมาณของเฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้นตามซึ่งตรวจสอบโดยวิธีการปรับแต่งเรียทเวลด์ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.43 เป็น 0.81 μm เมื่อ La^{3+} เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.05 อุณหภูมิคูรี (T_c) เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากเฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ลดลงเมื่อ La^{3+} เพิ่มขึ้น เซรามิก BNBT - 0.05La (BNBLT) มีขนาดเกรนที่เล็กที่สุด P_r มีค่าต่ำสุด = 0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c = 2.9 \text{ kV}/\text{cm}$ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูง ($\eta \sim 78.31\%$) และความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูง ($W \sim 0.83 \text{ J}/\text{cm}^3$) วัดที่สนามไฟฟ้า 80 kV/cm .

เซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย CaZrO_3 ที่ปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 โมล% แสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัล ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.12 เป็น 0.76 μm เมื่อ CaZrO_3 เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.05 ความหนาแน่นที่วัดได้อยู่ในช่วง 5.45-5.67 g/cm^3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามบีบบังคับ (E_c) ลดลงเมื่อปริมาณ CaZrO_3 เพิ่มขึ้น และที่ CaZrO_3 เท่ากับ 0.03 โมล% เซรามิกแสดงประสิทธิภาพการเก็บพลังงานสูงสุด (η) ที่ 80.3% และความหนาแน่นของการเก็บพลังงานสูง (W) ที่ 0.92 J/cm^3 ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm

เซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โมล% เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัล เทตระโกนัลและคิวบิก ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.14 เป็น 0.89 μm เมื่อ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 และจากนั้นมีค่าเพิ่มเล็กน้อยเป็น 0.96 μm ความหนาแน่นที่วัดได้และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 5.44 เป็น 5.87 g/cm^3 และ 1800 ถึง 1942 เมื่อ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 จากนั้นลดลงเป็น 5.25 g/cm^3 และ 1501 ตามลำดับ โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามบีบบังคับ (E_c) ลดลงเมื่อ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 และพบว่าที่ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ เท่ากับ 0.03 เซรามิกแสดงความหนาแน่นการสูญเสียพลังงานต่ำสุด ($W_{\text{loss}} \sim 0.10 \text{ J/cm}^3$) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงานสูงสุด ($\eta \sim 77.3\%$) ภายใต้สนามไฟฟ้า 70 kV/cm

Title	EFFECT OF La^{3+} , CaZrO_3 AND $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ CONTENTS DOPED AN ELECTRIC PROPERTIES AND ENERGY STORAGE OF $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ CERAMICS PREPARED VIA THE SOLID-STATE COMBUSTION TECHNIQUE
Author	Bhoowadol Thatawong
Advisor	Professor Theerachai Bongkarn, Ph.D.
Academic Paper	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2022
Keywords	Phase structure, microstructure, dielectric properties, ferroelectric, energy storage, combustion technique

ABSTRACT

This work was divided into 3 parts. The first part investigated the effect of La^{3+} substitution on phase structure, microstructure, electric properties and energy storage properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. The appropriate amount was then investigated in the second part with CaZrO_3 substitutes and third part with $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ substitutes prepared via the solid-state combustion technique with calcination temperature of 750°C for 2h and sintering temperature of 1150°C for 2h.

It was found that the BNBT ceramics with La^{3+} substitution of 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 and 0.06 mol% showed a pure perovskite phase for all samples. The average particle size increased from 298 to 379 nm with increasing La^{3+} . All ceramics showed coexisting rhombohedral and tetragonal phases. When La^{3+} rose, the content of the tetragonal phase increased, as validated by the Rietveld refinement method. The average grain size decreased from 1.43 to 0.81 μm when La^{3+} increased from 0 to 0.05 and then started to increase. The Curie temperature (T_d) of the samples shifted to lower temperatures with rising La^{3+} , owing to an increased tetragonal phase. The maximum dielectric constant (ϵ_m), remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) decreased with increasing La^{3+} . The BNBT-0.05La ceramic exhibited the smallest grain size, and lowest $P_r = 0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c = 2.9 \text{ kV}/\text{cm}$, with the highest energy storage efficiency ($\eta \sim 78.31\%$) and a large effective energy storage

density ($W \sim 0.83 \text{ J/cm}^3$) measured in an electric field of 80 kV/cm.

The BNBLT ceramic with CaZrO_3 substitution of 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 and 0.05 mol% shows the coexisting rhombohedral and tetragonal phases. The average grain size decreased from 1.12 to 0.76 μm when CaZrO_3 increased from 0 to 0.05. The measured density was in the range of 5.45-5.67 g/cm^3 . The maximum dielectric constant (ϵ_m), remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) decreased with increasing CaZrO_3 . At CaZrO_3 of 0.03, ceramic exhibited the maximum energy-storage efficiency (η) of 80.3% and high energy-storage density (W) of 0.92 J/cm^3 under the electric field of 100 kV/cm.

The BNBLT ceramic with $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ substitution of 0, 0.01, 0.02, 0.03 and 0.04 mol% shows the coexisting of rhombohedral (R), tetragonal (T) phases and cubic (C) phase. The average grain size decreased from 1.14 to 0.89 μm when x increased to 0.03 and then increased to 0.96 μm . The measured density and maximum dielectric constant (ϵ_m) tended to increase from 5.44 to 5.87 g/cm^3 and 1800 to 1942 when $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ increased to 0.03, then decreased to 5.25 g/cm^3 and 1501, respectively. The remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) decreased when $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ increased to 0.03. At $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ of 0.03, The ceramic exhibited the lowest energy loss density ($W_{\text{loss}} \sim 0.10 \text{ J/cm}^3$) and the highest energy-storage efficiency ($\eta \sim 77.3\%$) measured under an electric field of 70 kV/cm.

ประกาศคุณูปการ

รายงานวิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจาก ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ อาจารย์ที่ปรึกษาที่ได้ให้คำแนะนำตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความใส่ใจเป็นอย่างยิ่งจนการศึกษาครั้งนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ได้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยากร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จารุ จุติมุสิก กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายในที่กรุณาให้คำแนะนำ แก้ไขและตรวจสอบวิทยานิพนธ์จนทำให้การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในด้านห้องปฏิบัติการ สนับสนุนบางส่วนในการศึกษาวิทยานิพนธ์

คุณค่าและคุณประโยชน์อันพึงมีจากการศึกษาวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้ศึกษาค้นคว้าขอมอบและอุทิศแด่ผู้มีพระคุณทุกท่านและหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจไม่มากก็น้อย

ภูวดล ภาต๊ะวงศ์

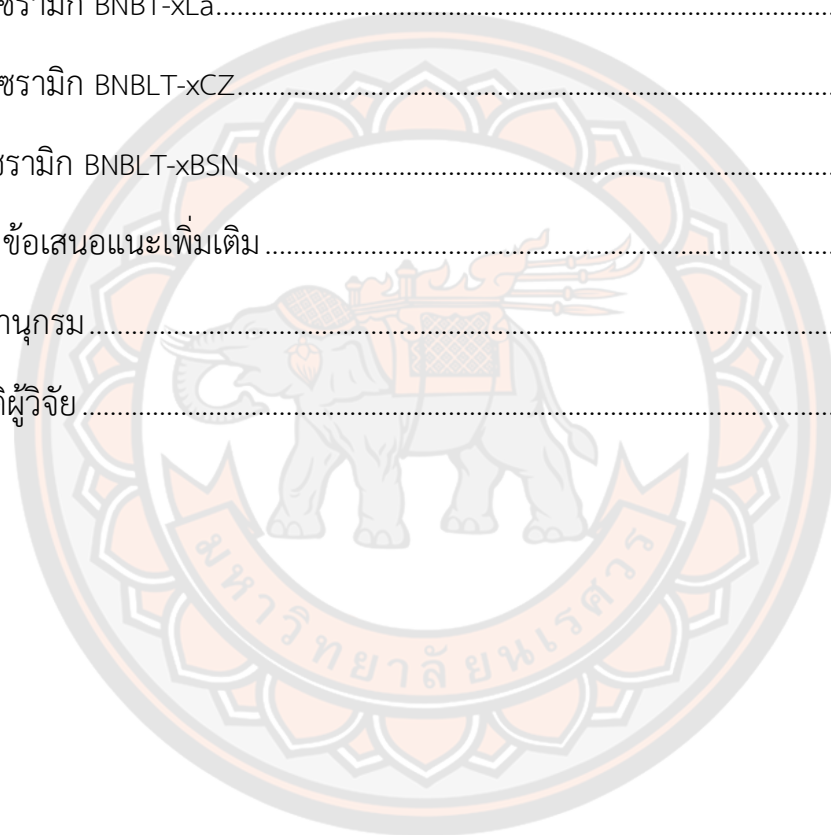
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุณูปการ	ช
สารบัญ	ซ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่ 1.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	4
1.4 สมมุติฐานของการวิจัย.....	4
บทที่ 2.....	5
2.1 โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure).....	5
2.2 ไพโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric Ceramics).....	5
2.3 โพล่าไรเซชัน (Polarization).....	9
2.4 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric).....	10
2.5 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property).....	13
2.6 การซินเตอร์.....	15
2.7 การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว.....	18

2.8 เทคนิคการเผาไหม้	19
2.9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer).....	20
2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope).....	25
2.11 การหาความหนาแน่น (Density).....	26
2.12 สมบัติการกักเก็บพลังงาน	28
2.13 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง	29
2.13.1 ผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง	29
2.13.2 Huge strain and energy storage density of A-site La ³⁺ donor doped (Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.94} Ba _{0.06} TiO ₃ ceramics	42
2.13.2 Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of 0.94Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ - 0.06BaTiO ₃ modified by CaZrO ₃	45
บทที่ 3	50
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	50
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	50
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	51
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง	51
3.5 วิธีการทดลอง.....	51
ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BNBT-xLa	51
ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BNBT-xLa	54
ตอนที่ 3 การเตรียมเซรามิก BNBLT-xCZ.....	56
ตอนที่ 4 การเตรียมเซรามิก BNBLT-xBSN	56

บทที่ 4.....	58
4.1 ผลการเตรียมเซรามิก BNBT ที่แทนที่ด้วย La^{3+}	58
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของผงผลึก BNBT-xLa	58
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) และการกระจายตัวขนาดอนุภาคของผงผลึก BNBT-xLa	59
4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBT-xLa	61
4.1.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBT-xLa	67
4.1.5 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBT-xLa	69
4.1.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBT-xLa	69
4.2 ผลการเตรียมเซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย CaZrO_3	76
4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBLT-xCZ	76
4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBLT-xCZ	82
4.2.3 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBLT-xCZ	84
4.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBLT-xCZ	84
4.3 ผลการเตรียมเซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$	92
4.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBLT-xBSN	92

4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBLT-xBSN	99
4.3.3 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBLT-xBSN	101
4.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBLT-xBSN	101
บทที่ 5	106
1. เซรามิก BNBT-xLa	106
2. เซรามิก BNBLT-xCZ	106
3. เซรามิก BNBLT-xBSN	107
ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม	107
บรรณานุกรม	108
ประวัติผู้วิจัย	113



สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน.....	35
ตาราง 2 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT	41
ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ด้วยโปรแกรม Full prof	64
ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x ต่างๆ.....	69
ตาราง 5 ขนาดอนุภาค ขนาดเกรน ความหนาแน่น อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส คุณสมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-xLa	75
ตาราง 6 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBT-xLa.....	75
ตาราง 7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ด้วยโปรแกรม Full prof.....	79
ตาราง 8 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ x ในปริมาณต่างๆ.....	84
ตาราง 9 ขนาดเกรน อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xCZ.....	91
ตาราง 10 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xCZ	91
ตาราง 11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยโปรแกรม Full prof	95
ตาราง 12 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ x ต่างๆ	101
ตาราง 13 ขนาดเกรน อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส คุณสมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xBSN	105
ตาราง 14 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xBSN	105

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3).....	5
ภาพ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม	6
ภาพ 3 แสดงปรากฏการณ์โพซิโวลีแอกทริก (ก) แบบ direct effect	8
ภาพ 4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling	10
ภาพ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสดลัด (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก.....	12
ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเพโรอิเล็กทริก.....	13
ภาพ 7 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน	14
ภาพ 8 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา	17
ภาพ 9 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคฝังติดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	17
ภาพ 10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้	20
ภาพ 11 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์	22
ภาพ 12 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof	24
ภาพ 13 การปลดปล่อยความหนาแน่นพลังงานและการสูญเสียการกักเก็บพลังงาน.....	29
ภาพ 14 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก BNT-BT ที่เตรียมด้วยด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง มีอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	31

ภาพ 15 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์เป็น; (ก) 600 (ข) 650 (ค) 700 (ง) 750 และ (จ) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที	32
ภาพ 16 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์อยู่ระหว่าง 1100 -1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $2\theta = 10-70$ องศา (ข) $2\theta = 35-50$ องศา.....	33
ภาพ 17 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น; (ก) 1100, (ข) 1125, (ค) 1150, (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	34
ภาพ 18 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันโดยที่ (ก) 1100°C , (ข) 1125°C , (ค) 1150°C , (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C	37
ภาพ 19 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันซึ่งผ่านการจัดเรียงซ้ำ (ก) 1100°C , (ข) 1125°C , (ค) 1150°C , (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C	38
ภาพ 20 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน (ก) 1100°C , (ข) 1125°C , (ค) 1150°C , (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C	40
ภาพ 21 แบบรูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-100xLa (ก) ที่มุม $2\theta = 20-80^{\circ}$ (ข) ที่มุม $2\theta = 38-42^{\circ}$	42
ภาพ 22 แสดงภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิก BNBT-100xLa (ก) $x=0.00$, (ข) $x=0.02$, (ค) $x=0.03$, (ง) $x=0.04$, (จ) $x=0.05$	43
ภาพ 23 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E และ I-E อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNBT-100xLa ที่ 75 kV/cm ที่ความถี่ 0.1HZ (ก) $x=0.00$, (ข) $x=0.02$, (ค) $x=0.03$, (ง) $x=0.04$, (จ) $x=0.05$ และการแปรผันของ P_r และ P_{max} ที่มีปริมาณ La ต่างกันสำหรับเซรามิก BNBT-100xLa (ฉ).....	44
ภาพ 24 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNBT-5La ที่สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น.....	45
ภาพ 25 แบบรูป XRD ของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT}6-x\text{CZ}$ ที่ $x = 0 - 0.07$ ที่อุณหภูมิห้องและแสดงมุมมองแบบขยายของรูปแบบ XRD	46

ภาพ 26 (ก)-(ค) โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (1-x)BNBT6-xCZ โดยที่ x = 0, 0.03, 0.07 และ (ง)-(จ) โครงสร้างจุลภาคพื้นผิวการแตกหักของ BNBT6 และ 0.97BNBT6-0.03CZ47

ภาพ 27 (ก)-(ง) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็ก (tan δ) ของเซรามิก (1-x)BNBT6-xCZ ที่ความถี่ 1-100 kHz (e) ค่าของ $\ln(\epsilon_m/\epsilon - 1)$ ที่ขึ้นกับ $\ln(T-T_m)$ ของตัวอย่าง ที่ความถี่ 1 kHz (f) T_m และ T_{F-R} ของ (1-x)BNBT6-xCZ48

ภาพ 28 (ก) วงวน P-E ของเซรามิกไร้สารตะกั่ว (1-x)BNBT6-xCZ ที่สนามไฟฟ้าต่ำกว่า 50 kV/cm (ข) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (P_{max} , P_r และ E_c) และความหนาแน่นการเก็บพลังงาน 49

ภาพ 29 (ก) วงวน P-E รูปที่ 0.97BNBT6-0.03CZ และ (ข) ความหนาแน่นของการเก็บพลังงาน 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้สนามแตกต่างกันที่อุณหภูมิห้อง (ค) วงวน P-E ของเซรามิก 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ที่อุณหภูมิต่างกัน (ง) ความหนาแน่นของการเก็บพลังงาน 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้ 60 kV/cm ที่อุณหภูมิต่างกัน..49

ภาพ 30 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNBT-xLa53

ภาพ 31 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT-xLa55

ภาพ 32 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNBT-xLa ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส59

ภาพ 33 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BNBT-xLa ที่แคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) และ (จ) x = 0, (ข) และ (ฉ) x = 0.01, (ค) และ (ช) x = 0.03 และ (ง) และ (ซ) x = 0.05.....60

ภาพ 34 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-xLa; x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $2\theta = 20-80$ องศา (ข) $2\theta = 38-48$ องศา61

ภาพ 35 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof.....63

ภาพ 36 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT-xLa ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ตามลำดับ.....68

ภาพ 37 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-xLa ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$, (ฉ) $x=0.05$ และ (ช) $x=0.06$ 71

ภาพ 38 วงวนฮีสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBT-xLa ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$, (ฉ) $x=0.05$ และ (ช) $x=0.06$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm74

ภาพ 39 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างมาตรฐานรอมโบอีดรัล โครงสร้างมาตรฐาน เทตระโกนัลและเซรามิก BNBLT-xCZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.0576

ภาพ 40 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof.....78

ภาพ 41 โครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวขนาดเกรนของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ.....83

ภาพ 42 แผนภาพค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNBLT-xCZ โดยใช้อุณหภูมิการวัดตั้งแต่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ86

ภาพ 43 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงแนวโน้มของ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ กับ $\log(T-T_m)$ และค่า γ ของเซรามิก BNBLT-xCZ โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ 87

ภาพ 44 วงวนฮีสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$ และ (ฉ) $x=0.05$ และ ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm89

ภาพ 45 ภาพแสดงการเปรียบเทียบวงวนฮีสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) x=0, (ข) x=0.01, (ค) x=0.02, (ง) x=0.03, (จ) x=0.04 และ (ฉ) x=0.05 และ ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm ..90

ภาพ 46 เฟสโครงสร้างแบบรอมโบอีตรัล (JCPDS 36-0339), เททระโกนัล (JCPDS 36-0339), คิวบิก (JCPDS 31-0174) และแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ x = 0 – 0.04 ซินเตอร์อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) 20-80° และ (ข) 38-48°.....92

ภาพ 47 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof94

ภาพ 48 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBLT-xBSN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 ตามลำดับ 100

ภาพ 49 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) x=0, (ข) x=0.01, (ค) x=0.02, (ง) x=0.03, และ (จ) x=0.04..... 103

ภาพ 50 วงวนฮีสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xBSN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) x=0, (ข) x=0.01, (ค) x=0.02, (ง) x=0.03 และ (จ) x=0.04 ภายใต้สนามไฟฟ้า 70 kV/cm..... 104

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เซรามิกไพเอโซอิเล็กทริกเป็นเซรามิกที่เมื่อได้รับแรงกดหรือแรงดึงจะเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าจะเกิดการยืดหดตัวเองได้ โดยขนาดของการยืดหดนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของกระแสไฟฟ้าที่ได้รับ สารประกอบที่มีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก เช่น แบเรียมไททาเนต ตะกั่วไททาเนต ตะกั่วเซอร์โคเนตไททาเนต และโซเดียม/โพแทสเซียม ไนโอเบต ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite; ABO_3) เมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าจะเกิดการบิดตัวทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเซรามิกชนิดนี้มีความสำคัญอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ต่างๆ เช่น หัวฉีดน้ำมันรถยนต์ ระบบควบคุมอุณหภูมิ ระบบเบรก ระบบป้องกันขโมย หัวฉีดหมึกพิมพ์ กล้องดิจิทัล ตลอดจนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น เซนเซอร์ ตัวขับเร้า หรือตัวแปลงสัญญาณ อย่างไรก็ตามเซรามิกไพเอโซอิเล็กทริกที่นำมาประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบหลักมากกว่า 60% ซึ่งในระหว่างกระบวนการผลิตและการกำจัดเซรามิกดังกล่าว เกิดการระเหยของตะกั่วออกไซด์ (PbO และ Pb_3O_4) ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม [1] ด้วยเหตุนี้จึงมีคณะวิจัยจำนวนมากศึกษาและพัฒนาเซรามิกไพเอโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วเพื่อทดแทนเซรามิกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$; BNT) เป็นวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และปราศจากตะกั่วที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกแสดงสมบัติที่ดี เช่น อุณหภูมิคูรีสูง ($T_c = 540^\circ C$) สภาพขั้วคงค้างสูง ($P_r = 38 \mu C/cm^2$) แต่ข้อจำกัดในการใช้งานของเซรามิกชนิดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูงมาก ($E_c = 73 kV/cm$) จึงทำให้ยากต่อการโพล ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก (d_{33}) ต่ำ [2-5] ต่อมาได้มีงานวิจัยศึกษาเซรามิก BNT โดยการประดิษฐ์เป็นระบบทวิภาค โดยการเติม $BaTiO_3$ (BT) ลงในระบบ พบว่าที่ปริมาณ $BT = 5-7\%$ เซรามิกแสดงเฟสร่วมระหว่างโรมโบอีตรัลและเททระโกนัล รวมทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกเกิดเฟสรอยต่อแบบมอร์โฟโทรปิก (Morphotropic Phase Boundary; MPB) [6] หลังจากนั้นได้มีการศึกษาเซรามิก $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง ซึ่งพบว่าเซรามิกอยู่ใกล้รอยต่อ MPB มากและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง ~ 7200 โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) สูง $\sim 35 \mu C/cm^2$ อีกทั้งสามารถปรับปรุงค่าสนามไฟฟ้าลบล้างให้มีค่าต่ำลง ($E_c = 28 kV/cm$) ส่งผลให้ค่าไพเอโซอิเล็กทริกดีขึ้น ($\sim 130 pC/N$) [7]

นอกจากนี้เซรามิก $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) ยังเป็นเซรามิกไดอิเล็กทริกชนิดตัวเก็บประจุที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวกักเก็บพลังงานเนื่องจากลักษณะการเก็บและคายประจุไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็วในช่วงของอุณหภูมิที่กว้างทำให้มีช่วงอุณหภูมิการใช้งานเพิ่มมากขึ้น [8] อย่างไรก็ตามความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานและประสิทธิภาพของตัวเก็บประจื่อยังคงต้องได้รับการปรับปรุงอีกอย่างมากเมื่อเทียบกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าแบบเคมี เนื่องจากมีความจุในการจัดเก็บพลังงานที่ต่ำ [9-14] สำหรับเซรามิกไดอิเล็กทริกเชิงเส้นสามารถหาความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W) ได้จากสมการ $W = \int_0^{P_{max}} EdP = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r E^2$ โดยที่ P คือ โพลาริเซชัน, ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมที่สุญญากาศ, ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ E คือ สนามไฟฟ้า [15]ซึ่งประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานจะขึ้นอยู่กับ ϵ_r และ E และเมื่อไม่นานมานี้ Fagfang Li และคณะ [16] ได้ปรับปรุงเซรามิกระบบ BNT-BT โดยการแทนที่ La^{3+} ในตำแหน่ง A-site ด้วยวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ปริมาณ $\text{La}^{3+} = 0, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 โมล โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าที่ปริมาณ $\text{La}^{3+} = 0.05$ โมล สามารถปรับปรุงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 1.66 J/cm^3 ที่สนามไฟฟ้า 105 kV/cm และมีงานวิจัยพบว่าเซรามิกที่เติมด้วย CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ เช่น BNT-BT-CZ, BNT-BT-KNN-CZ, BNT-BSN, BNBT-100xBSN [17-19] สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและการกักเก็บพลังงานของเซรามิกได้ ซึ่ง Qiang Li และคณะ [20] ได้เตรียมเซรามิก $1-x(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{CaZrO}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าการแทนที่ของ CaZrO_3 ที่ปริมาณ 0.03 โมล เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการปรับปรุงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNT-BT โดยการวัดสมบัติการโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm เซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 0.7 J/cm^3 ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้น และในปัจจุบัน Yuxin Jia และคณะ [21] ได้ศึกษาเกี่ยวกับระบบเซรามิก BNT-BT ด้วยการประดิษฐ์เป็นระบบไตรภาคเช่นกัน โดยการแทนที่ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 โมล พบว่าเมื่อเซรามิก BNT-BT ที่เติม $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ในปริมาณ 0.01 มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึง 96% และ 0.02 มีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 1.74 J/cm^3 ที่สนามไฟฟ้า 100 kV/cm อีกทั้งยังมีค่าสัมประสิทธิ์การกักเก็บพลังงาน (η) ที่ 74%

เห็นได้ว่าจากงานวิจัยข้างต้นสามารถปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิกระบบ BNT-BT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งให้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานเพิ่มขึ้นได้ อย่างไรก็ตามแม้ว่าการสังเคราะห์เซรามิกโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเตรียมเซรามิกที่มีขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากแต่ใช้ระยะเวลาในการซินเตอร์เป็นเวลานาน องค์ประกอบเกิดการกระจายตัวไม่เป็นเนื้อเดียวกันและขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ จึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์เซรามิกไปเป็นการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion technique) และวิธีนี้ได้รับความ

สนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวิธีที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูง ผลึกมีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ขนาดอนุภาคเล็กและใช้อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากวิธีการเผาไหม้อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจู่ระเบิดซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง (เช่น ยูเรีย, ไกลซีน, กรดซิตริก, อะลานิน หรือ คาร์โบไฮเดรต) พลังงานที่ได้จากการจู่ระเบิดนี้ ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลงและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [22, 23]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการเตรียมเซรามิกระบบ BNT-BT ที่แทนที่ด้วย La^{3+} ลงในตำแหน่ง A-site ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น $[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ba}_{0.06}]_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (BNBT-xLa) ในปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 โมล ศึกษาปริมาณที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของเซรามิก เมื่อได้เซรามิก BNBLT ที่มีปริมาณ La^{3+} ที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการศึกษาปริมาณการแทนที่ CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ลงในระบบ BNBLT เพื่อปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานโดยมีสูตรโครงสร้างเป็น $(1-y)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ba}_{0.06}]_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3-y\text{CaZrO}_3$ (BNBLT-yCZ) โดยที่ $y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$, และ 0.05 โมล, $(1-z)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ba}_{0.06}]_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3-z\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ (BNBLT-zBSN) โดยที่ $z = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 โมล ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง นอกจากนี้ยังศึกษาปริมาณ x, y, z ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BT

1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมเซรามิก BNBT-xLa โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง
2. เพื่อศึกษาการเตรียมเซรามิก BNBLT-yCZ โดยที่ $y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง
3. เพื่อศึกษาการเตรียมเซรามิก BNBLT-zBSN โดยที่ $z = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง
4. เพื่อศึกษาผลของปริมาณการแทนที่ด้วย La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ที่มีต่อโครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติไพโซอิเล็กทริก, สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของเซรามิกที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมเซรามิก BNBT ที่แทนที่ด้วย La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง
2. ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว รูพรุน ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasi-static d33 testing meter และศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer-controlled modified sawyer-tower circuit
3. วิเคราะห์ผลที่ได้และสรุป

1.4 สมมุติฐานของการวิจัย

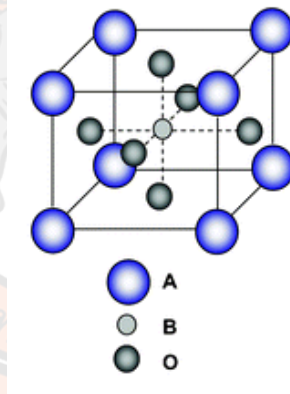
1. สามารถเตรียมเซรามิก BNBT ที่ถูกแทนที่ด้วย La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ ในปริมาณต่างๆ ด้วยเทคนิคการเผาไหม้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน
2. ปริมาณการแทนที่ด้วย La^{3+} , CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ มีผลต่อโครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติไพโซอิเล็กทริก, สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมีคือ 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) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1

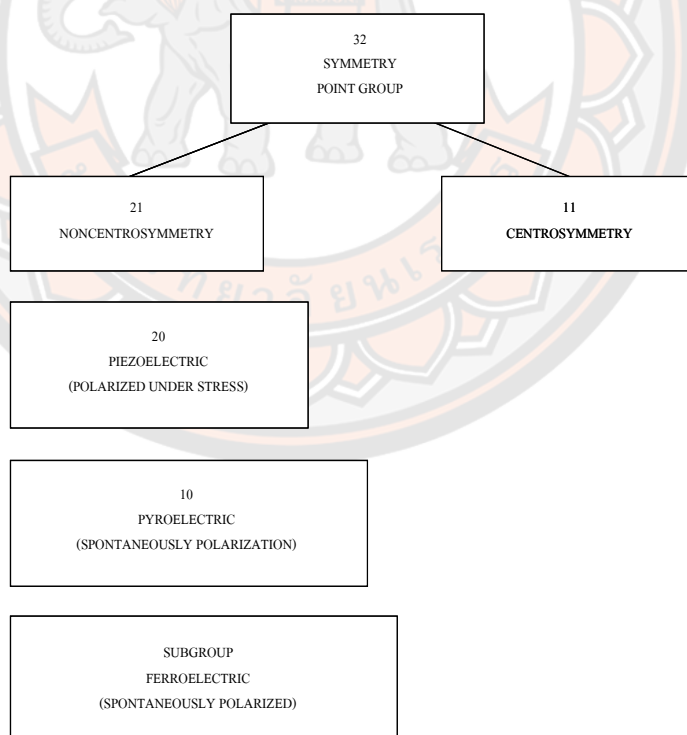


ภาพ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

2.2 ไพโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric Ceramics)

คำว่า “ไพโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดยชองส์และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพล

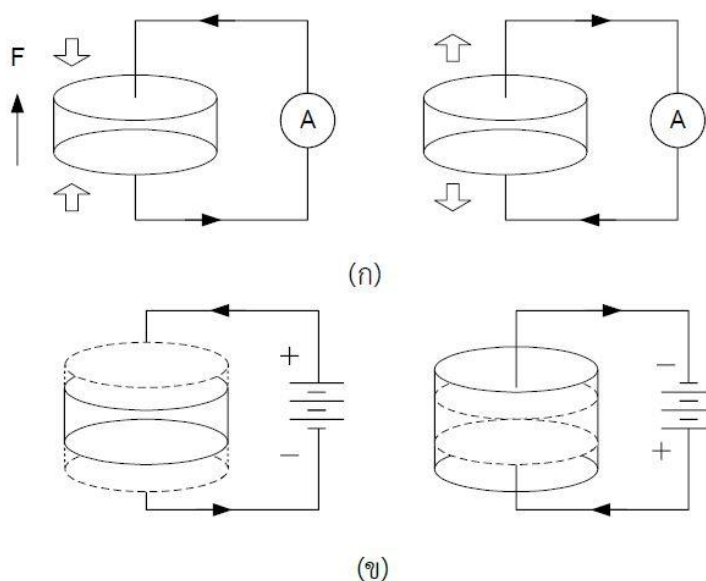
โมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา [24]



ภาพ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในภาพ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกคือวัสดุไพโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพไพโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในภาพ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



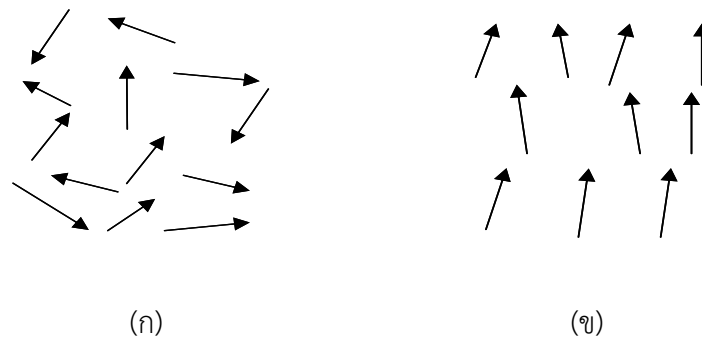
ภาพ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect
(ข) แบบ converse effect

สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในไพโซอิเล็กทริกเซรามิกซึ่งก็คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั้นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อยและเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสถียรสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเททระโกนัล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสอโรโอบีทรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสอโรโรอมบิค มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโอดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเหมือนมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไพโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นไพโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c จาก 20 point groups ของผลึก non-centrosymmetric ที่เป็นไพโซ

ไอโซเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทานเนียสโพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไอโซเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ทำให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไอโซเล็กทริก แต่ไอโซเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่ยังคงเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจได้กล่าวสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

2.3 โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพลาไรเซชันได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่างหรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกันหรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 4 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นไอโซเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



ภาพ 4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling

2.4 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมาเนนท์โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกตินั้นโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า มีความเข้มข้น [25]

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

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (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 ไม่มีทิศทางและการจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

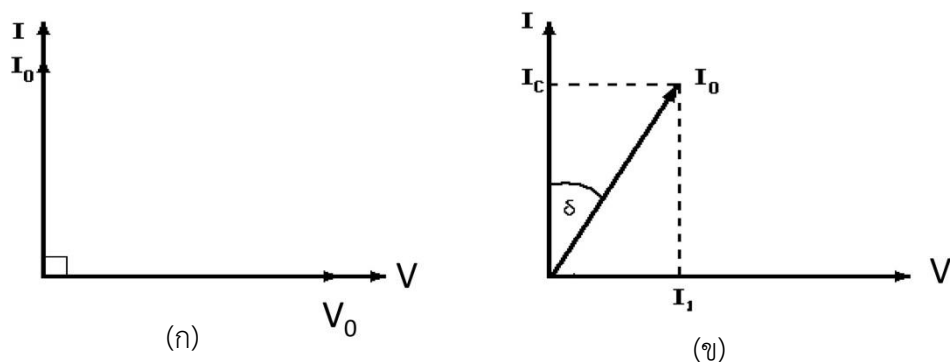
$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

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

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริซตั้งนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ϵ จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

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

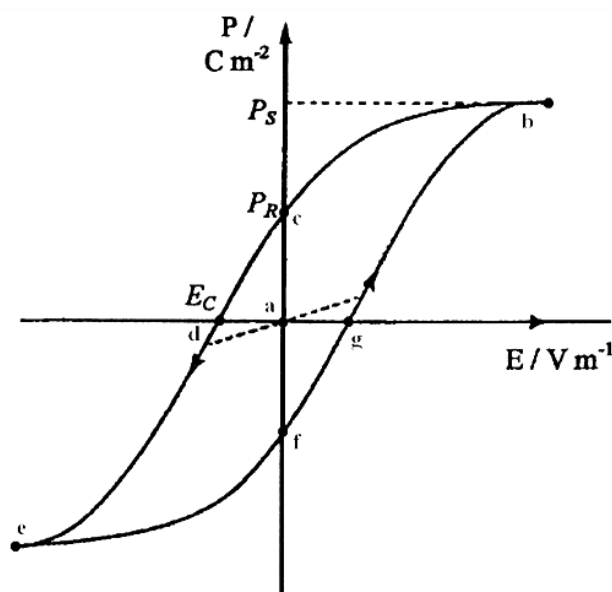
เมื่อ ϵ_r คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $\bar{D} \approx \bar{P}$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 5 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม



ภาพ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 6 เมื่อให้สนามไฟฟ้า เข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือ จุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลง แทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทาง ที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์ หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์โพลาไรเซชัน (remanent value: P_r) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะ ลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_c) ถ้าเราพยายามให้ สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชัน เพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชัน จะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.5 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

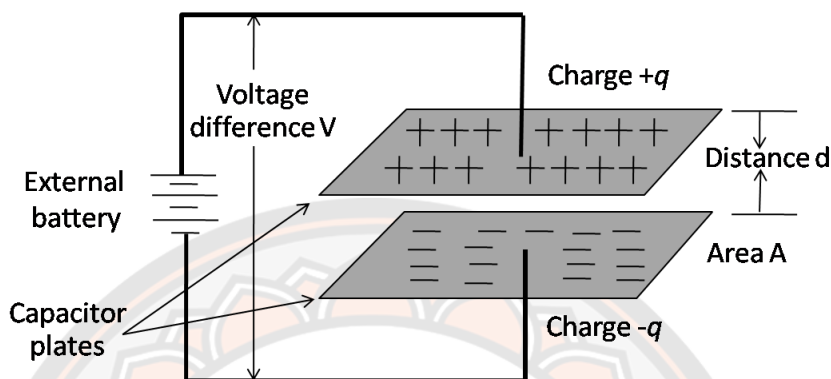
วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net-polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) [26]

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพ 7 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 7

$$Q = CV \quad (7)$$

เมื่อ C คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟาร์ด



ภาพ 7 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (8)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (8)$$

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} ฟาร์ดต่อเมตร

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟาร์ด (F)

D คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิกดังสมการ

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกบ่อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าบ่อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

2.6 การซินเตอร์

การซินเตอร์ (sintering) คือการระบวมการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพขึ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง γ_{gb} ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ γ_{sv} ที่สูงมากด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [27]

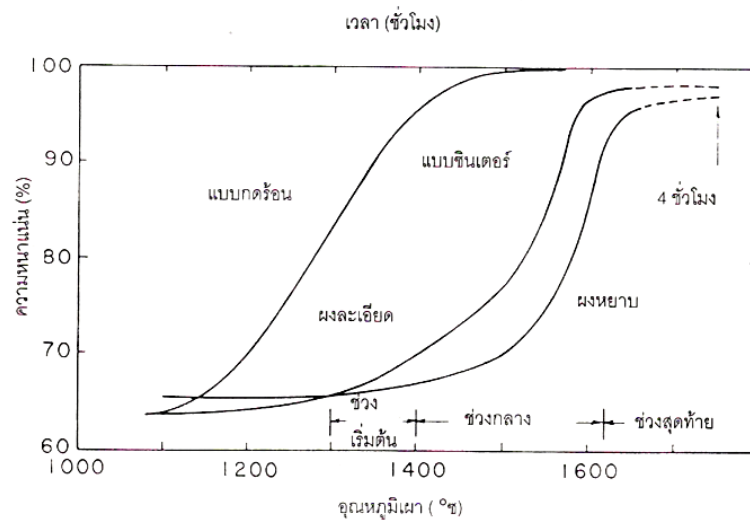
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา

ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 8 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

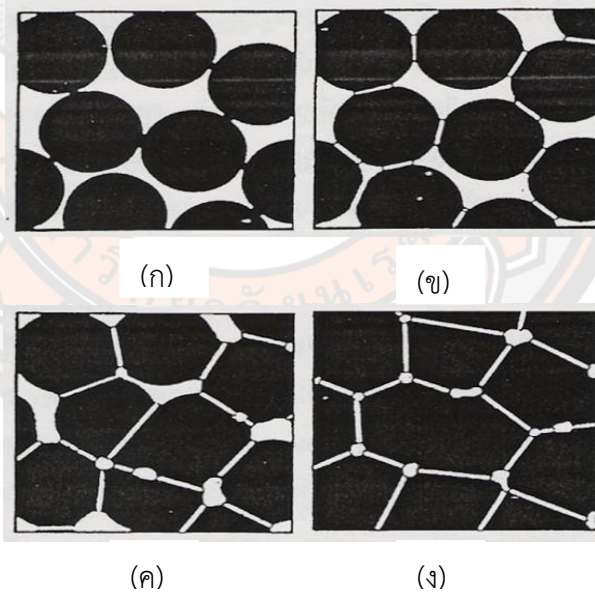
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 9 (ข)

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพ 9 (ง)



ภาพ 8 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 9 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

2.7 การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็วและมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาคและเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการ

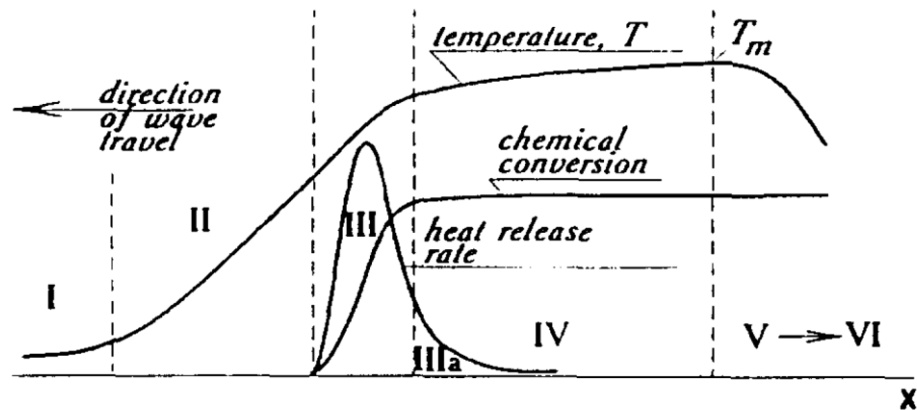
ตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

2.8 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ [28] เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์ทันภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 10



ภาพ 10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้คือส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

2.9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาการระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิด

ปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

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

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นใน วงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นในทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

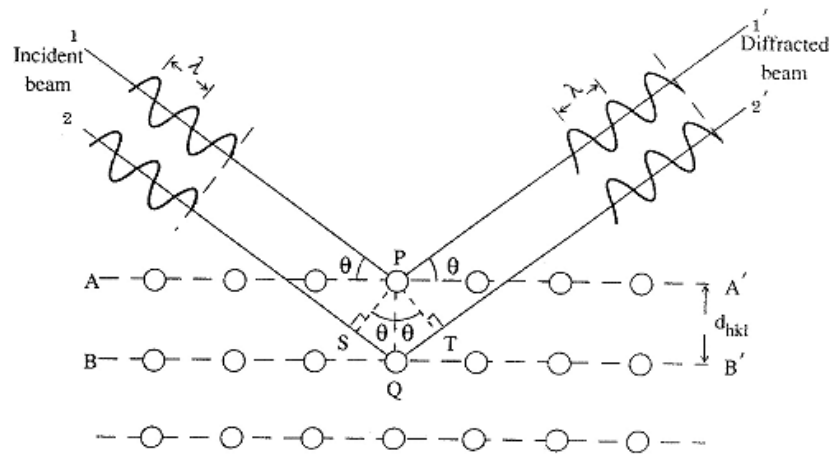
2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของ

อิเล็กตรอนปฐุมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐุมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 11



ภาพ 11 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (10)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (11)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (13)

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13)$$

ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b และ c จากสมการที่ (13) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

สำหรับเลตไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d -spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (15)

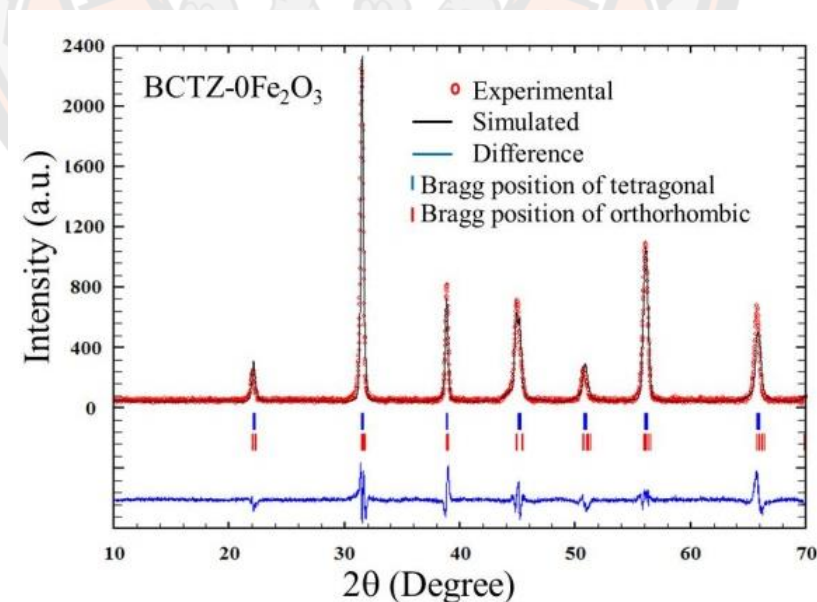
$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (15)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟ

กระบวนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Rodriguez, 2000, p.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 (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (เส้นสีแดง) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพ 12



ภาพ 12 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof

2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กที่สุดได้เพียง $0.2 \mu\text{m}$ เท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุมีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทาง การเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมโคร (ไม่เกิน 10 nm) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้กับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

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

2.11 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นหมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า

“เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (16)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_{fl} คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G / V \quad (17)$$

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

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density: ρ_r) นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (18)

$$\rho_r (\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (18)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.12 สมบัติการกักเก็บพลังงาน

ความสามารถในการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุประเภทไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กับความสามารถ ในการเก็บประจุ (C) โพลาริเซชัน (P) ของวัสดุและสนามไฟฟ้าภายนอก (E) โดยการเก็บประจุถูกอธิบายได้ในเทอมของการเปลี่ยนแปลงประจุเพิ่มเติม (Q) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงดันไฟฟ้า (V) ดังสมการต่อไปนี้ [15]

$$C = \frac{dQ}{dV} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (19)$$

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

$$U_{st} = \frac{W}{Ad} = \frac{\int_0^{Q_{max}} V dQ}{Ad} = \int_0^{D_{max}} E dD \quad (20)$$

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

สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกเชิงเส้น (เมื่อสภาพยอมทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าภายนอก) สมการนี้สามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

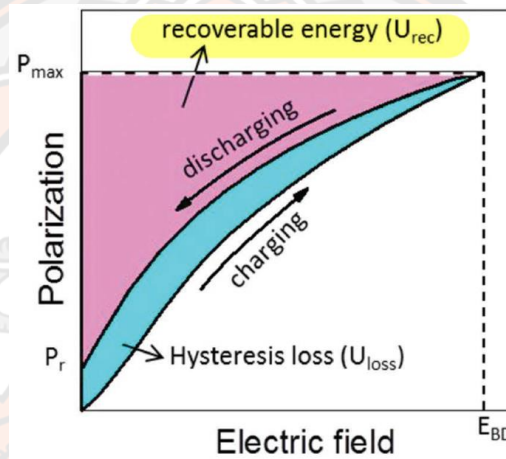
$$U_{st} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (21)$$

ซึ่งการกระจัดทางไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กับโพลาริเซชันจาก $D=P+\epsilon_0 E$ ในกรณีวัสดุไดอิเล็กทริกแบบไม่เป็นเชิงเส้น รีแลกซ์-เฟร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าจะมีค่าสูงซึ่งทำให้การกระจัดทางไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ P ซึ่งสามารถอธิบายการถ่ายเทพลังงานในความหนาแน่นพลังงานที่ถูกกักเก็บ (U_{st}) และความหนาแน่นพลังงานที่ถูกปลดปล่อย (U_{rec}) ซึ่งคำนวณได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟระหว่างแกนโพลาริเซชันกับเส้นโค้งชาร์จและดิสชาร์จ (ในภาพ 3) ตามลำดับ จากสมการต่อไปนี้

$$U_{st} = \int_0^{P_{max}} EdP \quad (22)$$

$$U_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP \quad (23)$$

เมื่อ P_r และ P_{max} คือโพลารไรเซชันคงค้างและโพลารไรเซชันสูงสุด จากสมการด้านบน ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงสุด โพลารไรเซชันสูงสุดและสนามไฟฟ้าสูงสุดจะช่วยเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในวัสดุไดอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้ควรมีการสูญเสียไดอิเล็กทริกและการนำไฟฟ้าที่ต่ำเพื่อให้ทนต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้ดีขึ้น



ภาพ 13 การปลดปล่อยความหนาแน่นพลังงานและการสูญเสียการกักเก็บพลังงาน จากงานฮีสเทอรีซิส

2.13 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

2.13.1 ผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง

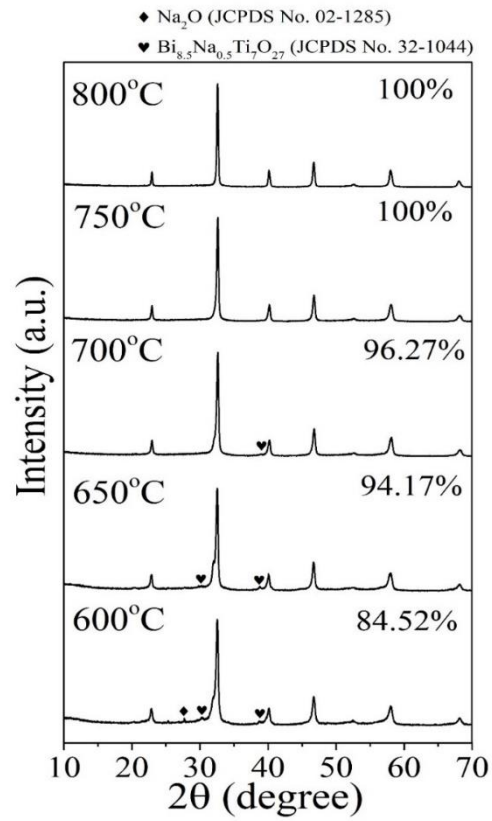
B. Thatawong และคณะ [29] ได้สังเคราะห์เซรามิก $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (0.94BNT-0.06BT) ด้วยวิธีเผาไหม้สถานะของแข็ง ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 600-800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750°C และที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150°C จากผลการวิเคราะห์พบว่าเซรามิก 0.94BNT-0.06BT แสดงเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์โกนัลในอัตราส่วน 53: 47 เซรามิกมีความหนาแน่นสูง 5.84 g/cm³ มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 8405 และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก 161 pC/N ซึ่งมีบริเวณเฟสรอยต่อแบบมอร์โฟโทรปิก (MPB)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของผงผลึก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)

ภาพ 14 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ที่มุม $2\theta = 10-70$ องศา ของผงผลึก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วน 1:1.11 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 โดยแสดงพีกคู่ขึ้นที่มุมประมาณ 38-42 องศา และมีพีกเดี่ยวที่มุมประมาณ 45-48 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ BaTiO_3 (BT) มีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบเทตระโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 05-0626 โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพีกเดี่ยวที่มุมประมาณ 38-42 องศา และพีกคู่ที่มุมประมาณ 45-48 องศา จากรูปสังเกตได้ว่าพีก XRD ที่มุมประมาณ 40 และ 46 องศา เป็นพีกเดี่ยวที่มีความกว้างในทุกอุณหภูมิแคลไซน์ซ์ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างเฟสของผงผลึก BNT-BT แสดงเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง นอกจากนั้น จากผลการทดลองพบว่า XRD ของผงผลึก BNT-BT แสดงเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ \blacklozenge Na_2O ที่มุม 2θ เป็น 27.62 องศา และ \heartsuit $\text{Bi}_{8.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ที่มุม 2θ เป็น 30.22 กับ 38.82 องศา เมื่อใช้อุณหภูมิแคลไซน์ซ์ต่ำที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ซ์สูงขึ้นเป็น 650-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฟสแปลกปลอมของสารประกอบ Na_2O ได้หายไป แต่เฟสของ $\text{Bi}_{8.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ยังคงอยู่ และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ซ์เพิ่มจนถึง 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง XRD ของผงผลึกแสดงเฟสเดี่ยวเพอโรฟสไกต์ร้อยละ 100 โดยร้อยละความบริสุทธิ์ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ซ์สูงขึ้นดังแสดงในภาพ 14 ซึ่งสามารถคำนวณหาร้อยละความบริสุทธิ์ได้จากสมการที่ 15

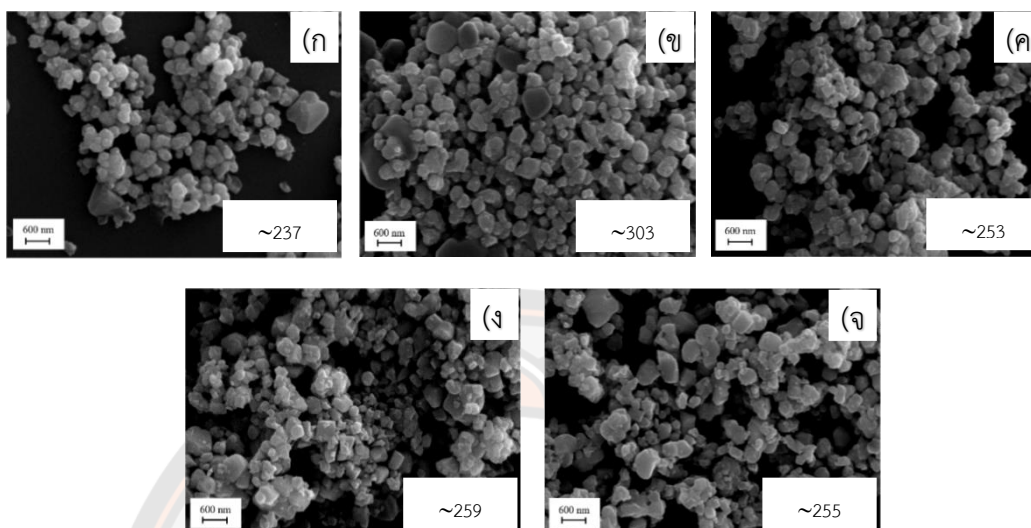
$$\% \text{ perovskite phase} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{impurity}}} \times 100 \quad (24)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$ คือ พิกการเลี้ยวเบนของเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีความเข้มสูงสุด
 I_{impurity} คือ พิกการเลี้ยวเบนของเฟสแปลกปลอมที่มีความเข้มสูงสุด



ภาพ 14 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก BNT-BT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง มีอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของผงผลึก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)



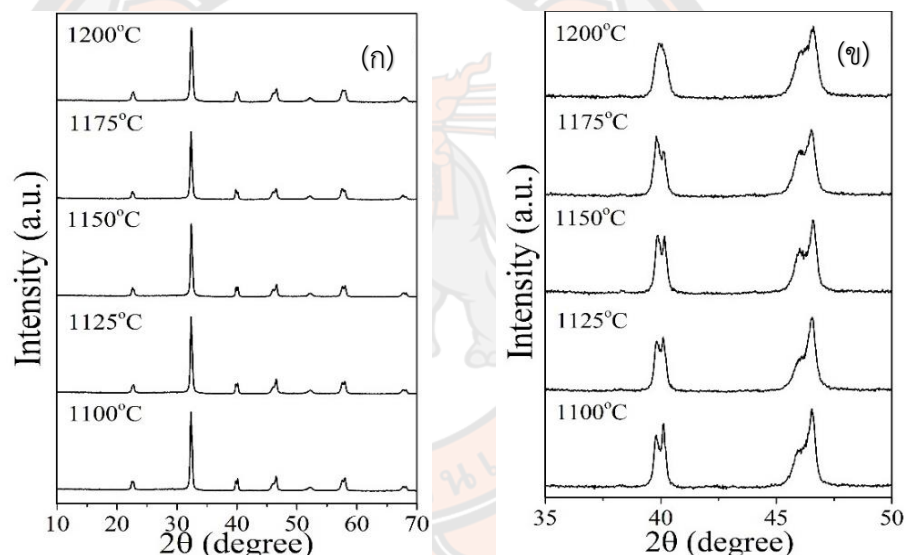
ภาพ 15 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์เป็น; (ก) 600 (ข) 650 (ค) 700 (ง) 750 และ (จ) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ เป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ภาพ 15 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของผงผลึก BNT-BT มีลักษณะค่อนข้างกลม เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอระหว่าง 230-300 nm เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นจาก 600 เป็น 650 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นมากกว่า 650 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าลดลง

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)

นำผงผลึก BNT-BT ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด จากนั้นเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วย XRD ได้ผลดังแสดงในภาพ 16 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอโรฟส

โกต์แบบรอมโบอีตรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 โดยแสดงพิกัด (003)/(021) ที่มุมประมาณ 38-42 องศา และพิกัดเดียว (202) ที่มุมประมาณ 45-48 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ BaTiO_3 (BT) มีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสโกต์แบบเทตระโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 05-0626 โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพิกัดเดียว (111) ที่มุมประมาณ 38-42 องศา และพิกัด (002)/(200) ที่มุมประมาณ 45-48 องศา จากรูปพบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1100-1175 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงพิกัดทั้งสองมุม และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1200 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงพิกัดเดียวแบบกว้างที่มุมประมาณ 40 องศา และพิกัดที่มุมประมาณ 46 องศา ผลการทดลองนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างเฟสของเซรามิก BNT-BT มีโครงสร้างเฟสรวมระหว่างรอมโบอีตรัลและเทตระโกนัลในทุกอุณหภูมิซินเตอร์

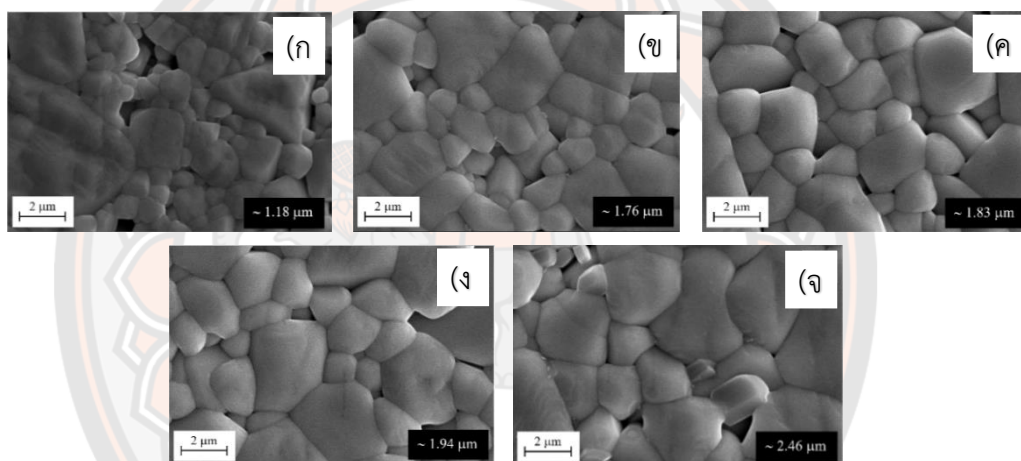


ภาพ 16 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์อยู่ระหว่าง 1100 -1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $2\theta = 10-70$ องศา (ข) $2\theta = 35-50$ องศา

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของของผงผลึก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT) ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1100-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในภาพ 17 พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิก BNT-BT มีรูปร่างค่อนข้างเหลี่ยม และมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง ที่อุณหภูมิการซินเตอร์ต่ำ (1100 องศาเซลเซียส) เซรา

มิกแสดงรูพรุนระหว่างขอบเกรนในปริมาณมาก สังเกตเห็นขอบเกรนไม่ชัดเจน และมีการกระจายของขนาดเกรนที่ไม่สม่ำเสมอ (ภาพ 17 (ก)) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1125 องศาเซลเซียส ปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัด สังเกตเห็นขอบเกรนของเซรามิกได้ดียิ่งขึ้น (ภาพ 17 (ข)) ที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1150 องศาเซลเซียส ขอบเกรนมีการผนึกตัวมากขึ้น ขอบเกรนชัดเจนมากขึ้น รูพรุนและการกระจายตัวของขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง (ภาพ 17 (ค)) และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส (1175-1200 องศาเซลเซียส ภาพ 17 (ง) และ (จ)) พบว่ารูพรุนระหว่างขอบเกรนมาปริมาณมากขึ้นและมีการกระจายของขนาดเกรนที่ไม่สม่ำเสมอ สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยเพิ่มจาก 1.18 μm เป็น 2.46 μm เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 1100 เป็น 1200 องศาเซลเซียส



ภาพ 17 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น; (ก) 1100, (ข) 1125, (ค) 1150, (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)

เมื่อทำการศึกษาความหนาแน่นที่วัดได้ และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ พบว่าความหนาแน่นที่วัดได้และความหนาแน่นสัมพัทธ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และมีความมากที่สุดที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1150 องศาเซลเซียส (ความหนาแน่นเป็น 5.84 g/cm^3 และความหนาแน่นสัมพัทธ์เป็น 97.66 %) ความเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นลดลง ดังแสดงในตาราง 1 ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ตาราง 1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-BT ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน

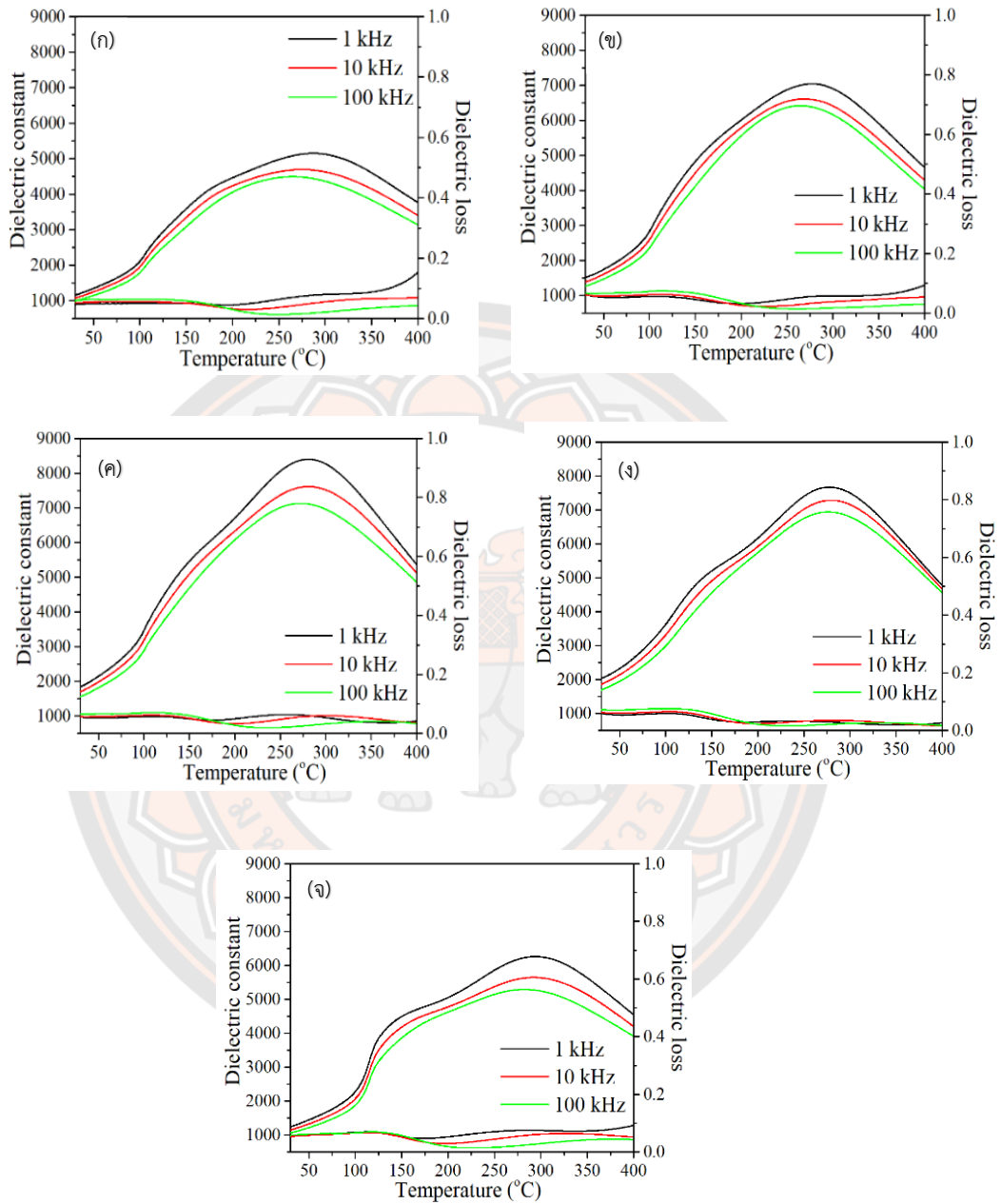
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
1100	5.56	92.98
1125	5.67	94.82
1150	5.84	97.66
1175	5.77	96.49
1200	5.74	95.99

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT (BNT-BT)

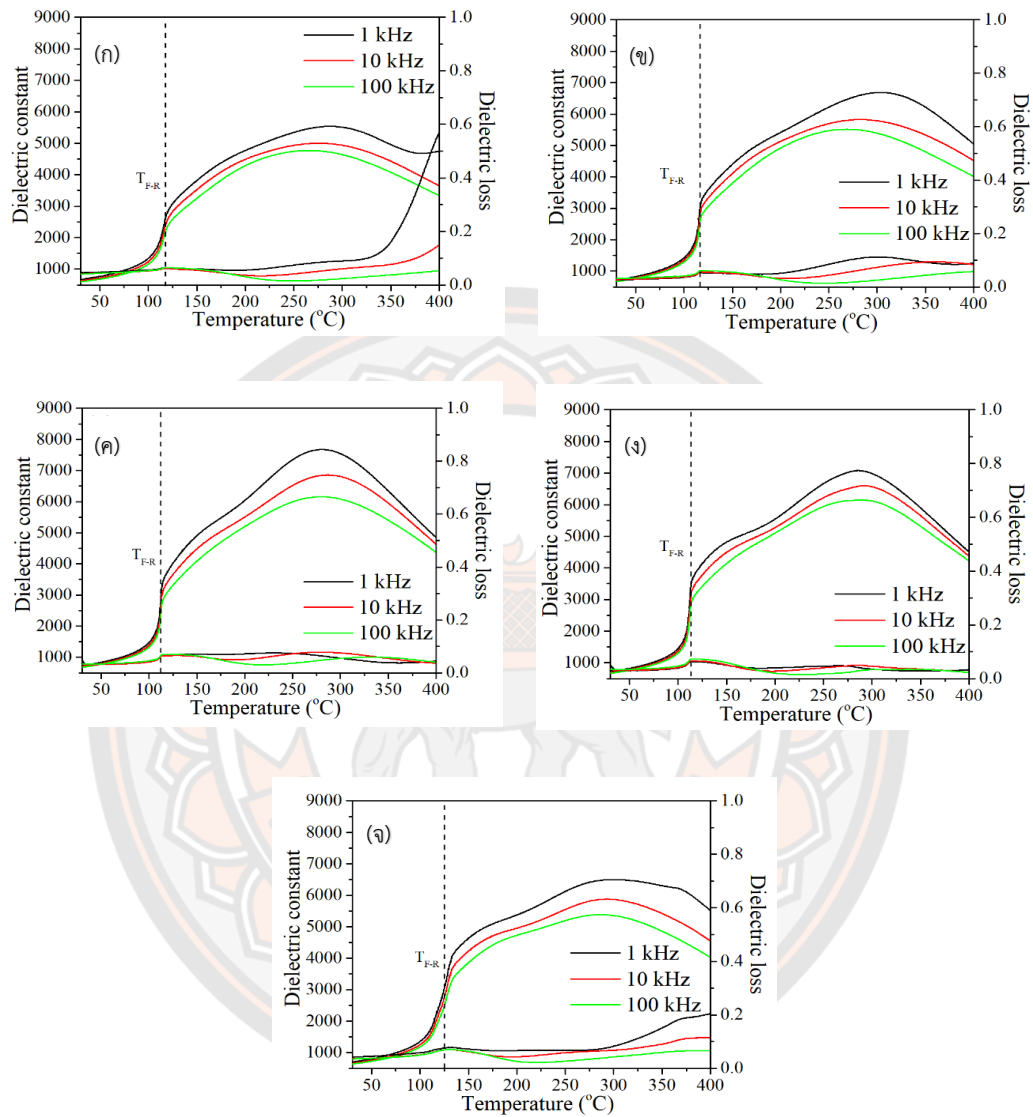
ภาพ 18 (ก)-(จ) และ ภาพ 19 (ก)-(จ) แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ซึ่งประกอบด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิในการวัด (30-400 องศาเซลเซียส) ของตัวอย่างที่ไม่ผ่านการจัดเรียงซ้ำและตัวอย่างที่จัดเรียงซ้ำแล้วตามลำดับ โดยใช้ความถี่ในการวัดเป็น 1, 10 และ 100 kHz จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างเซรามิกที่ไม่ผ่านการให้สนามไฟฟ้าเพื่อจัดเรียงซ้ำแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับความถี่ในทุกอุณหภูมิซินเตอร์ และพีครอบๆ จุดสูงสุดมีความกว้างอย่างเห็นได้ชัดดังแสดงในภาพ 18 (ก)-(จ) ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิก BNT-BT แสดงลักษณะเฉพาะในกลุ่มของเซรามิกรีแลกเซอร์ โดยปกติแล้วเซรามิกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลักจะประกอบด้วยพีคไดอิเล็กทริกจำนวนสองพีค นั่นคือ พีคของอุณหภูมิการเปลี่ยนซ้ำ (depolarization temperature (T_d)) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการวิวัฒนาการเฟสจากรอมโบฮีดรัล (R3c) ไปเป็น เทตระโกนัล (P4bm) และพีคที่สองคือพีคที่แสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุด (T_m) โจและคณะรายงานว่าพีคที่เกิดขึ้นหรือพฤติกรรมต่างๆของไดอิเล็กทริกในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลัก เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของซ้ำในระดับนาโน (polar nanoregions; PNRs) เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นได้ทำลายความเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นจากงานวิจัยก่อนหน้านี้จึงเกิดการศึกษาและทำให้ทราบว่าพีคไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำเมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าให้ซ้ำจัดเรียงตัวแล้วจะพบว่าเกิดพีคของอุณหภูมิการผ่อนคลายเฟอร์โรอิเล็กทริก (T_{F-R}) ขึ้นแทนที่จะเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนซ้ำ (T_d) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น T_d และ T_{F-R} มีค่าลดลง และมีค่าน้อยที่สุดเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้น ค่า T_d และ T_{F-R} มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในตาราง 2 แต่การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ T_m มากนัก

(ตารางที่ 2) สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $T_m(\epsilon_m)$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเป็น 8405 เมื่ออุณหภูมิขึ้นเป็น 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 7000 จากนั้นลดลง ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทางกายภาพที่วิเคราะห์ไปก่อนหน้านี้ ในส่วนของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.06 ดังแสดงในตาราง 2





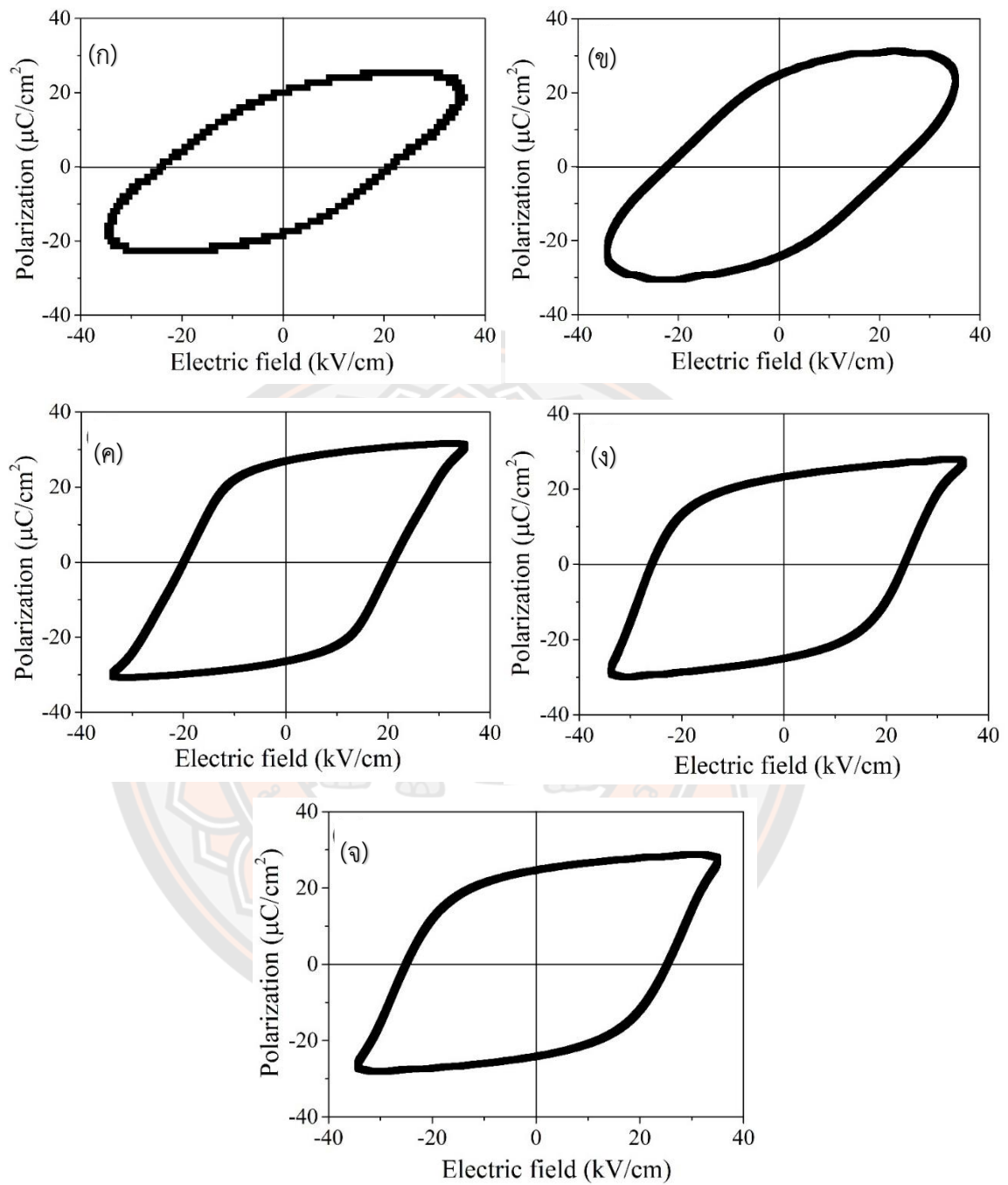
ภาพ 18 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันโดยที่ (ก) 1100°C, (ข) 1125°C, (ค) 1150°C, (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C



ภาพ 19 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันซึ่งผ่านการจัดเรียงซ้ำ (ก) 1100°C , (ข) 1125°C , (ค) 1150°C , (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNT-BT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 35 kV/cm แสดงในภาพ 20 ลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสไม่อิมิตัวแสดงในภาพ 20 (ก), (ข) ซึ่งสอดคล้องกับผลทดลองก่อนหน้านี้ ซึ่งค่าสภาพขั้วคงค้าง (P_r) เพิ่มขึ้นและค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ลดลง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้น P_r มีค่าลดลง และ E_c มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นมากกว่า 1150 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวอย่างมีรูพรุนเกิดขึ้นและความหนาแน่นต่ำ ส่งผลต่อการลดลงของค่า P_r และการเพิ่มขึ้นของค่า E_c มีแนวโน้มการลดลงและเพิ่มขึ้นเหมือนกัน แสดงตามตารางที่ 2 โดยมีค่า P_r สูงสุดเท่ากับ $26.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่า E_c ต่ำสุดเท่ากับ $20.79 \text{ kV}/\text{cm}^2$ แต่เมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 35 kV/cm เซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1100 และ 1125 องศาเซลเซียส เซรามิกเกิดการพังทลายเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าที่เพิ่มสูงมากอาจทำให้บางจุดเกิดการลัดวงจรได้ ซึ่งอาจเกิดจากความหนาแน่นของตัวอย่างและความพรุน ในขณะที่เซรามิก อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 ถึง 1200 องศาเซลเซียส สามารถตรวจวัดภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงกว่า 35 kV/cm ขึ้นไปได้ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ การเพิ่มของอุณหภูมิในเซรามิก BNT-BT ช่วยทำให้ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำกว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงตามตารางที่ 2 พบว่าค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 134 เป็น 161 pC/N เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์จาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส ต่อมา มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น (1175 และ 1200) องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์เป็น 1150 องศาเซลเซียส มีค่า d_{33} มากที่สุดเป็น 161 pC/N



ภาพ 20 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNT-BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน (ก) 1100°C, (ข) 1125°C, (ค) 1150°C, (ง) 1175°C และ (จ) 1200°C

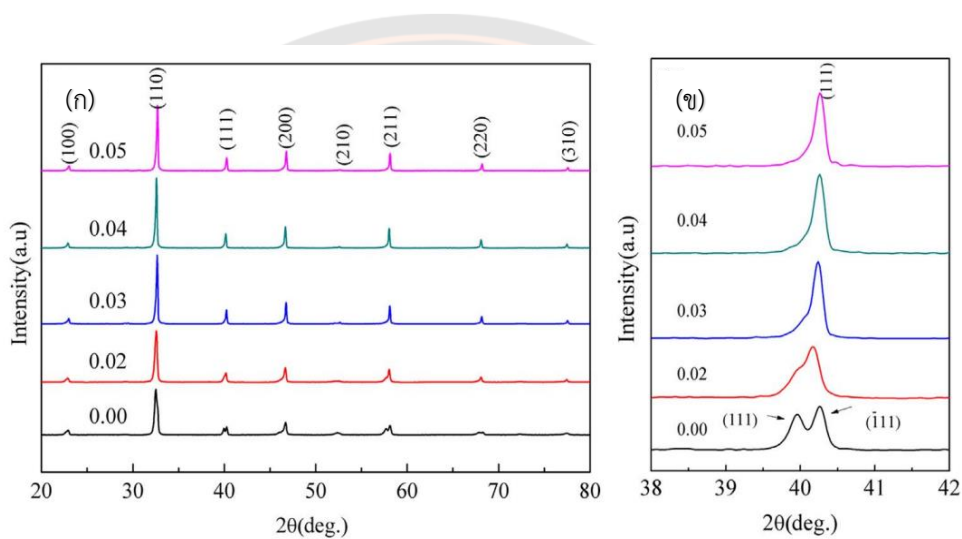
ตาราง 2 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT

อุณหภูมิ ซินเตอร์ (°C)	อุณหภูมิการ เปลี่ยนเฟส		T_{F-R} (°C)	ϵ_m	$\tan\delta$ ที่ T_m	P_r (μ C/cm ²)	E_c (kV/cm ²)	d_{33} (pC/N)
	(°C)							
	T_d	T_m						
1100	128.4	284.6	117.0	5150	0.07	20.23	21.43	134
1125	119.9	277.6	116.6	7043	0.06	24.77	23.22	155
1150	114.3	280.4	112.3	8405	0.06	26.72	20.79	161
1175	131.8	277.6	113.1	7673	0.03	23.74	23.78	157
1200	122.8	290.2	125.1	6263	0.08	24.35	25.63	140

ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ผงผลึก BNT-BT ที่มีความบริสุทธิ์ ขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง และสามารถสังเคราะห์เซรามิก BNT-BT ที่มีความหนาแน่นสูง สมบัติไดอิเล็กทริก ($\epsilon_m \approx 8405$) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ($P_r \approx 26.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c \approx 20.79 \text{ kV}/\text{cm}^2$) และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} \approx 161 \text{ pC}/\text{N}$) สูงเมื่อเทียบกับเซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังนั้นวิธีการเผาไหม้จึงเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีในการสังเคราะห์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

2.13.2 Huge strain and energy storage density of A-site La^{3+} donor doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics.

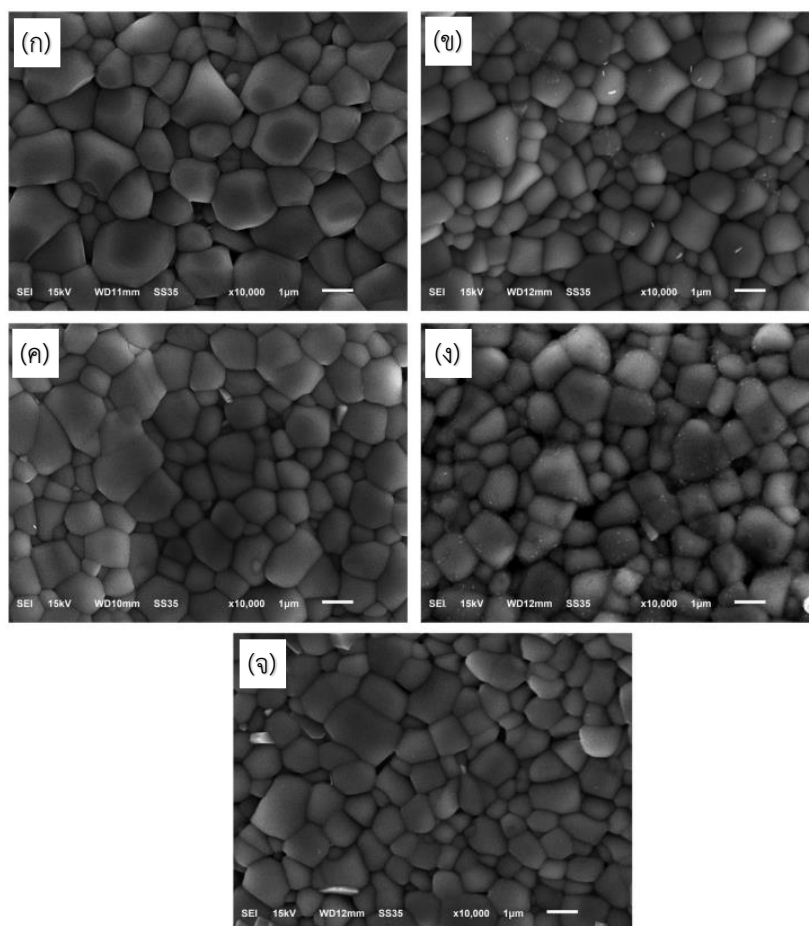
Fangfang Li และคณะ [16] ได้ปรับปรุงเซรามิกระบบ BNT-BT โดยการแทนที่ La^{3+} ในตำแหน่ง A-site ด้วยวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ปริมาณ $\text{La}^{3+} = 0, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 โมล โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าที่ปริมาณ $\text{La}^{3+} = 0.05$ โมล สามารถปรับปรุงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 1.66 J/cm^3 ที่สนามไฟฟ้า 105 kV/cm



ภาพ 21 แบบรูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-100xLa (ก) ที่มุม $2\theta = 20-80^\circ$ (ข) ที่มุม $2\theta = 38-42^\circ$

แบบรูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-100xLa ($0 \leq x \leq 0.05$) ในช่วง 2θ ตั้งแต่ 20° ถึง 80° แสดงไว้ในภาพ 21(a) ซึ่งแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เดี่ยวที่ไม่มีเฟสแปลกปลอม และที่ขยายใหญ่ขึ้นในช่วง $2\theta = 38-42^\circ$ แสดงในภาพ 21(ข)

สำหรับเซรามิกระบบ BNBT โดยทั่วไปโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัลนั้นมีลักษณะเฉพาะของการเกิดพีคคู่ $(111)_R/(-111)_R$ และเมื่อปริมาณการเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น สังเกตได้ว่าพีคคู่ $(111)_R/(-111)_R$ มีแนวโน้มที่จะรวมกันและกลายเป็นพีคเดี่ยว (111) บ่งชี้การลดลงของโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัล จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Liu และคณะแสดงให้เห็นว่าเฟสเทอร์โกนัลมีอยู่ในเซรามิก BNBT ที่เจือด้วย La^{3+} ดังนั้นเซรามิกจึงเป็นโครงสร้างผสมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์โกนัล

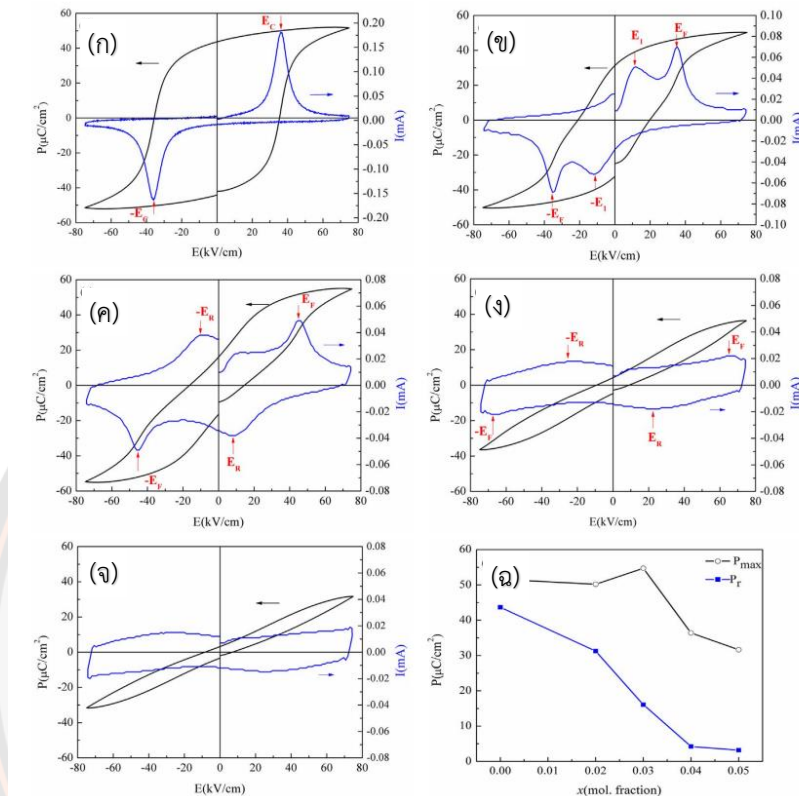


ภาพ 22 แสดงภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิก BNBT-100xLa (ก) $x=0.00$, (ข) $x=0.02$, (ค) $x=0.03$, (ง) $x=0.04$, (จ) $x=0.05$.

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเซรามิก BNBT-100xLa ($0 \leq x \leq 0.05$) ตัวอย่างแสดงในภาพ 22 เมื่อเปรียบเทียบกับ BNBT การเติบโตของเกรนใน BNBT-100xLa ถูกยับยั้งด้วยการเติม La^{3+} ขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1–2 ไมโครเมตร

ผลของการเจือสาร La^{3+} จากตัวให้อิเล็กตรอนสำหรับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแสดงให้เห็นรูป P-E และรูป I-E ดังแสดงในภาพ 23 เซรามิก BNBT มีวงวนฮิสเทอรีซิสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป ซึ่งมีโพลาริเซชันคงค้างสูง ($P_r = 43.67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ด้วยการเพิ่มขึ้นของ La^{3+} รูปของ P-E ของเซรามิก BNBT-100xLa จึงมีความเอียงและบางเพิ่มขึ้น โพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และ P_r มีค่าลดลงเรื่อยๆ ในภาพที่ 23(จ) ซึ่งจากผลที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-100xLa นั้นอ่อนลงเมื่อเกิดการรวมตัวกันของ La^{3+} ดังนั้นการเจือ La^{3+} สามารถกระตุ้นการหยุดชะงักของเฟส

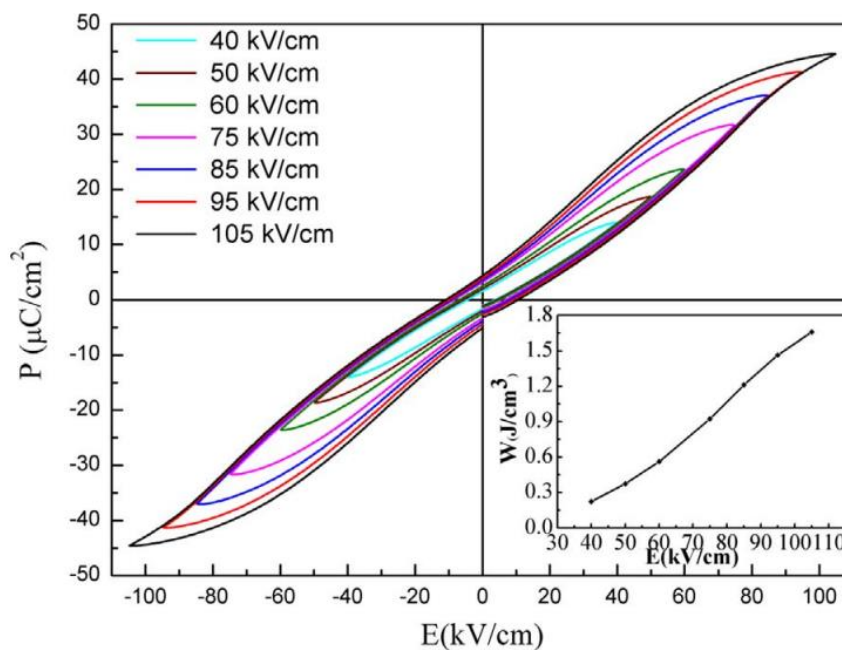
เฟอร์โรอิเล็กทริกและโครงสร้างรวมโบฮีตรัลซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



ภาพ 23 วงวนฮิสเทอรีซิส P-E และ I-E อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNBT-100xLa ที่ 75 kV/cm ที่ ความถี่ 0.1HZ (ก) x=0.00, (ข) x=0.02, (ค) x=0.03, (ง) x=0.04, (จ) x=0.05 และการแปรผันของ P_r และ P_{max} ที่มีปริมาณ La ต่างกันสำหรับเซรามิก BNBT-100xLa (ฉ)

เซรามิกแบบรีแลกเซอร์ที่มีวงวนฮิสเทอรีซิสแบบเอียงนั้นมีค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่สูง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ $W = \int_0^{P_{max}} EdP$ พิกสูงสุด สำหรับ BNBT-5La สังเกตว่ารูป P-E (ภาพ 23(จ)) ถูกบีบให้บางและแสดงพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน W เท่ากับ 0.93 J/cm^3 , P_{max} สูง ($31.64 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) และ P_r ต่ำ ($3.19 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) ได้รับจากเซรามิก BNBT-5La ที่สนามไฟฟ้า 75 kV/cm ในการตรวจสอบความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานของ BNBT-5La เพิ่มเติม เส้นโค้ง W-E จะได้รับ การเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานเป็นแบบเส้นตรงด้วยสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ด้วยการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของ

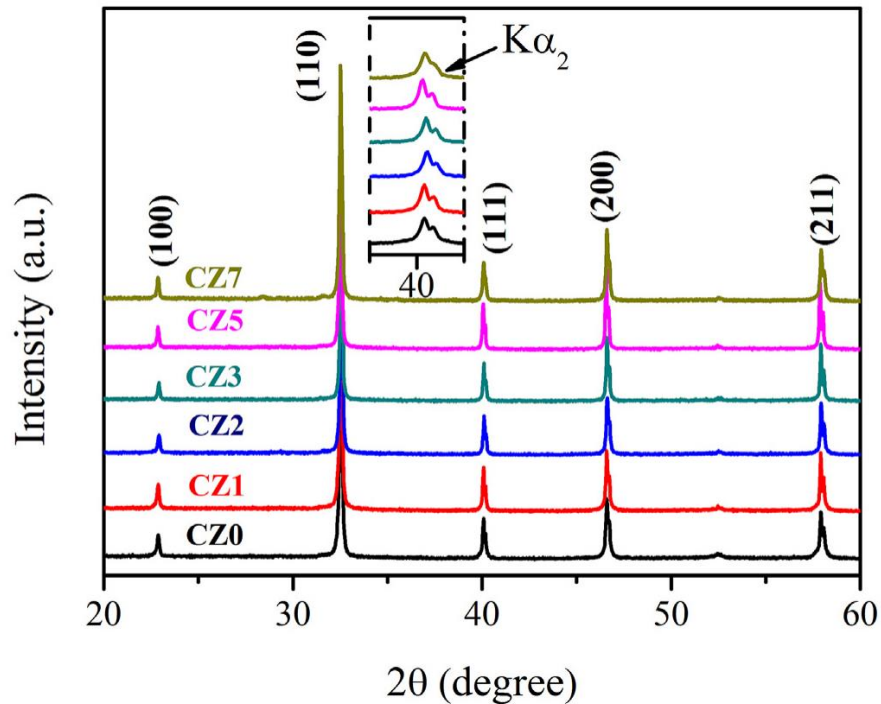
สนามไฟฟ้าที่ใช้ พลังงานที่เก็บไว้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น และ W ถึง 1.66 J/cm^3 ที่สนามไฟฟ้า 105 kV/cm ดังแสดงในภาพ 24



ภาพ 24 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNBT-5La ที่สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

2.13.2 Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3$ modified by CaZrO_3

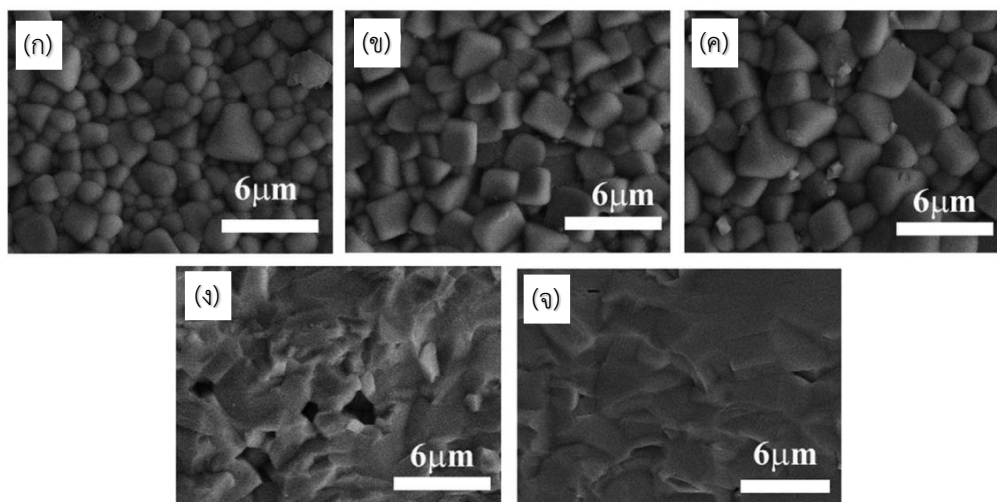
Qiang Li และคณะ [20] ได้เตรียมเซรามิก $1-x(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{CaZrO}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800-900$ องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1160-1190$ องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ซึ่งพบว่าการแทนที่ของ CaZrO_3 ที่ปริมาณ 0.03 โมล เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการปรับปรุงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNT-BT โดยการวัดสมบัติการโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm เซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 0.7 J/cm^3 ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้น



ภาพ 25 แบบรูป XRD ของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ ที่ $x = 0 - 0.07$ ที่อุณหภูมิห้องและแสดงมุมมองแบบขยายของรูปแบบ XRD

แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ แบบไม่มีขั้วแสดงในภาพ 25 พีคที่เกิดขึ้นของ $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ แสดงให้เห็นว่าเป็นโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ABO_3 ทั่วไปและไม่พบเฟสแปลกปลอมในภาพที่ 25 สิ่งที่พบในภาพที่มุม 40 แสดงให้เห็นพีคคู่ซึ่งเป็นของ $\text{K}\alpha_2$ หมายความว่าทุกตัวอย่างเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก

ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ พร้อม $x = 0, 0.03$ และ 0.07 แสดงในภาพ 26 (ก), (ข) และ (ค) ตามลำดับ ด้วยการเพิ่มปริมาณ CZ ที่มากขึ้น เซรามิกแสดงพื้นผิวที่สม่ำเสมอ ความพรุนลดลงและเซรามิกมีขนาดเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น ซึ่งผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถเห็นได้ในพื้นผิวที่แตกหักของ $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ โดยที่ $x = 0$ และ 0.03 ซึ่งแสดงในภาพ 26(ง) และ (จ) Puli และคณะได้สังเกตเห็นปรากฏการณ์เดียวกันนี้เช่นกัน และตามรายงานก่อนหน้านี้ Ca^{2+} ไอออนจะรวมตัวกันที่บริเวณขอบเกรนส่งผลให้ได้พื้นผิวสม่ำเสมอ เซรามิกที่มีขนาดเกรนใหญ่และไม่เป็นเนื้อเดียวกันมี "แรงยึดเหนี่ยว" ที่แข็งแกร่งกว่าซึ่งจะสร้างไดโพลไฟฟ้าแบบผันกลับไม่ได้มากขึ้นภายหลังการยกเลิกสนามไฟฟ้าภายนอกและนำไปสู่ P_r ที่มากขึ้น เกรนที่มีขนาดเล็กและสม่ำเสมออาจมี "แรงยึดเกาะ" ต่ำกว่า ดังนั้นจะได้ค่า P_r ที่น้อยลงซึ่งส่งผลให้ได้รับความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานที่มากขึ้น

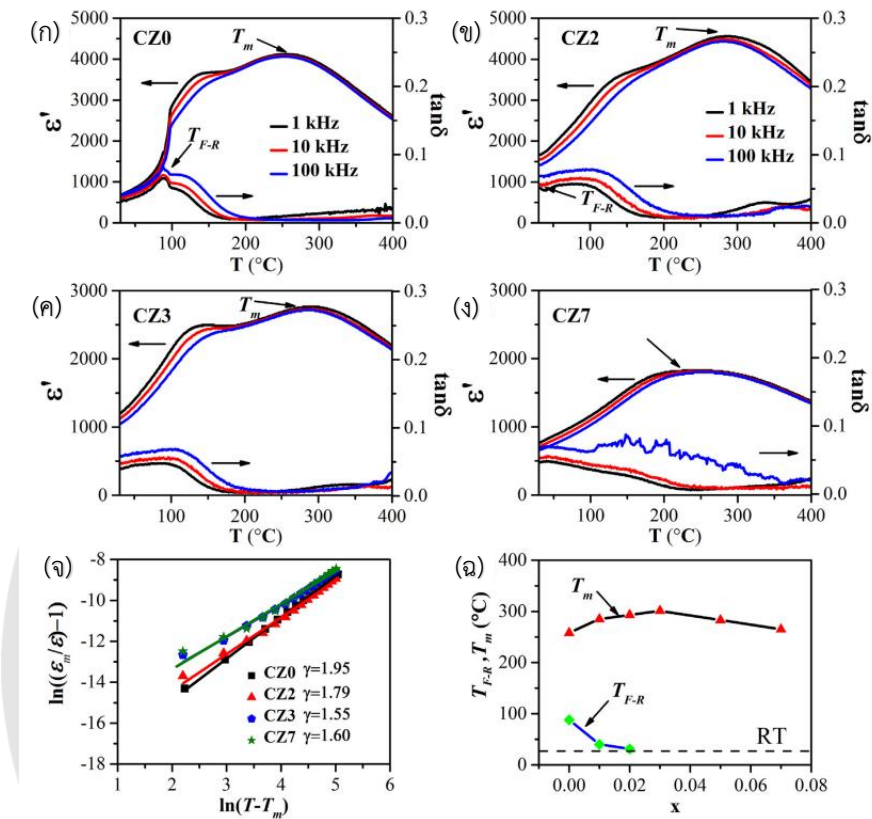


ภาพ 26 (ก)-(ค) โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT6}-x\text{CZ}$ โดยที่ $x = 0, 0.03, 0.07$ และ (ง)-(จ) โครงสร้างจุลภาคพื้นผิวการแตกหักของ BNBT6 และ $0.97\text{BNBT6}-0.03\text{CZ}$

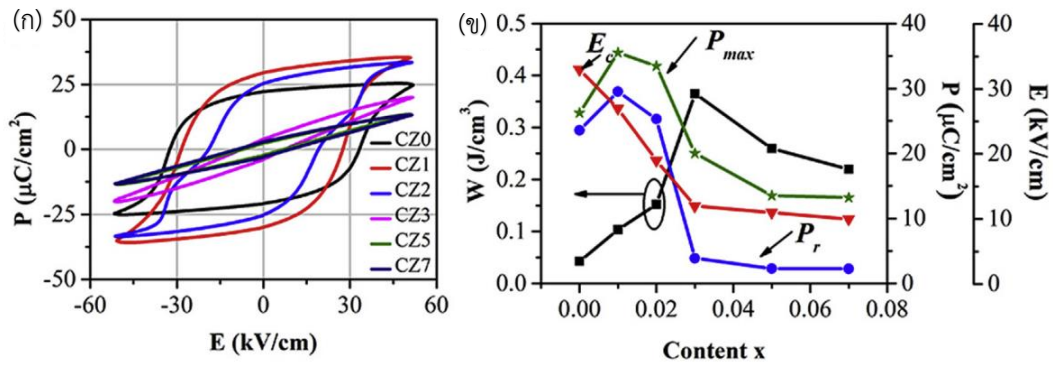
ภาพ 27 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็ก (tan δ) ของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT6}-x\text{CZ}$ ที่ความถี่แตกต่างกัน พิกัดที่เกิดขึ้นสังเกตได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของภาพ 28(a) คือ T_m และ T_{F-R} ตามรายงานก่อนหน้านี้ T_m คือ อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและหมายถึงการเปลี่ยนจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสถานะพาราอิเล็กทริก T_m แสดงการขึ้นกับความถี่เล็กน้อยเมื่อ CZ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ϵ_0 ยังแสดงให้เห็นการขึ้นกับความถี่ระหว่าง T_{F-R} และ T_m ที่เพิ่มขึ้น

การวัดวงวนฮีสเทอรีซิส P-E ที่สนามไฟฟ้าต่ำกว่าต่ำกว่า 50 kV/cm ตัวอย่างต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องดังแสดงในภาพ 28(ก) สำหรับที่ปริมาณ $x < 0.02$ วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่ง P_r และ P_{max} ได้รับการปรับปรุง เมื่อเทียบกับเซรามิก BNBT6 วงวนฮีสเทอรีซิสของ $0.98\text{BNBT6}-0.02\text{CZ}$ มีความแตกต่างออกไปและแสดงลักษณะแบบสองลูบซึ่งมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนจากรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า เมื่อปริมาณของ CZ มากกว่า 0.03 รูปร่างของวงวนจะมีลักษณะเรียวยาวและเอียง อย่างไรก็ตามลักษณะแบบสองลูบจะหายไปเช่นกันเนื่องจากการจัดเรียงระเบียบฟิล์มแบบยาวถูกทำลายโดย Zr^{4+} ไอออนและ Ca^{2+} ไอออนและความอ่อนแอของบริเวณคู่ขั้ว ส่งผลให้ P_{max} และ P_r เริ่มลดลงโดยมีอัตราการลดลงของ P_r น้อยกว่า P_{max} ดังนั้นระยะห่างระหว่างค่าเหล่านี้จะมีค่าสูงสุดที่ $x = 0.03$ โดยการคำนึงถึงจำนวนของประจุที่เหลืออยู่ การแทนที่ของไอออนบวก Zr^{4+} และ Ca^{2+} จะ

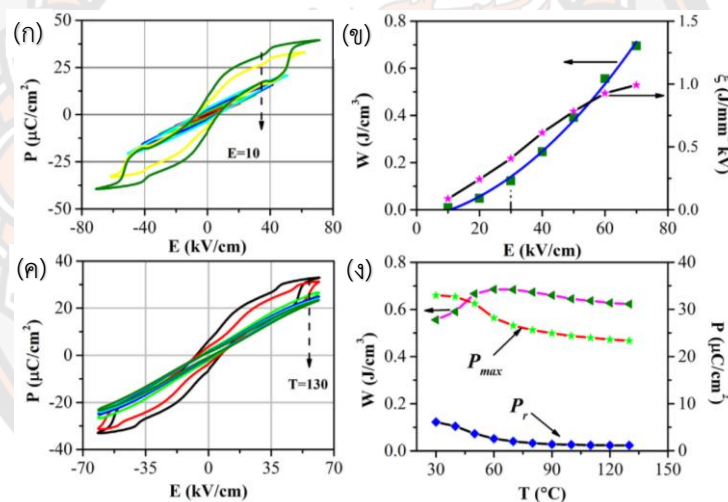
ช่วยลดช่องว่างของออกซิเจนซึ่งเป็นผลมาจากการระเหยของ Bi และการเปลี่ยนแปลงของ Ti^{4+} - Ti^{3+} ดังนั้น E_c จึงถูกเหนี่ยวนำโดยช่องว่างออกซิเจนที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ CZ ดังแสดงในภาพ 28(ข)



ภาพ 27 (ก)-(ง) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็ก (tan δ) ของเซรามิก (1-x)BNBT6-xCZ ที่ความถี่ 1-100 kHz (จ) ค่าของ $\ln((\epsilon_m/\epsilon) - 1)$ ที่ขึ้นกับ $\ln(T - T_m)$ ของตัวอย่างที่ความถี่ 1 kHz (ฉ) T_m และ T_{F-R} ของ (1-x)BNBT6-xCZ



ภาพ 28 (ก) วงวน P-E ของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)\text{BNBT6-xCZ}$ ที่สนามไฟฟ้าต่ำกว่า 50 kV/cm
 (ข) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (P_{\max} , P_r และ E_c) และความหนาแน่นการเก็บพลังงาน



ภาพ 29 (ก) วงวน P-E ลูบที่ 0.97BNBT6-0.03CZ และ (ข) ความหนาแน่นของการเก็บพลังงาน 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้สนามแตกต่างกันที่อุณหภูมิห้อง (ค) วงวน P-E ของเซรามิก 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ที่อุณหภูมิต่างกัน (ง) ความหนาแน่นของการเก็บพลังงาน 0.97BNBT6-0.03CZ ภายใต้ 60 kV/cm ที่อุณหภูมิต่างกัน

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรต (Bismuth nitrate: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.0%
2. โซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate: NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99.0%
3. ไททาเนียมออกไซด์ (Titanium (IV) oxide: TiO_2) ความบริสุทธิ์ 98.5%
4. แบเรียมไนเตรต (Barium nitrate: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ 99.0%
5. แลนทานัมออกไซด์ (Lanthanum (III) oxide: La_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.9%
6. ไกลซีน (Glycine: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ความบริสุทธิ์ 98.5%
7. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate: CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 98.5%
8. เซอโคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide: ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0%
9. ดีบุกออกไซด์ (Tin (IV) oxide: SnO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9%
10. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Niobium penta oxide: Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.95%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. กระดาษฟอยล์ (Foil)
2. ช้อนตักสาร
3. กระจกพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์แบบมีฝาปิดสนิทเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. ลูกบดรูปทรงกลมคละขนาด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5-10 มิลลิเมตร
5. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
6. ตะแกรงลวดสำหรับกรองเมื่อบดออกจากสารละลาย
7. ถ้วยอลูมินา พร้อมฝาปิด
8. ฟู้กันเบอร์ 7 และจานผสมสี
9. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
10. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรีเลย์ทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm³
3. เครื่องบดผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling)
4. เตาเผาสาร CARBOLITE model STF 15/75/450 อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1500 องศาเซลเซียส
5. แผ่นทำความร้อน (Hot plate) สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
6. ตู้อบสารของยี่ห้อ memmert D06057 model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
7. ครกหยกบดสาร

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และติดตั้งอุปกรณ์พิเศษ (EDAX) เพื่อตรวจสอบหาธาตุในตัวอย่าง
3. เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กทริก (Agilent 4263B LCR meter)
4. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก (a computer controlled modified sawyer-tower circuit)

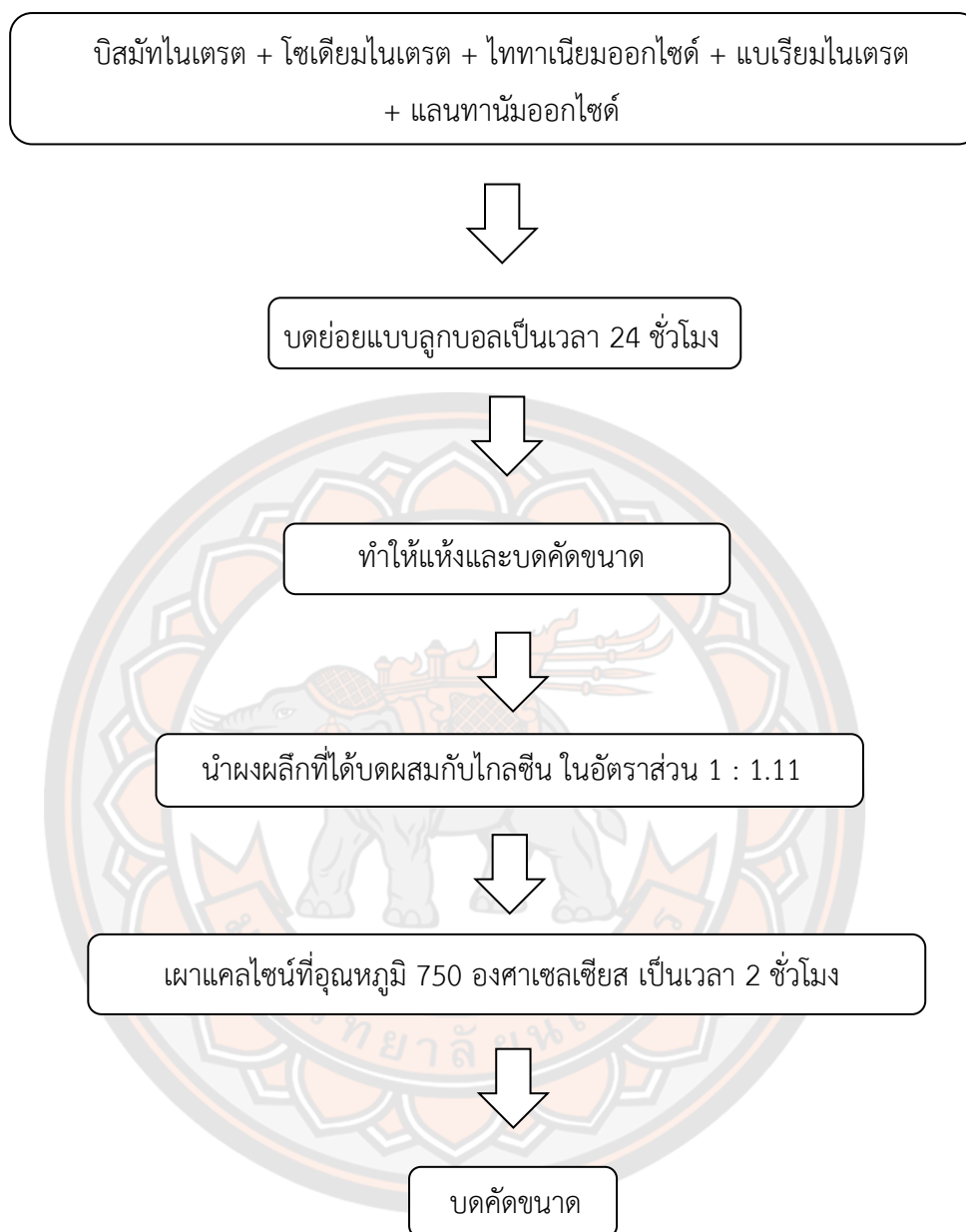
3.5 วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BNBT-xLa

คำนวณและชั่งสารตั้งต้นโดยใช้หลักปริมาณสารสัมพันธ์ นำสารตั้งต้นที่ชั่งแล้วมาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5-10 มิลลิเมตรแล้ว จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อให้สารเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำไปเทลงบนตะแกรงกรองพร้อมก็นำบีกเกอร์มารองสารที่ได้และเทเอทานอลลงไปเพื่อล้างเม็ดบอลไม่ให้สารติดกับเม็ดบอล ใส่แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารลงไป นำไปตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยหมดแล้วนำไปใส่ตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจนสารแห้งสนิทแล้วนำมาบดด้วยครกหยกเพื่อให้ขนาดอนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอแล้วนำผงที่ได้มาบดผสมกับไกลซินในอัตราส่วน 1 : 1.11 (สาร :

ไกลซีน) ใส่ด้วยอะลูมินาแล้วนำไปแคล์ไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ อัตราขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 550 องศาเซลเซียส แช่วัวที่ 15 นาที จากนั้นใช้ อัตราขึ้นลง 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำผงที่ได้มาบดอีกครั้งแล้วนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)

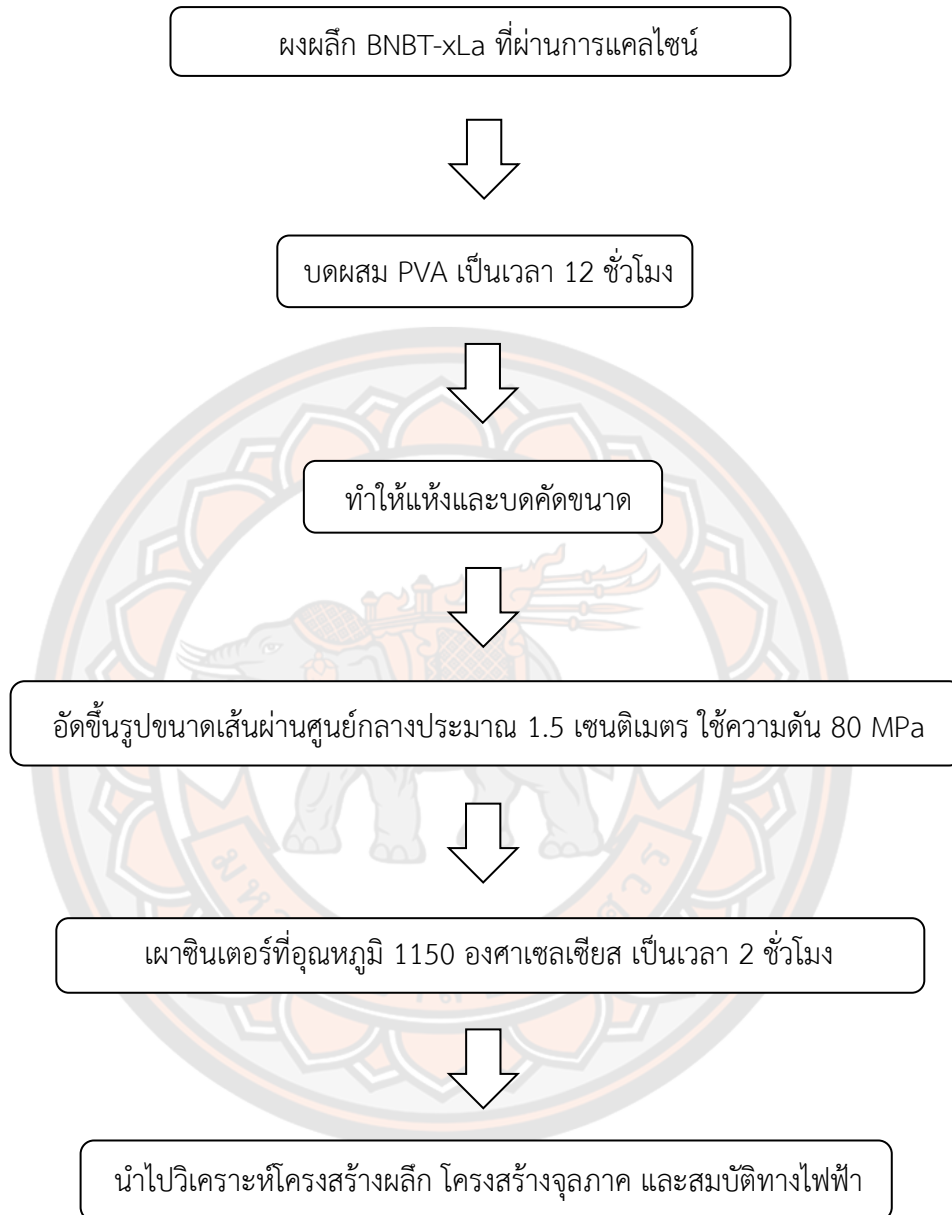




ภาพ 30 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNBT-xLa

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BNBT-xLa

นำผงผลึกจากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องบอลพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลอยู่แล้วเติมเอทานอลลงไป จากนั้นเติมตัวเชื่อมประสาน (binder) ลงไป 3% โดยน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างสารออกจากเม็ดบอล ใส่แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารลงนำไปตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยออกหมดแล้วนำไปใส่ตู้อบอุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยครกหยกเพื่อคัดขนาดอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอแล้วนำผงผลึกที่คัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์เหล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก 1.0 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง ใช้แรงดันในการอัดขึ้นรูปประมาณ 80 MPa นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วมาเรียงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินาแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำเซรามิกที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำโดยอาศัยหลักการของอาเคมีดิส ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส) ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงาน



ภาพ 31 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT-xLa

ตอนที่ 3 การเตรียมเซรามิก BNBLT-xCZ

ซึ่งนำหน้าวัตถุดิบต่อไปนี้เป็นหลักของปริมาณสารสัมพัทธ์โดยใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , TiO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, La_2O_3 , CaCO_3 และ ZrO_2 มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลล จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อให้สารเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำไปเทลงบนตะแกรงกรองพร้อมกับนำบีกเกอร์มารองสารที่ได้และเทเอทานอลลงไปเพื่อล้างเม็ดบอลลไม่ให้สารติดกับเม็ดบอลล ใส่แห้งแม่เหล็กแล้วนำไปตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยหมดแล้วนำไปใส่ตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจนสารแห้งสนิทแล้วนำมาบดด้วยครกหยกเพื่อให้ขนาดอนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอแล้วนำผงที่ได้มาบดผสมกับไกลซินในอัตราส่วน 1 : 1.11 (สาร : ไกลซิน) ใส่ถ้วยอะลูมินาแล้วนำไปแคล์ไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงที่ได้จากการเผานำมาผสมบดด้วยโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งแล้วมาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์เหล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก 1.0 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง ใช้แรงดันในการอัดขึ้นรูปประมาณ 80 MPa นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วมาเรียงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินาแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราชั้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำเซรามิกที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำโดยอาศัยหลักการของอาเคมีดีส ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส) ศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงาน

ตอนที่ 4 การเตรียมเซรามิก BNBLT-xBSN

ซึ่งนำหน้าวัตถุดิบต่อไปนี้เป็นหลักของปริมาณสารสัมพัทธ์โดยใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , TiO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, La_2O_3 , SnO_2 และ Nb_2O_5 มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลล จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อให้สารเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำไปเทลงบนตะแกรงกรองพร้อมกับนำบีกเกอร์มารองสารที่ได้และเทเอทานอลลงไปเพื่อล้างเม็ดบอลลไม่ให้สารติดกับเม็ดบอลล ใส่แห้งแม่เหล็กแล้วนำไปตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยหมดแล้วนำไปใส่ตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจนสารแห้งสนิทแล้วนำมาบดด้วยครกหยกเพื่อให้ขนาดอนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอแล้วนำผงที่ได้มาบดผสมกับไกลซินในอัตราส่วน 1 : 1.11 (สาร : ไกลซิน) ใส่ถ้วยอะลูมินาแล้วนำไปแคล์ไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงที่ได้จากการเผา

นำมาผสมบอลด้วยโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งแล้วมาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์เหล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก 1.0 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง ใช้แรงดันในการอัดขึ้นรูปประมาณ 80 MPa นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วมาเรียงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินาแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราชั้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที นำเซรามิกที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำโดยอาศัยหลักการของอาเคมีดิส ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส) ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกและการกักเก็บพลังงาน จากนั้นนำมาวิเคราะห์และอภิปรายผลต่อไป



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการเตรียมเซรามิก BNBT ที่แทนที่ด้วย La^{3+}

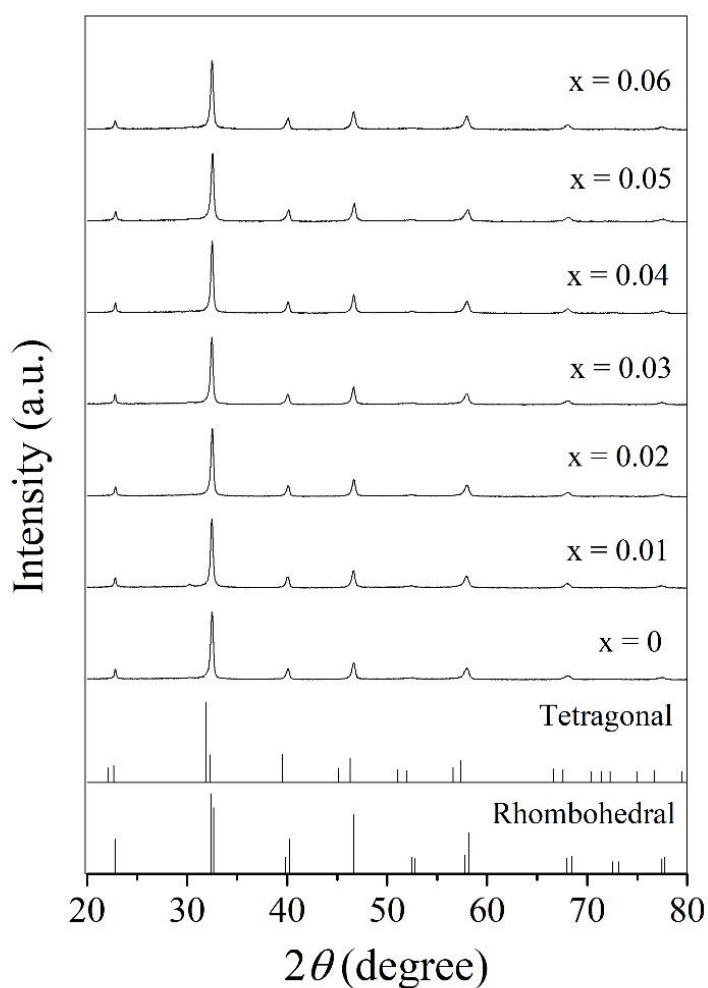
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของผงผลึก BNBT-xLa

ภาพ 23 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ที่มุม $2\theta = 20-80$ องศา ของผงผลึก BNBT-xLa ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วน 1:1.11 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 [30] โดยแสดงพิกัดที่มุมประมาณ 38-42 องศา และมีพิกัดเดี่ยวที่มุมประมาณ 45-48 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ BaTiO_3 (BT) มีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบเทตระโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0339 [31] โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพิกัดเดี่ยวที่มุมประมาณ 38-42 องศา และพิกัดที่มุมประมาณ 45-48 องศา จากรูปสังเกตได้ว่าพิกัด XRD ที่มุมประมาณ 40 และ 46 องศา เป็นพิกัดเดี่ยวที่มีลักษณะกว้างในทุกตัวอย่าง ซึ่งเห็นว่าโครงสร้างเฟสของผงผลึก BNBT-xLa แสดงเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัล นอกจากนั้นจากผลการทดลองพบว่า XRD ของผงผลึกยังแสดงเฟสเดี่ยวเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ที่ร้อยละ 100 ในทุกอัตราส่วนของการแทนที่ La^{3+} ซึ่งสามารถคำนวณหาร้อยละความบริสุทธิ์ได้จากสมการ

$$\% \text{ perovskite phase} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{impurity}}} \times 100 \quad (24)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$ คือ พิกัดการเลี้ยวเบนของเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีความเข้มสูงสุด

I_{impurity} คือ พิกัดการเลี้ยวเบนของเฟสแปลกปลอมที่มีความเข้มสูงสุด

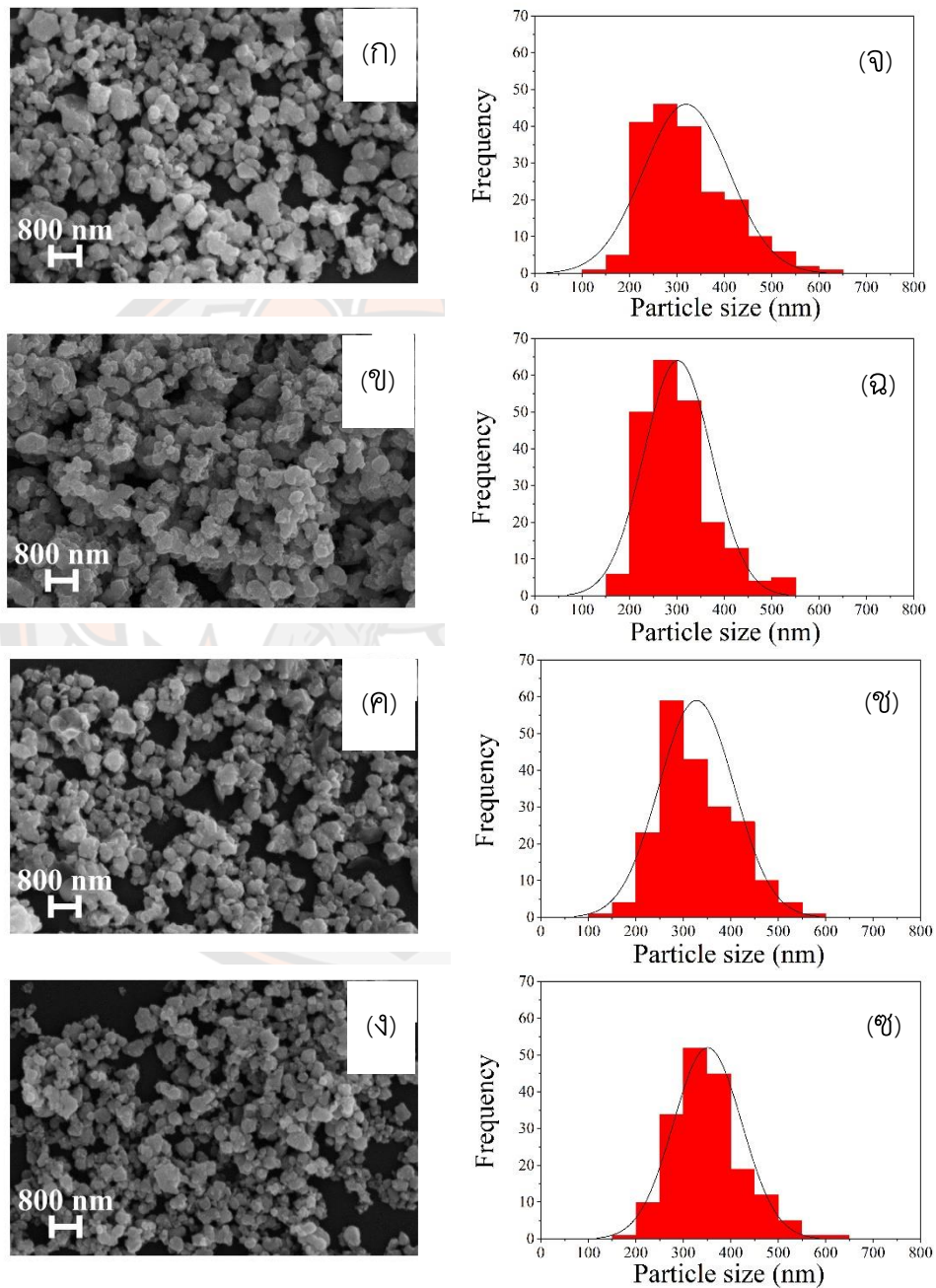


ภาพ 32 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNBT-xLa ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06

4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) และการกระจายตัวขนาดอนุภาคของผงผลึก BNBT-xLa

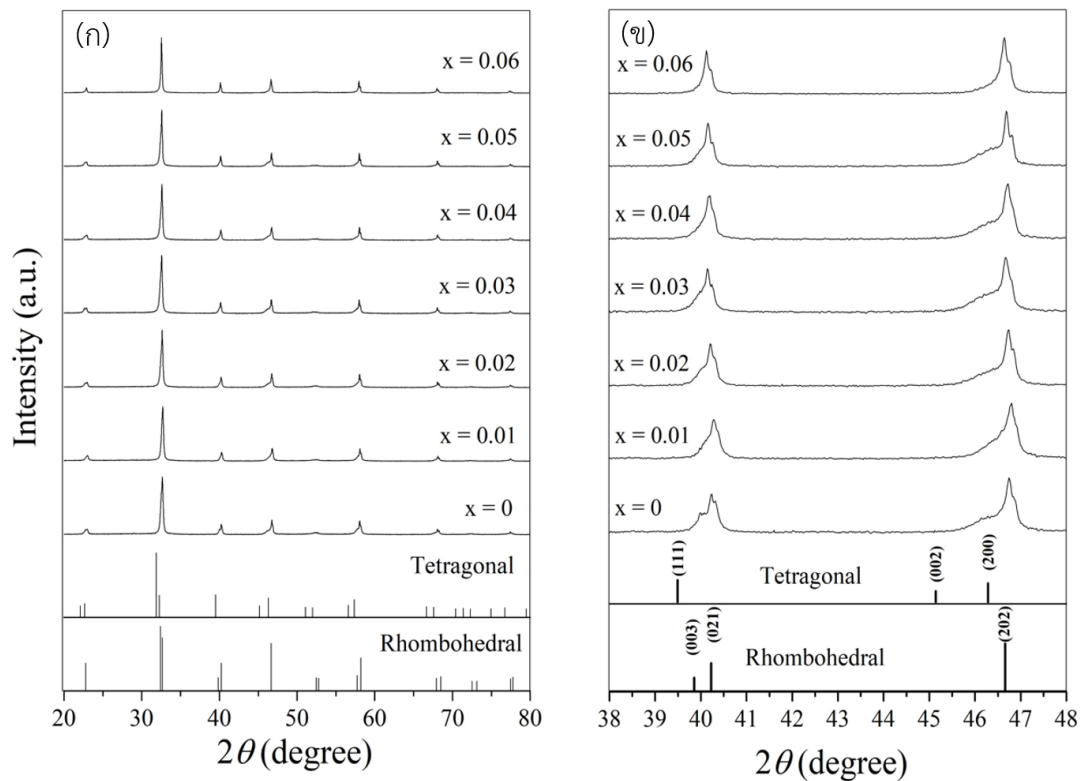
จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNBT-xLa ที่แคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $x = 0$, (ข) $x = 0.01$, (ค) $x = 0.03$ และ (ง) $x = 0.05$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในภาพ 24 (ก)-(ง) พบว่าอนุภาคของผงผลึก BNBT-xLa มีลักษณะค่อนข้างกลมและมีขนาดอนุภาคที่เกาะกลุ่มกัน สังเกตได้จากภาพ 24 (จ)-

(ซ) ซึ่งแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้จากผลการวิเคราะห์ SEM เมื่อปริมาณของ La^{3+} เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.06 พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 298 ถึง 379 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 5



ภาพ 33 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BNBT-xLa ที่แคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) และ (จ) $x = 0$, (ข) และ (ฉ) $x = 0.01$, (ค) และ (ช) $x = 0.03$ และ (ง) และ (ซ) $x = 0.05$

4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBT-xLa

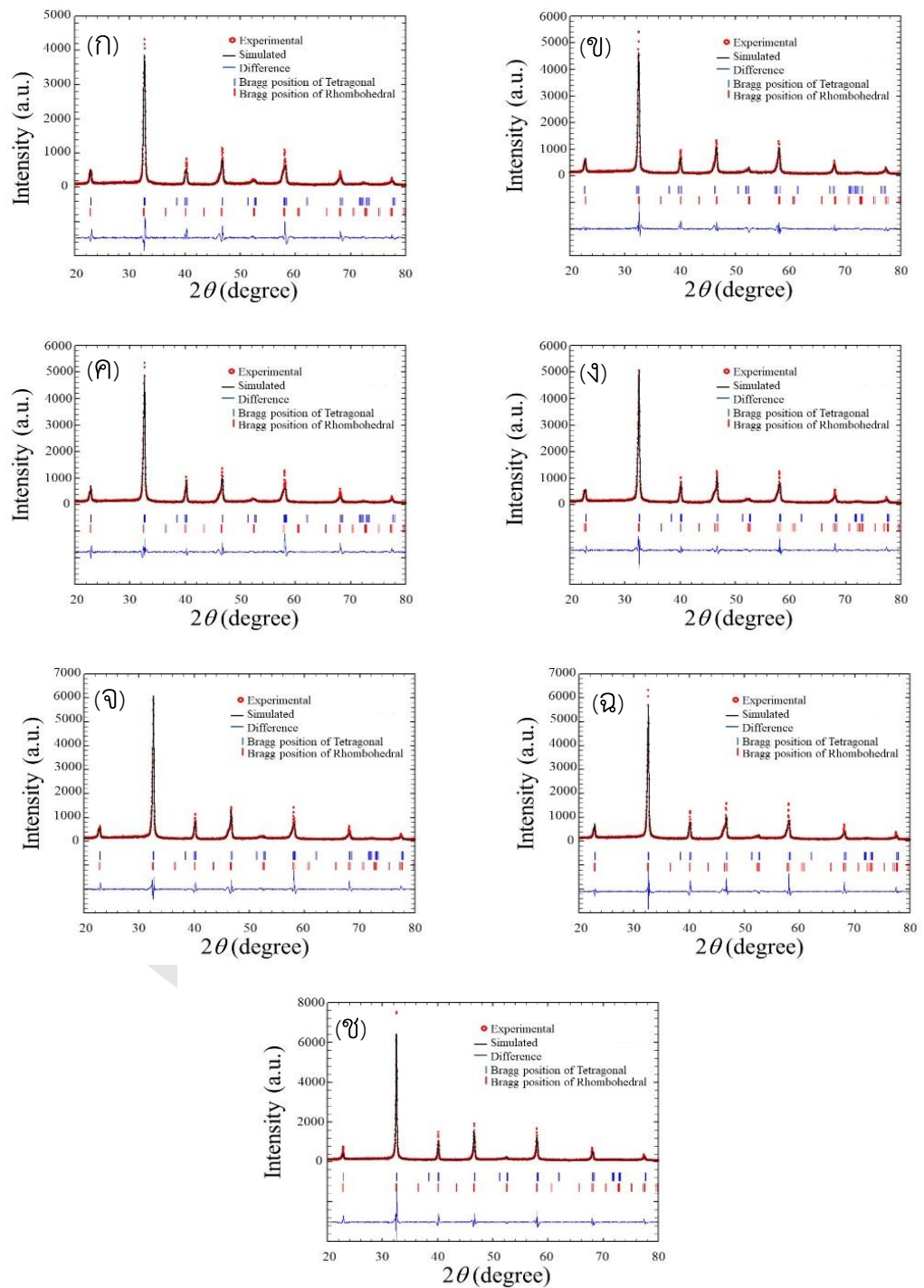


ภาพ 34 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT-xLa; x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $2\theta = 20-80$ องศา (ข) $2\theta = 38-48$ องศา

ผงลึก BNBT-xLa ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด จากนั้นเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วย XRD ได้ผลดังแสดงในภาพ 25 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิห้องที่มุม 2θ ในช่วง 20-80 องศา ของเซรามิก BNBT-xLa ซินเตอร์อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพ 25 (ก) พบว่าเซรามิก BNBT-xLa แสดงเฟสเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่างและไม่พบเฟสแปลกปลอม ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 [30] โดยแสดงพีคคู่ (003)/(021) ที่มุมประมาณ

40 องศา และพีคเดี่ยว (202) ที่มุมประมาณ 46.5 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ BaTiO₃ (BT) มีโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบเทตระโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0339 [31] โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพีคเดี่ยว (111) ที่มุมประมาณ 40 องศา และพีคคู่ (002)/(200) ที่มุมประมาณ 46.5 องศา จากการขยายแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมระหว่าง 2θ = 38-48 องศา ดังภาพ 16(ข) พบว่าที่ปริมาณ x = 0-0.03 เซรามิกแสดงพีคคู่ทั้งสองมุม และเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น เซรามิกแสดงพีคเดี่ยวแบบกว้างที่มุมประมาณ 40 องศาและพีคคู่ที่มุมประมาณ 46.5 องศา ผลการทดลองนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างเฟสของเซรามิก BNBT-xLa มีโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่างซึ่งสามารถศึกษาปริมาณเฟสที่อยู่ร่วมกันได้ด้วยวิธีการปรับแต่งเรียทเวลด์ (Rietveld refinement) [32]

ในการยืนยันผลการวิเคราะห์ XRD ของเซรามิก BNBT-xLa การปรับแต่งเรียทเวลด์สามารถแสดงให้เห็นถึงปริมาณเฟสที่อยู่ร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลด้วยการใช้โปรแกรม Full prof โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (background) ค่าพารามิเตอร์ที่แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameter; u, v และ w) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างรอมโบฮีดรัล (R3c) และโครงสร้างเทตระโกนัล (P4bm) ซึ่งประกอบไปด้วยแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c) มุมระหว่าง a, b และ c (α, β, γ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง จากนั้นปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และสเปกตรัมของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD จะถูกปรับแต่งโดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่าค่าพารามิเตอร์ $R_p \leq 30.7\%$, $R_{wp} \leq 20.0\%$, $R_{exp} \leq 12.8\%$ และ $\chi^2 \leq 3.74$ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ดังแสดงในตาราง 3 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัลและโครงสร้างเฟส เทตระโกนัลของเซรามิก BNBT-xLa ปริมาณของเฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 64% เมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.06 เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากรอมโบฮีดรัลเป็นเฟสเทตระโกนัลแสดงให้เห็นว่าเกิดการยับยั้งความเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกส่งผลให้เซรามิกจะค่อยๆ เปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [16]



ภาพ 35 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof

ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม							ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.					
0	χ^2	1.73	<i>R3c</i>	<i>a</i>	5.593864 Å	Bi	0	0	0.2627	0.42310	52.73%		
				<i>c</i>	13.30162 Å	Na	0	0	0.2627	0.36575			
	R_p	19.9%		<i>c/a</i>	2.377894	Ti	0	0	0.0063	1.05992			
	R_{wp}	17.7%		<i>u</i>	-0.082103	Ba	0	0	0.2627	0.06105			
	R_{exp}	12.8%		<i>v</i>	0.135705	O	0.126	0.336	0.0833	0.90314			
				<i>w</i>	0.128576								
			<i>P4bm</i>	<i>a</i>	5.461796 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.44565		47.27%	
				<i>c</i>	3.900428 Å	Na	0	0.5	0.545	0.47245			
				<i>c/a</i>	0.714129	Ti	0	0	0	0.95867			
				<i>u</i>	1.266861	Ba	0	0.5	0.545	0.04292			
				<i>v</i>	0.13643	O1	0	0	0.51	1.37665			
				<i>w</i>	0.009055	O2	0.271	0.229	0.015	1.22850			
	0.01	χ^2	3.03	<i>R3c</i>	<i>a</i>	5.579194 Å	Bi	0	0	0.2627		0.46763	46.03%
					<i>c</i>	13.473923 Å	Na	0	0	0.2627		0.46376	
R_p		23.7%		<i>c/a</i>	2.415030	Ti	0	0	0.0063	1.21343			
R_{wp}		23.1%		<i>u</i>	0.025	Ba	0	0	0.2627	0.05733			
R_{exp}		13.2%		<i>v</i>	0.68995	O	0.126	0.336	0.0833	1.00000			
				<i>w</i>	0.006255	La	0	0	0.2627	0.01000			
			<i>P4bm</i>	<i>a</i>	5.509144 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.40563	53.97%		
				<i>c</i>	3.906615 Å	Na	0	0.5	0.545	0.46020			
				<i>c/a</i>	0.709114701	Ti	0	0	0	1.00000			
				<i>u</i>	1.131785	Ba	0	0.5	0.545	0.05813			
				<i>v</i>	-0.861827	O1	0	0	0.51	1.00000			
				<i>w</i>	0.235803	O2	0.271	0.229	0.015	1.00000			
					La	0	0.5	0.545	0.01000				

ตาราง 3 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม					ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.02	χ^2	3.46	R3c	a	5.484185 Å	Bi	0	0	0.2627	0.44268	45.56%
	R_p	26.4%		c	13.518419 Å	Na	0	0	0.2627	0.45680	
	R_{wp}	26.3%		c/a	2.464982308	Ti	0	0	0.0063	1.00000	
	R_{exp}	14.1%		u	0.233698	Ba	0	0	0.2627	0.06000	
				v	-0.0074	O	0.126	0.336	0.0833	4.64071	
				w	0.006255	La	0	0	0.2627	0.02000	
			P4bm	a	5.517968 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.44565	
				c	3.907491 Å	Na	0	0.5	0.545	0.44677	
				c/a	1.412151173	Ti	0	0	0	1.26970	
				u	0.079817	Ba	0	0.5	0.545	0.04008	
				v	0.705792	O1	0	0	0.51	1.67836	
				w	0.00001	O2	0.271	0.229	0.015	1.16334	
						La	0	0.5	0.545	0.01436	
	0.03	χ^2	2.55	R3c	a	5.496505 Å	Bi	0	0	0.2627	
R_p		25.7%		c	13.494302 Å	Na	0	0	0.2627	0.45450	
R_{wp}		22.9%		c/a	2.45506954	Ti	0	0	0.0063	1.18941	
R_{exp}		14.4%		u	0.014801	Ba	0	0	0.2627	0.04497	
				v	0.023702	O	0.126	0.336	0.0833	3.13854	
				w	0.006255	La	0	0	0.2627	0.02612	
			P4bm	a	5.501548 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.46307	
				c	3.924156 Å	Na	0	0.5	0.545	0.43590	
				c/a	0.713282	Ti	0	0	0	1.22294	
				u	1.398933	Ba	0	0.5	0.545	0.04579	
				v	0.165129	O1	0	0	0.51	2.11713	
				w	0.0001	O2	0.271	0.229	0.015	1.69387	
						La	0	0.5	0.545	0.02485	

ตาราง 3 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม						ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.				
0.04	χ^2	3.67	R3c	a	5.488761 Å	Bi	0	0	0.2627	0.38291	40.05%	
				c	13.521015 Å	Na	0	0	0.2627	0.36554		
	R_p	27.8%		c/a	2.46340021	Ti	0	0	0.0063	1.17752		
	R_{wp}	26.8%		u	0.025918	Ba	0	0	0.2627	0.03688		
	R_{exp}	14.0%		v	0.007289	O	0.126	0.336	0.0833	0.90314		
				w	0.006255	La	0	0	0.2627	0.04000		
			P4bm	a	5.504705 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.36930	59.95%	
			c	3.906783 Å	Na	0	0.5	0.545	0.45798			
				c/a	0.709717	Ti	0	0	0	1.12762		
				u	1.065105	Ba	0	0.5	0.545	0.04079		
				v	0.282856	O1	0	0	0.51	2.46127		
				w	0.00001	O2	0.271	0.229	0.015	1.95369		
	0.05	χ^2	3.58	R3c	a	5.492387 Å	Bi	0	0	0.2627	0.4358	38.76%
					c	13.489971 Å	Na	0	0	0.2627	0.43788	
R_p		26.2%		c/a	2.456121719	Ti	0	0	0.0063	1.00440		
R_{wp}		25.8%		u	0.013473	Ba	0	0	0.2627	0.06000		
R_{exp}		13.7%		v	0.020802	O	0.126	0.336	0.0833	2.04564		
				w	0.014924	La	0	0	0.2627	0.05009		
			P4bm	a	5.501601 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.39752	61.24%	
			c	3.920707 Å	Na	0	0.5	0.545	0.36609			
				c/a	0.712648	Ti	0	0	0	1.02843		
				u	0.410948	Ba	0	0.5	0.545	0.05475		
				v	0.10447	O1	0	0	0.51	1.79808		
				w	0.020367	O2	0.271	0.229	0.015	1.68744		
						La	0	0.5	0.545	0.46080		

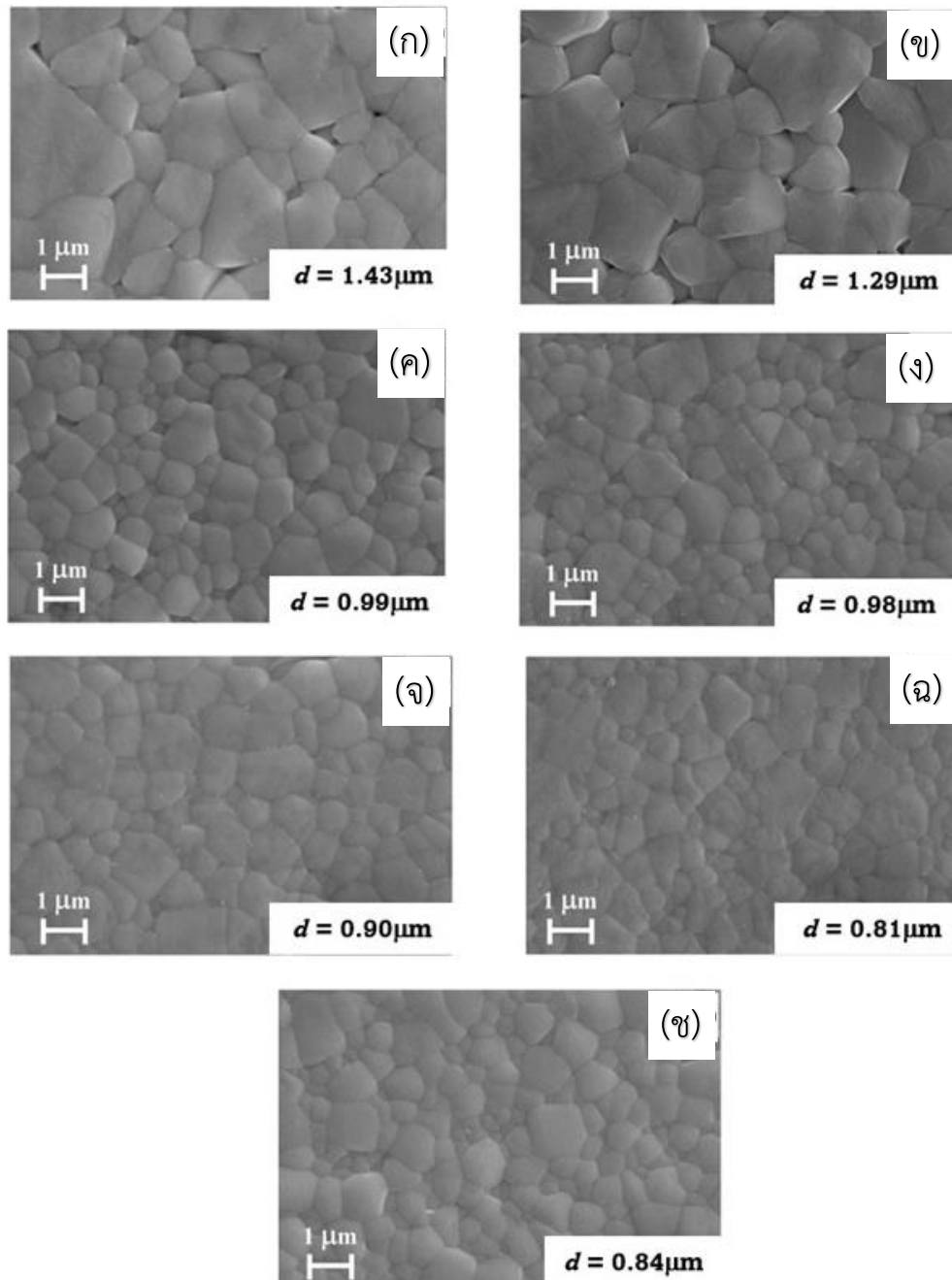
ตาราง 3 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม						ปริมาณเฟส	
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.06	χ^2	3.09	R3c	a	5.500995 Å	Bi	0	0	0.2627	0.39990	35.57%
				c	13.497491 Å	Na	0	0	0.2627	0.40615	
	R_p	30.7%	c/a	2.453645386	Ti	0	0	0.0063	1.18814		
	R_{wp}	28.0%	u	0.013473	Ba	0	0	0.2627	0.04141		
	R_{exp}	14.2%	v	0.020802	O	0.126	0.336	0.0833	3.31517		
	w	0.014924	La	0	0	0.2627	0.05369				
	P4bm	a	5.512648 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.43721	64.43%		
		c	3.902460 Å	Na	0	0.5	0.545	0.43550			
		c/a	0.707910	Ti	0	0	0	1.26393			
		u	0.134603	Ba	0	0.5	0.545	0.04128			
v		-0.136678	O1	0	0	0.51	3.35216				
w	0.041172	O2	0.271	0.229	0.015	3.07222					
				La	0	0.5	0.545	0.05683			

4.1.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBT-xLa

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BNBT-xLa โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในภาพ 27 พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิก BNBT-xLa มีรูปร่างค่อนข้างเหลี่ยม และมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง เซรามิกมีความพรุนลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ย (d) มีค่าลดลงจาก 1.43 ไมโครเมตรเป็น 0.81 ไมโครเมตร เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.05 ดังแสดงในตาราง 4 โดยทั่วไปแล้วประจุบวกของ Na^{2+} ในระบบเซรามิก BNT เกิดการระเหยในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนและเกิดการเจริญเติบโตของเกรน ดังนั้นในการศึกษานี้ การแทนที่ของ La^{3+} ในระบบเซรามิก BNBT สามารถระงับการสูญเสียจากการระเหยดังกล่าวได้เนื่องจาก La^{3+} ไอออนแพร่กระจายเข้าสู่ผลึกแลตทิซของเซรามิก BNBT ซึ่งสามารถชดเชยการสูญเสีย Na^{2+} และไม่ทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.06 ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากการทดแทน La^{3+} ใน

ปริมาณที่มากเกินไปซึ่งส่งเสริมเฟสของเหลวมากขึ้น ซึ่งกระตุ้นการถ่ายโอนมวลและการเติบโตของเกรน



ภาพ 36 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT-xLa ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ตามลำดับ

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBT-xLa

เมื่อทำการศึกษาความหนาแน่นที่วัดได้ และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x ต่างๆ โดยที่ความหนาแน่นทางทฤษฎีของ 0.94BNT-0.06BT เป็น 5.98 g/cm^3 พบว่าความหนาแน่นที่วัดได้และความหนาแน่นสัมพัทธ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น และมีค่ามากที่สุดที่ $x = 0.06$ มีความหนาแน่นเป็น 5.90 g/cm^3 ดังแสดงในตาราง 4 ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBT-xLa ที่ปริมาณ x ต่างๆ

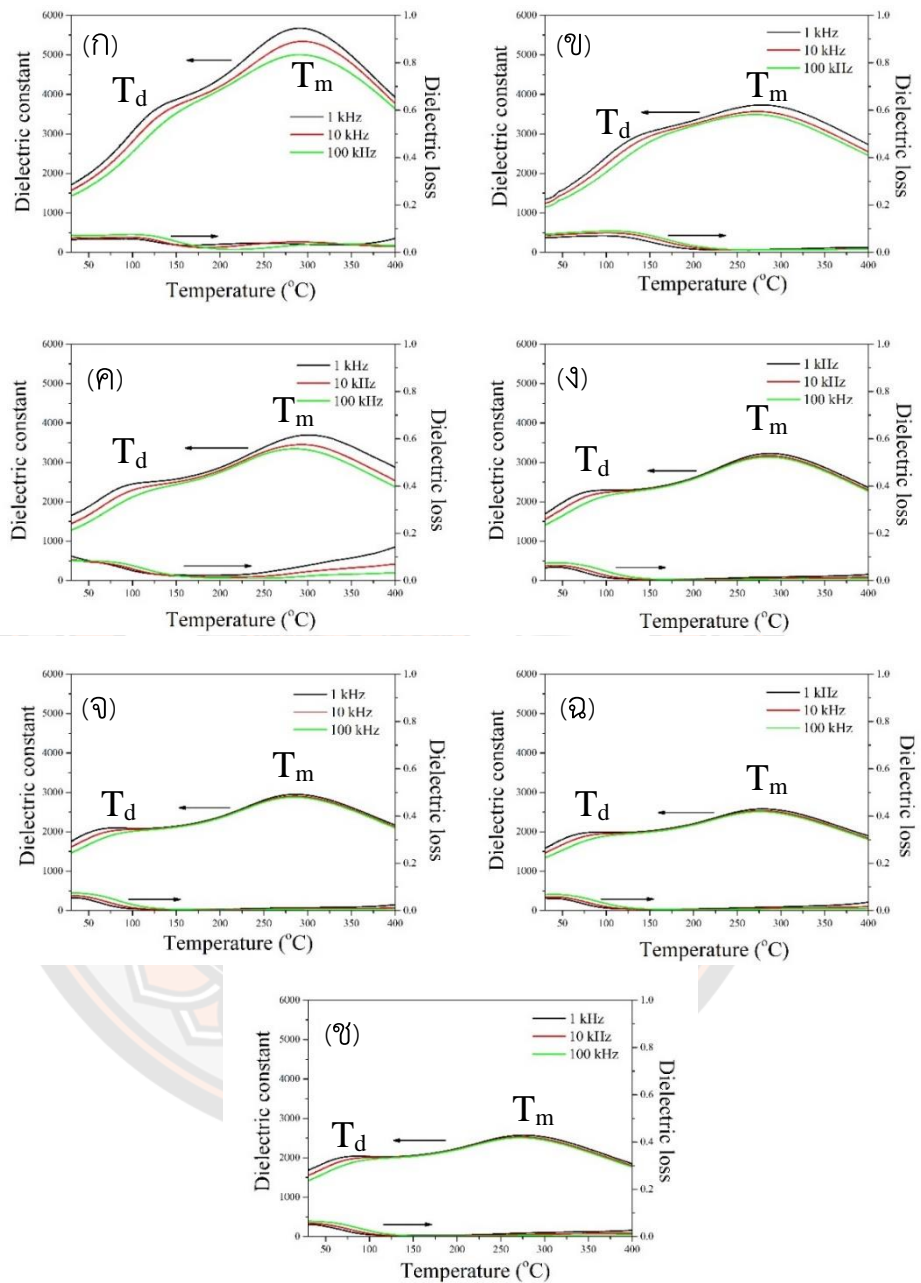
ปริมาณ x	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
0	5.44	90.97
0.01	5.56	92.98
0.02	5.61	93.81
0.03	5.69	95.15
0.04	5.75	96.15
0.05	5.76	96.32
0.06	5.90	98.66

4.1.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBT-xLa

ภาพ 28 (ก)-(ข) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNBT-xLa ที่อุณหภูมิการวัดตั้งแต่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างเซรามิก BNBT-xLa แสดงพีคของไดอิเล็กทริกสองพีคซึ่งพบได้ในทุกตัวอย่าง พีคแรกที่อยู่ความถี่ต่ำ (~100 องศาเซลเซียส) และพีคที่สองที่อยู่ความถี่สูง (~300 องศาเซลเซียส) โดยเซรามิกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับความถี่ในทุกปริมาณ x และพีครอบๆ จุดสูงสุดมีความกว้างอย่างเห็นได้ชัดดังแสดงในภาพ 28 (ก)-(ข) ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิก BNBT-xLa แสดงลักษณะเฉพาะในกลุ่มของเซรามิกรีแลกเซอร์ โดยปกติแล้วเซรามิกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลักจะประกอบด้วยพีคไดอิเล็กทริกจำนวนสองพีค นั่นคือ พีคของอุณหภูมิการดีโพลาริเซชัน (depolarization temperature (T_d)) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการวิวัฒนาการเฟสจากรวมโบฮีดรัล (R3c) ไปเป็น เทตระโกนัล (P4bm) และพีคที่สองคือพีคที่แสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) โจและคณะ[33, 34]รายงาน

ว่าพีคที่เกิดขึ้นหรือพฤติกรรมต่างๆของไดอิเล็กทริกในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลักเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของขั้วในระดับนาโน (polar nanoregions; PNRs) เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นได้ทำลายความเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น T_d มีค่าลดลงจาก 136.2 เป็น 66.5 องศาเซลเซียส และ T_m มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 291.7 เป็น 300.9 จากนั้นลดลงดังแสดงในตาราง 5 การลดลงของ T_d อย่างต่อเนื่องเกิดจากโครงสร้างของเฟสเทอร์โกนัลที่เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการปรับแต่งเรียทเวลดก่อนหน้านี้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 5674 เป็น 2571 เมื่อเพิ่ม x เนื่องจากความอ่อนแอของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก [34] และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_m อยู่ในช่วง 0.01-0.08 (ตาราง 5)





ภาพ 37 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-xLa ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$, (ฉ) $x=0.05$ และ (ช) $x=0.06$

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNBT-xLa ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ และ 0.06 ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm แสดงในภาพ 29 ที่ปริมาณ $x = 0$ วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงลักษณะที่อิมตัว ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อแทนที่ด้วย La^{3+} ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นวงวนฮีสเทอรีซิสแสดงลักษณะที่เรียวและบางขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าลักษณะเฉพาะของเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-xLa ลดลงด้วยการแทนที่ La^{3+} เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.05 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) มีค่าลดลงจาก 38.6 เป็น $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 42.7 เป็น $18.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ $x = 0.06$ (ตาราง 5) สนามไฟฟ้าลบกลับ (E_c) ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 38.9 ถึง 2.9 kV/cm เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.05 ตามที่แสดงในตาราง 5

เป็นที่ทราบกันดีว่าโพลาริเซชันทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกและขนาดเกรนของเซรามิก [11, 12] การเพิ่มระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของไอออนบวกและไอออนลบ (d_{c-a}) ในโครงสร้างผลึกส่งผลให้ค่า P_r สูงขึ้น ซึ่ง d_{c-a} ในเฟสเทอร์โกไนต์มีค่าน้อยกว่าเฟสโรมโบฮีดรัลดังนั้นการเพิ่มขึ้นของเฟสเทอร์โกไนต์จึงส่งผลให้ค่า P_r [11] ลดลง และในกรณีของขนาดเกรนเมื่อขนาดเกรนลดลง จำนวนขอบเกรนจะมีมากขึ้นทำให้การเคลื่อนไหวยุติเคลื่อน (dislocation movements) ลดลง ส่งผลให้เกิดการทำลายความเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก [12, 13] การลดลงของ P_r และ P_{max} สามารถอธิบายได้สำหรับการสลายตัวความของเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมี PNR เกิดมากขึ้นและการเพิ่มขึ้นของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากการแทนที่ของ La^{3+} [16]

การเปลี่ยนแปลงของ P_r และ P_{max} ในวงวนฮีสเทอรีซิสส่งผลต่อความหนาแน่นและประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน สำหรับตัวเก็บประจุชนิดไดอิเล็กทริกวงวนฮีสเทอรีซิสของตัวอย่างถูกใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์การกักเก็บพลังงาน ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงาน (W) คำนวณโดยการอินทิเกรตพื้นที่ระหว่างแกนโพลาริเซชันและเส้นโค้งการดูดกลืนประจุ ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) คำนวณโดยการอินทิเกรตหาพื้นที่ระหว่างแกนโพลาริเซชันและเส้นโค้งการคายประจุ [15] พื้นที่ตรงกลางของวงวนฮีสเทอรีซิสแสดงถึงความหนาแน่นของการสูญเสียพลังงาน (W_{loss}) และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน (η) เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บพลังงานซึ่งมีความสำคัญสำหรับไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุแบบเก็บพลังงาน ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

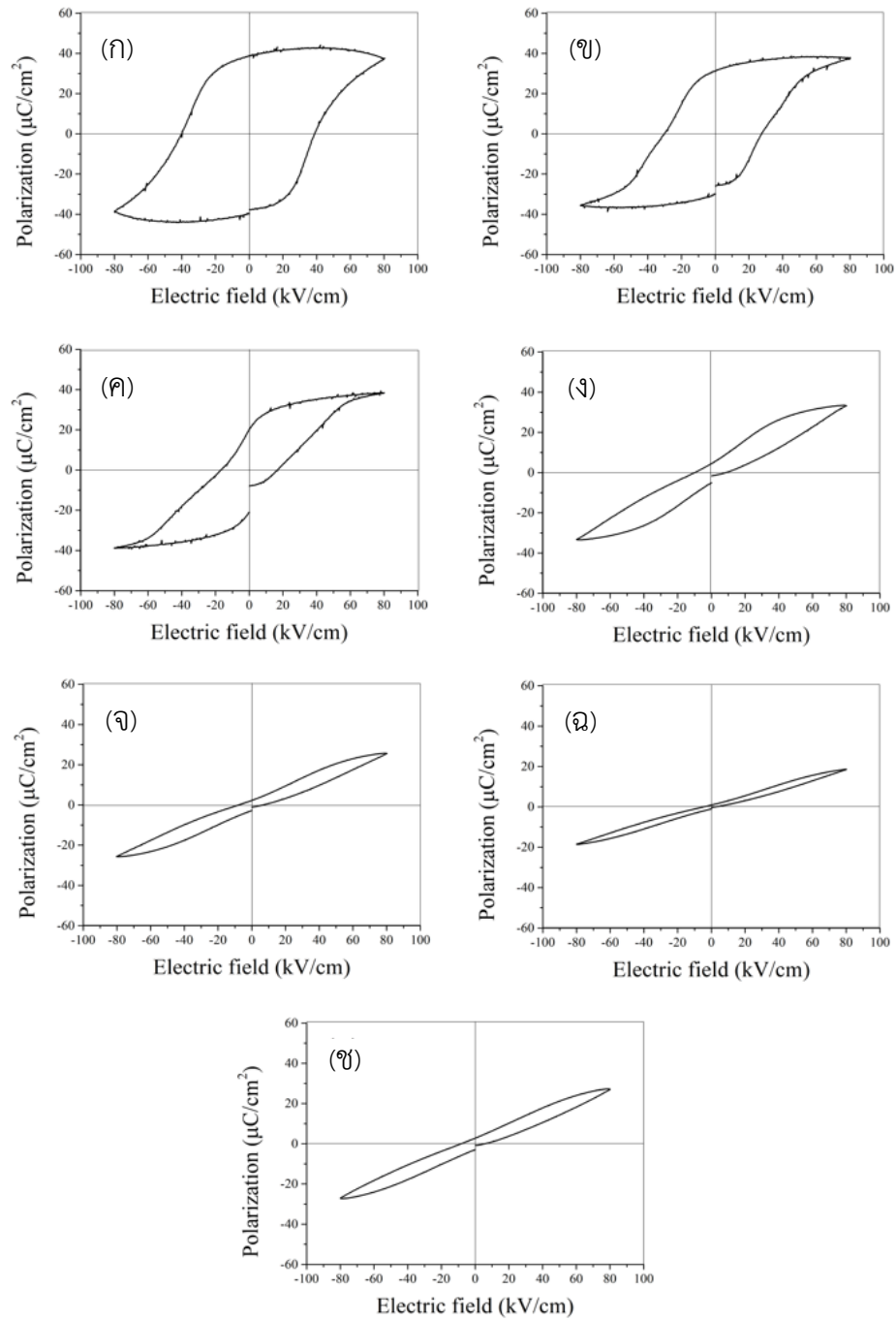
$$\text{ความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน} : W = \int_0^{P_{max}} E dP \quad (25)$$

ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ : $W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP$ (26)

ประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน : $\eta = \frac{W_{rec}}{W} \times 100\%$ (27)

ในสมการ (25), (26) และ (27) E คือสนามไฟฟ้า โดยตาราง 6 แสดงผลการคำนวณสำหรับ W , W_{loss} , W_{rec} และ η ของเซรามิก BNBT-xLa โดยที่ปริมาณ $x = 0$ เซรามิกมี W_{loss} สูง (~ 1.91 J/cm³) และ η ต่ำ (~ 7.11 %) เนื่องจากค่า P_r สูง ดังนั้นด้วยการเพิ่มขึ้นของปริมาณ x ถึง 0.05 W_{loss} ลดลงอย่างมากถึง 0.18 J/cm³ ในขณะที่ η เพิ่มขึ้นถึง 78.31%





ภาพ 38 วงวนฮิสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBT-xLa ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$, (ฉ) $x=0.05$ และ (ช) $x=0.06$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm

ตาราง 5 ขนาดอนุภาค ขนาดเกรน ความหนาแน่น อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส คุณสมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-xLa

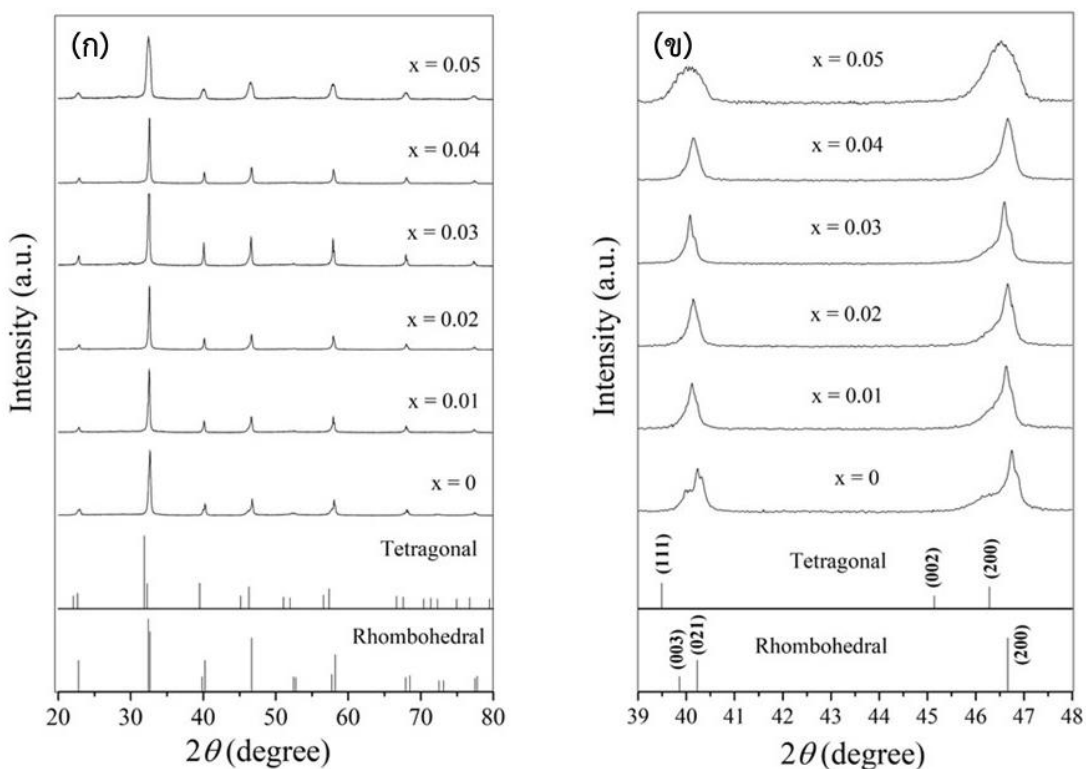
x	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดเกรน (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ที่ 1kHz	T_m ที่ 1kHz	ϵ_m	$\tan\delta$ ที่ T_m	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0	298	1.43	5.44	136.2	291.7	5674	0.03	38.6	42.7	38.9
0.01	296	1.29	5.61	127.3	280.2	3736	0.08	31.3	38.4	27.6
0.02	301	0.99	5.69	95.8	300.9	3697	0.06	20.2	38.2	16.3
0.03	327	0.98	5.75	76.7	286.8	3228	0.01	4.1	33.5	8.7
0.04	339	0.90	5.81	67.8	284.9	2952	0.01	2.7	25.9	5.9
0.05	351	0.81	5.85	67.4	277.3	2583	0.01	0.8	18.5	2.9
0.06	379	0.84	5.90	66.5	267.7	2571	0.01	2.7	27.3	6.5

ตาราง 6 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBT-xLa

x	W (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
0	2.06	0.14	1.91	6.79
0.01	1.75	0.15	1.60	8.57
0.02	1.61	0.37	1.23	22.98
0.03	1.57	0.81	0.76	51.59
0.04	1.19	0.73	0.46	61.34
0.05	0.83	0.65	0.18	78.31
0.06	1.25	0.83	0.42	66.4

4.2 ผลการเตรียมเซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย CaZrO_3

4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBLT-xCZ

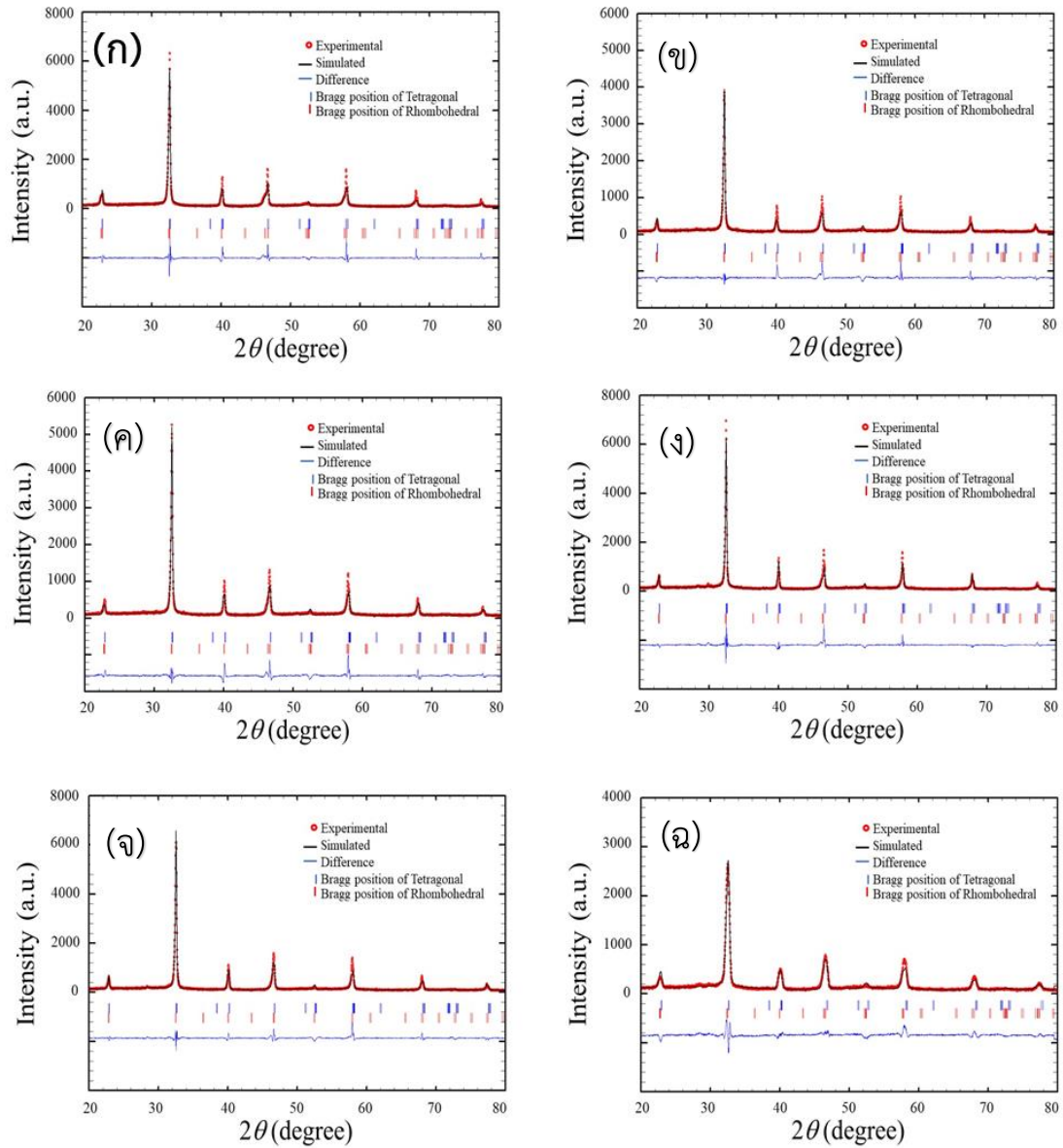


ภาพ 39 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างมาตรฐานรอมโบฮีดรัล โครงสร้างมาตรฐานเทระโกนัลและเซรามิก BNBLT-xCZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ระหว่างมุม 20-80 องศา ของโครงสร้างมาตรฐานรอมโบฮีดรัลโครงสร้างมาตรฐานเทระโกนัลและเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 39 (ก) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง จากนั้นศึกษาการก่อเกิดเฟสของเซรามิกเมื่อปริมาณของ CaZrO_2 เพิ่มขึ้น โดยที่พิจารณาจากแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระหว่างมุม 39-48 องศา ดังแสดงในภาพ 39 (ข) โดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลซึ่งตรงกับ

แฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 [30] โดยแสดงพีคคู่ (003)/(021) ที่มุมประมาณ 40 องศา และพีคเดี่ยว (202) ที่มุมประมาณ 46.5 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ BaTiO₃ (BT) มีโครงสร้างเพสเพอโรฟสไกต์แบบเทอร์เรโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0339 [31] โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพีคเดี่ยว (111) ที่มุมประมาณ 40 องศา และพีคคู่ (002)/(200) ที่มุมประมาณ 46.5 องศา จากผลการทดลองพบว่าเซรามิก BNBLT-xCZ แสดงพีคคู่ที่มุม ~ 40 องศา และ ~ 46.5 องศาตามลำดับ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 ถึง 0.05 พีคคู่ที่ตำแหน่งมุม ~ 40 องศา เริ่มมีการรวมกันเป็นพีคเดี่ยวที่ไม่มีความสมมาตร ซึ่งโดยเบื้องต้นสามารถสันนิษฐานว่าเซรามิก BNBLT-xCZ แสดงโครงสร้างเพสรวมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์เรโกนัล

ในการยืนยันผลการวิเคราะห์ XRD ของเซรามิก BNBLT-xCZ การปรับแต่งเรียทเวลด์สามารถแสดงให้เห็นถึงปริมาณเฟสที่อยู่ร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์เรโกนัลด้วยการใช้โปรแกรม Full prof โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (background) ค่าพารามิเตอร์ที่แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameter; u, v และ w) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างรอมโบฮีดรัล (R3c) และโครงสร้างเทอร์เรโกนัล (P4bm) ซึ่งประกอบไปด้วยแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c) มุมระหว่าง a, b และ c (α , β , γ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง จากนั้นปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และสเปกตรัมของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 ที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD จะถูกปรับแต่งโดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่าค่าพารามิเตอร์ $R_p \leq 29.5\%$, $R_{wp} \leq 29.1\%$, $R_{exp} \leq 16.1\%$ และ $\chi^2 \leq 3.81$ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ดังแสดงในตาราง 7 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเพสรวมโบฮีดรัลและโครงสร้างเพสเทอร์เรโกนัลของเซรามิก BNBLT-xCZ พบว่าเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.02 พบว่าเซรามิกแสดงเพสรวมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์เรโกนัลโดยที่ปริมาณเพสรวมโบฮีดรัลลดลงจาก 38.76% เป็น 20.88% ในขณะที่ปริมาณเพสเทอร์เรโกนัลเพิ่มขึ้นจาก 61.24% เป็น 79.12% ตามลำดับ แต่เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 ถึง 0.05 พบว่าปริมาณเพสรวมโบฮีดรัลกลับมาเพิ่มขึ้นจาก 75.33% เป็น 88.72% ในขณะที่ปริมาณเพสเทอร์เรโกนัลลดลงจาก 24.67% เป็น 11.28% ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 7



ภาพ 40 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof

ตาราง 7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม				ปริมาณเฟส				
				อะตอมธาตุ	x	y	z		Occ.			
0	χ^2	3.58	<i>R3c</i>	a	5.492387 Å	Bi	0	0	0.2627	0.43580	38.76%	
	R_p	26.2%		c	13.489971 Å	Na	0	0	0.2627	0.43788		
	R_{wp}	25.8%		c/a	2.456121719	Ti	0	0	0.0063	1.00440		
	R_{exp}	13.7%		u	0.013473	Ba	0	0	0.2627	0.06000		
				v	0.020802	O	0.126	0.336	0.0833	2.04564		
				w	0.014924	La	0	0	0.2627	0.05009		
			<i>P4bm</i>	a	5.501601 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.39752		61.24%
				c	3.920707 Å	Na	0	0.5	0.545	0.36609		
				c/a	0.712648	Ti	0	0	0	1.02843		
				u	0.410948	Ba	0	0.5	0.545	0.05475		
0.01			v	0.10447	O1	0	0	0.51	1.79808	26.00%		
			w	0.020367	O2	0.271	0.229	0.015	1.68744			
	χ^2	3.07	<i>R3c</i>	a	5.500865 Å	Bi	0	0	0.2627		0.47000	
	R_p	28.7%		c	13.459408 Å	Na	0	0	0.2627		0.47000	
	R_{wp}	29.1%		c/a	2.45573196	Ti	0	0	0.0063		1.00440	
	R_{exp}	16.1%		u	0.004133	Ba	0	0	0.2627		0.06000	
				v	0.02143	O	0.126	0.336	0.0833		3.07524	
				w	0.006255	La	0	0	0.2627		0.05000	
						Ca	0	0	0.2627		0.01000	
						Zr	0	0	0.2627		0.01000	
			<i>P4bm</i>	a	5.509456 Å	Bi	0	0.5	0.545		0.47000	74.00%
				c	3.914642 Å	Na	0	0.5	0.545		0.45000	
				c/a	0.710531	Ti	0	0	0		0.90000	
				u	0.00576	Ba	0	0.5	0.545		0.06000	
			v	0.066742	O1	0	0	0.51	1.00000			
			w	0.080546	O2	0.271	0.229	0.015	1.00000			
					La	0	0.5	0.545	0.05000			
					Ca	0	0.5	0.545	0.01000			
					Zr	0	0	0	0.01000			

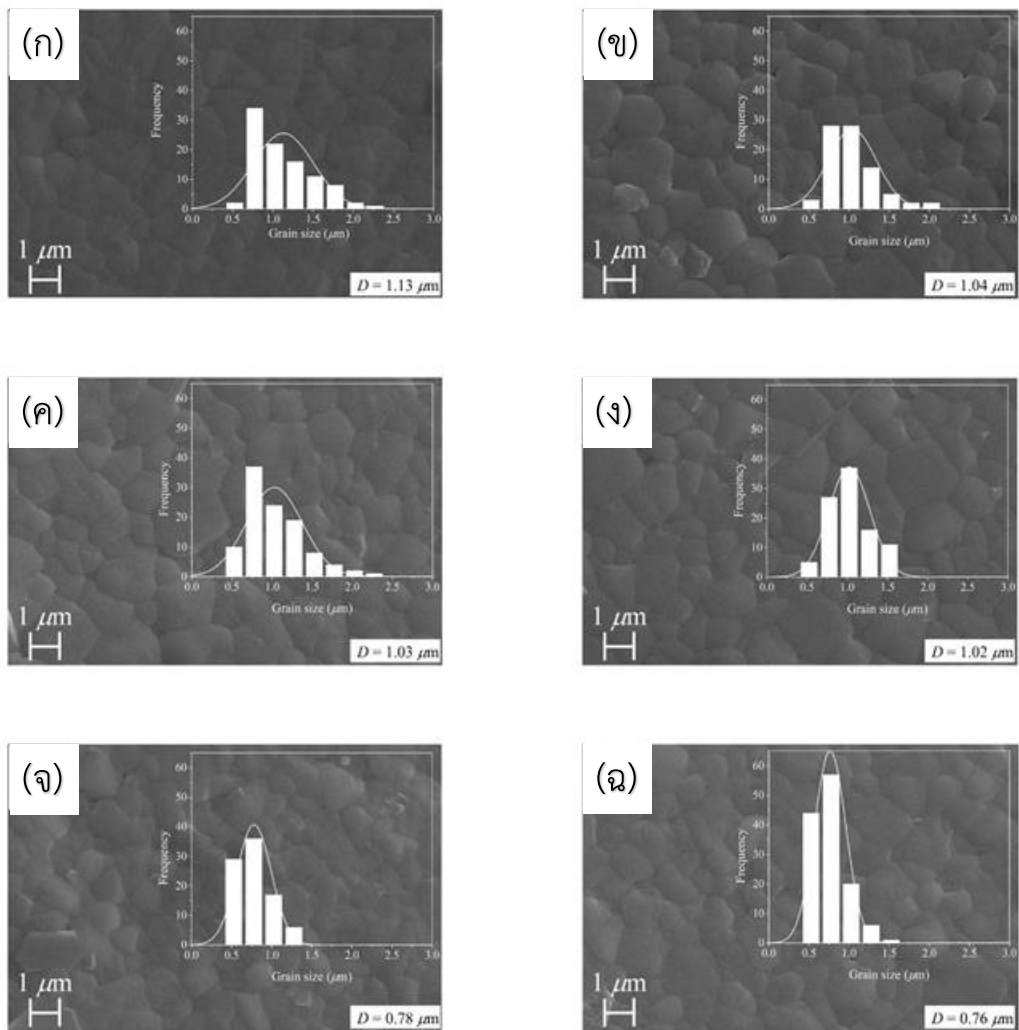
ตาราง 7 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม						ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.				
0.04	χ^2	3.07	R3c	a	5.500865 Å	Bi	0	0	0.2627	0.47000	76.29%	
				c	13.459408 Å	Na	0	0	0.2627	0.47000		
	R_p	22.9%		c/a	2.45573196	Ti	0	0	0.0063	1.00000		
	R_{wp}	23.2%		u	0.004133	Ba	0	0	0.2627	0.06000		
	R_{exp}	12.8%		v	0.02143	O	0.126	0.336	0.0833	3.82992		
				w	0.006255	La	0	0	0.2627	0.05000		
						Ca	0	0	0.2627	0.03911		
						Zr	0	0	0.2627	0.04000		
			P4bm	a	5.514861 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.47000		23.71%
				c	3.900668 Å	Na	0	0.5	0.545	0.45000		
				c/a	0.707301	Ti	0	0	0	0.90000		
				u	0.00576	Ba	0	0.5	0.545	0.06000		
				v	0.066742	O1	0	0	0.51	2.06419		
				w	0.080546	O2	0.271	0.229	0.015	1.69127		
					La	0	0.5	0.545	0.05000			
					Ca	0	0.5	0.545	0.04000			
					Zr	0	0	0	0.04000			
0.05	χ^2	3.57	R3c	a	5.509440 Å	Bi	0	0	0.2627	0.42873	88.72%	
				c	13.417820 Å	Na	0	0	0.2627	0.43831		
	R_p	27.9%		c/a	2.43542356	Ti	0	0	0.0063	0.99164		
	R_{wp}	27.7%		u	0.000091	Ba	0	0	0.2627	0.04346		
	R_{exp}	14.5%		v	0.87249	O	0.126	0.336	0.0833	5.05915		
				w	-0.007862	La	0	0	0.2627	0.06781		
						Ca	0	0	0.2627	0.04660		
						Zr	0	0	0.2627	0.05000		
			P4bm	a	5.523892 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.47000		11.28%
				c	3.92260 Å	Na	0	0.5	0.545	0.45000		
				c/a	0.710115	Ti	0	0	0	0.90000		
				u	0.00415	Ba	0	0.5	0.545	0.05378		
				v	0.784867	O1	0	0	0.51	1.75524		
				w	0.058113	O2	0.271	0.229	0.015	2.14121		
					La	0	0.5	0.545	0.05000			
					Ca	0	0.5	0.545	0.05000			
					Zr	0	0	0	0.05000			

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBLT-xCZ

ภาพ 32 (ก)-(จ) แสดงโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวขนาดเกรนของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ผ่านการขัดพื้นผิวและการกัดด้วยความร้อน พบว่าเกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมซึ่งมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง เมื่อปริมาณการแทนที่ของ CaZrO_3 เพิ่มขึ้นร้อยละโดยโมลจาก 0 ถึง 0.05 เกรนของเซรามิกมีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัด มีการแตกตัวที่ดีและไม่พบรูพรุนจากแผนภาพการกระจายตัวของขนาดเกรนพบว่ามีความการกระจายตัวที่แคบลง ผลการวิเคราะห์ขนาดเกรนเฉลี่ยพบว่ามีความลดลงจาก 1.13 ไมโครเมตร เป็น 0.76 ไมโครเมตร ดังแสดงในตาราง 9 โดยทั่วไปแล้วการลดลงของขนาดเกรนเมื่อแทนที่ด้วย CaZrO_3 สามารถอธิบายได้จากไอออน Zr^{4+} ที่แทนที่เข้าไปมีอัตราการแพร่ค่อนข้างต่ำในระหว่างกระบวนการเผาผนึกเนื่องจากรัศมีไอออนิกขนาดใหญ่และน้ำหนักอะตอมที่มากส่งผลให้การเจริญเติบโตของเกรนถูกยับยั้ง [35]





ภาพ 41 โครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวขนาดเกรนของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ

4.2.3 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBLT-xCZ

จากการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNBLT-xCZ ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส พบว่าเมื่อปริมาณการแทนที่ของ CaZrO_3 เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.03 ส่งผลให้ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 5.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเป็น 5.67 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นเมื่อเพิ่มถึง 0.04 และ 0.05 พบว่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเล็กน้อยที่ 5.59 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและ 5.57 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 8

ตาราง 8 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ x ในปริมาณต่างๆ

ปริมาณ x	ความหนาแน่น (g/cm^3)
0	5.45
0.01	5.61
0.02	5.62
0.03	5.67
0.04	5.59
0.05	5.57

4.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBLT-xCZ

ภาพ 33 แสดงแผนภาพค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่อุณหภูมิการวัดตั้งแต่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz จากผลการทดลองพบว่ากราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงพีค 2 พีค ในทุกตัวอย่าง พีคแรก (T_d) ที่อุณหภูมิต่ำ ~100 องศาเซลเซียสและพีคที่สอง (T_m) ที่อุณหภูมิสูง ~300 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้เซรามิก BNBLT-xCZ โดยที่ x อยู่ในช่วง 0 - 0.03 แสดงค่า T_d เปลี่ยนไปเป็นอุณหภูมิต่ำลง จาก 91.0 องศาเซลเซียส เป็น 76.7 องศาเซลเซียส หลังจากนั้น T_d มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 83.4 และ 81.6 องศาเซลเซียสตามลำดับ เช่นเดียวกับ T_m ซึ่งมีค่าลดลงจาก 313 องศาเซลเซียสเป็น 291.3 องศาเซลเซียสและจากนั้นเพิ่มขึ้น เป็น 294.7 และ 296.0 องศาเซลเซียส (ตาราง 9) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_d และสูงกว่า T_m เซรามิกมีการกระจายตัวของความถี่ที่แตกต่างกันซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะที่ขึ้นกับความถี่แสดงลักษณะเฉพาะในกลุ่มของเซรามิกรีแลกเซอร์ เมื่อปริมาณของ CaZrO_3 เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดค่อยๆ ลดลงและยอดของไดอิเล็กทริกมีการกระจายมากขึ้นบ่งชี้ถึงการ

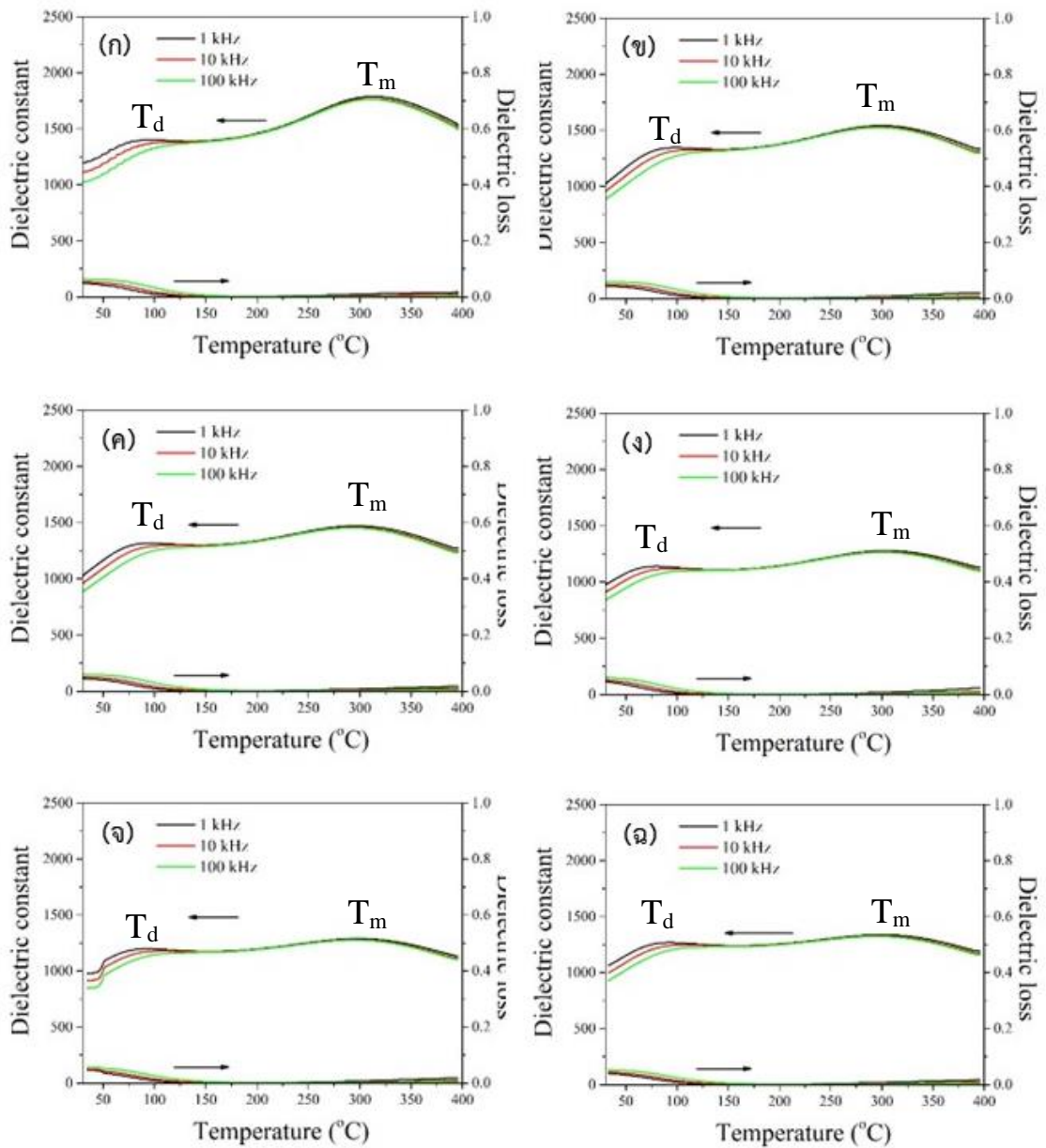
เพิ่มขึ้นของความเป็นเซรามิกรีแลกเซอร์ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นในระบบวัสดุอื่น ๆ ด้วยเช่นกัน และได้รับการอธิบายโดยมีการกระจายตัวของประจุและส่วนประกอบที่ไม่สม่ำเสมอซึ่งเกิดจากการเติม CaZrO_3 [36, 37]

การปรับประยุกต์ใช้กฎของคูรี-ไวส์ [20] ถูกลำเอียงมาใช้อธิบายการเปลี่ยนเฟสเพื่อยืนยันลักษณะรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xCZ

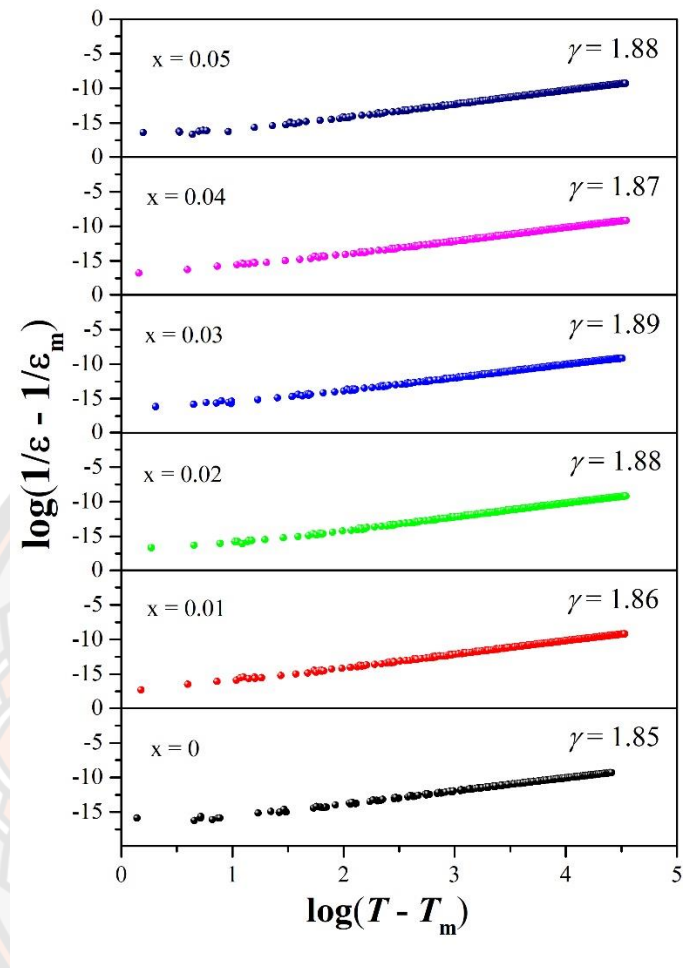
$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad (28)$$

โดยที่ ϵ , ϵ_m , C และ γ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด, ค่าคงที่คูรี-ไวส์ และตัวเลขยกกำลัง ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้ว ค่า γ ในสมการกฎคูรี-ไวส์ใช้เพื่ออธิบายสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าใกล้เคียงกับ 1 และ 2 ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ การเปลี่ยนแปลงแนวโน้มของ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ กับ $\log(T-T_m)$ และค่า γ ของเซรามิก BNBLT-xCZ ที่ $x = 0 - 0.05$ แสดงในภาพ 34 ค่า γ อยู่ในช่วง 1.85-1.89 ซึ่งยืนยันพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xCZ ได้อย่างชัดเจน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ลดลงจาก 1798 เป็น 1280 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.03 จากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 1288 และ 1340 เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 และ 0.05 ตามลำดับ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าโดยประมาณ 0.02 ในทุกตัวอย่าง (ตาราง 9)



ภาพ 42 แผนภาพค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNBLT-xCZ โดยใช้ข้อมูลอุณหภูมิวัดตั้งแต่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ



ภาพ 43 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงแนวโน้มของ $\log(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ กับ $\log(T - T_m)$ และค่า γ ของเซรามิก BNBLT-xCZ โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ตามลำดับ

ภาพ 35 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05 ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm ความถี่ 1 Hz จากผลการทดลองพบว่าวงวนฮีสเทอรีซิสมีลักษณะรีแวลและบางในทุกลักษณะ ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบกลับ (E_c) ของทุกลักษณะแสดงในตาราง 9 โดยที่เมื่อแทนที่ด้วย CaZrO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.05 ความเป็นระเบียบพิสัยยาวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกทำลายโดย Zr^{4+} และ Ca^{2+} และช่วยเพิ่มความอ่อนแอของบริเวณคู่ขั้ว [38] ซึ่งทำให้ P_{max} มีค่าลดลงและวงวนฮีสเทอรีซิสมีความรีแวลและบางขึ้น โดยที่ P_{max} ลดลงจาก $22.5 \mu\text{C/cm}^2$ เป็น $15.7 \mu\text{C/cm}^2$ จากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ตาราง 9) ในขณะที่ P_r และ E_c มีค่าอยู่ในช่วง $0.80\text{-}1.20 \mu\text{C/cm}^2$ และ $2.71\text{-}3.97 \text{ kV/cm}$ ตามลำดับ (ตาราง 9)

การเปลี่ยนแปลงของ P_r และ P_{max} ในวงวนฮีสเทอรีซิสส่งผลต่อความหนาแน่นและประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน สำหรับตัวเก็บประจุชนิดไดอิเล็กทริกวงวนฮีสเทอรีซิสของตัวอย่างถูกใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์การกักเก็บพลังงาน ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงาน (W) คำนวณโดยการอินทิเกรตพื้นที่ระหว่างแกนโพลาริเซชันและเส้นโค้งการดูกลืนประจุ ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) คำนวณโดยการอินทิเกรตหาพื้นที่ระหว่างแกนโพลาริเซชันและเส้นโค้งการคายประจุ [15] พื้นที่ตรงกลางของวงวนฮีสเทอรีซิสแสดงถึงความหนาแน่นของการสูญเสียพลังงาน (W_{loss}) และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน (η) เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บพลังงานซึ่งมีความสำคัญสำหรับไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุแบบเก็บพลังงาน ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

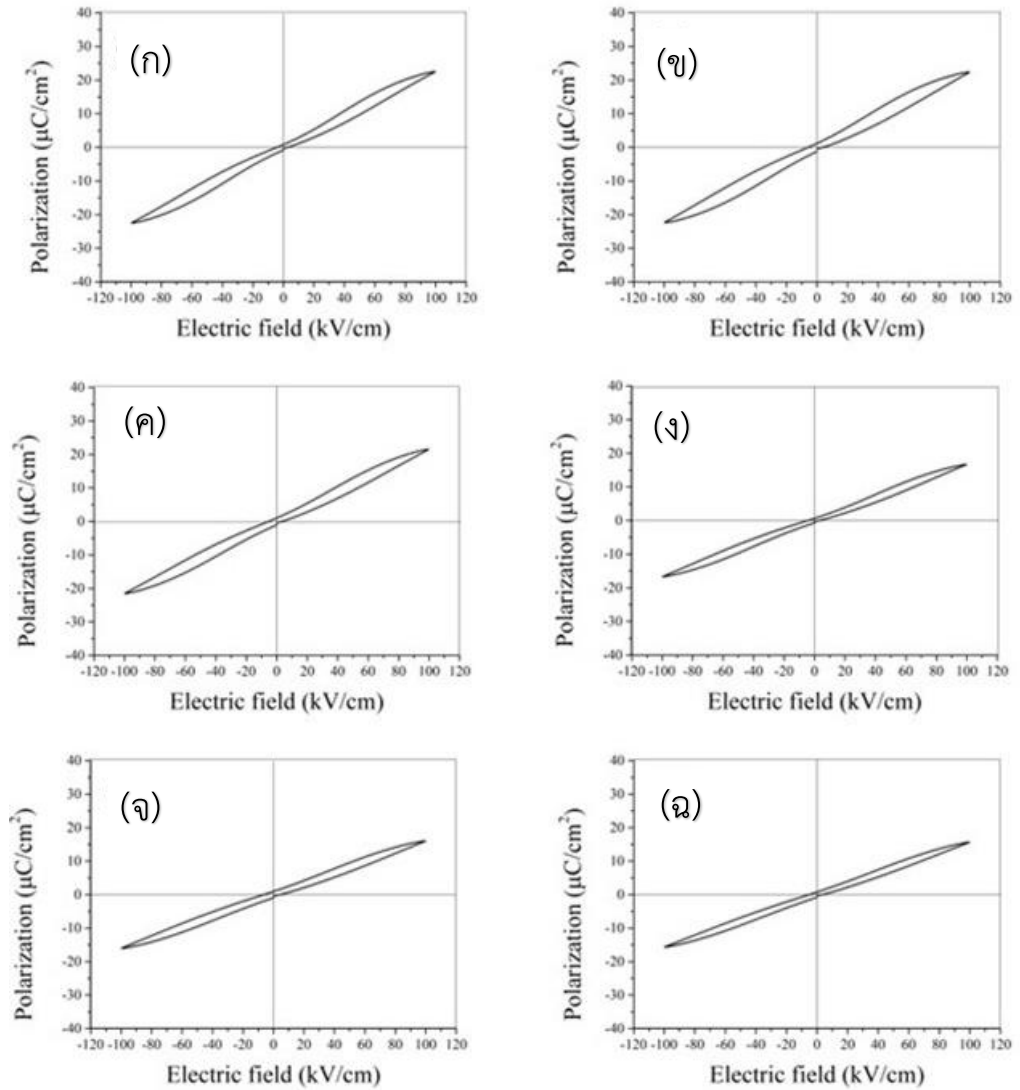
$$\text{ความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน} : W = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (25)$$

$$\text{ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้} : W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (26)$$

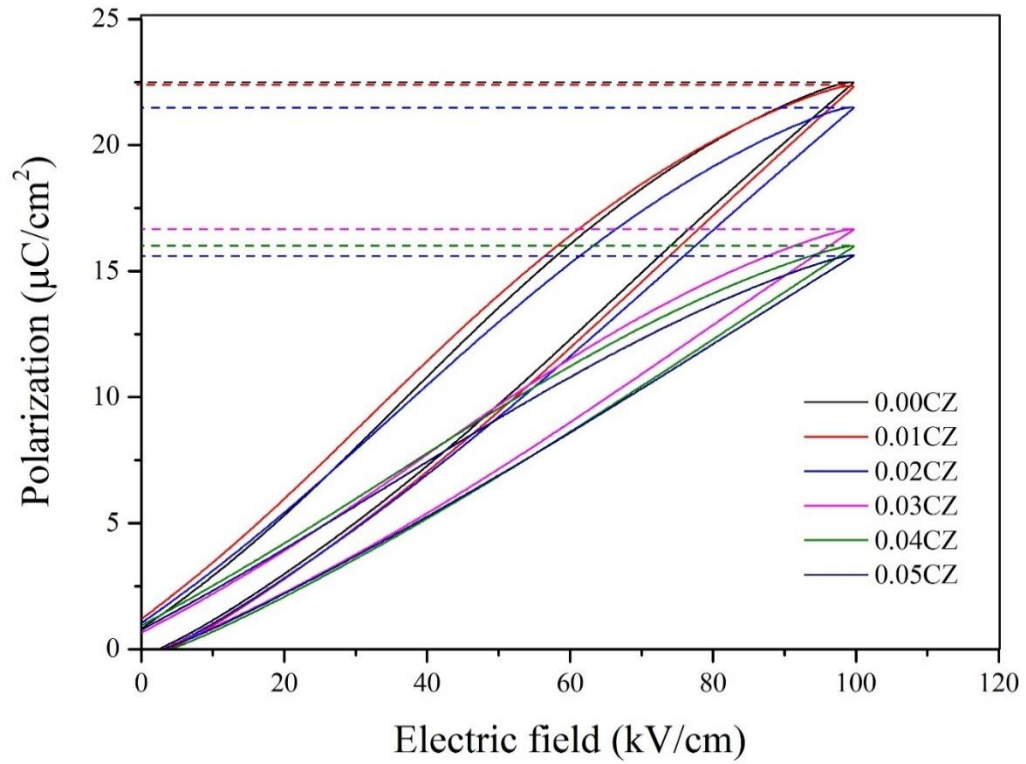
$$\text{ประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน} : \eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \times 100\% \quad (27)$$

จากภาพ 36 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNBLT-xCZ เมื่อนำมาคำนวณหาพื้นที่ความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน จากผลการคำนวณ W , W_{rec} , W_{loss} และ η ของตัวอย่างทั้งหมด โดยคำนวณจากพื้นที่ของวงวนฮีสเทอรีซิสตามฟังก์ชันสมการข้างต้น ตาราง 10 แสดงพารามิเตอร์สมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xCZ พบว่าเซรามิกระบบ BNBLT เมื่อแทนที่ด้วย CaZrO_3 สามารถปรับปรุงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน โดย W_{loss} มีค่าลดลงจาก 0.323 J/cm^3 เป็น 0.180 J/cm^3 จากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย W_{rec} ค่าลดลงเล็กน้อยจาก 0.914 J/cm^3 เป็น 0.734 J/cm^3

โดยพบว่าที่ปริมาณ CaZrO_3 มีค่าเท่ากับ 0.03 เซรามิกแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูงสุดถึง 80.31% และมีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานอยู่ที่ 0.914 J/cm^3 ที่สนามไฟฟ้า 100 kV/cm



ภาพ 44 วงวนฮิสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, (จ) $x=0.04$ และ (ฉ) $x=0.05$ และ ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm



ภาพ 45 ภาพแสดงการเปรียบเทียบวงวนฮิสเทอรีซิสของสนามโพลาไรเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xCZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) x=0, (ข) x=0.01, (ค) x=0.02, (ง) x=0.03, (จ) x=0.04 และ (ฉ) x=0.05 และ ภายใต้สนามไฟฟ้า 100 kV/cm

ตาราง 9 ขนาดเกรน อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของ เซรามิก BNBLT-xCZ

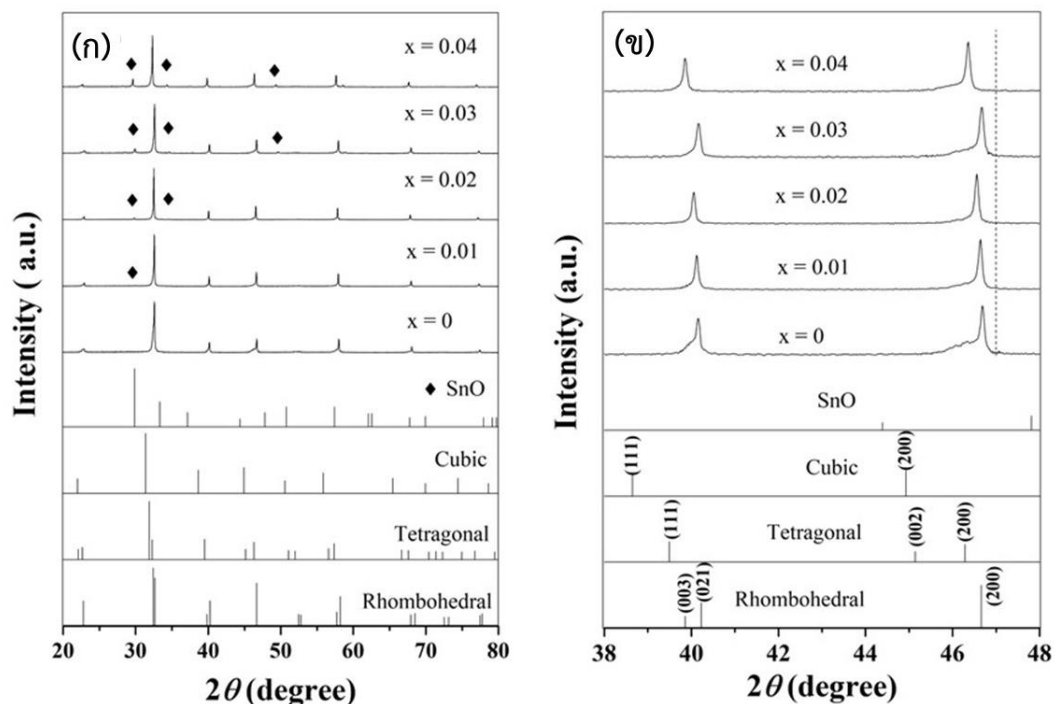
x	ขนาด เกรน (μm)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m	$\tan\delta$ ที่ T_m	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0	1.13	91.0	313.0	1798	0.02	0.85	22.5	2.71
0.01	1.04	89.0	300.5	1550	0.02	1.20	22.3	3.50
0.02	1.03	86.9	295.0	1480	0.02	1.07	21.5	3.30
0.03	1.02	76.7	291.3	1280	0.02	0.71	16.8	2.86
0.04	0.78	83.4	294.7	1288	0.02	0.92	16.0	3.97
0.05	0.76	81.6	296.0	1340	0.02	0.80	15.7	3.30

ตาราง 10 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xCZ

x	W (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
0	1.237	0.914	0.323	73.89
0.01	1.236	0.914	0.322	73.95
0.02	1.181	0.913	0.268	77.31
0.03	0.914	0.734	0.180	80.31
0.04	0.881	0.680	0.201	77.19
0.05	0.848	0.679	0.169	80.07

4.3 ผลการเตรียมเซรามิก BNBLT ที่แทนที่ด้วย $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.7}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$

4.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNBLT-xBSN



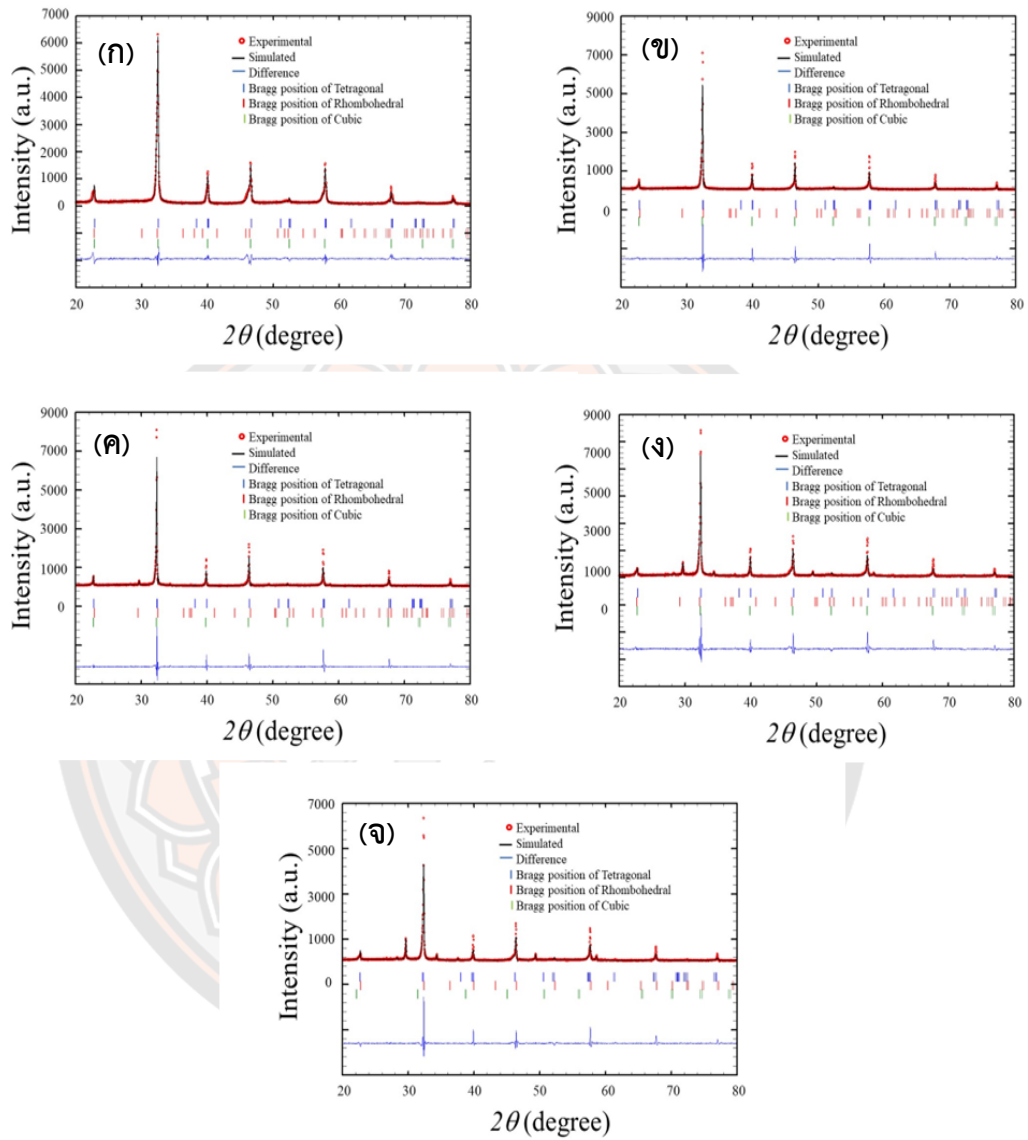
ภาพ 46 เฟสโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล (JCPDS 36-0339), เทตระโกนัล (JCPDS 36-0339), คิวบิก (JCPDS 31-0174) และแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ $x = 0 - 0.04$ ซินเตอร์อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $20-80^\circ$ และ (ข) $38-48^\circ$.

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNBLT-xBSN โดยที่มุม $2\theta = 20-80^\circ$ และ มุม $2\theta = 38-48^\circ$ แสดงในภาพ 37 (ก) และ (ข) ตามลำดับ จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในทุกตัวอย่างและพบเฟสแปลกปลอมของ SnO เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0 ถึง 0.04 ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 06-0395 โดยความเข้มข้นของ SnO มีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณ BSN เพิ่มขึ้น แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมขยาย $38-48^\circ$ ในภาพ (ข) แสดงพีคการเลี้ยวเบนมีการเลื่อนไปที่มุมต่ำเมื่อปริมาณ BSN เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงแลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิกเนื่องจากรัศมีไอออนของ Ba^{3+} (1.61 Å, CN = 12) และ $(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})^{4+}$ (0.637 Å, CN = 6) ที่แทนที่เข้าไปสูงกว่ารัศมีของ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$ (1.385

Å, CN = 12) และ Ti^{4+} (0.605 Å, CN = 6) ตามลำดับ [39] โดยทั่วไปแล้วสารประกอบระบบ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 [30] โดยแสดงพีคคู่ (003)/(021) ที่มีมุมประมาณ 40 องศา และพีคเดี่ยว (202) ที่มีมุมประมาณ 46.5 องศา ในขณะที่สารประกอบในระบบ $BaTiO_3$ (BT) มีโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบเทตระโกนัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0339 [31] โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพีคเดี่ยว (111) ที่มีมุมประมาณ 40 องศา และพีคคู่ (002)/(200) ที่มีมุมประมาณ 46.5 องศา นอกจากนี้ BT ยังแสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์แบบคิวบิก ซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 31-0147 [40] โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพีคเดี่ยว (111) ที่มีมุมประมาณ 40 องศา และพีคเดี่ยว (202) ที่มีมุมประมาณ 46.5 องศา

ในงานวิจัยนี้พีคของการเลี้ยวเบนที่ $\sim 40^\circ$ และ $\sim 46.5^\circ$ ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ $x = 0$ แสดงพีคที่มีความกว้าง ซึ่งบ่งชี้การอยู่ร่วมกันของเฟสรอมโบฮีดรัล (R) และเทตระโกนัล (T) เมื่อการแทนที่ BSN เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.04 พีคของการเลี้ยวเบนที่ $\sim 40^\circ$ และ $\sim 46.5^\circ$ เริ่มแสดงการรวมกันจนเกือบกลายเป็นพีคเดี่ยว (ภาพ 37(ข)) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของเฟสคิวบิก (C) โดยสามารถศึกษาปริมาณเฟสที่อยู่ร่วมกันของรอมโบฮีดรัล เทตระโกนัลและคิวบิกได้ด้วยวิธีการปรับแต่งเรียทเวลด์ (Rietveld refinement) [32]

ในการยืนยันผลการวิเคราะห์ XRD ของเซรามิก BNBLT-xBSN การปรับแต่งเรียทเวลด์สามารถแสดงให้เห็นถึงปริมาณเฟสที่อยู่ร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลด้วยการใช้โปรแกรม Full prof โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (background) ค่าพารามิเตอร์ที่แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameter; u, v และ w) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างรอมโบฮีดรัล (R3c) โครงสร้างเทตระโกนัล (P4bm) โครงสร้างคิวบิก (Pm3m) ซึ่งประกอบไปด้วยแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c) มุมระหว่าง a, b และ c (α, β, γ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง จากนั้นปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และสเปกตรัมของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD จะถูกปรับแต่งโดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่าค่าพารามิเตอร์ $R_p \leq 46.8\%$, $R_{wp} \leq 40.4\%$, $R_{exp} \leq 16.6\%$ และ $\chi^2 \leq 5.8$ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ดังแสดงในตาราง 11 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสรอมโบฮีดรัล โครงสร้างเฟสเทตระโกนัลและโครงสร้างเฟสแบบคิวบิกของเซรามิก BNBLT-xBSN พบว่าที่ $x = 0$ ปริมาณของเฟสรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลเป็น 38.8% และ 61.2% ตามลำดับ เมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.04 ปริมาณเฟสรอมโบฮีดรัลลดลงจาก 41.0% เป็น 1.2% ในขณะที่เฟสเทตระโกนัลไม่สามารถตรวจพบและปริมาณของเฟสคิวบิกเพิ่มขึ้นจาก 59.0% เป็น 98.8% ดังแสดงในตาราง 11



ภาพ 47 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof

ตาราง 11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม						ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.				
x = 0	χ^2 R_p R_{wp} R_{exp}	3.6 26.2% 25.8% 13.7%	R3c	a	5.492387 Å	Bi	0	0	0.2627	0.43580	38.8%	
				c	13.489971 Å	Na	0	0	0.2627	0.43788		
				c/a	2.456121719	Ti	0	0	0.0063	1.00440		
				u	0.013473	Ba	0	0	0.2627	0.06000		
				v	0.020802	O	0.126	0.336	0.0833	2.04564		
				w	0.014924	La	0	0	0.2627	0.05009		
						Sn	0	0	0	0.00000		
						Nb	0	0	0	0.00000		
			P4bm	a	5.501601 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.39752		61.2%
			c	3.920707 Å	Na	0	0.5	0.545	0.36609			
			c/a	0.712648	Ti	0	0	0	1.02843			
			u	0.410948	Ba	0	0.5	0.545	0.05475			
			v	0.10447	O1	0	0	0.51	1.79808			
			w	0.020367	O2	0.271	0.229	0.015	1.68744			
						La	0	0.5	0.545	0.46080		
						Sn	0	0	0	0.00000		
						Nb	0	0	0	0.00000		
			Pm3m	a	3.919224 Å	Bi	0	0	0	0.46000		0.0%
			c	3.919224 Å	Na	0	0	0	0.46000			
		c/a	1.000000	Ti	0.5	0.5	0.5	0.90000				
		u	0.099400	Ba	0	0	0	0.05000				
		v	0.005840	O1	0.5	0.5	0	3.00000				
		w	0.108660	La	0	0	0	0.05000				
					Sn	0.5	0.5	0.5	0.00000			
					Nb	0.5	0.5	0	0.00000			
x = 0.01	χ^2 R_p R_{wp} R_{exp}	5.8 44.7% 40.4% 16.6%	R3c	a	5.521461 Å	Bi	0	0	0.2627	0.43621	41.0%	
				c	13.523889 Å	Na	0	0	0.2627	0.49079		
				c/a	2.449331	Ti	0	0	0.0063	1.17389		
				u	0.034823	Ba	0	0	0.2627	0.05271		
				v	0.008038	O	0.126	0.336	0.0833	3.92796		
				w	0.012900	La	0	0	0.2627	0.02939		
						Sn	0	0	0.2627	0.01557		
						Nb	0	0	0.0063	0.10370		

ตาราง 11 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม					ปริมาณเฟส		
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.			
x = 0.02	χ^2	5.3	P4bm	a	5.549418 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.30651	0.0%
				c	4.841569 Å	Na	0	0.5	0.545	0.45102	
				c/a	0.8724462	Ti	0	0	0	1.00120	
				u	0.4776240	Ba	0	0.5	0.545	0.05446	
				v	0.5962830	O1	0	0	0.51	2.69805	
				w	-0.0941900	O2	0.271	0.229	0.015	0.51737	
						La	0	0.5	0.545	0.04995	
						Sn	0	0.5	0.545	0.00998	
						Nb	0	0	0	0.00960	
	R_p	33.2%	R3c	a	3.914739 Å	Bi	0	0	0	0.43973	59.0%
				c	3.914739 Å	Na	0	0	0	0.37469	
				c/a	1.000000	Ti	0.5	0.5	0.5	1.07776	
				u	0.800502	Ba	0	0	0	0.05951	
				v	0.440633	O1	0.5	0.5	0	3.16184	
				w	0.412867	La	0	0	0	0.06308	
	R_{wp}	34.0%	R3c			Sn	0.5	0.5	0.5	0.01681	23.9%
						Nb	0.5	0.5	0	0.01350	
				a	5.534625 Å	Bi	0	0	0.2627	0.41482	
				c	13.542246 Å	Na	0	0	0.2627	0.52666	
				c/a	2.446823	Ti	0	0	0.0063	1.23142	
				u	0.014127	Ba	0	0	0.2627	0.07765	
R_{exp}	14.7%	R3c	v	0.027462	O	0.126	0.336	0.0833	3.77896	0.0%	
			w	-0.003439	La	0	0	0.2627	0.04634		
					Sn	0	0	0.2627	0.01906		
					Nb	0	0	0.0063	0.02011		
P4bm	a	5.517334 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.45769	0.0%			
			c	4.819485 Å	Na	0	0.5		0.545	0.40042	
			c/a	0.873517	Ti	0	0		0	0.97093	
			u	0.035445	Ba	0	0.5		0.545	0.04105	
			v	0.002185	O1	0	0		0.51	3.14642	
			w	0.000270	O2	0.271	0.229		0.015	0.81173	
					La	0	0.5		0.545	0.04008	
					Sn	0	0.5		0.545	0.02520	
					Nb	0	0		0	0.01007	

ตาราง 11 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยโปรแกรม Full prof

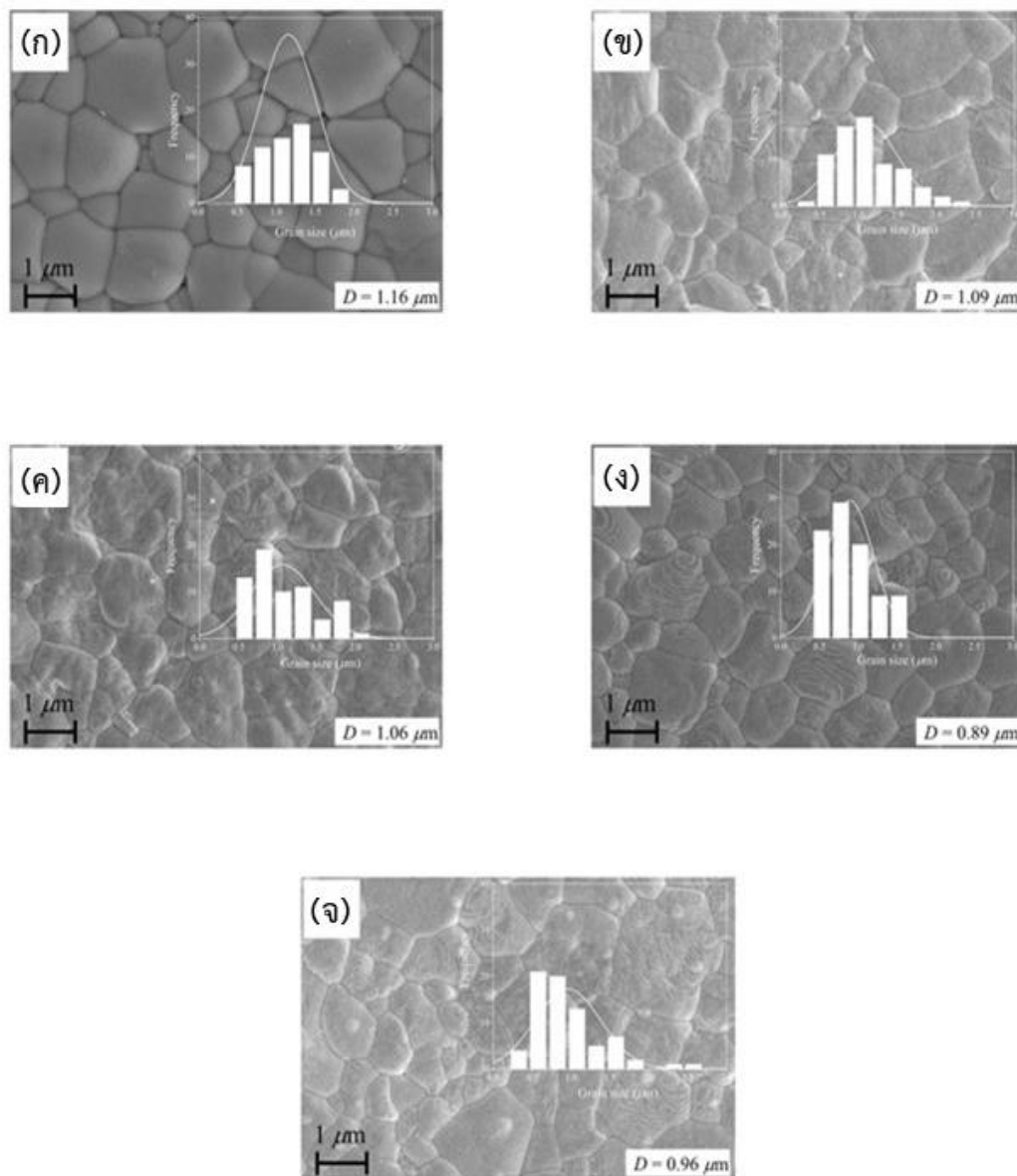
ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม					ปริมาณเฟส			
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.				
x = 0.03	χ^2	5.1	R3c	a	3.922266 Å	Bi	0	0	0	0.44052	76.1%	
					c	3.922266 Å	Na	0	0	0		0.38080
					c/a	1.000000	Ti	0.5	0.5	0.5		1.07936
					u	0.117345	Ba	0	0	0		0.05916
					v	0.026851	O1	0.5	0.5	0		2.98295
					w	0.000648	La	0	0	0		0.06368
							Sn	0.5	0.5	0.5		0.02074
	R_p	46.8%	R3c	a	5.534406 Å	Bi	0	0	0.2627	0.414820	7.8%	
					c	13.544233 Å	Na	0	0	0.2627		0.526660
					c/a	2.447279	Ti	0	0	0.0063		1.231420
					u	-0.017337	Ba	0	0	0.2627		0.077650
					v	0.044236	O	0.126	0.336	0.0833		3.778960
					w	0.003074	La	0	0	0.2627		0.046340
							Sn	0	0	0.2627		0.019.6
R_{wp}	39.6%	R3c	a	5.534406 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.457690	0.0%		
				c	4.819486 Å	Na	0	0.5	0.545		0.400420	
				c/a	0.872446	Ti	0	0	0		0.970930	
				u	0.052149	Ba	0	0.5	0.545		0.041050	
				v	0.002185	O1	0	0	0.51		3.146420	
				w	0.000270	O2	0.271	0.229	0.015		0.811730	
						La	0	0.5	0.545		0.042020	
R_{exp}	15.8%	R3c	a	5.534406 Å	Bi	0	0	0	0.010070	92.2%		
				c	3.921481 Å	Na	0	0	0		0.380800	
				c/a	1.000000	Ti	0.5	0.5	0.5		1.079360	
				u	0.175927	Ba	0	0	0		0.059160	
				v	-0.063574	O1	0.5	0.5	0		2.982950	
				w	0.013162	La	0	0	0		0.063680	
						Sn	0.5	0.5	0.5		0.020740	
		Nb	0.5	0.5	0	0.019540						

ตาราง 11 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ด้วยโปรแกรม Full prof

ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ปรับแต่ง	เฟส	แลตทิซพารามิเตอร์	โครงสร้างอะตอม					ปริมาณเฟส			
				อะตอมธาตุ	x	y	z	Occ.				
x = 0.04	χ^2	5.1	<i>R3c</i>	a	5.558448 Å	Bi	0	0	0.2627	0.376530	1.2%	
	R_p	44.5%		c	13.532395 Å	Na	0	0	0.2627	0.480820		
	R_{wp}	39.6%		c/a	2.434564	Ti	0	0	0.0063	0.977400		
	R_{exp}	17.4%		u	-0.050000	Ba	0	0	0.2627	0.067320		
				v	-0.028893	O	0.126	0.336	0.0833	2.317150		
				w	0.117330	La	0	0	0.2627	0.036710		
						Sn	0	0	0.2627	0.039260		
						Nb	0	0	0.0063	0.042180		
			<i>P4bm</i>	a	5.523261 Å	Bi	0	0.5	0.545	0.468110		0.0%
				c	3.905389 Å	Na	0	0.5	0.545	0.447910		
				c/a	0.707080	Ti	0	0	0	0.996240		
				u	0.040546	Ba	0	0.5	0.545	0.052980		
				v	0.010402	O1	0	0	0.51	4.616810		
				w	0.002926	O2	0.271	0.229	0.015	1.094050		
					La	0	0.5	0.545	0.048240			
					Sn	0	0.5	0.545	0.042680			
					Nb	0	0	0	0.036590			
		<i>Pm3m</i>	a	4.019609 Å	Bi	0	0	0	0.490490	98.8%		
			c	4.019609 Å	Na	0	0	0	0.438970			
			c/a	1.000000	Ti	0.5	0.5	0.5	0.634040			
			u	1.404177	Ba	0	0	0	0.060400			
			v	0.060469	O1	0.5	0.5	0	0.244660			
			w	0.319396	La	0	0	0	0.048320			
					Sn	0.5	0.5	0.5	0.042200			
					Nb	0.5	0.5	0	0.404100			

4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก BNBLT-xBSN

ภาพถ่ายแสดงโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BNBLT-xBSN โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในภาพ 39 พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิก BNBLT-xBSN มีรูปร่างหลายเหลี่ยมซึ่งมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทางและมีการกระจายของขนาดเกรนกว้าง จากภาพเซรามิกทุกตัวอย่างไม่พบรูพรุนและมีขนาดเกรนเฉลี่ย (D) ลดลงจาก 1.16 ไมโครเมตรเป็น 0.89 ไมโครเมตร เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.03 จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 0.96 ไมโครเมตร เมื่อ $x = 0.04$ (ตาราง 13) เป็นที่ทราบกันดีว่าอัตราการแพร่ของไอออนมีอิทธิพลต่อการเจริญเติบโตของขนาดเกรน [21] ซึ่งอัตราการแพร่กระจายของการแทนที่ด้วย BSN ที่ต่ำในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เนื่องจากมีขนาดรัศมีไอออนและขนาดอะตอมที่ใหญ่ของ Ba^{2+} , Nb^{5+} และ Sn^{4+} [41] โดยที่ตำแหน่ง A พันธะเออนทาลปีของ Ba-O (562 ± 13.4 กิโลจูล/โมล) และ Sn-O (528 กิโลจูล/โมล) แข็งแกร่งกว่า Bi-O (337.2 ± 12.6 กิโลจูล/โมล) และ Na-O (270 ± 4 กิโลจูล/โมล) ในขณะที่ Nb-O (726.5 ± 10.6 กิโลจูล/โมล) แข็งแกร่งกว่า Ti-O (666.5 ± 5.6 กิโลจูล/โมล) ที่ตำแหน่ง B [42] ดังนั้นในงานนี้รัศมีไอออนที่มีขนาดใหญ่และน้ำหนักอะตอมของ BSN ส่งผลในการยับยั้งการเจริญเติบโตของขนาดเกรน [21, 42] เมื่อ $0 \leq x \leq 0.03$ และเมื่อ $x = 0.04$ ปริมาณการแทนที่ของ Ba^{2+} , Nb^{5+} และ Sn^{4+} มีมากเกินไปทำให้เกิดเฟสของเหลวซึ่งกระตุ้นการถ่ายโอนมวลส่งผลให้เกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย



ภาพ 48 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBLT-xBSN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ตามลำดับ

4.3.3 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNBLT-xBSN

เมื่อทำการศึกษาความหนาแน่นที่วัดได้ และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่าความหนาแน่นที่วัดได้และความหนาแน่นสัมพัทธ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้นจาก 0 - 0.03 มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 5.44 g/cm^3 เป็น 5.87 g/cm^3 จากนั้นมีค่าลดลงเป็น 5.25 g/cm^3 ที่ $x = 0.04$ ดังแสดงในตาราง 12

ตาราง 12 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่ปริมาณ x ต่างๆ

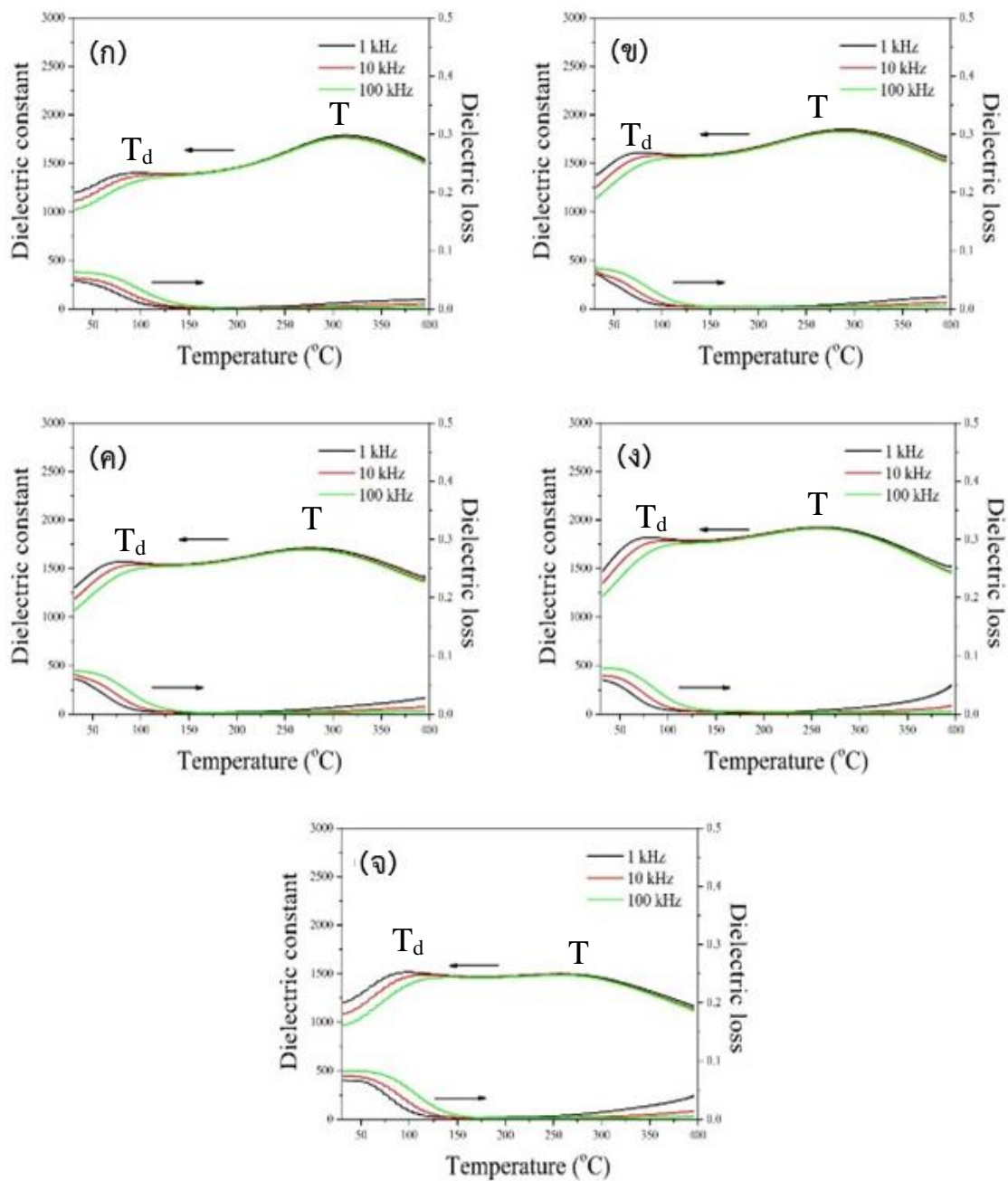
ปริมาณ x	ความหนาแน่น (g/cm^3)
0	5.44
0.01	5.44
0.02	5.49
0.03	5.87
0.04	5.25

4.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBLT-xBSN

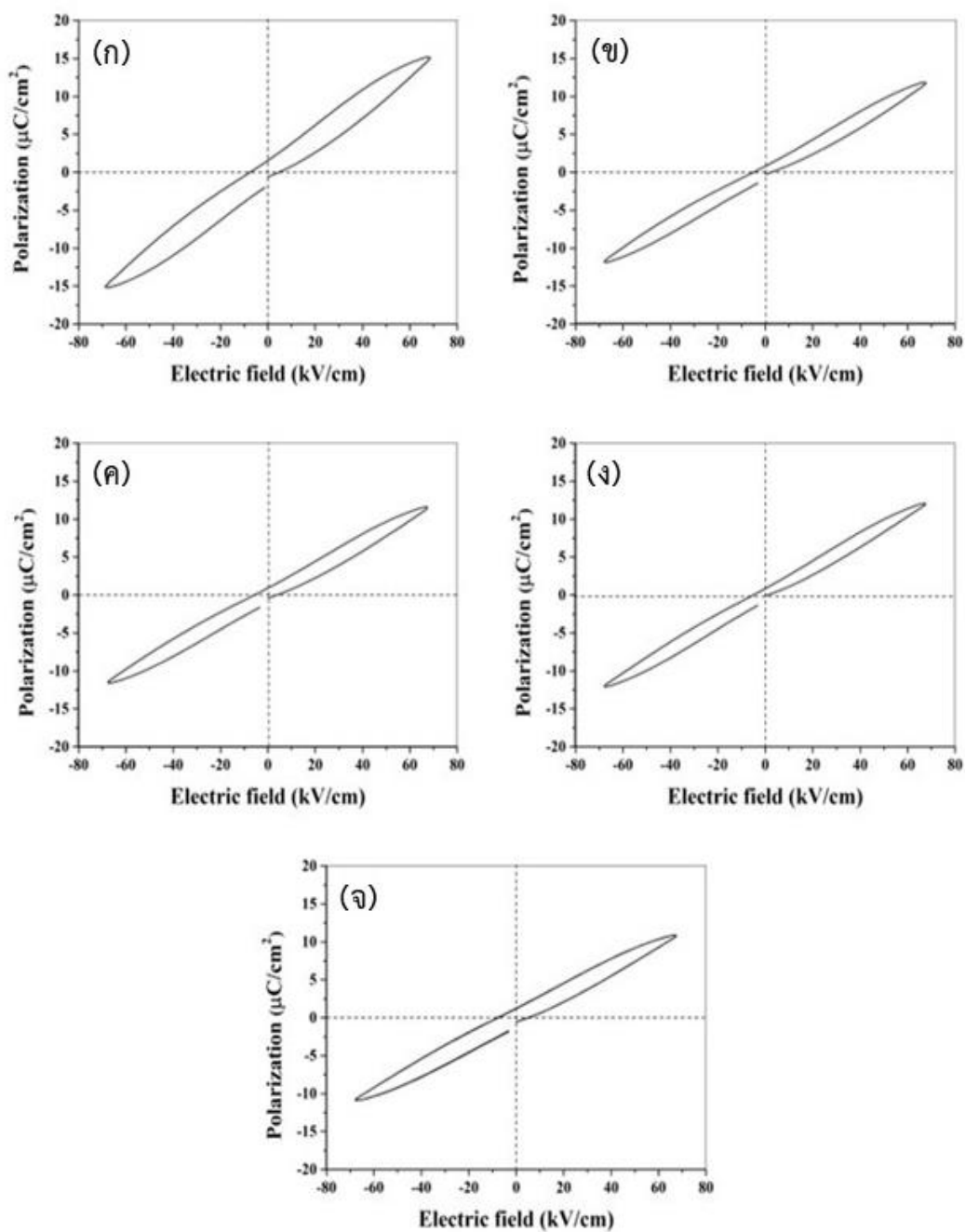
แผนภาพค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่อุณหภูมิการวัดตั้งแต่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz แสดงในภาพ 40 จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างเซรามิก BNBLT-xBSN แสดงพีคของไดอิเล็กทริกสองพีคซึ่งพบได้ในทุกตัวอย่าง พีคแรก (T_d) ที่อุณหภูมิต่ำ ~ 100 องศาเซลเซียสและพีคที่สอง (T_m) ที่อุณหภูมิสูง ~ 300 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณ BSN เพิ่มขึ้น จาก 0 ถึง 0.03 ส่งผลให้ T_d เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำจาก 83.4 เป็น 71.3 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่อ BSN เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 พบว่า T_d เพิ่มขึ้นเป็น 90.2 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเฟสรวมโบฮีตรัลและเทอร์โกนัล T_m มีค่าลดลงจาก 311.6 ถึง 262.8 องศาเซลเซียส (ตาราง 13) เมื่อ BSN เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกแสดงการขึ้นกับความถี่ในทุกตัวอย่าง ซึ่งบ่งบอกถึงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก [43] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 1800 เป็น 1942 เมื่อ BSN เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.03 และจากนั้นค่อยๆ ลดลงเป็น 1501 เมื่อ $x = 0.04$ การสูญเสียอิเล็กทริกที่ T_m ของทุกตัวอย่างมีค่า 0.01 (ตาราง 13)

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNBLT-xBSN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ และ 0.04 ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 70 kV/cm แสดงในภาพ 41 วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงลักษณะที่บางและมีความโค้ง ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของวัสดุรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อแทนที่ด้วย BSN ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงลักษณะที่เรียวและบางขึ้น เมื่อปริมาณ BSN เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.03 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) มีค่าลดลงจาก 1.50 เป็น $0.79 \mu\text{C/cm}^2$ และ 15.2 เป็น $10.5 \mu\text{C/cm}^2$ ตามลำดับ หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ $x = 0.04$ (ตาราง 12) สนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 5.4 ถึง 0.2 kV/cm เมื่อ BSN เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.03 หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นที่ $x = 0.04$ (ตาราง 13) ตามที่แสดงในตาราง 13 ขนาดเกรนที่เล็กช่วยเพิ่มความเป็นรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้ค่า P_r และ E_c ลดลง [15, 43] ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ทางโครงสร้างจุลภาค

ตาราง 14 แสดงผลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm พบว่าเมื่อปริมาณการแทนที่ BSN เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.04 ค่าการกักเก็บพลังงานรวม ลดลงจาก 0.60 เป็น 0.42 J/cm^2 ในขณะที่ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานเพิ่มขึ้นสูงสุด 77.8% ที่ $x = 0.03$ เนื่องจาก PRN ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงได้เร็วกว่าไมโคร-โดเมนและช่วยลดการสูญเสียพลังงาน [15] โดยที่ $x = 0.03$ เซรามิกแสดงค่าการกักเก็บพลังงานที่ดีโดยมีค่าเป็น 0.35 J/cm^2 และมีค่าการสูญเสียพลังงานที่ต่ำที่สุด 0.10 J/cm^2 และมีประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน 77.8% ที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm



ภาพ 49 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xBSN ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.01$, (ค) $x=0.02$, (ง) $x=0.03$, และ (จ) $x=0.04$



ภาพ 50 วงวนฮีสเทอรีซิสของสนามโพลาริเซชัน - สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNBLT-xBSN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C (ก) x=0, (ข) x=0.01, (ค) x=0.02, (ง) x=0.03 และ (จ) x=0.04 ภายใต้สนามไฟฟ้า 70 kV/cm

ตาราง 13 ขนาดเกรน อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟส คุณสมบัติของไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBLT-xBSN

x	ขนาดเกรน (μm)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m	$\tan\delta$ ที่ T_m	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0	1.16	83.4	311.6	1800	0.01	1.50	15.2	5.4
0.01	1.09	74.1	290.8	1854	0.01	0.86	12.3	3.1
0.02	1.06	75.3	284.6	1744	0.01	0.85	12.2	3.0
0.03	0.89	71.3	263.7	1942	0.01	0.79	12.2	0.2
0.04	0.96	90.2	262.8	1501	0.01	1.10	10.5	5.2

ตาราง 14 พารามิเตอร์การกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT-xBSN

x	W (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
0	0.60	0.41	0.19	68.3
0.01	0.46	0.35	0.11	76.0
0.02	0.45	0.33	0.12	73.3
0.03	0.45	0.35	0.10	77.8
0.04	0.42	0.29	0.13	69.1

บทที่ 5

บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการแทนที่ด้วย La^{3+} ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ จากนั้น นำปริมาณที่เหมาะสม มาแทนที่ด้วยและ CaZrO_3 และ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ รวมทั้งศึกษาสมบัติ ต่างๆของเซรามิกที่เตรียม

สรุปผลการวิจัย

1. เซรามิก BNBT-xLa

เตรียมเซรามิก BNBT-xLa ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงใน อัตราส่วน 1:1.11 โดยใช้แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองการแทนที่ของ La^{3+} มีอิทธิพล อย่างมากต่อปริมาณเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้าและและการกักเก็บ พลังงานของเซรามิก ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และการปรับแต่งเรียทเวลด์พบว่าเซรามิกแสดง เฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัลโดยพบว่าการเพิ่มขึ้นของเฟสเททระโกนัลจาก 47% เป็น 64% เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นส่งผลให้ T_d เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำและขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.43 เป็น 0.81 μm ค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNBT-xLa เพิ่มขึ้นตามปริมาณ ซึ่งที่ปริมาณ x=0.05 แสดงขนาดเกรนที่เล็กที่สุด มี P_r ต่ำสุด (0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) และ $E_c \sim 2.9$ kV/cm ซึ่งส่งผลให้มี ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่ดี ($\eta \sim 78.31\%$) และความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูง ($W \sim 0.83$ J/cm³) ซึ่งในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของเฟสเททระโกนัลและการลดลงของ ขนาดเกรนสามารถปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BNBT-xLa ได้

2. เซรามิก BNBLT-xCZ

จากการศึกษาเฟสโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเซรามิกแสดง เฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคและ ความหนาแน่น พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNBLT ที่ถูกแทนที่ด้วย CaZrO_3 มีขนาดลดลง อย่างเห็นได้ชัดจาก 1.12 ไมโครเมตรเป็น 0.76 ไมโครเมตร ในขณะที่ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 5.45 g/cm³ เป็น 5.67 g/cm³ ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อปริมาณของ CaZrO_3 เพิ่มขึ้น เซรามิกแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่มีลักษณะที่เรียวและบางและสามารถวัดที่สนามไฟฟ้าได้สูงถึง 100

kV/cm ซึ่งส่งผลให้ที่สนามไฟฟ้าไฟฟ้าที่สูงเซรามิก BNBLT-xCZ แสดงสมบัติการกักเก็บพลังงานที่ดีขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ $x = 0.03$ ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) $\sim 80.3\%$ และความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W) เท่ากับ 0.92 J/cm^3

3. เซรามิก BNBLT-xBSN

ในงานนี้เซรามิก BNBLT-xBSN ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลของการแทนที่ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.70}\text{Nb}_{0.24})\text{O}_3$ มีอิทธิพลอย่างมากต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้าและการเก็บพลังงานของเซรามิก โดยจากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสพบว่า เซรามิกแสดงเฟสโครงสร้างแบบคิวบิกที่โดดเด่น ที่ปริมาณ $x = 0.01-0.04$ และได้รับการยืนยันโดยการปรับแต่งเรียวเวลด์ โดยที่ปริมาณ $x = 0.03$ ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกลดลง จาก 1.14 ไมโครเมตร เป็น 0.89 ไมโครเมตร จากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 0.96 ไมโครเมตรในขณะที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 5.44 g/cm^3 เป็น 5.87 g/cm^3 จากนั้นลดลงเป็น 5.25 g/cm^3 เซรามิก BNBLT-0.03BSN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดที่ 1942 และคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ดีซึ่งส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นของการสูญเสียพลังงานต่ำที่สุด ($W_{\text{loss}} \sim 0.10 \text{ J/cm}^3$) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูงสุด ($\eta \sim 77.8\%$) ภายใต้สนามไฟฟ้าของ 70 kV/cm งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BSN ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิกไปเป็นเฟสแบบคิวบิก ช่วยลดขนาดของเกรนซึ่งมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติการเก็บพลังงานของเซรามิก BNBLT เมื่อมีปริมาณ BSN ที่เหมาะสม ($x = 0.03$) ทำให้ความหนาแน่นของการสูญเสียพลังงานลดลงและประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงานเพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

1. กระบวนการเตรียมสารที่มีองค์ประกอบของไนเตรท ควรมีการทดสอบไนเตรทหลังจากขั้นตอนการแคลไซน์ด้วยวิธี FTIR หรือ Raman และล้างไนเตรทออกด้วยน้ำร้อนเพื่อให้ผงผลึกที่เตรียมมีความบริสุทธิ์
2. สารตั้งต้นแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) ก่อนการสังเคราะห์ควรมีการอบที่อุณหภูมิสูงประมาณ 150°C องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเป็นแลนทานัมไฮดรอกไซด์

บรรณานุกรม



1. Pal, V., R. Dwivedi, and O.P. Thakur, *Effect of processing on synthesis and dielectric behavior of bismuth sodium titanate ceramics*. Journal of Ceramics, 2012. **2013**.
2. Singh, K., et al., *Structural and Raman spectroscopic study of antimony doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ electroceramic*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015. **3**(08): p. 43.
3. Takenaka, T., K.-i.M.K.-i. Maruyama, and K.S.K. Sakata, *(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics*. Japanese journal of applied physics, 1991. **30**(9S): p. 2236.
4. Herabut, A. and A. Safari, *Processing and electromechanical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}(1.5-x)LaxTiO₃ ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(11): p. 2954-2958.
5. Hiruma, Y., H. Nagata, and T. Takenaka, *Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*. Journal of applied physics, 2009. **105**(8): p. 084112.
6. Sung, Y., et al., *Roles of lattice distortion in (1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_{3-x}BaTiO₃ ceramics*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(20): p. 202901.
7. Mahajan, A., et al., *Effect of phase transitions on thermal depoling in lead-free 0.94 (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃)-0.06 (BaTiO₃) based piezoelectrics*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(10): p. 5709-5718.
8. Xu, Q., et al., *Structure and electrical properties of lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics for energy-storage applications*. Rsc Advances, 2016. **6**(64): p. 59280-59291.
9. Love, G.R., *Energy storage in ceramic dielectrics*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(2): p. 323-328.
10. Huang, W., et al., *Ultrahigh recoverable energy storage density and efficiency in barium strontium titanate-based lead-free relaxor ferroelectric ceramics*. Applied Physics Letters, 2018. **113**(20): p. 203902.
11. Li, L., et al., *Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(7): p. 2101-2122.

12. Kwon, S., et al., *Nonlinear dielectric ceramics and their applications to capacitors and tunable dielectrics*. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011. **27**(2): p. 43-55.
13. Hu, W., et al., *Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials*. Nature materials, 2013. **12**(9): p. 821-826.
14. Li, W.-B., et al., *Structure and dielectric properties of Nd (Zn_{1/2}Ti_{1/2}) O₃-BaTiO₃ ceramics for energy storage applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **685**: p. 418-422.
15. Palneedi, H., et al., *High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(42): p. 1803665.
16. Li, F., et al., *Huge strain and energy storage density of A-site La³⁺ donor doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics*. Ceramics International, 2017. **43**(1): p. 106-110.
17. Acosta, M., et al., *High-temperature dielectrics in CaZrO₃-modified Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-based lead-free ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(16): p. 4327-4334.
18. Fan, Z., et al., *Excellent energy storage properties over a wide temperature range under low driving electric fields in NBT-BSN lead-free relaxor ferroelectric ceramics*. Ceramics International, 2021. **47**(4): p. 4715-4721.
19. Li, Q., et al., *Enhanced temperature stable dielectric properties and energy-storage density of BaSnO₃-modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics*. Ceramics International, 2019. **45**(16): p. 19822-19828.
20. Li, Q., et al., *Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of 0.94 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06 BaTiO₃ modified by CaZrO₃*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **663**: p. 701-707.
21. Jia, Y., et al., *Large electrostrain and high energy-storage of (1-x)[0.94 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}TiO₃-0.06 BaTiO₃]-xBa (Sn_{0.70}Nb_{0.24}) O₃ lead-free ceramics*. Ceramics International, 2021. **47**(13): p. 18487-18496.

22. Thongtha, A., K. Angsukased, and T. Bongkarn, *Fabrication of $(Ba_{1-x}Sr_x)(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics prepared using the combustion technique*. Smart materials and structures, 2010. **19**(12): p. 124001.
23. Thongtha, A. and T. Bongkarn. *Optimum sintering temperature for fabrication of $0.8 BiO \cdot 5NaO \cdot 5TiO_3 - 0.2 BiO \cdot 5K_2O \cdot 5TiO_3$ lead-free ceramics by combustion technique*. in *Key Engineering Materials*. 2011. Trans Tech Publ.
24. Jaffe, H., *Piezoelectric ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. **41**(11): p. 494-498.
25. Haertling, G.H., *Ferroelectric ceramics: history and technology*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 797-818.
26. Herbert, J., *Ceramic dielectrics and capacitors*. Vol. 6. 1985: CRC Press.
27. สมบูรณ์, ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิตโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์เล็กทริกและนาโนคอมโพสิตเชิงโครงสร้าง: รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. 2010, สำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์วิจัยและนวัตกรรม.
28. 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.
29. Thatawong, B., et al., *Dielectric and piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary for $0.94 BNT - 0.06 BT$ ceramics synthesized by the solid-state combustion technique*. Ferroelectrics, 2021. **586**(1): p. 199-212.
30. Pookmanee, P., et al., *Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(2): p. 517-520.
31. Thongtha, A., A. Laowanidwatana, and T. Bongkarn, *Phase formation, microstructure and dielectric properties of bismuth potassium titanate ceramic fabricated using the combustion technique*. Integrated Ferroelectrics, 2013. **149**(1): p. 32-38.
32. Sakata, M.t. and M. Cooper, *An analysis of the Rietveld refinement method*. Journal of Applied Crystallography, 1979. **12**(6): p. 554-563.
33. Sapper, E., et al., *Electric-field-temperature phase diagram of the ferroelectric relaxor system $(1-x) Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xBaTiO_3$ doped with manganese*. Journal of applied physics, 2014. **115**(19): p. 194104.

34. Wang, C., et al., *The dielectric, strain and energy storage density of BNT-BKTxT1-x piezoelectric ceramics*. *Ceramics International*, 2017. **43**(12): p. 9253-9258.
35. Benyoussef, M., et al., *Dielectric, ferroelectric, and energy storage properties in dysprosium doped sodium bismuth titanate ceramics*. *Ceramics International*, 2018. **44**(16): p. 19451-19460.
36. Yuan, Q., et al., *Bioinspired hierarchically structured all-inorganic nanocomposites with significantly improved capacitive performance*. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30**(23): p. 2000191.
37. Wang, J., et al., *Bi (Mg_{0.5}Ti_{0.5}O₃) addition induced high recoverable energy-storage density and excellent electrical properties in lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based thick films*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019. **39**(2-3): p. 255-263.
38. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 1976. **32**(5): p. 751-767.
39. Lu, S.W., et al., *Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals*. *Journal of Crystal Growth*, 2000. **219**(3): p. 269-276.
40. Anwar, A., M. Basith, and S. Choudhury, *From bulk to nano: A comparative investigation of structural, ferroelectric and magnetic properties of Sm and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroics*. *Materials Research Bulletin*, 2019. **111**: p. 93-101.
41. Luo, Y.-R. and J.A. Kerr, *Bond dissociation energies*. *CRC handbook of chemistry and physics*, 2012. **89**: p. 89.
42. Yang, Z., et al., *Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties*. *Nano Energy*, 2019. **58**: p. 768-777.
43. Wu, K., et al., *Large energy storage density and efficiency of Sm₂O₃-doped Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ lead-free ceramics*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. **32**: p. 9650-9660.