



โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอโรอิกคอมโพสิต  
BCT-NZF ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง



ณัฐกมล สนชาวไพร

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร  
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอโรอิกคอมโพสิต  
BCT-NZF ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร  
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอร์โรอิก  
คอมโพสิต BCT-NZF ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง"  
ของ ณิชกมล สนชาวไพร  
ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

### คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.รัตนดิพร สำอางค์)

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

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

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

อนุมัติ

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.กรรองกาญจน์ ชูทิพย์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

<b>ชื่อเรื่อง</b>	โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง
<b>ผู้วิจัย</b>	ณัฐกมล สนชาวไพร
<b>ประธานที่ปรึกษา</b>	ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
<b>ประเภทสารนิพนธ์</b>	วิทยานิพนธ์ วท.ม. ฟิสิกส์ประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2565
<b>คำสำคัญ</b>	โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติแม่เหล็ก, วิธีการเผาไหม้, คอมโพสิต

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิซินเตอร์ ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของผงผลึกและเซรามิก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$  (BCT),  $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  (NZF) และ  $0.7Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3-0.3Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  (BCT-NZF) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง

ส่วนแรกศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง 1325-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกไร้สารตกัว  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$  (BCT) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง ผลจากการวิเคราะห์แบบรูปการณเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) เซรามิก BCT แสดงเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิก ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซินเตอร์เซรามิก BCT ที่อุณหภูมิ 1375 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิก BCT เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_r$ ) โพลาริเซชันคงค้าง (Remanent polarization;  $P_r$ ) สนามไฟฟ้าลบล้าง (Coercive field;  $E_c$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_r = 7393$ ,  $P_r = 7.60 \mu C/cm^2$ ,  $E_c = 5.99 kV/cm$  และ  $158 pC/N$  ตามลำดับ

ส่วนที่สองศึกษาผลของอุณหภูมิเผาที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก  $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  (NZF) เตรียมผงผลึก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง แคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ 900-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1175-1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

พบว่าผลึก NZF ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุด ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.33 เป็น 0.59 ไมโครเมตร จากการวิเคราะห์แบบรูป XRD เซรามิก NZF แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกสปินเนลบริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก 5.54 เป็น 2.80 ไมโครเมตร และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon'$ ) ลดลงจาก 239 เป็น 13 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น แลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 8.366 เป็น 8.387 ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 5.29 เป็น 5.35 กรัม/ลบ.ซม ค่าแมกนีไตเซชันอิ่มตัว ( $M_s$ ) เพิ่มขึ้น 81.51 เป็น 93.92 emu/g เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1250 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าต่างๆ ลดลง

ส่วนสุดท้ายศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1250-1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เซรามิก BCT-NZF แสดงเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัลเพอโรฟสไกต์ ออร์โธโรมบิกเพอโรฟสไกต์และคิวบิกสปินเนล ขนาดเกรนเฉลี่ย,  $\epsilon_r$  และ ค่าตัวประกอบกรสูญเสียไดอิเล็กตริก ( $\tan\delta$ ) ที่ 1 เมกะเฮิร์ต มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.85 เป็น 1.74 ไมโครเมตร, 257.4 เป็น 572.3 และ 0.05 เป็น 0.24 ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1250 เป็น 1350 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นและ  $M_s$  เพิ่มขึ้นจาก 5.36 เป็น 5.45 กรัม/ลบ.ซม และ 19.36 เป็น 20.38 emu/g ตามลำดับ ในขณะที่โพลาริเซชันคงค้าง (Remanent magnetization ;  $M_r$ ) และ โคเออซิวิตี (Coercivity;  $H_c$ ) ลดลงจาก 0.38 เป็น 0.33 emu/g และ 25.03 เป็น 20.17 Oe ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1250 เป็น 1300 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1300 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นและ  $M_s$  ลดลง ในขณะที่  $M_r$  และ  $H_c$  เพิ่มขึ้น

<b>Title</b>	PHASE STRUCTURE, MICROSTRUCTURE, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF BCT-NZF MULTIFERROIC COMPOSITE SYNTHESIZED BY COMBUSTION METHOD.
<b>Author</b>	Nutkamon Sonchaopri
<b>Advisor</b>	Professor Theerachai Bongkarn, Ph.D.
<b>Academic Paper</b>	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2022
<b>Keywords</b>	microstructure, dielectric properties, magnetic properties, combustion technique, composite

### ABSTRACT

This research studied the effects of calcination and sintering temperatures on phase structure, microstructure, electrical, and magnetic properties of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  (BCT),  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF), and  $0.7\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3-0.3\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (BCT-NZF) ceramics prepared by the combustion method using glycine as fuel.

Firstly, the effects of calcination temperature in range of 1050-1200 °C for 2 h and sintering temperature in range of 1325-1400 °C for 2 h on phase formation, microstructure and electrical properties of lead-free  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  (BCT) ceramics fabricated via the solid-state combustion technique were investigated. For the X-ray diffraction (XRD) result, all the ceramics exhibited a coexisting phase between tetragonal and orthorhombic. The average grain size tended to increase with increase of the sintering temperature. The optimum sintering temperature of BCT ceramics was obtained at 1375 °C for 2 h, which showed the dielectric constant at Curie temperature ( $\epsilon_C$ ), remanent polarization ( $P_r$ ), coercive field ( $E_c$ ) and piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of  $\epsilon_C=7393$ ,  $P_r=7.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=5.99 \text{ kV}/\text{cm}$  and  $d_{33}=158 \text{ pC}/\text{N}$ , respectively.

Secondly, the effect of firing temperatures on phase formation, microstructure dielectric and magnetic properties of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF) ceramics were investigated. The NZF powder were synthesized by the solid-state combustion

technique using glycine as a fuel to reduce the reaction temperature. All samples were calcined in range of 900–1100 °C for 2 h and sintered in range of 1175–1275 °C for 2 h. A pure ferrite phase was found in the powders calcined above 1000 °C and the average particle size of NZF powders was increased from 0.38  $\mu\text{m}$  to 0.58  $\mu\text{m}$  when the calcination temperature was increased. The XRD analysis results confirmed the formation of pure spinel structure with cubic phase in all the ceramic samples. Average grain size (5.54 to 2.80  $\mu\text{m}$ ) was slightly decreased, and the dielectric constant (239 to 13) tended to decrease with increasing sintering temperature. As the sintering temperature increased to 1250 °C, it was found that the lattice parameters (8.366 to 8.387 Å), the density (5.29 to 5.35  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), and saturation magnetization ( $M_s$ ) (81.51 to 93.92 emu/g) tended to increase after that decrease.

Finally, the effect of firing temperatures on phase structure, microstructure, electrical and magnetic properties of BCT-NZF multiferroic composite synthesized by solid-state combustion technique were studied. All samples were sintered in range of 1250–1350 °C for 2 h. For the XRD result, all the ceramics exhibited a coexisting phase between tetragonal perovskite, orthorhombic perovskite and cubic spinel. The average grain size,  $\epsilon_r$  and  $\tan\delta$  at 1 MHz tended to increase from 0.85 to 1.74  $\mu\text{m}$ , 257.4 to 572.3 and 0.05 to 0.24, respectively, with increase of the sintering temperature. Density and  $M_s$  increased from 5.36 to 5.45  $\text{g}/\text{cm}^3$  and 19.36 to 20.38 emu/g, respectively, while remanent magnetization ( $M_r$ ) and coercivity ( $H_c$ ) decreased from 0.38 to 0.33 emu/g and 25.03 to 20.17 Oe, respectively, when the sintering temperature was increased from 1250 to 1300 °C. When the sintering temperatures were increased above 1300 °C, the densities and  $M_s$  decreased while  $M_r$  and  $H_c$  increased.

## ประกาศคุณูปการ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณัฏ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้อุทิศสละเวลาอันมีค่ามาเป็นທີ່ปรึกษา พร้อมทั้งให้คำแนะนำตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการวิทยานิพนธ์ประกอบไปด้วย รองศาสตราจารย์ ดร.รัตน์ดิพร สำอางค์ ประธานและกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐฐปาลิณีตร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จากรุ จุติภูมิสิก กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์และทรงคุณค่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกๆด้านอย่างดีที่สุดเสมอมา

คุณค่าและคุณประโยชน์อันพึงจะมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบและอุทิศแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพและได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้

ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขออภัยเป็นอย่างสูงในข้อบกพร่องและผิดพลาดนั้น และข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ต้องการศึกษาต่อไป

ณัฐกมล สนชาวไพร



## สารบัญ

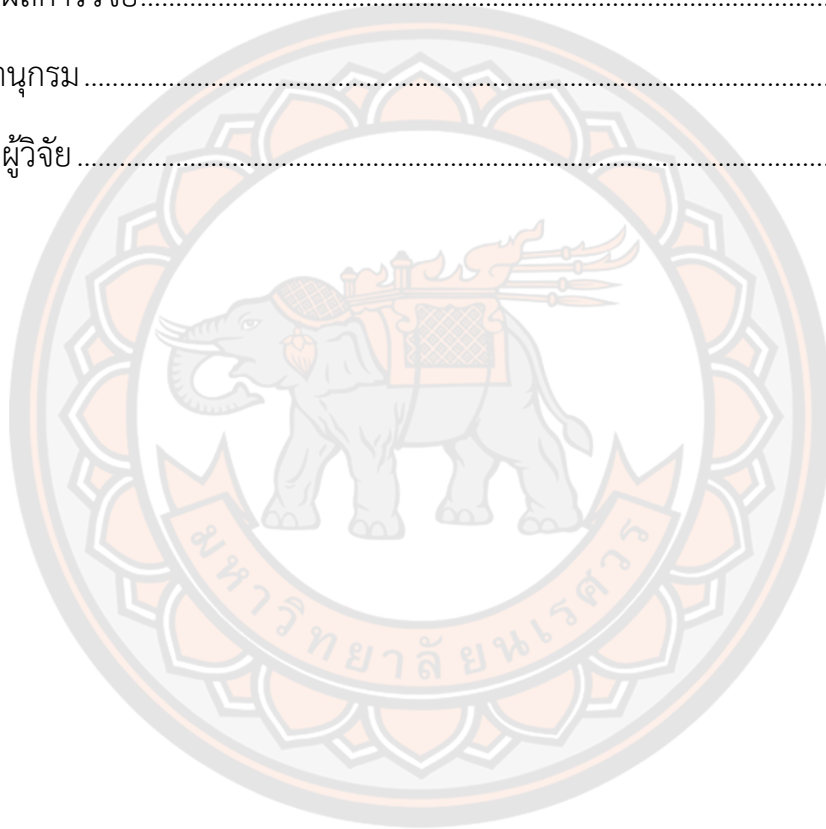
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุณูปการ.....	ช
สารบัญ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญภาพ.....	ฒ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	3
ขอบเขตการวิจัย.....	3
สมมุติฐานของการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure).....	5
สารประกอบเฟอร์ไรต์.....	6
สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property).....	8
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	10
เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....	11
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric).....	14
พาราอิเล็กทริก (Paraelectric).....	15

สมบัติทางแม่เหล็ก .....	16
หน่วยพื้นฐานต่าง ๆ ของแม่เหล็ก .....	16
วัสดุแม่เหล็กประเภทต่างๆ .....	20
วัสดุแม่เหล็กไดอะ (Diamagnetism) .....	20
วัสดุแม่เหล็กพารา (Paramagnetism) .....	21
วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism) .....	22
วัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (Anti-ferromagnetism) .....	23
โพลาริเซชัน (Polarization) .....	25
สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) .....	25
ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก .....	26
ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก .....	28
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ ) .....	28
การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการการเผาไหม้ .....	30
การซินเตอร์ .....	32
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) .....	37
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	38
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) .....	40
การหาความหนาแน่น (Density) .....	47
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	48
แบเรียมแคลเซียมไททาเนต ( $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ : BCT) .....	49
นิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ ( $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ : NZF) .....	54
มัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต (Multiferroic composite) .....	58

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	65
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})\text{Ti}_2\text{O}_3$ .....	65
1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	65
2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร.....	65
3.วิธีการทดลอง.....	66
$\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	70
1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	70
2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร.....	70
3. วิธีการทดลอง.....	71
$0.7(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_3)-0.3(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ .....	75
1.สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	75
2.อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร.....	75
3.วิธีการทดลอง.....	76
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย.....	79
ผลการเตรียมเซรามิก BCT ด้วยวิธีการเผาไหม้.....	79
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก BCT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD).....	79
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BCT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM).....	81
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก BCT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD).....	82
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่อง กราด (Scanning electron microscope: SEM).....	87

ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BCT.....	88
ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT.....	88
ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ.....	90
ผลการเตรียมเซรามิก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้.....	93
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก NZF ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) .....	93
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM) .....	95
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) .....	97
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่อง กราด (Scanning electron microscope: SEM).....	102
ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก NZF.....	104
ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ...	104
ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ.....	106
ผลการเตรียมเซรามิก BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ .....	109
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) .....	109
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT-NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบ ส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM).....	114
ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BCT-NZF .....	116

ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT-NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ	117
ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCT-NZF	119
ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BCT-NZF	121
บทที่ 5 บทสรุป	124
สรุปผลการวิจัย	124
บรรณานุกรม	127
ประวัติผู้วิจัย	135



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 โครงสร้างผลึกและสูตรทั่วไปของเฟอร์ไรต์.....	6
ตารางที่ 2 อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ), ความหนาแน่นจากทฤษฎี ( $d_{th}$ ), ความหนาแน่นจากการทดลอง ( $d_{exp}$ ), ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ( $d_{rel}$ ), ขนาดเกรน, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิเปลี่ยนเฟส ( $\epsilon' T_c$ ), ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon' RT$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ของ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}V_xO_3$ ( $x = 0.000, 0.010, 0.015, 0.020$ ) [13].....	50
ตารางที่ 3 สนามบังคับ ( $E_c$ ), โพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ), โพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ของเซรามิก $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}V_x$ สำหรับค่า $x$ ที่แตกต่างกัน [13].....	54
ตารางที่ 4 แสดงแสดงสมบัติทางแม่เหล็กของ $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ ที่ $x=0.2, 0.3$ และ $0.4$ ที่อุณหภูมิห้อง [23].....	57
ตารางที่ 5 ขนาดเฉลี่ยของผลึก, ค่าความคลาดเคลื่อนความหนาแน่น, $M_s$ , $M_r$ และ $H_c$ ของ.....	59
ตารางที่ 6 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BCT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	82
ตารางที่ 7 โครงสร้างอะตอมของเทตระโกนัล (P4mm).....	84
ตารางที่ 8 โครงสร้างอะตอมของออร์โธโรมบิก (Amm2).....	85
ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf.....	86
ตารางที่ 10 ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	89

ตารางที่ 11 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	91
ตารางที่ 12 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	95
ตารางที่ 13 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	97
ตารางที่ 14 โครงสร้างอะตอมของคิวบิกสปินเนล (Fd3m).....	101
ตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf.....	101
ตารางที่ 16 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	106
ตารางที่ 17 สมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก NZF ซินเตอร์ระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	109
ตารางที่ 18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf.....	113
ตารางที่ 19 ความหนาแน่นของเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	116
ตารางที่ 20 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ที่ซินเตอร์อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ....	121
ตารางที่ 21 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส.....	123

## สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ( $ABO_3$ ).....	5
ภาพที่ 2 โครงสร้างสปีเนล .....	7
ภาพที่ 3 (a) ปฏิกิริยาการนำโพสิซิโออิเล็กทริกโดยตรง และ (b) ปฏิกิริยาการนำโพสิซิโออิเล็กทริกโดยอ้อม.....	9
ภาพที่ 4 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มโพสิซิโออิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [28].....	10
ภาพที่ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก ..	13
ภาพที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [30] .....	14
ภาพที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [31] .....	15
ภาพที่ 8 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [31] .....	15
ภาพที่ 9 สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นรอบ ๆ แท่งแม่เหล็ก .....	17
ภาพที่ 10 สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นรอบ ๆ ขดลวดโซเลนอยด์ เมื่อกระแสไหลผ่านขดลวดนี้ .....	18
ภาพที่ 11 สภาวะแม่เหล็กไดอา.....	21
ภาพที่ 12 สภาวะแม่เหล็กพารา.....	22
ภาพที่ 13 สภาวะแม่เหล็กเฟอร์.....	23
ภาพที่ 14 สภาวะแม่เหล็กแอนติเฟอร์.....	24



ภาพที่ 15 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [17]	25
ภาพที่ 16 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า $\epsilon_r$ ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (a) แบบ ธรรมดา เช่น BaTiO <sub>3</sub> [24] และ (b) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [27]	27
ภาพที่ 17 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [33]	29
ภาพที่ 18 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [31]	31
ภาพที่ 19 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ ..	34
ภาพที่ 20 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง ...	34
ภาพที่ 21 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)	37
ภาพที่ 22 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด [36]	39
ภาพที่ 23 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [33]	42
ภาพที่ 24 โปรแกรมฟูลพรอฟ	44
ภาพที่ 25 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ	45
ภาพที่ 26 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Ti <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>3</sub> มีพีคสูงสุดที่มุม (2 $\theta$ ~31°) [13]	49
ภาพที่ 27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT บริสุทธิ์และเจือด้วยวานาเดียม [13]	51
ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Ti <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> ที่ 10 kHz [13]	52
ภาพที่ 29 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Ti <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> [13]	53

ภาพที่ 30 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ที่ $x=0.2, 0.3$ และ $0.4$ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และถูกปรับแต่งเรียวเวลดต์ [23].....	55
ภาพที่ 31 (a) แผนผังของการตั้งค่าการทดสอบสำหรับการวัดอุณหภูมิคูรี โดยใช้ TGA ....	56
ภาพที่ 32 พฤติกรรมฮีสเทอรีซิสแม่เหล็กของ $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ ที่ $x=0.2, 0.3$ และ $0.4$ แคลไซน์ที่ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [23].....	57
ภาพที่ 33 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.003, 0.005, 0.007, 0.1, 0.2, 0.3$ และ $0.4$ [7] .....	58
ภาพที่ 34 ภาพถ่าย TEM ของ $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.1 0.2 0.3$ และ $0.4$ [7] .....	60
ภาพที่ 35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.1 0.2 0.3$ และ $0.4$ เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7].....	61
ภาพที่ 36 กราฟ Cole-Cole ของ $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.1 0.2 0.3$ และ $0.4$ เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7].....	62
ภาพที่ 37 ความสัมพันธ์ $Z'$ และ $Z''$ ของ $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.1 0.2 0.3$ และ $0.4$ เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7] .....	63
ภาพที่ 38 วงวน M-H ของเซรามิก $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$ ที่ $x= 0.1 0.2 0.3$ และ $0.4$ ที่ 300 แคลวิน [7].....	64
ภาพที่ 39 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCT .....	67
ภาพที่ 40 แผนผังการเตรียมเซรามิก BCT .....	69
ภาพที่ 41 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก NZF .....	72
ภาพที่ 42 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก NZF.....	74
ภาพที่ 43 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCT-NZF .....	78

ภาพที่ 44 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BCT แคลไซต์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดย (*) คือ $Ba_2Ti_2O_3$ .....	80
ภาพที่ 45 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BCT แคลไซต์ที่อุณหภูมิ (ก) 1050, (ข) 1100, (ค) 1150 และ (ง) 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	81
ภาพที่ 46 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	84
ภาพที่ 47 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1325, .....	85
ภาพที่ 48 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	87
ภาพที่ 49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที .....	90
ภาพที่ 50 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	92
ภาพที่ 51 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก NZF ที่แคลไซต์อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที.....	94

ภาพที่ 52 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวอนุภาคของผงผลึก NZF ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 900 (ข) 950 (ค) 1000 (ง) 1050 และ (จ) 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....96

ภาพที่ 53 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....99

ภาพที่ 54 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1175 (ข) 1200 (ค) 1225 (ง) 1250 และ (จ) 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม FullProf..... 100

ภาพที่ 55 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวขนาดเกรนของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1175 (ข) 1200 (ค) 1225 (ง) 1250 และ (จ) 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ..... 103

ภาพที่ 56 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิการซินเตอร์ต่างๆ วัดที่อุณหภูมิห้อง..... 105

ภาพที่ 57 วงวนฮิสเทอริซิสแม่เหล็กของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ..... 108

ภาพที่ 58 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของมัลติเฟโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย (♥) คือ  $\text{TiO}_2$  ..... 111

ภาพที่ 59 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1250 (ข) 1275 (ค) 1300 (ง) 1325 และ (จ) 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม FullProf..... 112

ภาพที่ 60 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวของขนาดเกรนของเซรามิกมัลติเฟโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 115

ภาพที่ 61 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ข) ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ของเซรามิกมัลติเพอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ..... 118

ภาพที่ 62 สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเพอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ อุณหภูมิต่างๆ ..... 120

ภาพที่ 63 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 122



## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในทศวรรษที่ผ่านมา มัลติเฟอร์โรอิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสมบัติที่หลากหลายและมีศักยภาพสูง ทำให้มีงานวิจัยและพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น อุปกรณ์ในหน่วยความจำแบบหลายสถานะ (multi-state memory devices), เซ็นเซอร์แม่เหล็ก ไมโครเวฟเรโซเนเตอร์ (microwave resonators), แอคทูเอเตอร์ (actuators), หัวอ่านสำหรับบันทึกด้วยแม่เหล็กและมัลติเฟอร์โรอิกสำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงานความร้อนและอื่น ๆ แม้ว่าจะมีการค้นพบวัสดุ มัลติเฟอร์โรอิกแบบเฟสเดียว แต่ยังมีข้อจำกัดด้านการใช้งานกับอุปกรณ์หลายประการ เช่น วัสดุ มัลติเฟอร์โรอิกแบบเฟสเดียวมีอุณหภูมิคูรีต่ำกว่าอุณหภูมิห้องและเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ค่าสัมประสิทธิ์คูควบแม่เหล็กไฟฟ้าจะลดลงเป็นศูนย์ [1,2] นักวิทยาศาสตร์จึงหันมาใช้สารประกอบมัลติเฟอร์โรอิกซึ่งมีหลายเฟส เช่น BST-CCF, PZT-NF, CCF-ST, BCTZ-NZF และ BSZT-NZF [3-6] ในปี 2021 M. Shandilya และคณะ [7] ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x=0.1, 0.2, 0.3$  และ  $0.4$  ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าปริมาณ  $x=0.2$  มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีและที่  $x=0.4$  มีสมบัติทางแม่เหล็กที่ดี ( $M_s=36 \text{ emu/g}$ ) จากการศึกษาข้างต้นจะเห็นว่าสารประกอบมัลติเฟอร์โรอิกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และสปีเนลแสดงสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและแม่เหล็กที่ดี

แบเรียมแคลเซียมไททานต ( $\text{BaCaTiO}_3$ : BCT) เป็นวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซรามิก BCT แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) แบบเพสเทอโรโกนัล มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_c$ ) ค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $P_r$ ) แบเรียมแคลเซียมไททานตมีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (MLCC) [8-10] เซ็นเซอร์ (sensor) ตัวขับเคลื่อน (actuator) ตัวแปลงสัญญาณ (transducer) ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ L. Kadira และคณะ [11] ได้ศึกษาเซรามิก  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  โดย  $x=0-10 \text{ mol\%}$  ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปริมาณ  $x=10 \text{ mol\%}$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดที่อุณหภูมิคูรี

( $\epsilon_c = 2765$ ) ต่อมา P. Sharma และคณะ [12,13] ได้ศึกษาเซรามิก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$  ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าโพลาริเซชันอิมพัลส์ ( $P_s=16.11$  ไมโครคูลอมป์/ตารางเซนติเมตร), โพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r=12.586$  ไมโครคูลอมป์/ตารางเซนติเมตร), สนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c=7.29$  กิโลโวลต์/เซนติเมตร) ที่ 25 กิโลโวลต์, ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_c=6992$ ) และ สัมประสิทธิ์โพซิโวลิตี ( $d_{33}=107$  พิโคคูลอมป์/นิวตัน)

นิเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ ( $NiZnFe_2O_4$ : Ni-Zn ferrite: NZF) เป็นสารเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนล ซึ่งมีสูตรทั่วไปแบบ  $AB_2O_4$  โดยวัสดุเฟอร์ไรต์มีสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและแม่เหล็กสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น อุปกรณ์ความถี่สูง (high-frequency device) ส่วนประกอบในอุปกรณ์ไมโครเวฟ แม่เหล็กเหลว (magnetic fluids) [14] และตัวเก็บข้อมูลแม่เหล็ก (magnetic data storage) [15] และยังสามารถใช้ประโยชน์ในเชิงการแพทย์ได้อีกด้วย เช่น ตัวส่งผ่านยา (drug delivery) [16] เป็นต้น เนื่องจาก NZF แมกนีไทเซชันอิมพัลส์ที่ดี (saturation magnetization :  $M_s$ ) มีค่าสนามบังคับต่ำ (coercivity :  $H_c$ ) และแสดงโครงสร้างแบบคิวบิกสปินเนล (cubic spinel) ซึ่งสามารถดัดแปลงได้ดีกว่าหากเทียบกับโครงสร้างผลึกอนุภาคแม่เหล็กอื่น [17–21] ในปี 2014 R. S. Biasi [22] และ D. G. Carvalho ได้ศึกษา  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.8$  และ  $1.0$ ) ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล พบว่าปริมาณ  $x=0.4$  ทำให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติทางแม่เหล็กดีที่สุด ( $M_s=3.23 \times 10^5$  แอมแปร์/เมตร) นอกจากนั้น Premkumar S. และคณะ [23] ได้ศึกษา  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$ ) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณ  $x=0.4$  ทำให้ได้วัสดุที่มีสมบัติทางแม่เหล็กดีที่สุด ( $M_s=64.57$  emu/g)

การเตรียมผงผลึกแบบเรียมแคลเซียมไททาเนต และนิเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง วิธีการนี้อาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีสถานะของแข็งด้วยความร้อนแล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส การเตรียมผงผลึกจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงผลึกที่ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนของอนุภาค ทำให้ต้องอาศัยการบดย่อยมาช่วยลดขนาด ซึ่งอาจทำให้เกิดการเจือปนของสารแปลกปลอมและเมื่อนำไปใช้อาจทำให้เกิดเฟสที่ไม่ได้ต้องการในผลิตภัณฑ์ได้ [24] การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีที่ได้รับความนิยมอย่างมาก สามารถนำมาใช้เตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก แต่วิธีการเตรียมจะมีหลายขั้นตอนยุ่งยาก ต้องอาศัยการควบคุมความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาและค่า pH ของสารละลายที่เหมาะสม [25] ทั้งนี้วิธีการเตรียมที่ได้กล่าวมาข้างต้นนั้นมีการใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง ทำให้มีนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยได้คิดค้นวิธีการสังเคราะห์เซรามิกดังกล่าวให้มีคุณภาพที่ดี การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง เป็นวิธีที่

อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจู่ระเบิด ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นกับเชื้อเพลิง ทำให้สามารถลดอุณหภูมิในการเผาไหม้ จึงทำให้ประหยัดพลังงานและค่าใช้จ่ายเป็นอย่างมาก นอกจากนี้การเตรียมด้วยวิธีนี้ช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วและผลึกที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน มีคุณภาพที่ดีและมีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ [26]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งสังเคราะห์เซรามิก BCT,  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  และ  $0.7\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3 - 0.3\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็งและศึกษาผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกที่เตรียมได้

### จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์และซินเตอร์ของผงผลึกและเซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง
2. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์และซินเตอร์ของผงผลึกและเซรามิก  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$
5. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก  $0.7(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3) - (0.3\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$

### ขอบเขตการวิจัย

1. - เตรียมผงผลึกและเซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 1100 1150 และ 1200 องศาเซลเซียส และ 1325 1350 1375 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ
- เตรียมผงผลึกและเซรามิก  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 950 1000 1050 และ 1100 องศาเซลเซียส และ 1175 1200 1225 1250 และ 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ



- เตรียมผงฟลักและเซรามิก  $0.7(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3) - (3\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยผง BCT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และผง NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปมาเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 1275 1300 1325 และ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

2. ศึกษาความหนาแน่น ศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่อง Quasi-static  $d_{33}$  testing meter สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controller modified Sawyer-Tower circuit และสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกด้วยเครื่อง VSM meter
3. วิเคราะห์และสรุปผล

### สมมุติฐานของการวิจัย

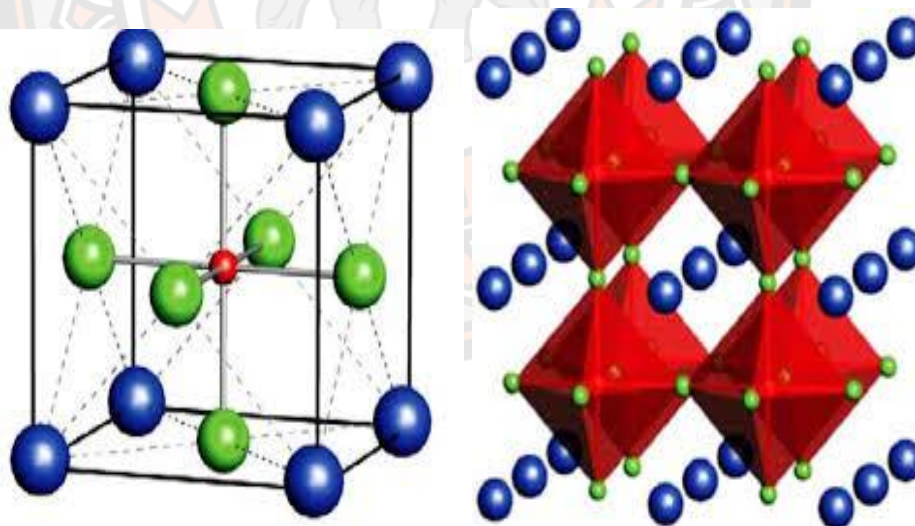
การแทนที่ด้วย NZF เข้าไปในระบบเซรามิก BCT ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็งสามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกได้ดียิ่งขึ้น

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

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



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ )

## สารประกอบเฟอร์ไรต์

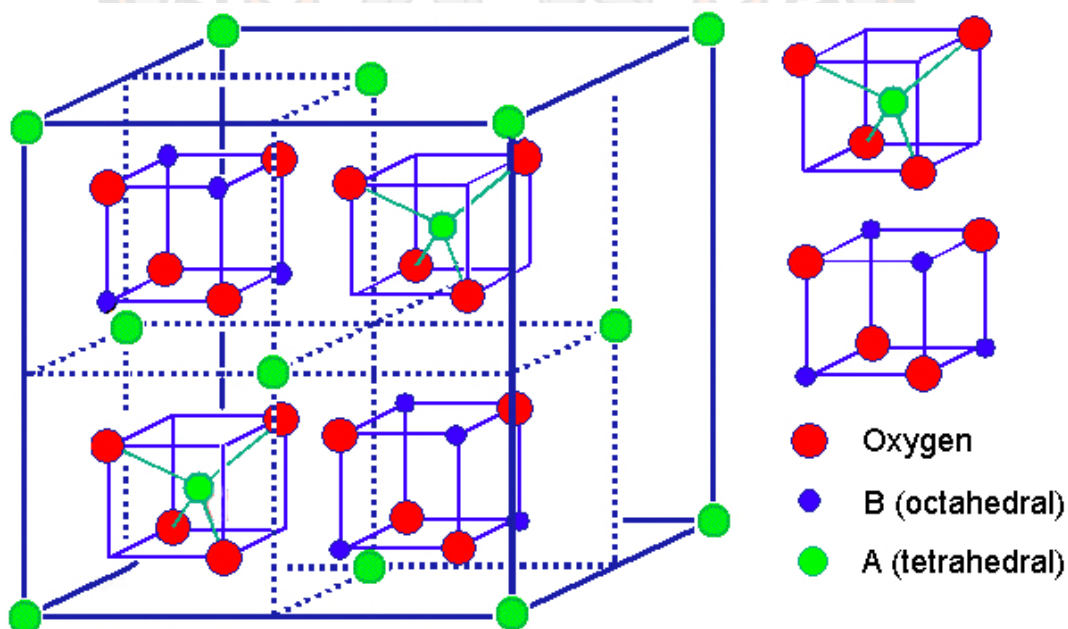
สารประกอบเฟอร์ไรต์เป็นสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์ริแมกเนติก (ferrimagnetic) ซึ่งเกิดสถานะแม่เหล็กตัวเอง (spontaneous magnetization) ที่อุณหภูมิห้องเหมือนกับสารแม่เหล็กที่มีสมบัติแบบเฟอร์ริแมกเนติก [4] โดยแสดงพฤติกรรมของแม่เหล็กอิ่มตัว (magnetic saturation) และวงวนฮิสเตอร์รีซิส (hysteresis) และไม่เกิดสถานะของแม่เหล็กเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ซึ่งจะกลายเป็นสารที่มีสมบัติพาราแมกเนติก (paramagnetic) สารเฟอร์ริแมกเนติกมีความสำคัญมาก โดยประกอบด้วยออกไซด์สองชนิดของเหล็กและโลหะอื่น เรียกสารแม่เหล็กนี้ว่า “เฟอร์ไรต์ (ferrite)” โดยสารเฟอร์ไรต์ไม่จำเป็นต้องเป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์ริแมกเนติกทั้งหมด สารเฟอร์ไรต์ได้มีการพัฒนาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมของวัสดุแม่เหล็ก ในระหว่างปี ค.ศ.1933-1945 โดย Snoek ใน Philips research Laboratories ประเทศเนเธอร์แลนด์ [27] ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมา มีการค้นคว้าวิจัยเป็นอย่างมาก ซึ่งนำไปสู่การพัฒนาทั้งด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของวัสดุเฟอร์ไรต์ โดยวัสดุเฟอร์ไรต์มีสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กที่แตกต่างกันสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น อุปกรณ์ความถี่สูง (high-frequency device) ส่วนประกอบในอุปกรณ์ไมโครเวฟ แม่เหล็กเหลว (magnetic fluids) และตัวเก็บข้อมูลแม่เหล็ก (magnetic data storage) และยังสามารถใช้ประโยชน์ในเชิงการแพทย์ได้อีกด้วย เช่น ตัวส่งผ่านยา (drug delivery) เป็นต้น ในส่วนของโครงสร้างผลึกเฟอร์ไรต์สามารถแบ่งออกได้ 3 กลุ่ม คือ สปินเนล (spinel) การ์เน็ต (garnet) และแมกนีโตพลัมไบต์ (magnetoplumbite) ซึ่งรายละเอียดของสามชนิดนี้แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 โครงสร้างผลึกและสูตรทั่วไปของเฟอร์ไรต์

ชนิด	โครงสร้าง	สูตร	ตัวอย่าง
Spinel	Cubic	$M'' Fe_2O_4$	$M'' = Fe, Cd, Co, Mg, Ni$ และ Zn
Garnet	Cubic	$M'''_3 Fe_5O_{12}$	$M''' = Y, Sm, Eu, Gd, Tb,$ และ Lu
Magnetoplumbite	Hexagonal	$M'' Fe_{12}O_{19}$	$M'' = Ba$ และ Sr

สารเฟอร์ไรต์เหล่านี้มีโครงสร้างแบบสปินเนล บางครั้งเรียกว่าเฟอร์โรสปินเนล (ferrospinel) เพราะว่าโครงสร้างเหล่านี้มีลักษณะเหมือนกับแร่สปินเนล ( $Mg_3Al_2O_4$ ) ซึ่งโครงสร้างนี้เป็นโครงสร้างเชิงซ้อน ประกอบด้วย 8 หน่วยเซลล์ หรือรวมทั้งหมด 56 ไอออนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ มีไอออนของออกซิเจน (รัศมีประมาณ 1.30 อังสตรอม) จัดเรียงตัวชิดกันที่จุดบริเวณผิวหน้าของลูกบาศก์ (face-centered cubic) และมีไอออนของโลหะซึ่งเล็กกว่าไอออนของออกซิเจนมาก (รัศมีไอออนประมาณ จาก 0.70-0.801 อังสตรอม) อยู่ในช่องระหว่างไอออนของออกซิเจน

โครงสร้างสปินเนลสารประกอบออกไซด์จำพวกหนึ่ง ซึ่งมีรูปร่าง สูตรทั่วไปแบบ  $AB_2O_4$  เช่น  $MgAl_2O_4$  มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งอาจมองได้ว่าเป็นการผสมผสานกัน ระหว่างโครงสร้าง Rock Salt กับ Zinc Blend  $O^{2-}$  จะอยู่ตรงกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ หน่วยเซลล์พื้นฐานจะมี 4  $O^{2-}$  4 ช่อง ออกตะฮีดรอล และ 8 ช่องเตตระฮีดรอล จะเห็นว่าโครงสร้างนี้มี 12 ช่องว่าง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของ 1 อนุมูลบวกสอง กับ 2 อนุมูลบวกสามในโครงสร้าง พื้นฐานช่องออกตะฮีดรอล 2 ช่องกับ เตตระฮีดรอล 1 ช่อง จะมีอนุมูลบวกแทรกอยู่ โครงสร้างพื้นฐานนี้จำนวน 8 เซลล์ จะจัดเรียงตัวกันเป็นหน่วยเซลล์ใหม่ซึ่งมี 32  $O^{2-}$  16 อนุมูลบวก ในช่องออกตะฮีดรอลและ 8 อนุมูลบวกในเตตระฮีดรอลดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างสปินเนล

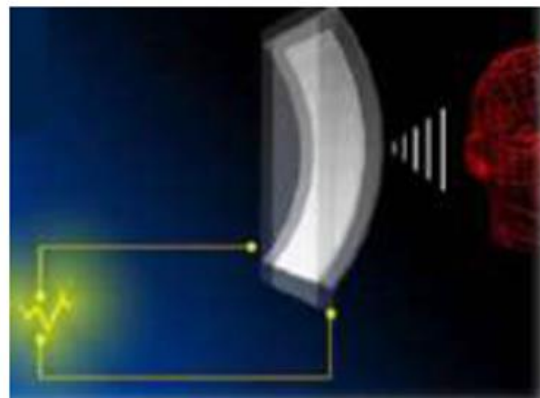
สปินเนลเกิดขึ้น 2 แบบ คือ สปินเนลทั่วไปในช่องเตตระฮีดรอลจะมี  $A^{+2}$  และในช่องออกตะฮีดรัลมี  $B^{+3}$  อยู่ สารประกอบกลุ่มนี้ได้แก่  $ZnFe_2O_4$ ,  $CdFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$  และ  $ZnAl_2O_4$  สปินเนล อีกชนิดหนึ่งได้แก่ อนุมูล  $A^{+2}$  แทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรัล และอีกครั้งหนึ่งของอนุมูล  $B^{+3}$  แทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรัล  $B(AB)O_4$  โครงสร้างแบบนี้พบมาก และพบในสารประกอบ  $FeMgFeO_4$ ,  $FeTiFeO_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $ZnSnZnO_4$ ,  $FeNiFeO_4$  และสารที่มีคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กชนิดเฟอร์ไรต์ (Ferrite)

### สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอทซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในภาพที่ 3(a) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไพโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้ นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในภาพที่ 3(b)



(a)

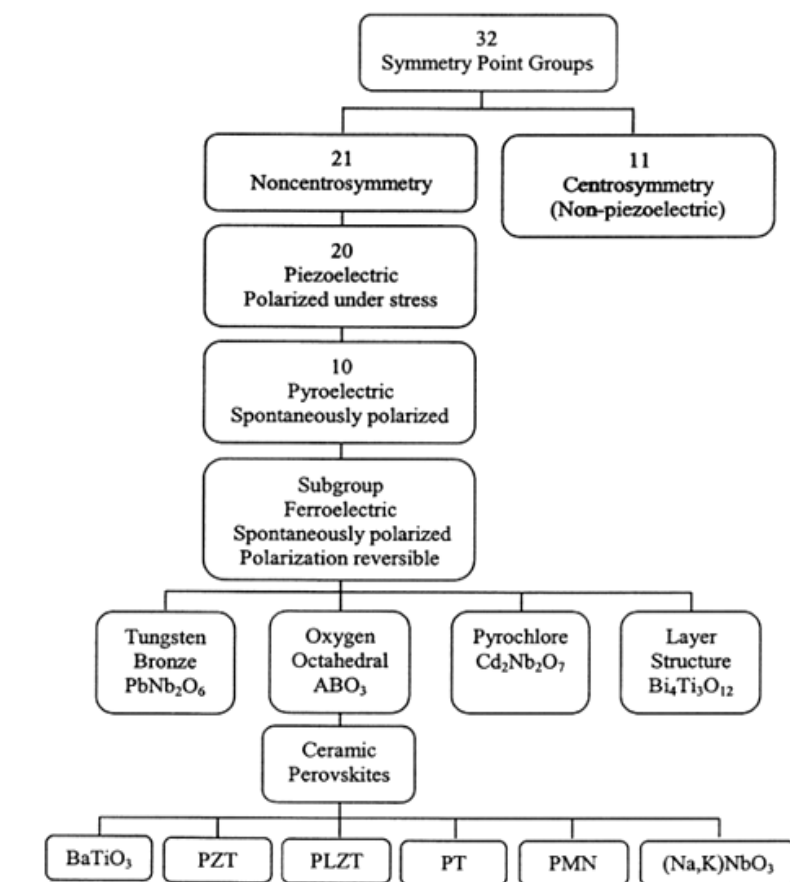


(b)

ภาพที่ 3 (a) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง และ (b) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

สำหรับวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมประสิทธิ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder)

โดยทั่วไปผลึกนั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centro symmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-Centro symmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำโดยผลึก ไพโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้ มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาไรซ์ตัวเอง (Spontaneous polarization)



ภาพที่ 4 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มไฟอโรอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [28]

### วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าจะไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม

### เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือริมาเนนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [29] โดยปกติแล้วโพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $\bar{E}$  มีความเข้มข้น

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

เมื่อ  $\chi_e$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ  $\chi_e$  ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $E$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม  $\bar{E}$  ผลิตขึ้นเอง

$\chi_e$  ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (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

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



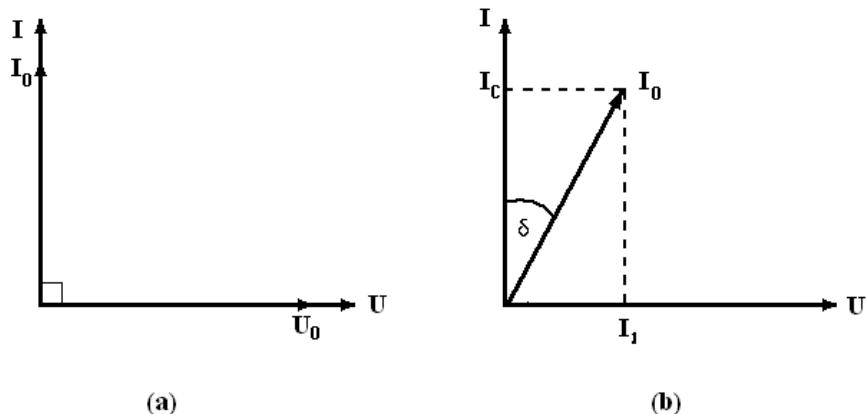
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก  $\mathcal{E}$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\mathcal{E}$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\mathcal{E}_0$  และจากสมการ (5) จะได้ว่า

$$\mathcal{E}_r = 1 + \chi_e = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \quad (6)$$

เมื่อ  $\mathcal{E}_r$  คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\mathcal{E}_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\bar{P} \gg \mathcal{E}_0 \bar{E}$  และ  $D \approx P$  เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพที่ 5(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพที่ 5 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

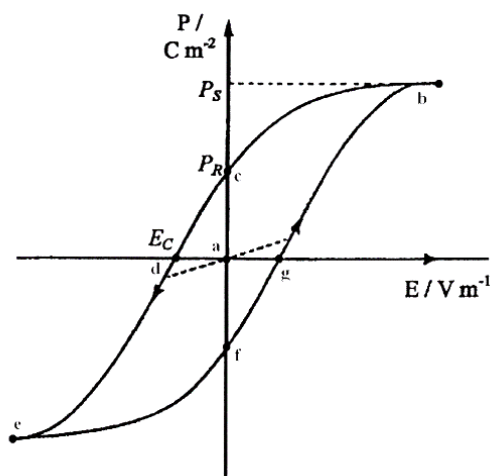
$$\tan \delta = \frac{\mathcal{E}''}{\mathcal{E}'} \quad (7)$$



ภาพที่ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพที่ 6

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value:  $P_R$ ) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_C$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [30]

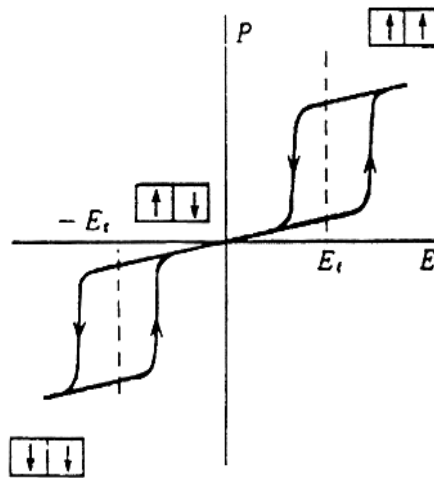


ภาพที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [30]

#### แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [31]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_{crit}$ ) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างั้นผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพที่ 7

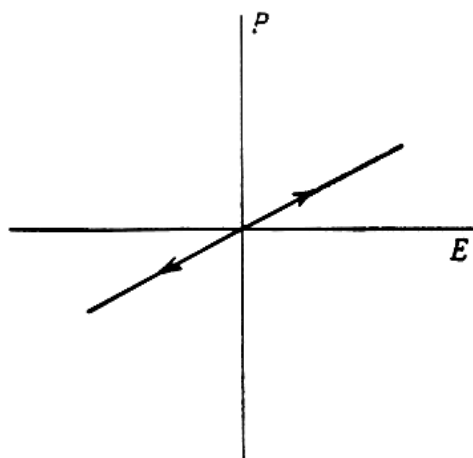


ภาพที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

[31]

#### พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [4] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [31]

## สมบัติทางแม่เหล็ก

วัสดุแม่เหล็กเป็นวัสดุที่มีความสำคัญอีกชนิดหนึ่งต่องานออกแบบทางวิศวกรรมโดยเฉพาะงานทางด้านวิศวกรรมไฟฟ้า โดยทั่วไปวัสดุประเภทนี้แบ่งออกเป็นสองประเภท คือ

1. วัสดุแม่เหล็กแบบอ่อน (soft magnetic materials) เป็นวัสดุที่สามารถทำให้เป็นแม่เหล็ก (magnetization) และลบล้างแม่เหล็ก (demagnetization) ได้ง่ายมักจะถูกนำไปใช้ทำแกนของหม้อแปลงไฟฟ้า (distribution power transformer) หม้อแปลงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic transformers) สเตเตอร์ขนาดเล็ก (stator) และตัวหมุน (rotor) ในมอเตอร์หรือเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generator) เป็นต้น
2. วัสดุแม่เหล็กแบบแข็ง (hard magnetic materials) เป็นวัสดุแม่เหล็กที่ถูกนำมาใช้ทำเป็นแม่เหล็กถาวร (permanent magnets) ซึ่งยากต่อการทำให้ลบล้างแม่เหล็กได้ เช่น แม่เหล็กถาวรที่มีอยู่ในลำโพง หูฟัง โทรศัพท ซิงโครนัสมอเตอร์ (synchronous motor) และมอเตอร์เริ่มต้น (starting motor) ในรถยนต์ เป็นต้น

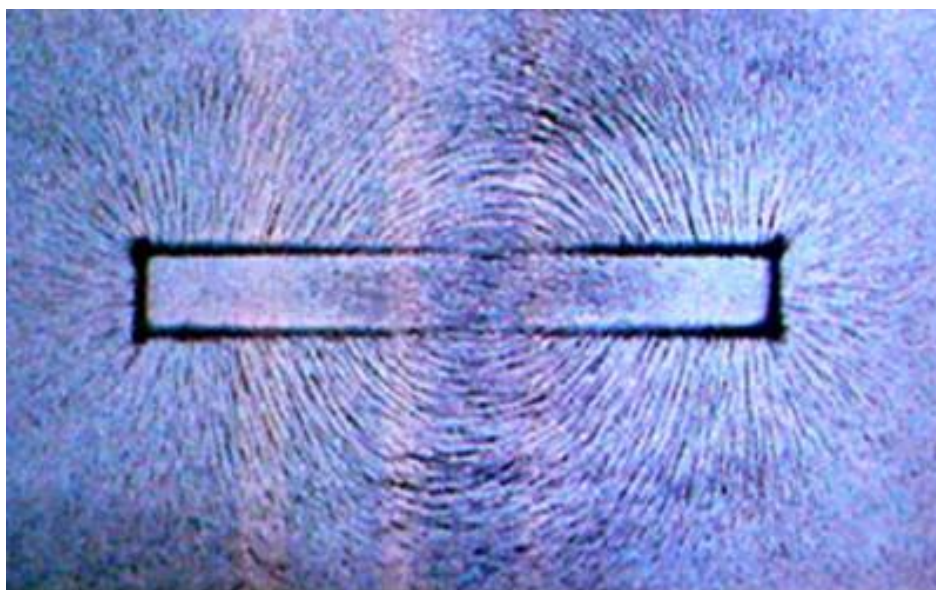
## หน่วยพื้นฐานต่าง ๆ ของแม่เหล็ก

### 1) โมเมนต์แม่เหล็ก

อิเล็กตรอนแต่ละตัวในอะตอมจะมีโมเมนต์แม่เหล็ก ซึ่งเกิดจากแหล่งกำเนิด 2 แหล่ง แหล่งแรกมาจากการเคลื่อนที่แบบโคจรรอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอนนั้น ในฐานะที่เป็นอนุภาคมีประจุ การโคจรของอิเล็กตรอนก็เทียบได้กับกระแสไฟฟ้าที่ไหลวนเป็นวงเล็ก ๆ ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขนาดเล็กมากและมีโมเมนต์แม่เหล็กตลอดแนววงโคจร

### 2) สนามแม่เหล็ก

โลหะจำพวกเหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล เป็นธาตุโลหะเพียง 3 ชนิดที่สามารถเกิดสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงรอบตัวโลหะเองได้เมื่อถูกทำให้เกิดสถานะสนามแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง ธาตุโลหะทั้งสามชนิดนี้เป็นวัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก การเกิดสนามแม่เหล็กรอบ ๆ แท่งเหล็กที่ถูกทำให้เป็นแม่เหล็กนั้นสามารถสังเกตได้จากการนำผงแม่เหล็กมาโรยบนกระดาษที่มีแม่เหล็กอยู่ข้างล่างได้ ดังแสดงในภาพที่ 9 ซึ่งสังเกตเป็นแนวเส้นของสนามแม่เหล็กออกจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง



ภาพที่ 9 สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นรอบ ๆ แท่งแม่เหล็ก

โดยทั่วไป แม่เหล็กจะมี 2 ขั้วคือ ขั้วเหนือขั้วใต้ สนามแม่เหล็กสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านวัสดุตัวนำ เช่น ภาพที่ 10 แสดงสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นรอบ ๆ ขดลวดทองแดง ซึ่งเรียกว่าโซเลนอยด์ (solenoid) เมื่อมีกระแสไหลผ่านสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะมีความเข้มดังนี้ คือ

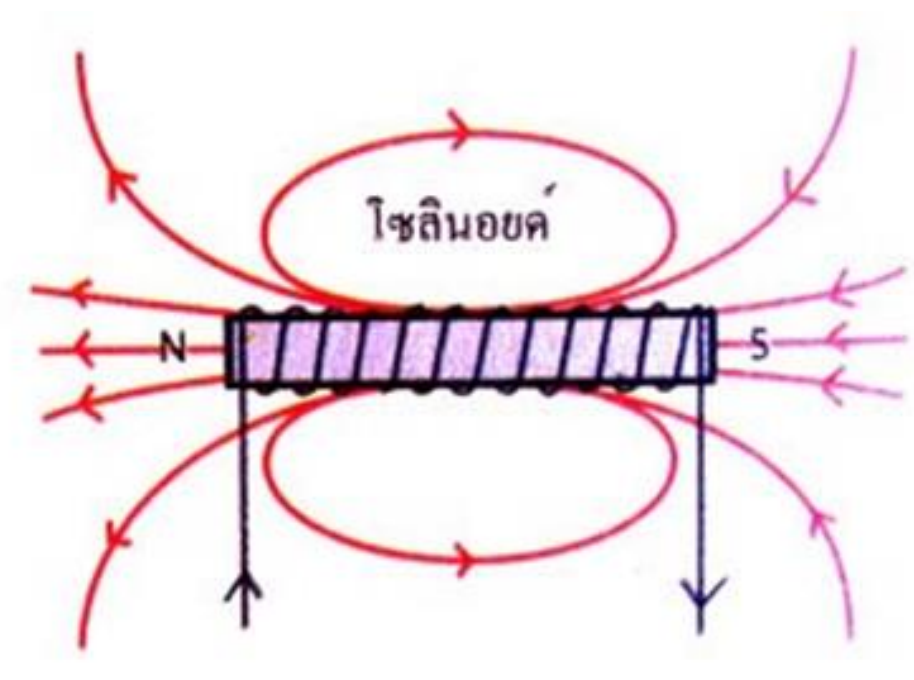
$$H = \frac{0.4\pi i}{l} \quad (8)$$

เมื่อ  $H$  = ความเข้มของสนามแม่เหล็กมีหน่วยเป็น แอมแปร์ต่อเมตร ( $A m^{-1}$ ) หรือเอสเตด (oersted s; Oe)

$l$  = ความยาวของขดลวดโซเลนอยด์มีหน่วยเป็น เมตร (m)

$n$  = จำนวนรอบของขดลวดโซเลนอยด์

$i$  = กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในขดลวดโซเลนอยด์มีหน่วยเป็นแอมแปร์ (A)



ภาพที่ 10 สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นรอบ ๆ ขดลวดโซลินอยด์ เมื่อกระแสไหลผ่านขดลวดนี้

หน่วยความเข้มข้นของสนามแม่เหล็ก ( $H$ ) คือแอมแปร์ต่อเมตร ( $A\ m^{-1}$ ) ในระบบหน่วย SI และ เออสเตด (oersted ; Oe) ในระบบหน่วย cgs ความสัมพันธ์ระหว่างทั้งสองหน่วย คือ  $1\ A\ m^{-1}$  เท่ากับ  $4\pi \times 10^{-3}$  Oe

### 3) การเหนี่ยวนำแม่เหล็ก

ถ้านำแท่งแม่เหล็กธรรมดาใส่เข้าไปในขดลวดจะพบว่า สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นภายนอกของขดลวดโซลินอยด์จะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากแท่งแม่เหล็กนั้นถูกทำให้เกิดสถานะแม่เหล็กภายในขดลวดด้วยความเข้มของสนามแม่เหล็กใหม่ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับผลรวมของสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจากขดลวดโซลินอยด์เองและที่เกิดขึ้นเนื่องจากแท่งแม่เหล็กถูกทำให้เกิดสถานะแม่เหล็กภายในขดลวดนั้น เราอาจเรียกความเข้มของสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นใหม่นี้ว่า การเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (magnetic induction) หรือความหนาแน่นฟลักซ์ (flux density) หรือเรียกง่าย ๆ ว่าการเหนี่ยวนำ (induction) และเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $B$  ส่วนค่าของโมเมนต์ของแม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตรที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นเนื่องจากแท่งแม่เหล็กที่ถูกทำให้เกิดสถานะแม่เหล็กในขดลวดจะเรียกว่าการทำให้เป็นแม่เหล็กหรือความเป็นแม่เหล็ก (magnetization) และจะเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $M$  ดังนี้

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) \quad (9)$$

เมื่อ  $\mu_0$  = ค่าสภาพซึมผ่านได้ (permeability) ของช่องว่างอิสระ (free space) เท่ากับ  $4\pi \times 10^{-7}$  เทสลาเมตรต่อแอมแปร์ ( $\text{T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$ )

$B$  = การเหนี่ยวนำแม่เหล็กมีหน่วยเป็น เวเบอร์ต่อตารางเมตร หรือ เทสลา ( $\text{Wb}\cdot\text{m}^{-2}$ )

$H$  = ความเข้มของสนามแม่เหล็กมีหน่วยเป็น แอมแปร์ต่อตารางเมตร ( $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ )

$M$  = ความเป็นแม่เหล็กมีหน่วยเป็นแอมแปร์ต่อตารางเมตร ( $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ )

หน่วยที่กล่าวข้างต้นจะเป็นหน่วยในระบบ SI สำหรับกรณี cgs ค่า  $B$  จะมีหน่วยเป็นเกาส์ (gauss ; G) และค่า  $H$  จะมีหน่วยเป็นเออสเตด (oersted ; Oe) สำหรับวัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก นั้นค่า  $\mu_0 M$  มักจะมีค่ามากกว่า  $\mu_0 H$  ค่อนข้างมาก ดังนั้นจึงทำให้สามารถเขียนสมการใหม่ได้ดังนี้

$$B = \mu_0 M \quad (10)$$

และบางครั้งการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก ( $B$ ) และค่าความเป็นแม่เหล็ก ( $M$ ) อาจใช้ในความหมายเดียวกันได้

#### 4. สภาพให้ซึมผ่านได้แม่เหล็ก

ดังได้กล่าวไว้แล้วข้างต้นว่า เมื่อนำเอาวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกไปวางในสนามแม่เหล็กจะทำให้สนามแม่เหล็กนั้นมีความเข้มเพิ่มขึ้น ปริมาณของความเข้มของสนามแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้นอาจบอกได้ด้วยค่าสภาพให้ซึมผ่านได้แม่เหล็ก (magnetic permeability ;  $\mu$ ) ซึ่งถูกนิยามไว้ว่าอัตราส่วนระหว่างค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก ( $B$ ) และสนามแม่เหล็กดังนี้

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (11)$$

ถ้าเป็นสุญญากาศในสนามแม่เหล็ก

$$\mu = \mu_0 = \frac{B}{H} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ เทสลา}\cdot\text{เมตรต่อแอมแปร์} (\text{T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1})$$

$\mu_0$  = คือ สภาพให้ซึมผ่านได้ของช่องว่างอิสระ

ส่วนค่าปริมาณสภาพให้ซึมผ่านได้เชิงสัมพัทธ์  $\mu_r$  ถูกนิยามเป็นอัตราส่วนระหว่าง  $\mu$  และ  $\mu_0$  ในบางครั้งเราอาจเปรียบเทียบสภาพซึมผ่านได้แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กเหมือนกับค่าคงที่ ไดอิก



เล็กทริกของวัสดุ (ฉนวนทางไฟฟ้า) แต่อย่างไรก็ตาม ค่าสภาพซึมผ่านได้แม่เหล็กของวัสดุประเภทเฟอร์โรแมกเนติกจะไม่คงที่ ดังนั้นโดยปกติเมื่อกล่าวถึงค่าสภาพให้ซึมผ่านได้แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กจึงมักจะหมายถึงค่าสภาพให้ซึมผ่านได้ที่เริ่มต้น  $\mu_i$  หรือค่าสภาพให้ซึมผ่านได้ที่สูงสุด  $\mu_{max}$  สามารถหาได้จากความชันบนเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างการเหนี่ยวนำแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็ก (B-H curve) สำหรับวัสดุแม่เหล็กที่สามารถถูกให้เป็นแม่เหล็กได้ง่ายจะมีค่าสภาพให้ซึมผ่านได้แม่เหล็กสูง

### 5. สภาพรับไว้ได้แม่เหล็ก

เนื่องจากความเป็นแม่เหล็ก (M) จะเป็นปริมาณโดยตรงสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป (H) ดังนั้นจึงเขียนสมการได้ดังนี้

$$M = X_m H \quad (12)$$

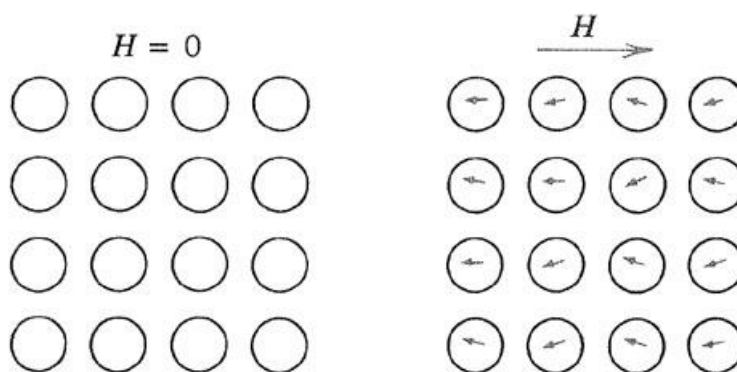
ซึ่งค่า  $X_m$  คือค่า proportionality factor ซึ่งอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็ก (magnetic susceptibility) เป็นค่าที่ไม่มีหน่วย วัสดุที่มีการตอบสนองต่อการเพิ่มของความเข้มของสนามแม่เหล็กน้อยจะถูกวัดในเทอมของสภาพรับไว้ได้แม่เหล็ก

### วัสดุแม่เหล็กประเภทต่างๆ [32]

สภาวะแม่เหล็กและวัสดุแม่เหล็กสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภท ดังนี้

#### วัสดุแม่เหล็กไดอา (Diamagnetism)

สำหรับวัสดุแม่เหล็กไดอา การให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปจะทำให้ค่าแมกนีไทเซชัน (magnetization ; M) ติดลบ แม่เหล็กไดอาจึงแสดงสมบัติการเป็นแม่เหล็กในทิศต้านกับสนามภายนอกที่ให้เข้าไป



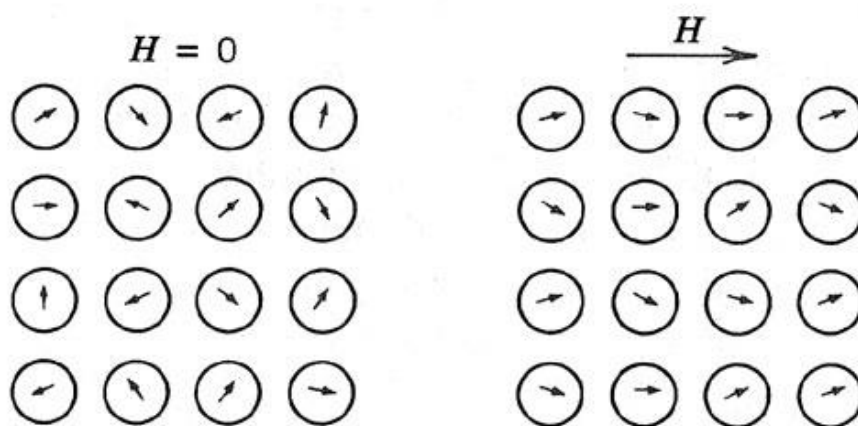
ภาพที่ 11 สภาวะแม่เหล็กไดอะ

จากภาพที่ 11 แสดงให้เห็นว่าเมื่อให้สนามแม่เหล็กเข้าไปโมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะจะจัดเรียงตัวในแนวต้านกับทิศสนามภายนอก การที่โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะเรียงตัวตรงข้ามกับสนามภายนอกนั้นสัมพันธ์กับการโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส สมบัติแม่เหล็กไดอะเกิดขึ้นกับวัสดุทุกชนิดเพียงแต่ความแรงของแม่เหล็กไดอะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ดังนั้นเราจึงสังเกตเห็นสมบัติแม่เหล็กไดอะเฉพาะในวัสดุที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็กอื่น ได้แก่ วัสดุที่อิเล็กตรอนเข้าคู่เต็มทุกชั้นในอะตอม เช่น ก๊าซเฉื่อย หรือโลหะบางชนิด อาทิ Cu, Ag, Au, Bi, Be ฯลฯ ค่า  $\chi$  ของวัสดุแม่เหล็กไดอะมีค่าประมาณ  $-10^{-5}$

### วัสดุแม่เหล็กพารา (Paramagnetism)

เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกกับวัสดุพารา ค่าแมกนีโตเซชันจะมีค่าเป็นบวก ความชันของกราฟหรือค่า  $\chi$  มีค่าประมาณ  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  อะตอมวัสดุแม่เหล็กพารามีอิเล็กตรอนที่ยังไม่เข้าคู่หลงเหลืออยู่ ทำให้ในแต่ละอะตอมมีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ ในขณะที่ยังไม่ได้ให้สนามแม่เหล็กโมเมนต์แม่เหล็กจะเรียงตัวกันแบบสุ่มทำให้สนามแม่เหล็กลัพธ์เป็นศูนย์ แต่เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแรงจากสนามแม่เหล็กภายนอกจะพยายามจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวให้ชี้ขานแม่เหล็กภายนอก อย่างไรก็ตามเมื่อมีพลังงานความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง (ที่อุณหภูมิห้อง  $\sim 300$  K ก็มีพลังงานความร้อน) โมเมนต์แม่เหล็กจะพยายามเรียงตัวแบบสุ่มเหมือนเดิมอีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวของวัสดุแม่เหล็กพารามีค่าน้อย ทำให้การเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่ตามทิศแม่เหล็ก

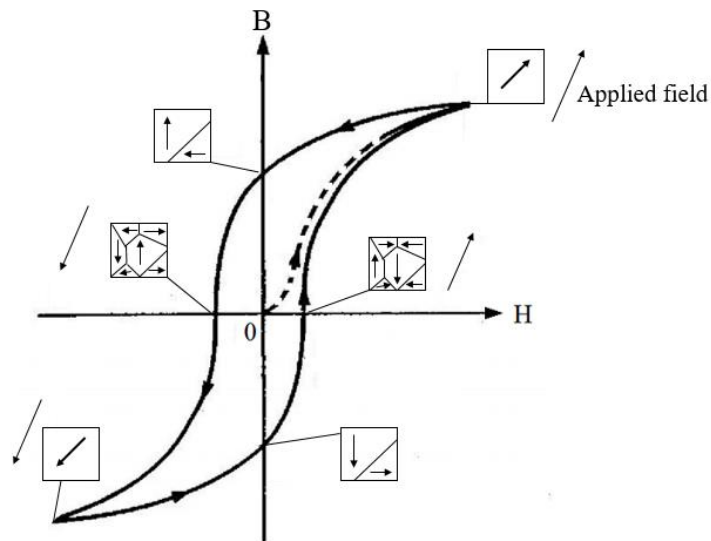
ภายนอกไม่เกิดมาก เป็นผลให้ค่า  $\chi$  มีค่าเป็นบวกแต่น้อยมาก ตัวอย่างวัสดุพารา ได้แก่ Al, Ca, Cr, Li, Mg, Nb, O, Pt, W



ภาพที่ 12 สภาวะแม่เหล็กพารา

### วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism)

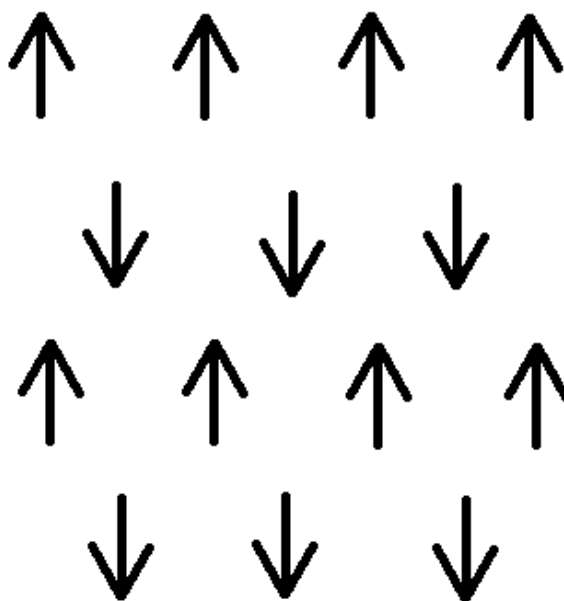
เป็นสภาวะที่ให้การตอบสนองสูงมากต่อแม่เหล็กภายนอก ค่า  $M$  ที่เกิดขึ้นอาจมีค่ามากกว่า  $H$  ภายนอกถึง 1,000 เท่าหรือมากกว่านั้น ทำให้ค่า  $\chi$  ของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรมีค่าตั้งแต่  $10^2$ - $10^4$  เมื่อมองในระดับจุลภาควัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรประกอบไปด้วยอะตอมที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่เหลืออยู่ เช่นเดียวกับแม่เหล็กพาราทำให้มีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ สิ่งที่แตกต่างกันคืออันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวมีค่าสูงมากๆ ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กมีแนวโน้มที่จะชี้ไปในทิศทางเดียวกันเกือบทั้งหมด เมื่อให้สนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไปเพียงเล็กน้อยจึงสามารถจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กเกือบทั้งหมดให้ชี้ไปในทิศทางเดียวกับ  $H$  ได้ สมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรจะลดลงตามอุณหภูมิ เพราะมีพลังงานความร้อนเข้ามาทำให้โมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวแบบสุ่ม ธาตุบริสุทธิ์ที่ประพฤติตัวเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องมีเพียง 3 ธาตุเท่านั้น ได้แก่ Fe, Co และ Ni โลหะทั้งสามชนิดนี้และอัลลอยของโลหะเหล่านี้มีความสำคัญมากในการประยุกต์ใช้งานทางเหล็ก สมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีความสำคัญมากคือ ฮิสเทอรีซิส (hysteresis) หมายความว่าหากทำการลดสนามแม่เหล็ก  $H$  ลง ค่า  $M$  ไม่ได้ลดลงตามไปด้วยแบบเชิงเส้น และไม่ได้อกลับตามเส้นทางเดิมเข้าสู่ศูนย์ แต่  $M$  ยังมีค่าหลงเหลือแม้  $H$  จะเป็นศูนย์แล้วก็ตาม



ภาพที่ 13 สภาวะแม่เหล็กเฟอร์โร

#### วัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (Anti-ferromagnetism)

หากพิจารณาเพียงสมบัติมหภาคหรือการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก เราจะไม่เห็นความแตกต่างระหว่างวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โรกับวัสดุแม่เหล็กพารา ทั้งสองชนิดมีค่า  $\chi$  เป็นบวกเพียงเล็กน้อยและมีสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ที่คล้ายกันมาก แต่หากพิจารณาการจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กที่จัดเรียงตัวกันแบบสลับ โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรจะมีการจัดเรียงตัวกันแบบเป็นระเบียบที่สูงมากดังรูปที่ 14 โดยโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ติดกันจะชี้ในทิศตรงกันข้าม ทำให้เมื่อยังไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกแรงแม่เหล็กไนโตเซชันรวมจะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อให้  $H$  ภายนอกในทิศขึ้น โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรก็พยายามเรียงตัวตามทิศแม่เหล็ก หากแต่พลังงานของการเรียงตัวเป็นระเบียบในทิศตรงข้ามกันมีค่าสูงมาก ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่จัดเรียงตัวตามทิศ  $H$  ภายนอกได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งนั่นเป็นสาเหตุของการที่ค่า  $\chi$  เป็นบวกแต่มีค่าน้อย

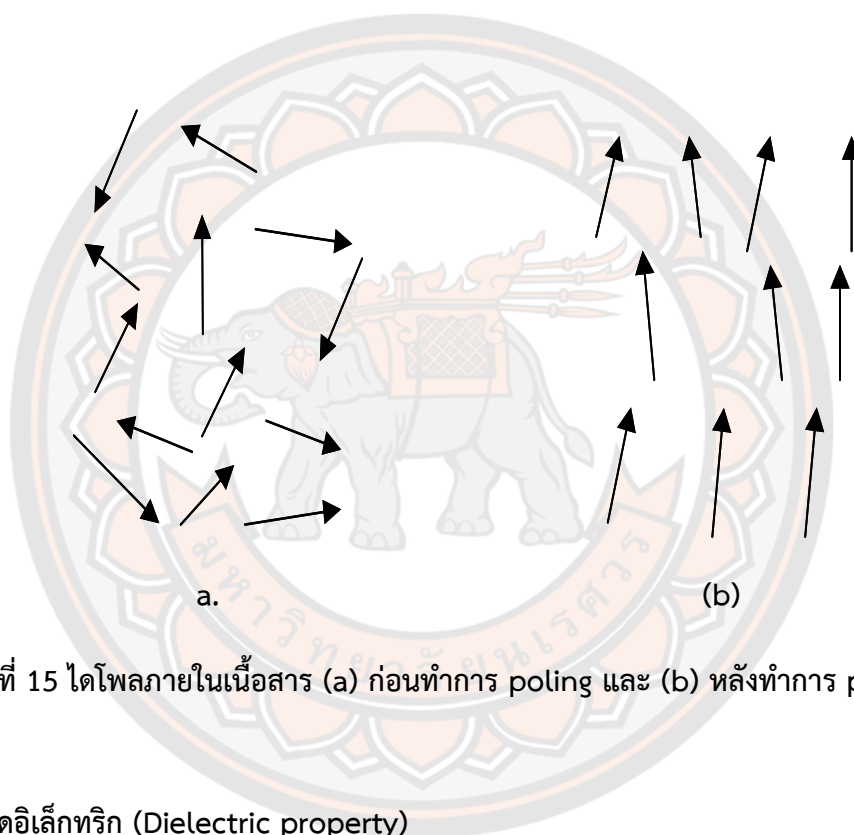


ภาพที่ 14 สภาวะแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร

สมบัติมหภาคของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริคัลกับเฟอร์โร คือมีการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกที่สูง ให้ค่า  $\chi$  เป็นบวกที่มีค่ามาก นอกจากนั้นยังเกิดฮิสเตอร์ซิสได้เหมือนกันอีกด้วย แต่ถ้ามองกันในระดับจุลภาค วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริคัลคล้ายกับวัสดุแอนติเฟอร์โรมากกว่า วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริคัลประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุหรือไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดที่เรียงตัวให้มีอะตอมเพื่อนบ้านใกล้ที่สุด (nearest neighbor) เป็นอีกชนิดหนึ่ง โมเมนต์แม่เหล็กมีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบในทิศทางตรงกันข้ามดังกรณีของวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร แต่เนื่องจากประกอบด้วยอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิด และโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ทำให้การหักล้างของโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแต่ละชนิดไม่เป็นศูนย์จึงเกิดโมเมนต์แม่เหล็กลัพธ์ขึ้น ขนาดของ  $M$  ขึ้นกับว่าความแตกต่างของโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละชนิดต่างกันเท่าไร ตัวอย่างวัสดุเฟอร์ริคัล เช่น สารประกอบเฟอร์ไรต์  $\text{MOFe}_2\text{O}_3$

## โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพไซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพที่ 15 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพไซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



ภาพที่ 15 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [17]

## สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [26] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan\delta$ )

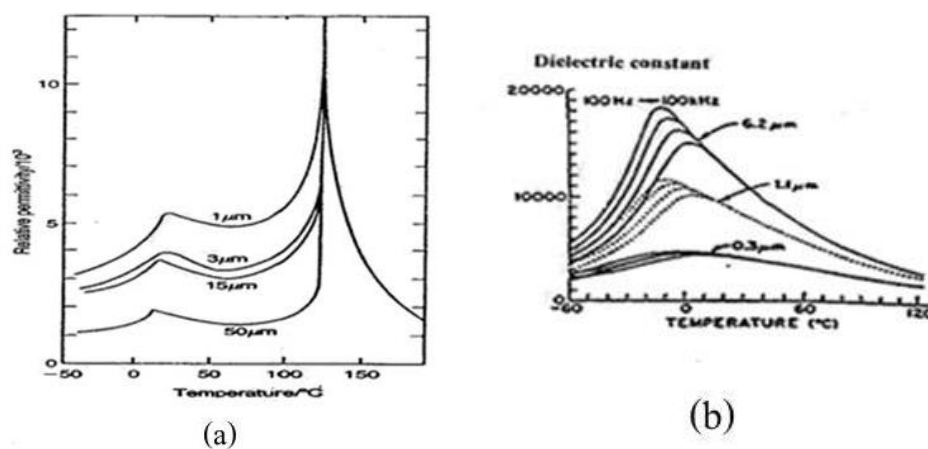
### ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอยต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูง เมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า  $\epsilon_r$  สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50  $\mu\text{m}$  มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า  $\epsilon_r$  สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากภาพที่ 16(a) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า  $\epsilon_r$  จะเป็นไปตามกฎของ Curie - Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon_r$  ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลักคือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม
2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม

ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า  $\epsilon_r$  จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า  $\epsilon_r$  จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [28–31] ดังแสดงในรูปที่ 16(a) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า  $\epsilon_r$  ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า  $\epsilon_r$  ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า  $\epsilon_r$  ลัทธิ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon_r$  เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า  $\epsilon_0$  ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า  $\epsilon_r$  สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย



ภาพที่ 16 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก  
(a) แบบธรรมดา เช่น BaTiO<sub>3</sub> [24] และ (b) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [27]



### ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสาร จะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วนั้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss;  $\tan \delta$ ) การใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าดังนั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุโพซิอิเล็กทริก ซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (High dielectric constant) อยู่ในช่วง 200-10000 เทียบกับวัสดุที่เป็นฉนวนมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง 5-100 เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุ
2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (Low dielectric constant) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%
3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (High specific electric resistivity)  $> 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
4. สามารถทนการเบรกดาวน์ได้พอสมควร (Moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100-120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500-800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบางๆ

### ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ )

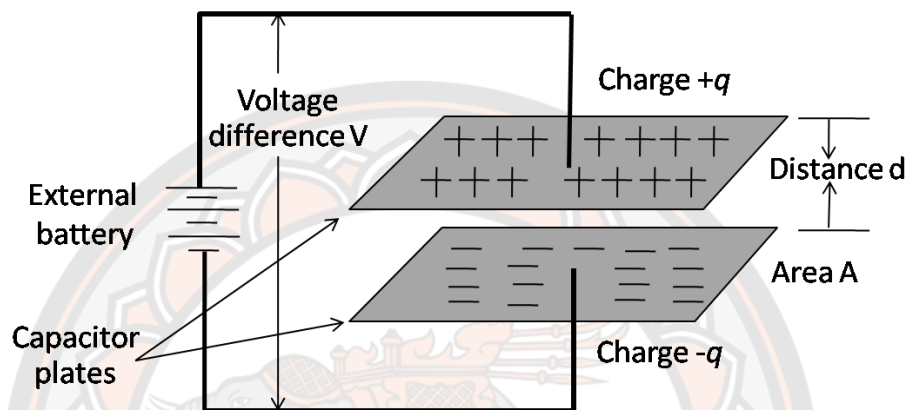
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังภาพที่ 17 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 13 [33]

$$Q = CV \tag{13}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (14)$$

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



ภาพที่ 17 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [33]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (15)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (15)$$

$\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 16

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (16)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

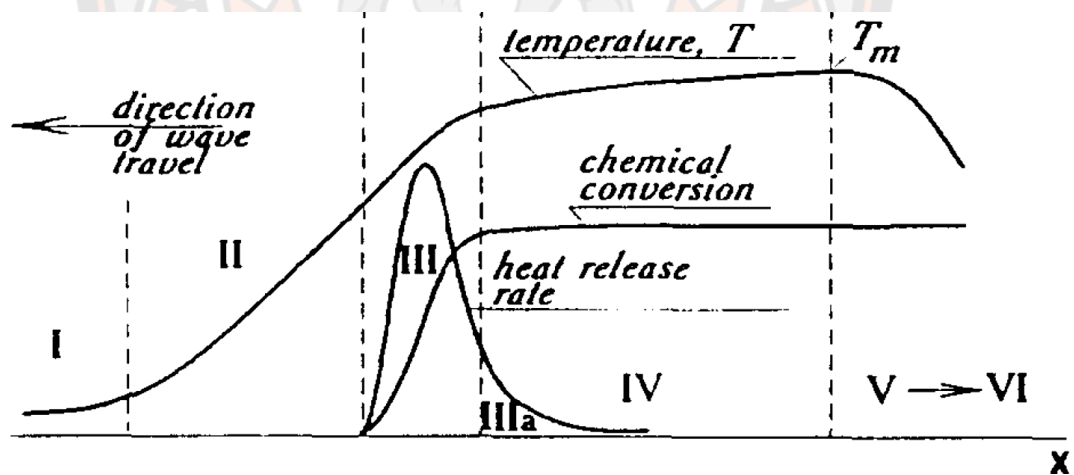
การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยให้เพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \delta$  จะหมายถึง แพกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

### การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิตมีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตาม

ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [31]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความ

ร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [31,33]

## การซินเตอร์

### 1. การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{sb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงาน

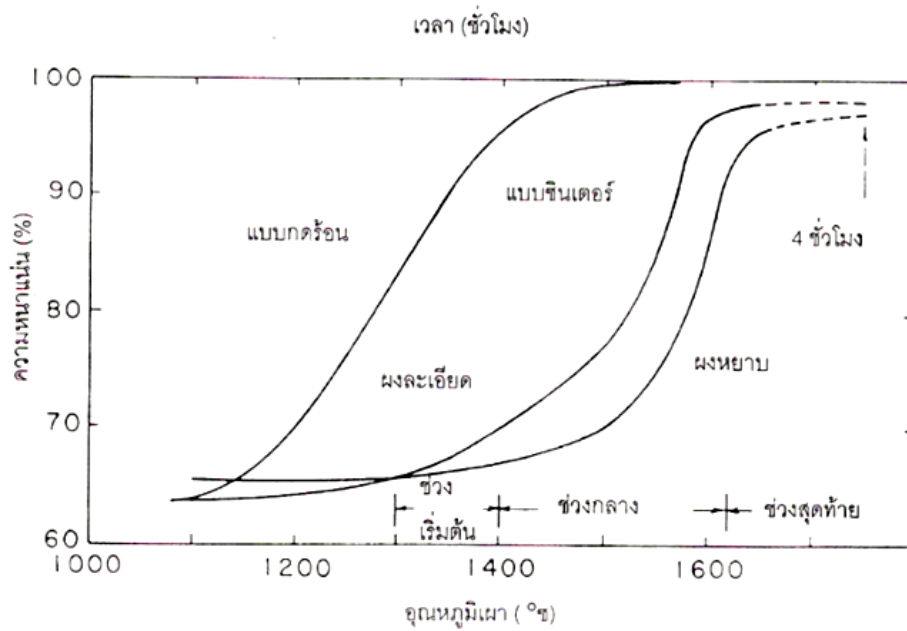
สามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [34]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่นตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์ซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วไป ที่แสดงดังภาพที่ 19 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพที่ 20 (b)

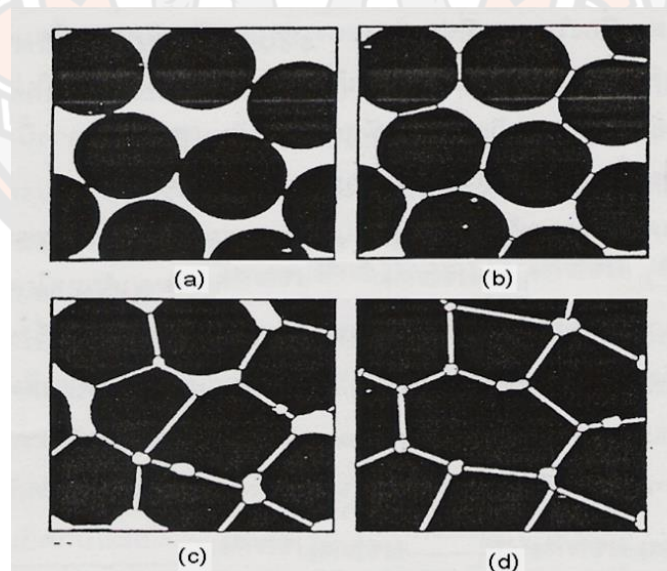
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกันกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆอย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพที่ 20 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรนแล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพที่ 20 (d)



ภาพที่ 19 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปแบบของความสัมพันธ์

ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [35]



ภาพที่ 20 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

(a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น

(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

## 2. การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว( liquid phase sintering )เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลงเนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นความเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage ) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

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



มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

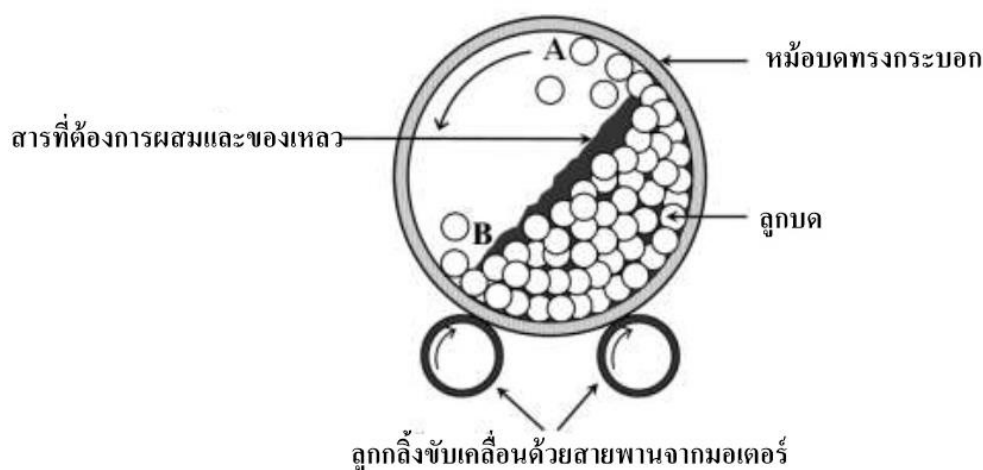
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

### 3. กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออกช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาคกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในปัจจุบันซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอกมีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 19 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการ มักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และ

สารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบดในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



ภาพที่ 21 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

### กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็ที่สุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยัง

มองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์ แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [36]

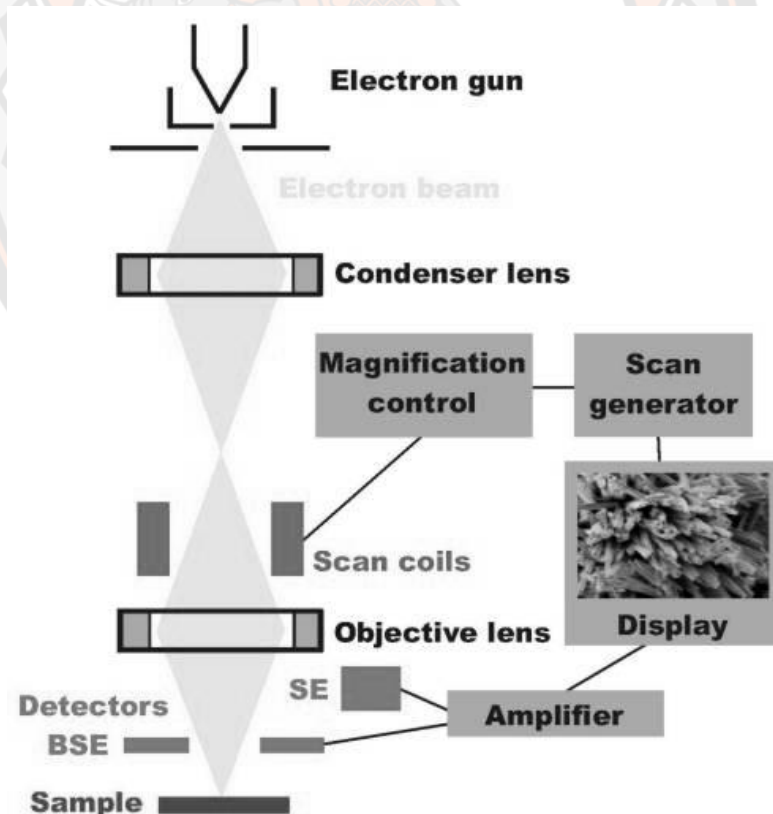
### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษา ลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

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

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

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ ( $K, L, M, \dots$ ) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพที่ 22 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [36]

สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ พุติภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

### เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1–100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้น ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [37]

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

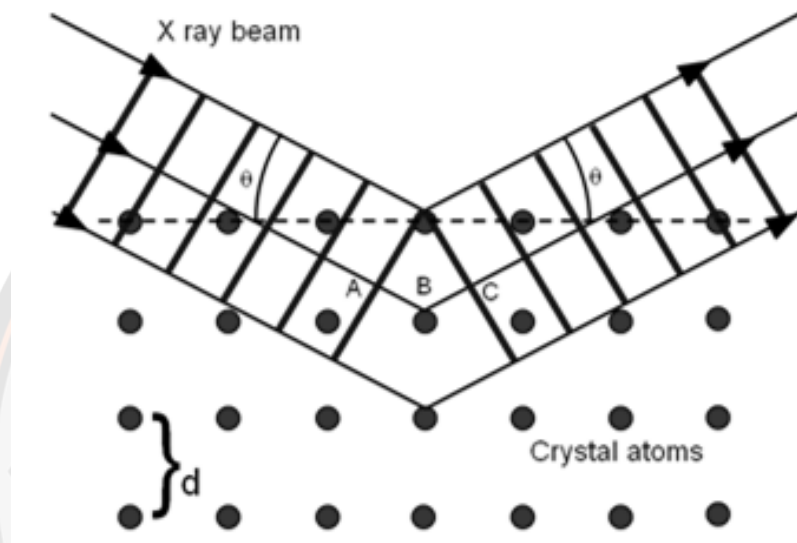
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มี

พลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

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

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่

อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพที่ 23



ภาพที่ 23 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [33]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ+QT = n\lambda \quad (17)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (18)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (19)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $c$ ,  $a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (17)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

ในระบบเททระโกนัลนั้นค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (20) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (21)$$

หรือ

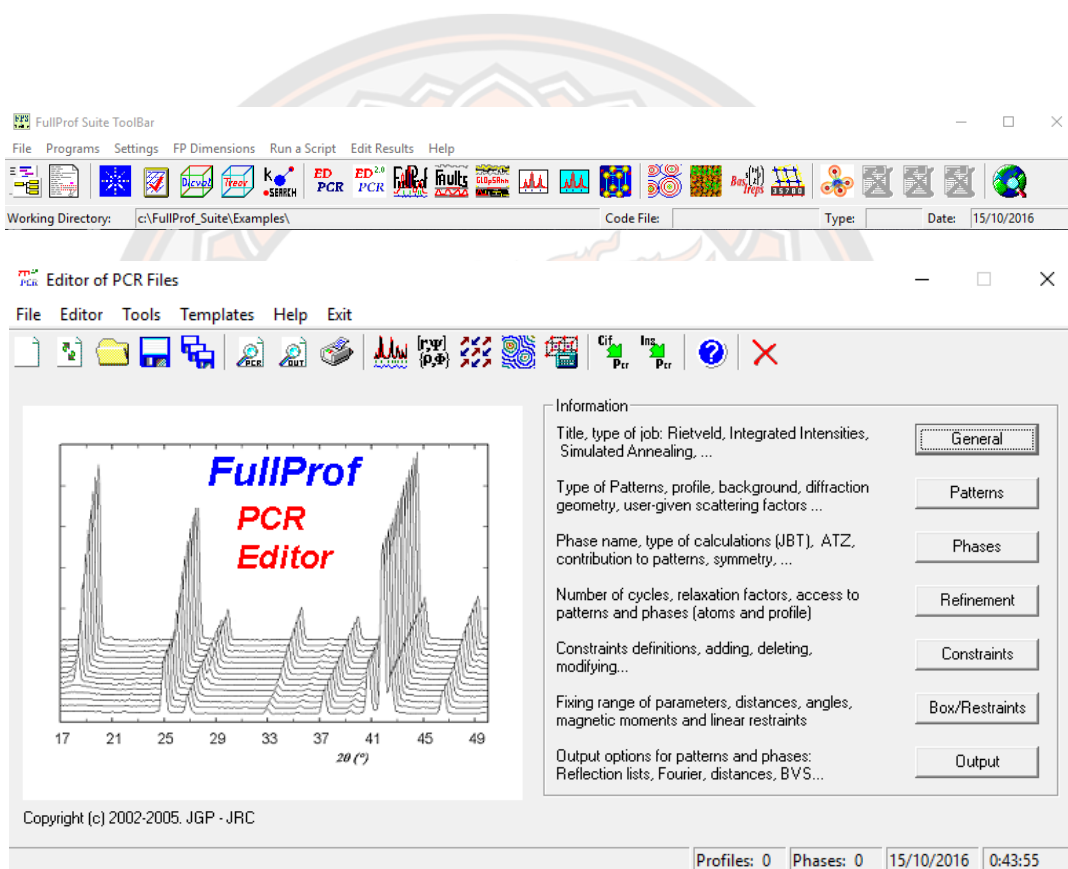
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (22)$$

สำหรับเลตไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า  $d$ -spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (23)



$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (23)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullProf) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังภาพที่ 24

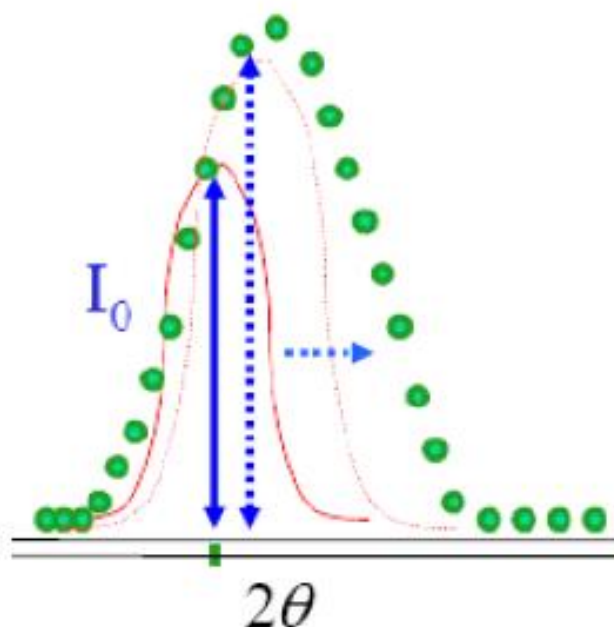


ภาพที่ 24 โปรแกรมฟูลพรอฟ

กระบวนการวิเคราะห์ ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟเป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. ทำพื้นหลัง (Background) ของข้อมูล
2. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (Pseudo-Voigt factor)
3. เลือกโครงสร้าง (phase) ให้ตรงกับสารตัวอย่าง
4. กรอกข้อมูลพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จาก crystallography
5. ทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยให้โปรแกรมทำการคำนวณค่า
6. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)
7. ความอสมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)
8. ตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัว ค่าการสั่นของอะตอม และความเป็นไปได้ที่อะตอมจะอยู่ในตำแหน่งอื่นๆ

หลักการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีแดง) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (วงกลม) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพที่ 25



ภาพที่ 25 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้

1. ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

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

2. แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

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

3. แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

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

4. ค่าความถูกต้อง (Goodness)

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

เมื่อ  $R_p$  คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยสุด (least-square)

$R_{wp}$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพีคที่อยู่เหนือสัญญาณพื้นหลัง

$R_{exp}$  คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล

$n$  คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

$p$  คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง

$\chi^2$  คือ ค่าความถูกต้อง

$y_{oi}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง

$y_{ci}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นมาจากการทดลอง

$w_i$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้จะดูจากค่า R โดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีย่าน้อยกว่า 15% จึงเป็นค่าที่ดี ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างดูได้จาก  $\chi^2$  ซึ่งควรจะมีย่าน้อยกว่า 1 ถึง 1.5 จึงจะดี แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 1 นี้หมายความว่ามีความผิดพลาดไป

### การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (24)$$

เมื่อ	$\rho$	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	$\rho_{fl}$	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	$W_a$	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
	$W_{fl}$	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G / V \quad (25)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ [(relative density):  $\rho_r$ ] นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (26)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (26)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

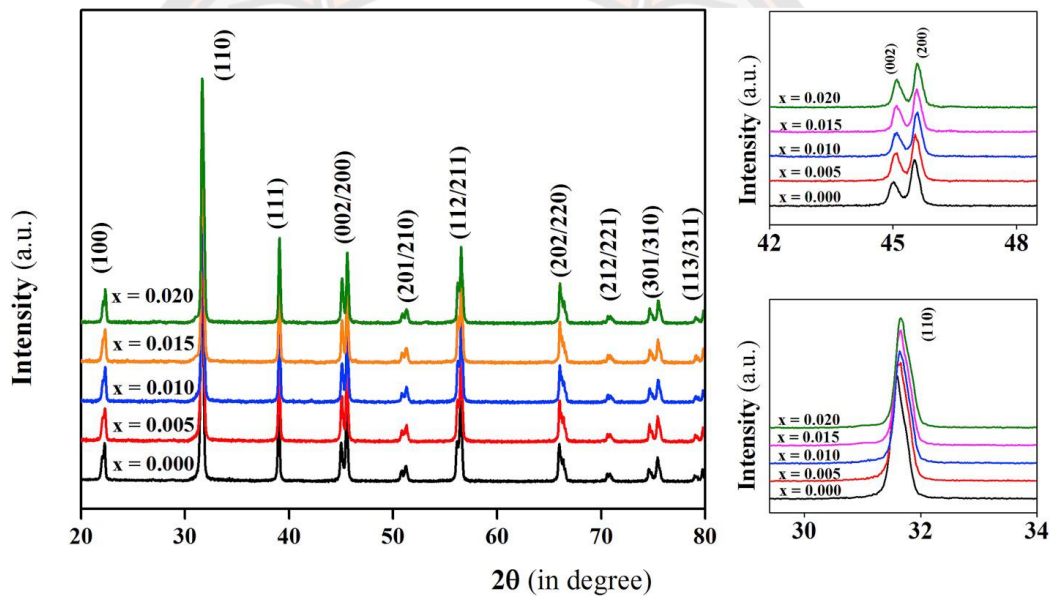
$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎีมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัสดุฉนวนไฟฟ้าในปัจจุบันได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่วัสดุฉนวนไฟฟ้าแบบเฟสเดียวนั้นมีข้อจำกัดด้านการใช้งานกับอุปกรณ์ วัสดุฉนวนไฟฟ้าแบบเฟสเดียวมีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องค่าสัมประสิทธิ์ค่าคงที่ไฟฟ้าจะลดลงเป็นศูนย์ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงหันมาพัฒนาวัสดุฉนวนไฟฟ้าโรติกที่มีหลายเฟส เพื่อตอบสนองด้านการใช้งานได้มากยิ่งขึ้น

### แบเรียมแคลเซียมไททานเนต ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ : BCT)

เซรามิก BCT เป็นวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น อุณหภูมิคูรีสูง มีค่าไดอิเล็กทริกที่ดี เมื่อไม่นานมานี้ P. Sharma และคณะ [13] ได้สังเคราะห์เซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.000, 0.010, 0.015, 0.020$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าโครงสร้างเฟสจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT แสดงโครงสร้างเฟสเพอร์รอฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) แบบทรงแทงโกนัล โดยพีคสูงสุดที่มุม  $2\theta \sim 31^\circ$  และมีพีคแยกที่มุม  $2\theta \sim 45^\circ$  ดังภาพที่ 26

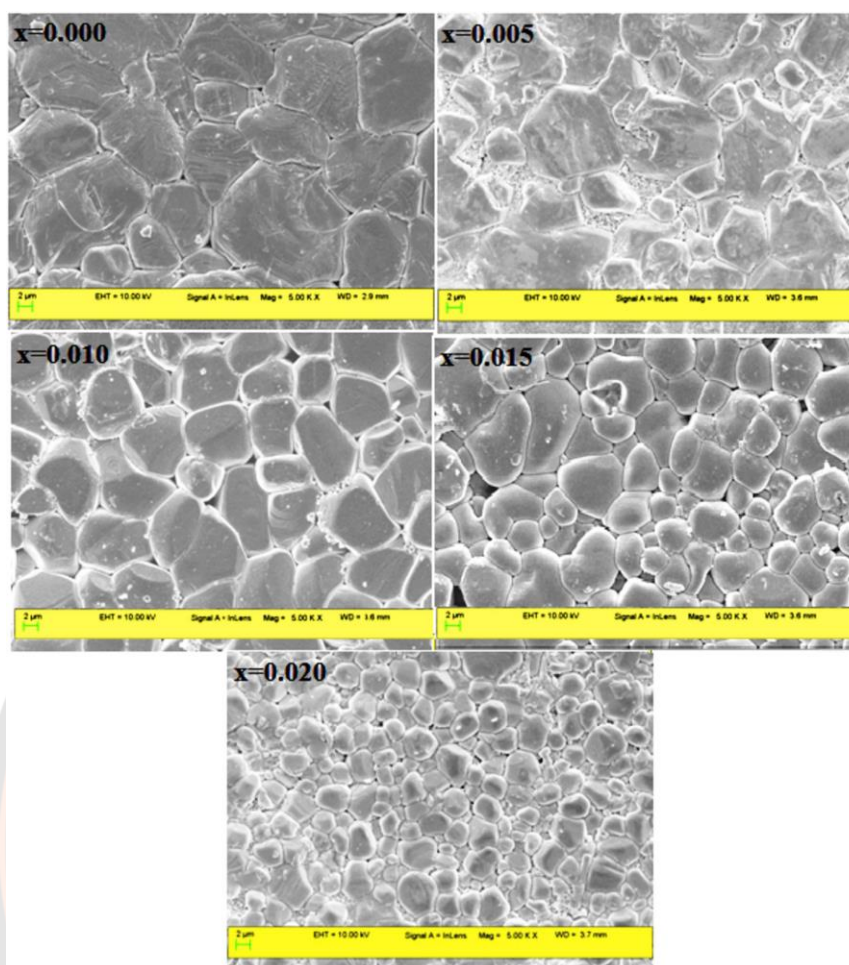


ภาพที่ 26 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  มีพีคสูงสุดที่มุม ( $2\theta \sim 31^\circ$ ) [13]

ค่าความหนาแน่นจากการทดลอง โดยคำนวณจากหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes Principle) จากตารางที่ 2 จะสังเกตว่าค่าความหนาแน่นของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อ V เพิ่มขึ้น ในเซรามิก BCT อาจเกิดจากการแทนที่  $\text{TiO}_2$  (79.8 กรัม/โมล) ที่เบากว่า  $\text{V}_2\text{O}_5$  (181.8 กรัม/โมล)

ตารางที่ 2 อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ), ความหนาแน่นจากทฤษฎี ( $d_{th}$ ), ความหนาแน่นจากการทดลอง ( $d_{exp}$ ), ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ( $d_{rel}$ ), ขนาดเกรน, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิเปลี่ยนเฟส ( $\epsilon'_{T_c}$ ), ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon'_{RT}$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ของ  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}V_xO_3$  ( $x = 0.000, 0.010, 0.015, 0.020$ ) [13]

ตัวอย่าง	$T_c$ (K)	$d_{th}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{rel}$ (%)	ขนาดเกรน ( $\mu$ m)	$\epsilon'_{T_c}$ (10KHz)	$\epsilon'_{RT}$ (10KHz)	$\tan\delta$ (10KHz)
0.000	395	6.972	6.234	89.4	18.71	6992	2149	0.0378
0.005	397	6.986	6.343	90.2	12.41	6830	1542	0.0178
0.010	400	6.998	6.343	91	9.92	5671	1530	0.0202
0.015	396	7.003	6.578	93.4	6.08	6026	1667	0.0225
0.020	391	7.081	6.627	94.8	4.30	6053	1535	0.0202



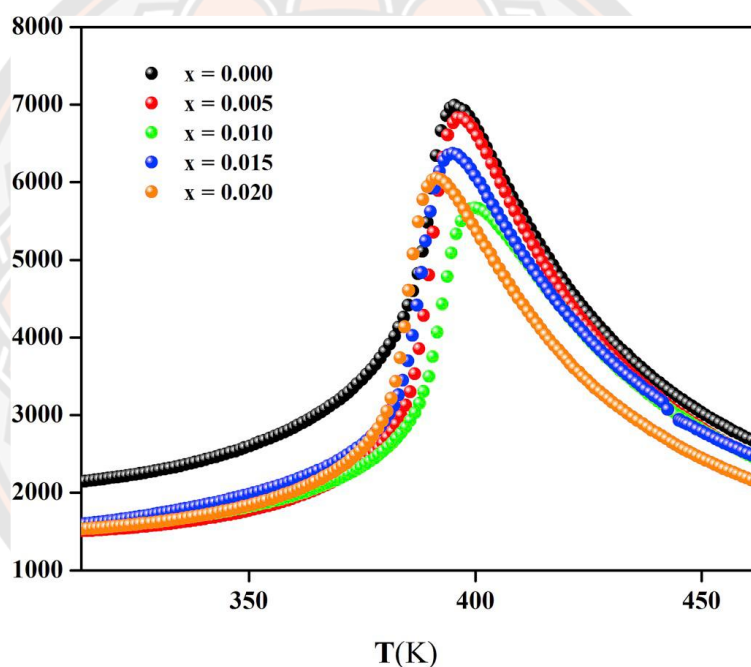
ภาพที่ 27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT บริสุทธิ์และเจือด้วยวานาเดียม [13]

ภาพที่ 27 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวเซรามิกและขนาดเกรนเฉลี่ยของแต่ละตัวอย่างแสดงในตารางที่ 2 สังเกตว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกที่ไม่เจือวานาเดียมมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างที่เจือ V และเมื่อปริมาณ V ที่เจือมีค่ามากขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างมีค่าลดลง ภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าการกระจายขนาดเกรนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับเซรามิกที่  $x = 0.000$  และ  $x = 0.005$  เมื่อเจือ V เพิ่มมากขึ้น ขนาดเกรนมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอาจเกิดการแปรผันในเรื่องของจุลศาสตร์จากขอบเขตสู่ขอบเขต [38] ความเข้มข้นของ V ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการเชื่อมระหว่างเกรนได้ดียิ่งขึ้น อาจเนื่องมาจากขนาดของไอออน V และ Ti ที่ไม่เท่ากัน แนวโน้มของขนาดเกรนมีการศึกษาจากการเจือ La ในเซรามิก BCT [39] ขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดลดลงเมื่อเจือ V เพิ่มขึ้น เนื่องมาจาก

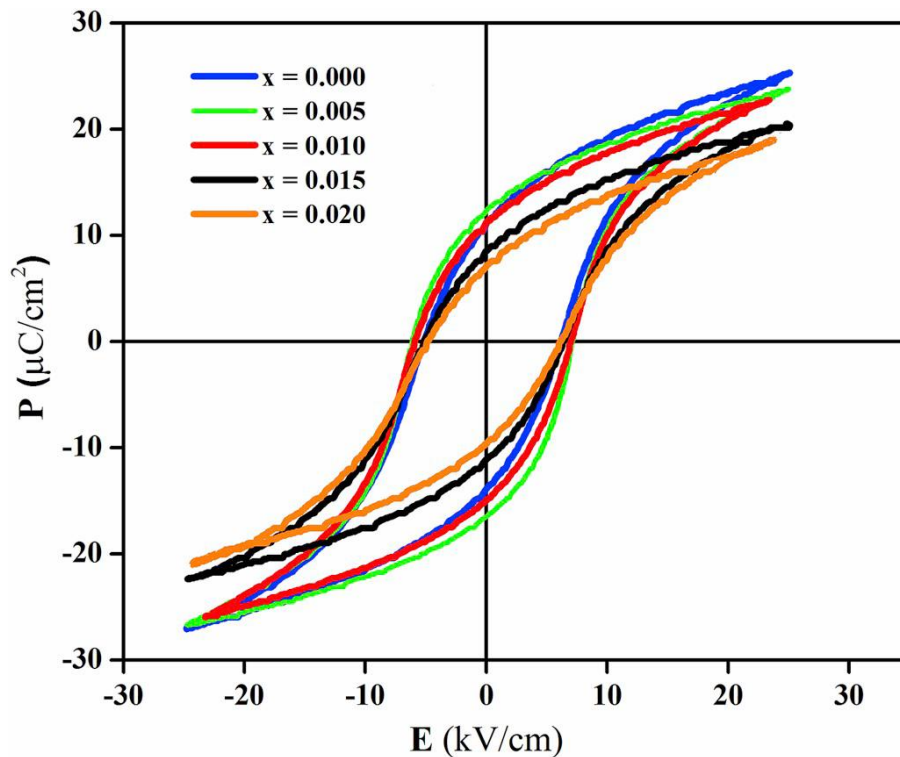


ความแตกต่างของขนาดไอออน อาจก่อให้เกิดความเครียดในแลตทิซ ส่งผลให้เกิดการรบกวนโครงสร้างเดิม ทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสลดลง

การแปรผันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon'$ ) ของเซรามิก BCT ที่  $x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.015$  และ  $0.020$  ในช่วงความถี่ 500 เฮิรต ถึง 100 กิโลเฮิรต แสดงในภาพที่ 28 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสหรือเรียกว่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) และหลังจากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หลังจากอุณหภูมิ  $T_c$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง บ่งบอกการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้าง จากเฟสแบบเทตระโกนัลไปสู่เฟสแบบคิวบิก



ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}V_x$  ที่ 10 kHz [13]



ภาพที่ 29 วงวนฮิสเทอริซิสเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x$  [13]

สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCT บริสุทธิ์และเจือ V วัดที่อุณหภูมิห้อง แสดงในภาพที่ 29 พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) มีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่  $x = 0.005$  ( $P_r = 14.281 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) จากนั้นค่อย ๆ ลดลงเมื่อปริมาณการเจือ V เพิ่มขึ้น ค่าสนามบังคับ ( $E_c$ ) มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือ V เพิ่มขึ้น โดยค่าดังกล่าวแสดงในตาราง 3 การแปรผันของค่า  $P_r$  อาจเกิดจากปัจจัยสองประการพร้อมกัน คือการตรึงโดเมนและการลดโพลาริเซชัน เมื่อเจือ V เพิ่มขึ้น สำหรับ  $E_c$  ที่ค่อย ๆ ลดลงตามปริมาณ V ที่เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการลดลงของช่องว่างออกซิเจนด้วยการเติมวาานาเดียม ซึ่งช่วยลดการตรึงผนังโดเมน ส่งผลให้  $E_c$  มีค่าลดลง [40]

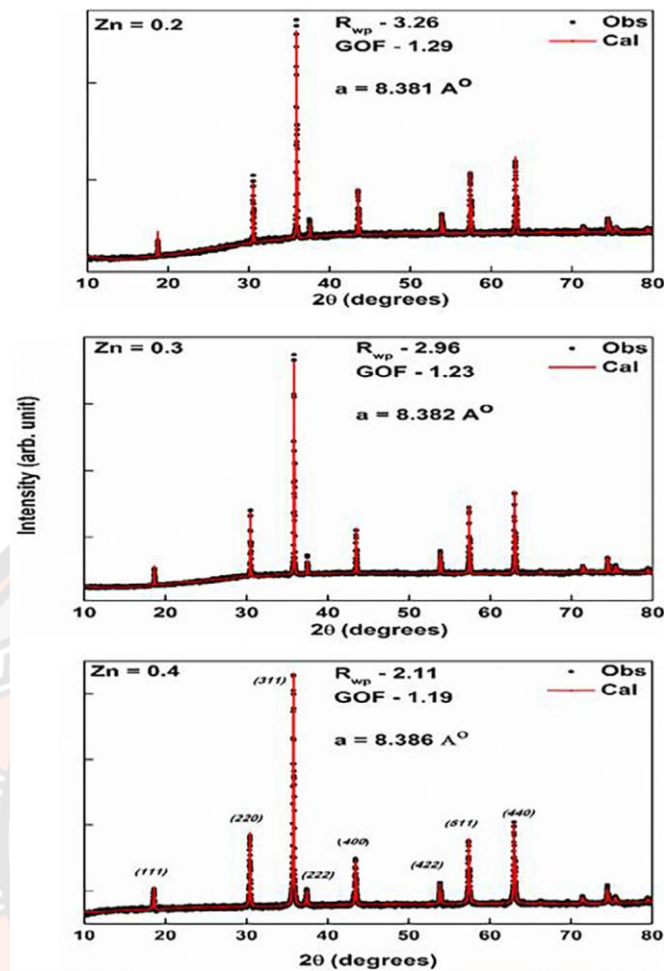
ตารางที่ 3 สนามบังคับ ( $E_c$ ), โพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ), โพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ของเซรามิก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}V_x$  สำหรับค่า  $x$  ที่แตกต่างกัน [13]

$x$	$E_c$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
0.000	5.649	12.586	25.25
0.005	6.69	14.281	23.92
0.010	6.42	13.071	22.59
0.015	6.028	10.956	20.15
0.020	5.809	9.831	18.38

#### นิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ ( $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ : NZF)

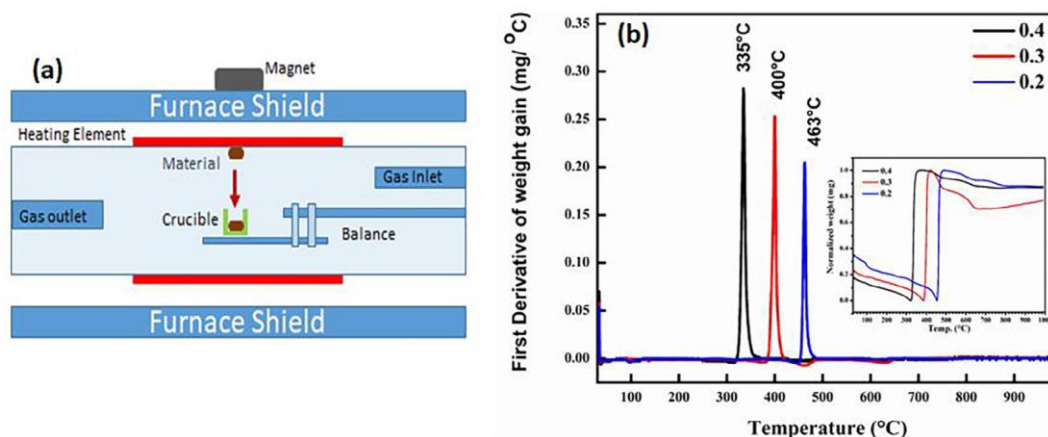
สารเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลเป็นวัสดุแม่เหล็กที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าสูง Premkumar S. และคณะ [23] ได้ศึกษา  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$ ) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 เซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ภาพที่ 30 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ที่มีปริมาณ  $Zn^{2+}$  แตกต่างกัน โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าทั้งสามตัวอย่างเป็นเฟสสปินเนล  $Fd3m$  ค่าคงที่แลตทิซมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณ Zn ที่เพิ่มขึ้นและเกิดจากการแทนที่ของไอออน  $Zn^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) ซึ่งมีรัศมีไอออนมากกว่า  $Ni^{2+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) และ  $Fe^{3+}$  ( $0.61 \text{ \AA}$ ) [41,42] จากการวิเคราะห์แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในสภาวะการเผาที่เหมาะสมต่อการก่อเกิดเฟสพบว่าปริมาณของ Zn ในช่วงที่ศึกษาไม่มีผลต่อความเสถียรของโครงสร้างในองค์ประกอบนี้



ภาพที่ 30 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ที่  $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$  โดยแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และถูกปรับแต่งรีทเวลด [23]

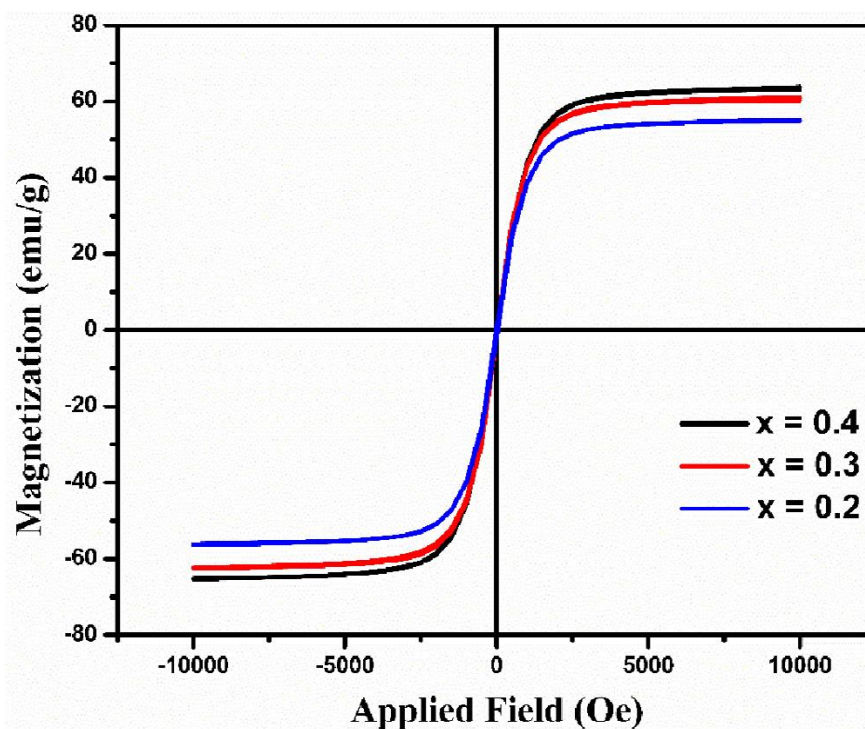
Nawale และคณะ [43] วิเคราะห์หาอุณหภูมิคูรีของนิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ที่  $x = 0.2, 0.3$  และ  $0.4$  วิธีการและเครื่องมือที่ใช้ แสดงในภาพที่ 31 (a) ในภาพที่ 31 (b) พบว่าค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่ง TGA ของ  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  สำหรับเฟอร์ไรต์ที่มี  $x = 0.4$  อุณหภูมิคูรีจะอยู่ที่ประมาณ  $335^\circ C$  [44,45] และสำหรับ  $x = 0.3$  และ  $x = 0.2$  มีอุณหภูมิคูรี 400 องศาเซลเซียส และ 463 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ Zn เพิ่มขึ้น อุณหภูมิคูรีลดลงอย่างต่อเนื่อง ในทุก ๆ 10 mol% อุณหภูมิจะลดลงประมาณ 60 องศาเซลเซียส การลดลงของอุณหภูมิคูรีแบบเชิงเส้น อาจเกิดจากการอ่อนตัวของการแลกเปลี่ยนตำแหน่ง A-O-B อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงการกระจายของไอออน  $Fe^{3+}$  ระหว่างตำแหน่ง A และ B เกี่ยวข้องกับการนำไอออน  $Zn^{2+}$  ที่ไม่ใช่แม่เหล็กขนาดใหญ่เข้าสู่แลตทิซสปินเนล



ภาพที่ 31 (a) แผนผังของการตั้งค่าการทดสอบสำหรับการวัดอุณหภูมิโดยใช้ TGA

(b) อนุพันธ์อันดับหนึ่งของพล็อต TGA ของ  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ที่  $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$  แคลไซน์ที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [23]

สมบัติทางแม่เหล็กของ NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 32 พบว่าเป็นวงวนฮีสเทอรีซิสแคบเป็นแม่เหล็กอ่อนในทุกตัวอย่าง ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวและค่าสนามบังคับแสดงในตาราง 4 โดยค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ Zn เพิ่มมากขึ้น พฤติกรรมนี้อธิบายได้โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างการเปลี่ยนแปลงของไอออนบวกของตำแหน่ง A-B, A-A และ B-B และการกระจายตัวของไอออนที่เป็นแม่เหล็กและไม่เป็นแม่เหล็กที่ตำแหน่ง A และ B ของแลตทิซสปินเนล  $\text{Fe}^{3+}$  ครึ่งหนึ่งของนิกเกิลเฟอร์ไรต์อยู่บริเวณตำแหน่ง A ของเทอร์เรฮีดรอล ส่วน  $\text{Fe}^{3+}$  อีกครึ่งที่เหลือและ  $\text{Ni}^{2+}$  อยู่บริเวณตำแหน่ง B ของออกตะฮีดรัลในโครงสร้างสปินเนล การทำให้เกิดแมกนีไทเซชันจากโมเมนต์แม่เหล็กที่แตกต่างกันของไอออนบวกของตำแหน่ง A และ B ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กของ  $\text{Ni}^{2+}$  ใน  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  จะกำหนดสมบัติแม่เหล็ก เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็ก  $\text{Fe}^{3+}$  ของตำแหน่ง A และ B จะชดเชยซึ่งกันและกัน โมเมนต์แม่เหล็กที่เท่ากันและตรงข้ามกัน เมื่อมีการนำไอออน Zn ซึ่งควรอยู่ในตำแหน่ง A และแทนที่ Fe ไปยังตำแหน่ง B และสร้างโครงสร้างสปินเนล  $\text{Zn}^{2+}$  นั้นไม่เป็นแม่เหล็ก ทำให้เกิดความแตกต่างของโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากความต่างของไอออนที่ไซต์ A และ B เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แมกนีไทเซชันของแลตทิซเฟอร์ไรต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Zn ที่เพิ่มขึ้น [46] ดังนั้นที่ปริมาณ  $x = 0.4$  จึงมีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวมากกว่าปริมาณอื่น



ภาพที่ 32 พฤติกรรมฮีสเทอรีซิสแม่เหล็กของ  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ที่  $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$  แคล  
ไซน์ที่ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [23]

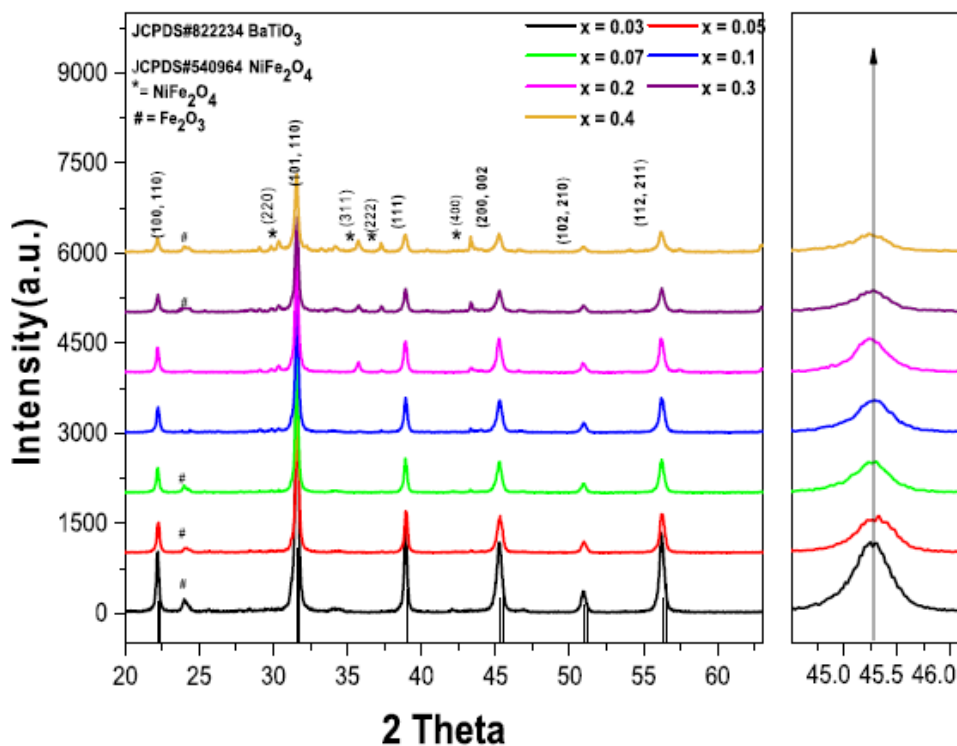
ตารางที่ 4 แสดงแสดงสมบัติทางแม่เหล็กของ  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ที่  $x=0.2, 0.3$  และ  $0.4$  ที่  
อุณหภูมิห้อง [23]

Composition	Magnetization (emu/ g)	Coercivity (Oe)	Retentivity (emu/ g)
$(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	64.57	7.92	0.46
$(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	61.76	11.50	0.67
$(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	55.65	23.14	1.21

### มัลติเฟอโรอิกคอมโพสิต (Multiferroic composite)

มัลติเฟอโรอิกคอมโพสิตเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมศึกษาอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทั้งเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติก M. Shandilya และ R. Verma [7] ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของมัลติเฟอโรอิกคอมโพสิต  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  และ  $0.4$  ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ภาพที่ 33 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.003, 0.005, 0.007, 0.1, 0.2, 0.3$  และ  $0.4$  ที่อุณหภูมิห้อง จากภาพจะเห็นการอยู่ร่วมกันของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสเฟอร์ไรต์ เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัลและเฟสเฟอร์ไรต์มีโครงสร้างเฟสแบบคิวบิกสปินเนล พิกการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับ JCPDS 82-2234 และ JCPDS 54-0964 ความเข้มของพีคเฟอร์ไรต์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ  $\text{NiFeO}_4$



ภาพที่ 33 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.003, 0.005, 0.007, 0.1, 0.2, 0.3$  และ  $0.4$  [7]

ตารางที่ 5 ขนาดเฉลี่ยของผลึก, ค่าความคลาดเคลื่อนความหนาแน่น,  $M_S$ ,  $M_R$  และ  $H_C$  ของ  $(1-x)Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3-x(NiFeO_4)$  ที่อุณหภูมิห้อง [7]

X	D (nm)	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )	$M_S$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	Squareness Ratio ( $M_R/M_S$ )	$H_C$ (T)
0.1	67.92	0.000216	8	4.5	0.562	0.114
0.2	57.24	0.000305	26	9.4	0.361	0.076
0.3	70.34	0.000202	32	18	0.561	0.06
0.4	70.65	0.0002	36	15	0.416	0.007

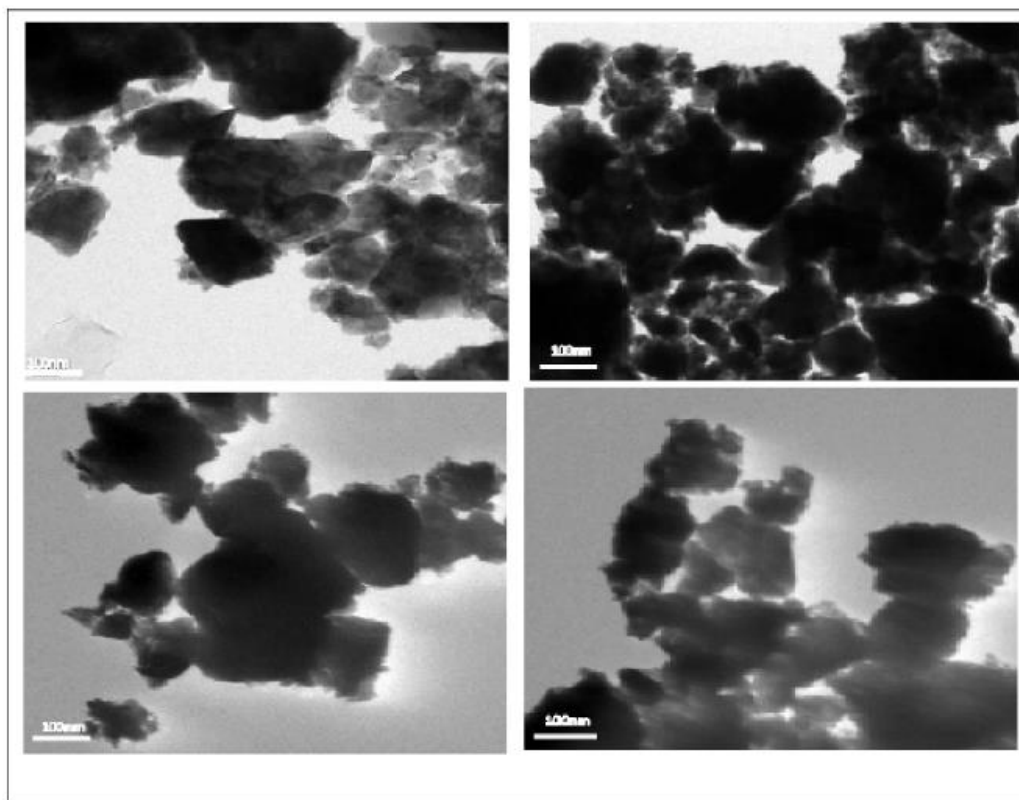
ขนาดของผลึกเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 5 ขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มจาก 67.92 ไปถึง 70.65 นาโนเมตร ปริมาณ NF ที่ต่ำกว่า 0.1 เกิดเฟสแปลกปลอมของ  $Fe_2O_3$  เกิดขึ้น ตารางที่ 5 ยังแสดงความคลาดเคลื่อนของความหนาแน่นของตัวอย่างทั้งหมด ยิ่งปริมาณ NF เพิ่มขึ้นค่าความคลาดเคลื่อนความหนาแน่นยิ่งลดลง ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกสูง ที่ปริมาณ  $x = 0.2$  มีความเป็นผลึกลดลงเนื่องจากค่าความคลาดเคลื่อนความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น

การวิเคราะห์ TEM ยืนยันการเกิดผลึกของตัวอย่างทั้งหมดดังแสดงในภาพที่ 34 พบว่าขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของนิกเกิลเฟอร์ไรต์ที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกเนื่องจากธรรมชาติของแม่เหล็ก NF จะสะสมอยู่รอบๆผลึก BCT ในระหว่างการเชื่อมตัวเป็นสารประกอบ [42] ขนาดของอนุภาคมีขนาดประมาณ  $230 \pm 20$  นาโนเมตร และมีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น  $300 \pm 20$  นาโนเมตร เมื่อปริมาณ NF เพิ่มมากขึ้น สังเกตว่าที่  $x = 0.2$  แสดงการรวมตัวของอนุภาคสูงเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ ซึ่งอาจเนื่องมาจากขนาดที่เล็กของอนุภาคเฟสเฟอร์ไรต์ การวิเคราะห์ TEM ช่วยยืนยันผลวิเคราะห์ XRD ในทุกตัวอย่าง

จากภาพที่ 33 พบว่าช่วงของการเปลี่ยนเฟสมีการเคลื่อนตัวไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้น ที่  $x=0.1$  ความกว้างของพีคอยู่ในช่วง 150 ถึง 220 องศาเซลเซียส ที่  $x=0.2$  ความกว้างของพีคอยู่ในช่วง 150

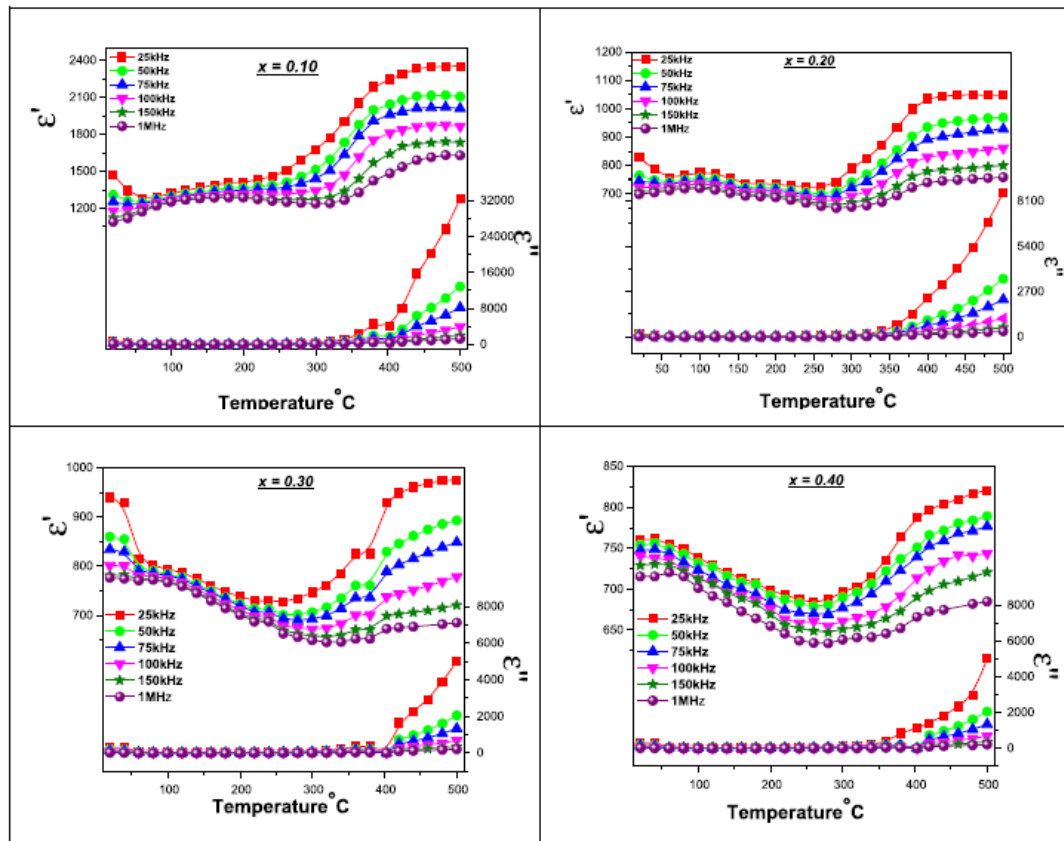


ถึง 275 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของความกว้างของพีคส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง ในช่วงที่  $x=0.3$  และ  $0.4$  ไม่สามารถสังเกตช่วงความกว้างของพีคได้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อปริมาณ NF เพิ่มขึ้น การลดลงนี้สามารถอธิบายได้โดยสมมุติว่าสารประกอบ BCT-NF เป็นตัวเก็บประจุที่เชื่อมต่อกับแบบอนุกรม เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของส่วนหนึ่งก็จะส่งผลต่อความจุของอีกส่วนหนึ่ง เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BCT นั้นสูงกว่า NF ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของ NF ใน BCT จะลดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลง ในทุก ๆ ตัวอย่าง [43] นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของความถี่ทำให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลง พฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่สอดคล้องกับทฤษฎีปรากฏการณ์วิททิงของแมกซ์เวลล์-แวกเนอร์และคูป [47,48]



ภาพที่ 34 ภาพถ่าย TEM ของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x= 0.1$   $0.2$   $0.3$  และ  $0.4$

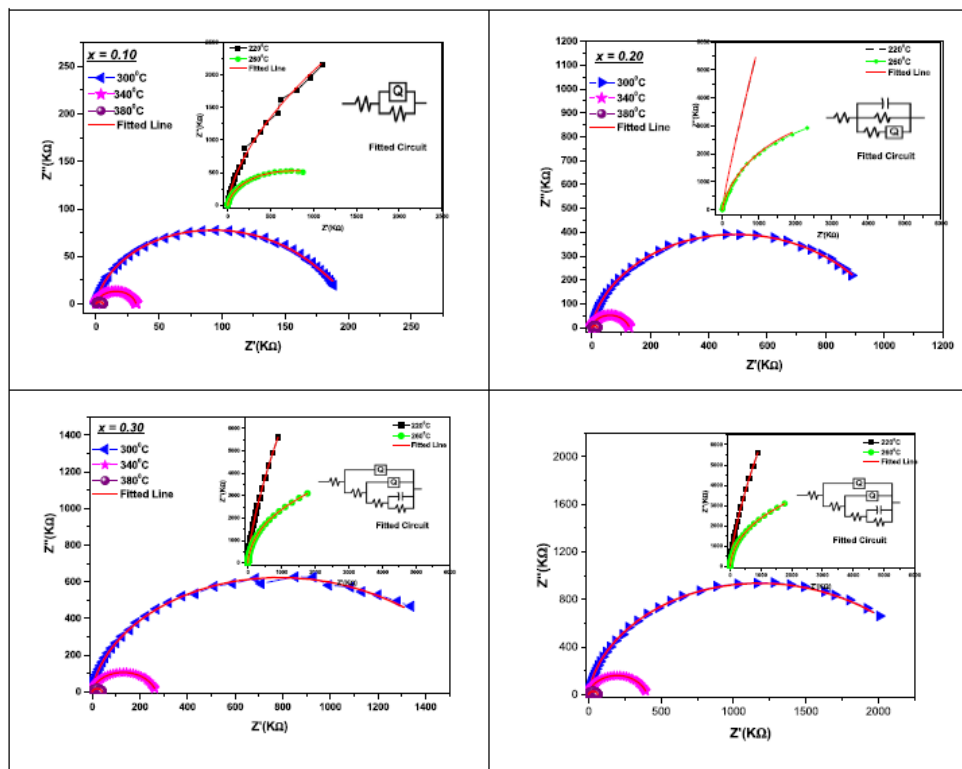
[7]



ภาพที่ 35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.1$   $0.2$   $0.3$  และ  $0.4$  เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7]

Complex Impedance Spectroscopy (CIS) เป็นเทคโนโลยีที่ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ BCT-NF มีการสังเกตว่าเซรามิกดังกล่าวมีลักษณะเป็นผลึก จึงจำเป็นต้องเข้าใจบทบาทและผลกระทบของรูปแบบโครงสร้างจุลภาคต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมบัติโดยรวมของ BCT-NF การตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ความถี่ อุณหภูมิและความจุโดย CIS ช่วยให้สามารถแยกความแตกต่างผลของขอบเกรนและเกรน พฤติกรรมของสเปกตรัม อิมพีแดนซ์สามารถอธิบายได้โดยใช้แผนภาพ Cole-Cole หรือ Nyquist เปรียบเทียบค่า  $Z'$  และ  $Z''$  [49] กราฟ Cole-Cole มีประโยชน์ในการพิจารณากระบวนการคลายตัวของวัสดุที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยทั่วไปจะให้มีกราฟครึ่งวงกลมสองกราฟ โดยกราฟครึ่งวงกลมแรกที่มีความถี่ต่ำจะแสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับเกรน และกราฟครึ่งวงกลมที่สองที่มีความถี่สูงแสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับขอบเกรน

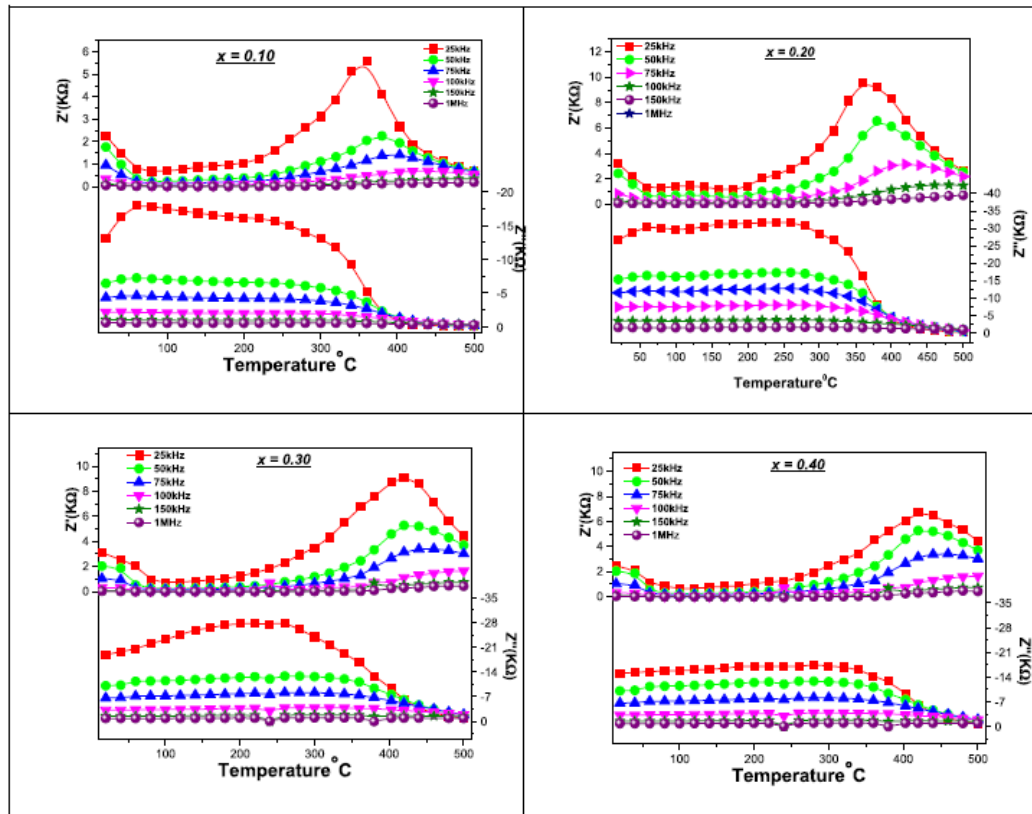
ภาพที่ 36 แสดงแผนภาพ Cole-Cole สำหรับตัวอย่างทั้งหมด ที่  $x = 0.1-0.4$  รัศมีความโค้งจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่ค่าสูงสุดจะเคลื่อนตัวไปทางด้านที่สูงด้วยเมื่อความเข้มข้นของ NF เพิ่มมากขึ้น เส้นโค้งที่กว้างขึ้นตามปริมาณ NF ที่มากขึ้น เผยให้เห็นถึงการเลื่อนของ  $T_c$  ไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้นดังที่แสดงในการศึกษาค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์



ภาพที่ 36 กราฟ Cole-Cole ของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.1$   $0.2$   $0.3$  และ  $0.4$  เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7]

ความแปรผันของค่า  $Z'$  เมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 36  $Z'$  มีค่าเพิ่มขึ้นที่  $x=0.2$  ค่าการนำไฟฟ้าลดลง และเมื่อปริมาณ  $x > 0.2$  ค่า  $Z'$  ลดลงเรื่อย ๆ นอกจากนี้ยังพบว่า  $Z'$  ลดลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้นในตัวอย่างทั้งหมด ที่ปริมาณ  $x=0.2$  มีการลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีขนาดเล็กมาก มีช่องว่างน้อยระหว่างเกรน ค่า  $Z'$  สูงยังแสดงให้เห็นถึงขอบเกรนที่มากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ XRD นอกจากนี้ค่าอิมพีแดนซ์จะลดลงที่อุณหภูมิสูงมากสำหรับตัวอย่างทั้งหมด ซึ่งแสดงถึงกลไกการนำความร้อนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [50] ค่า  $Z''$  เคลื่อนไปยัง

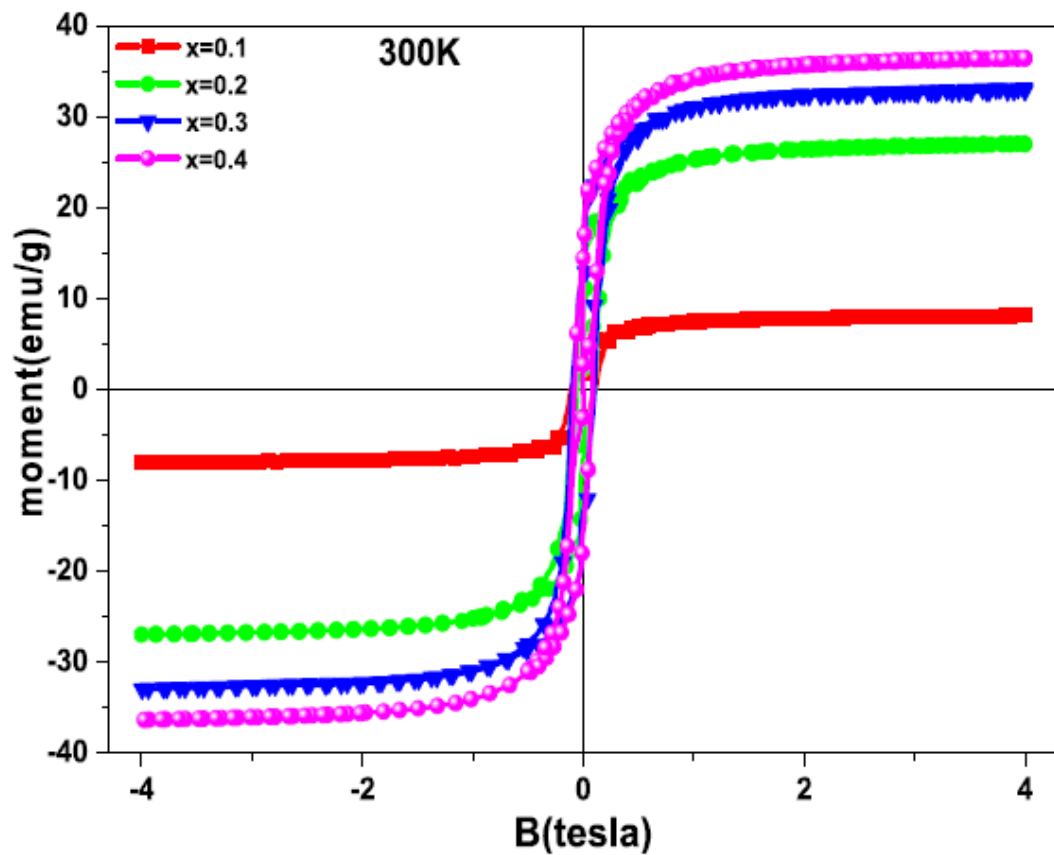
ด้านที่อุณหภูมิสูงขึ้นและกว้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ NZ เพิ่มขึ้น การขยายตัวของพีคเป็นการยืนยันว่า  $Z''$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ความถี่เฉพาะ การศึกษานี้จึงชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มของ NF ใน BCT ไม่ได้เพิ่มช่องว่างออกซิเจนอย่างชัดเจน



ภาพที่ 37 ความสัมพันธ์  $Z'$  และ  $Z''$  ของ  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.1$   $0.2$   $0.3$  และ  $0.4$  เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 55 kHz, 100 kHz และ 1 MHz [7]

ในภาพที่ 38 แมกนีไทเซชัน ( $M_s$ ) มีค่าสูงที่สุดเมื่อปริมาณ NF เพิ่มมากขึ้น ( $M_s \sim 36$  emu/กรัม) ดังแสดงในตาราง 5 การเพิ่มขึ้นและลดลงของ  $M_s$  ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น อัตราการให้ความร้อน ความหนาแน่นของสารประกอบและโครงสร้างทางจุลภาค [51] อัตราความร้อนช้าและความหนาแน่นสูง ทำให้เกิดเฟสแม่เหล็กที่เหมาะสมซึ่งส่งผลให้ค่า  $M_s$  เพิ่มขึ้น [52] ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวเปลี่ยนแปลงมากจาก  $\sim 8$  emu/กรัม เป็น  $\sim 30$  emu/กรัม เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น NF จาก  $x=0.1$  เป็น  $x=0.4$  ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบ BCT/NF [53] ค่าแมกนีไทเซ

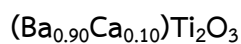
ชั้นอิมิตัวสูงช่วยยืนยันการเพิ่มความหนาแน่นด้วยความเข้มข้นของ NF ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าสนามบังคับมีค่าตั้งแต่ -0.114 T ไปถึง -0.007 T ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดแม่เหล็กในสารประกอบเพิ่มขึ้น [54] แมกนีไทเซชันคงค้างเพิ่มขึ้นจาก 4.5 emu/กรัม เป็น 18 emu/กรัม ซึ่งหมายถึงการรักษาความเป็นแม่เหล็กในตัวอย่าง จะเห็นว่าทั้งเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสเฟอร์โรแมกเนติกมีอยู่ในมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิตและมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติทางแม่เหล็กของตัวอย่าง



ภาพที่ 38 วรณ M-H ของเซรามิก  $(1-x)\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3-x(\text{NiFeO}_4)$  ที่  $x = 0.1$   $0.2$   $0.3$  และ  $0.4$  ที่ 300 แคลวิน [7]

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย



#### 1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมไนเตรต ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
2. แคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
3. ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%
5. ไกลซีน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ )

#### 2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) zirconia balls
2. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
3. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
4. ช้อนตักสาร
5. ปีกเกอร์
6. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
7. กระดาษฟอยล์ (Foil)
8. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก
9. เตาเผาสาร

10. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) Rigaku Miniflex-II X-Ray diffraction
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
12. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Hioki 3532-50 LCR Meter)
13. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก
14. เครื่องวัดสมบัติไพโซอิเล็กทริก
15. เครื่องวัดความหนาแน่น SI-234 Denver

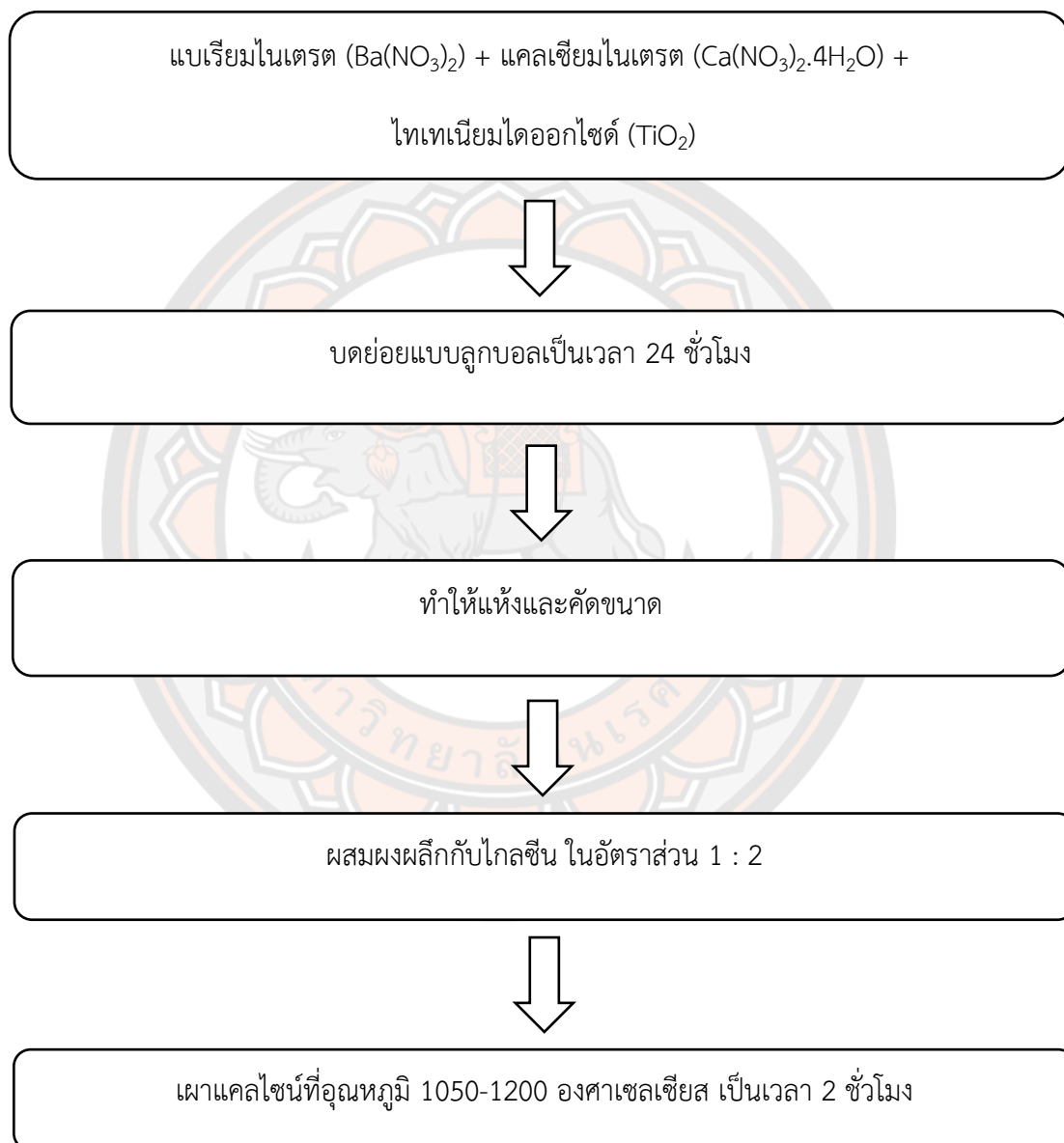
### 3.วิธีการทดลอง

#### ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BCT

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ แบเรียมไนเตรต แคลเซียมไนเตรต ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชั่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล แล้วจึงทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ hot plat
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสาร BCT ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดสม่ำเสมอ
6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดมาบดผสมไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน สารตั้งต้น: เชื้อเพลิง (ไกลซีน) เป็น 1 : 2 กรัม

7. นำสารที่บดผสมโกลซินมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศา เซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึก BCT ผ่านการแคลไซน์มาบดคัลดขนาด



ภาพที่ 39 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCT



## ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BCT

1. ทำการเตรียมเซรามิก BCT โดยการนำผงผลึก BCT ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอล 200 มิลลิลิตร ผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นทำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบอล ทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำสารที่อบเสร็จมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดสม่ำเสมอ

4. จากนั้นนำผงผลึก BCT ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาดมาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก BCT ในปริมาณ 1.2 กรัม โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

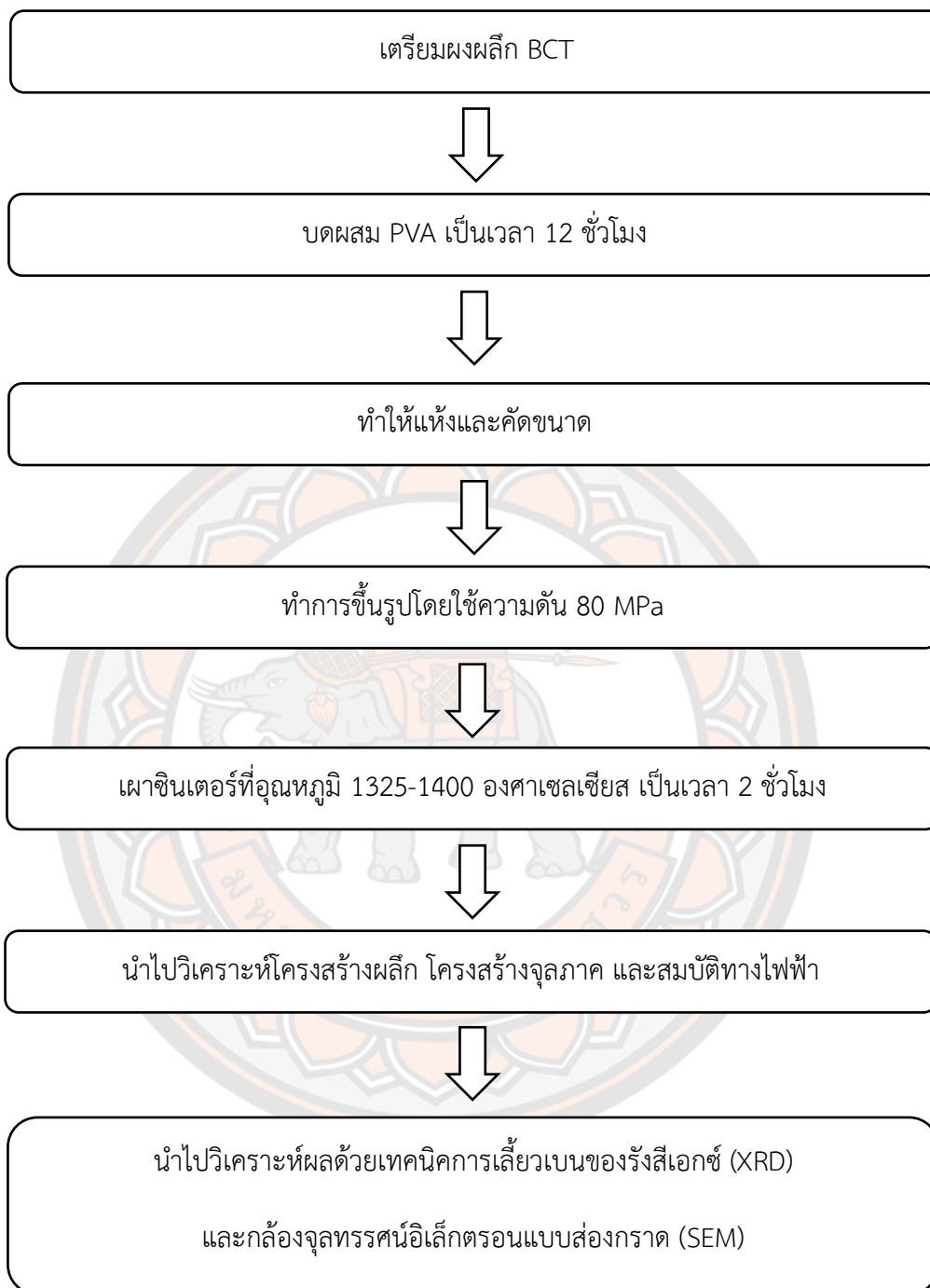
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมิเนียมที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบกลบบนเม็ดเซรามิก เพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมิเนียมกลบทับอีกครั้ง

6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1325-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

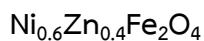
7. นำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

8. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

9. วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 40 แผนผังการเตรียมเซรามิก BCT



### 1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ 99%
2. ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ความบริสุทธิ์ 99%
3. เฟอร์ริกไนเตรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%
5. ไกลซีน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ )

### 2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

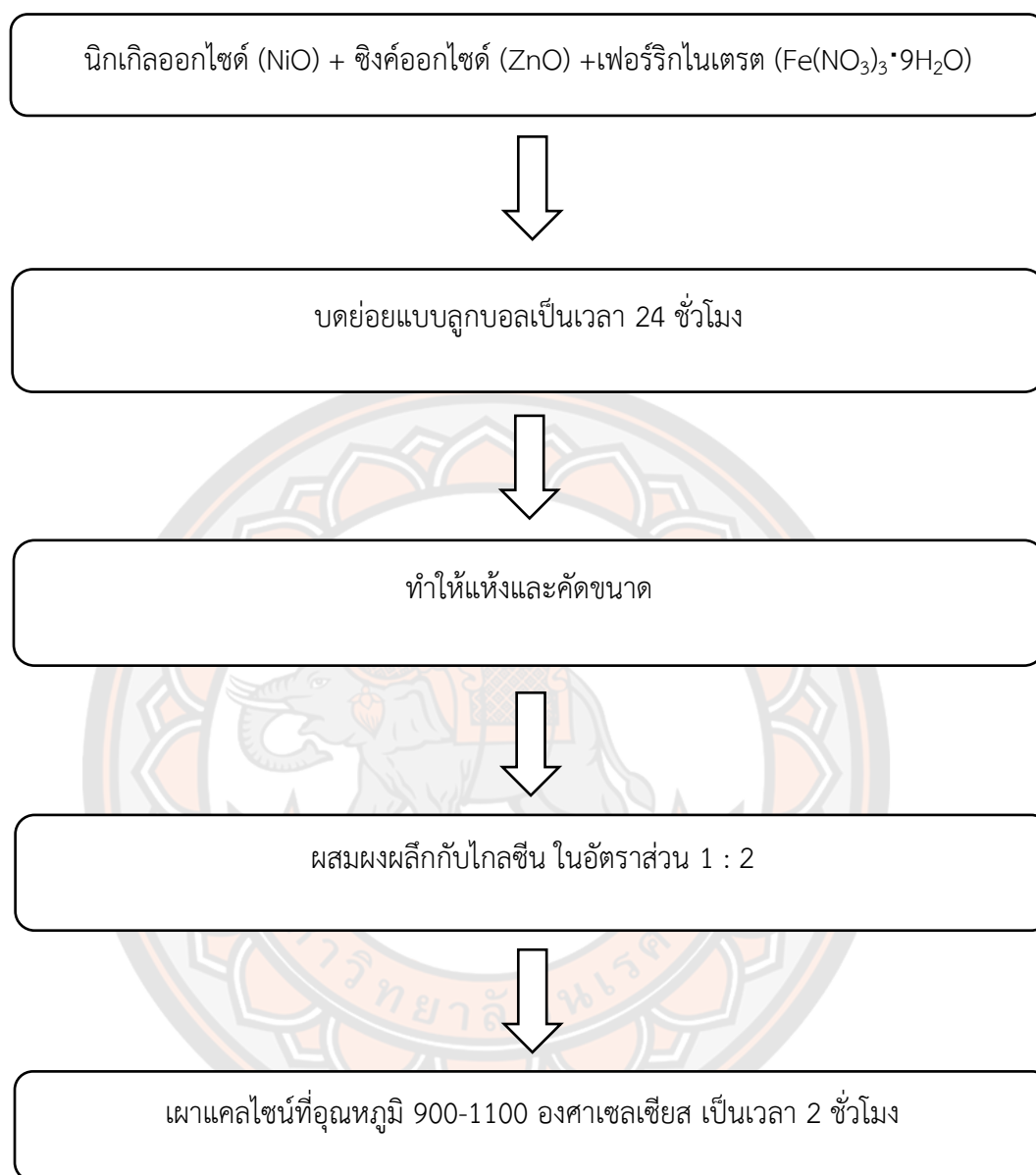
1. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
2. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
3. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
4. ซ้อนตักสาร
5. ปีกเกอร์
6. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
7. กระดาษฟอยล์ (Foil)
8. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก
9. เตาเผาสาร
10. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) Synchotron 2D-GIXRD
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
12. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Hioki 3532-50 LCR Meter)

### 13. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรแมกนีติก

## 3. วิธีการทดลอง

### ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก NZF

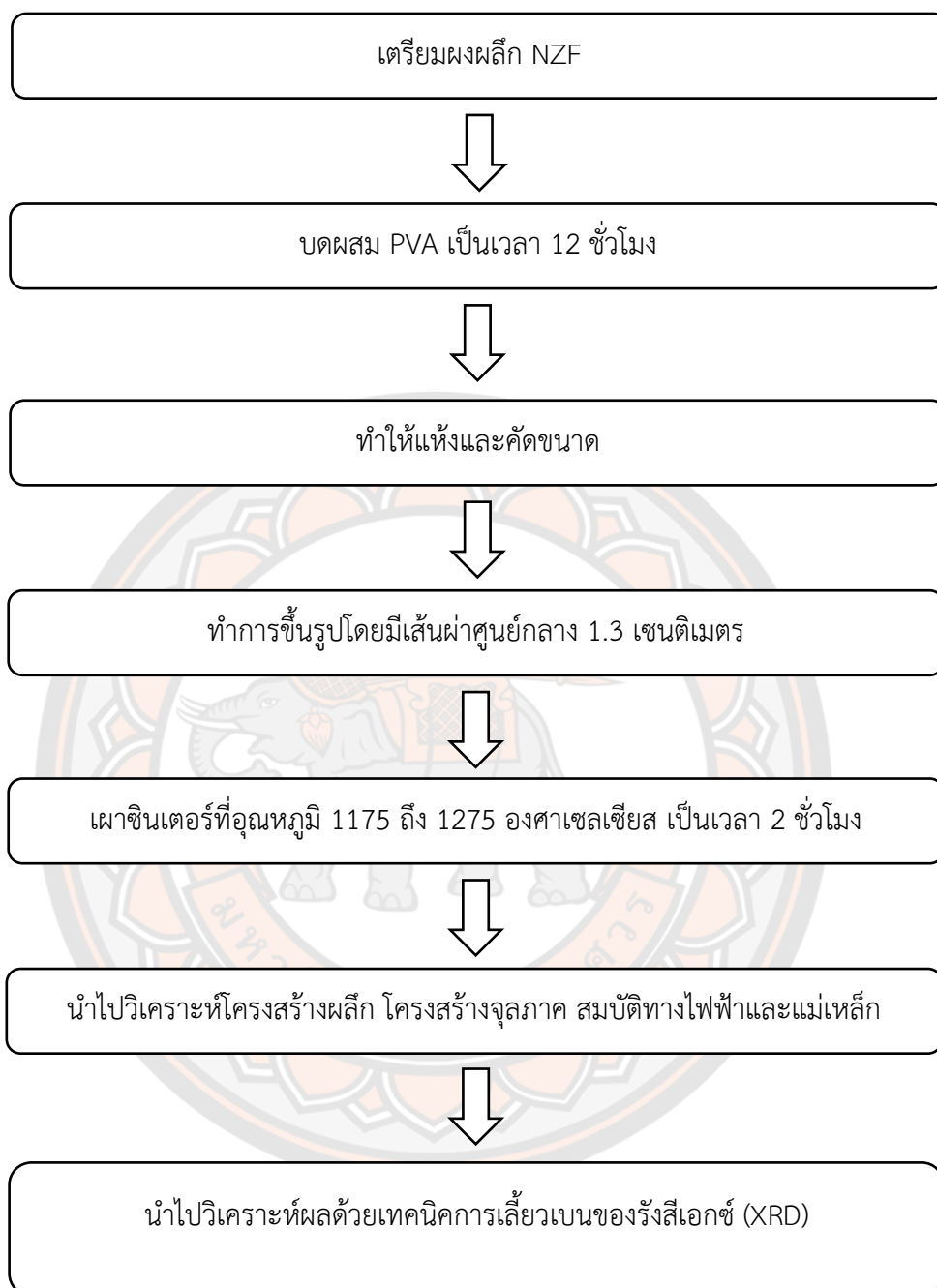
1. ชั่งสารตั้งต้นคือ นิกเกิลออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์และเฟอร์ริกไนเตรตชั่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบดทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงทำการแยกเอทานอลออกโดยใช้ hot plat
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสาร NZF ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดสม่ำเสมอ
6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดมาบดผสมไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน สารตั้งต้น : เซ็ลเฟลิ่ง (ไกลซีน) เป็น 1 : 2 กรัม
7. นำสารที่บดผสมไกลซีนมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้ อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
8. นำผงผลึก NZF ผ่านการแคลไซน์มาบดคัดขนาด



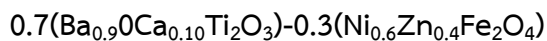
ภาพที่ 41แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก NZF

## ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก NZF

1. ทำการเตรียมเซรามิก NZF โดยการนำผงผลึก NZF ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอล 200 มิลลิลิตร ผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเติมเหล็ก 0.1 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นทำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบอล ทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. นำสารที่อบเสร็จมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดสม่ำเสมอ
4. จากนั้นนำผงผลึก NZF ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาดมาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก NZF ในปริมาณ 1.2 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดสาร
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมิเนียมที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบกลบบนเม็ดเซรามิก เพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมิเนียมกลบทับอีกครั้ง
6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และแม่เหล็ก
8. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



ภาพที่ 42 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก NZF



### 1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมไนเตรต ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
2. แคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
3. ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
5. ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
6. เฟอร์ริกไนเตรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
7. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%
8. โกลซีน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ )

### 2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) zirconia balls
2. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
3. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
4. ช้อนตักสาร
5. ปีกเกอร์
6. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
7. กระดาษฟอยล์ (Foil)
8. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก
9. เต้าเผาสาร



10. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) Rigaku Miniflex-II X-Ray diffraction

11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

12. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Hioki 3532-50 LCR Meter)

13. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก

14. เครื่องวัดสมบัติไพโซอิเล็กทริก

15. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรแมกเนติก

### 3.วิธีการทดลอง

#### การเตรียมเซรามิก BCT-NZF

1. ทำการเตรียมเซรามิก BCT-NZF โดยการนำผงผลึก BCTที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและผงผลึก NZF ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอล 200 มิลลิลิตร ผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นทำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบอล ทำการแยกเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำสารที่อบเสร็จมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อตัดขนาดให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดสม่ำเสมอ

4. จากนั้นนำผงผลึก BCT-NZF ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อตัดขนาดมาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก BCT-NZF ในปริมาณ 1.2 กรัม โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดสาร

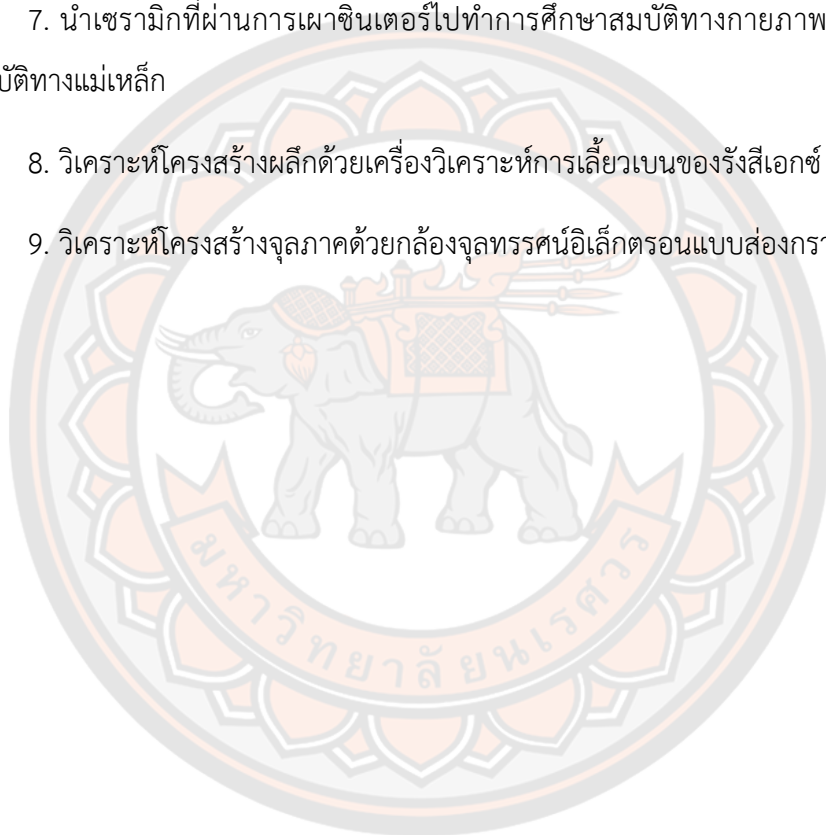
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมิเนียมที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบกลบบนเม็ดเซรามิก เพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมิเนียมกลบทับอีกครั้ง

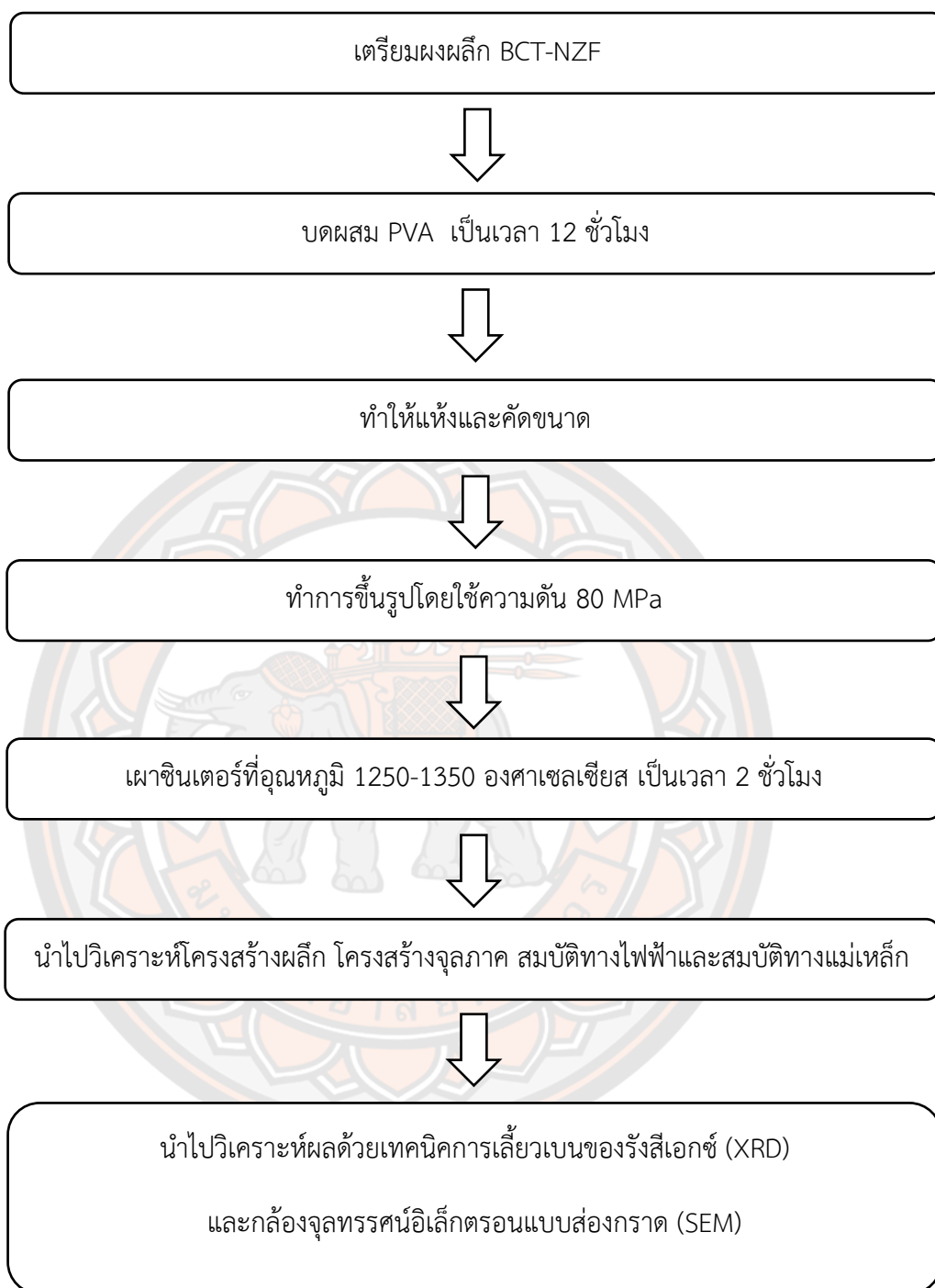
6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก

8. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

9. วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)





ภาพที่ 43 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCT-NZF

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย

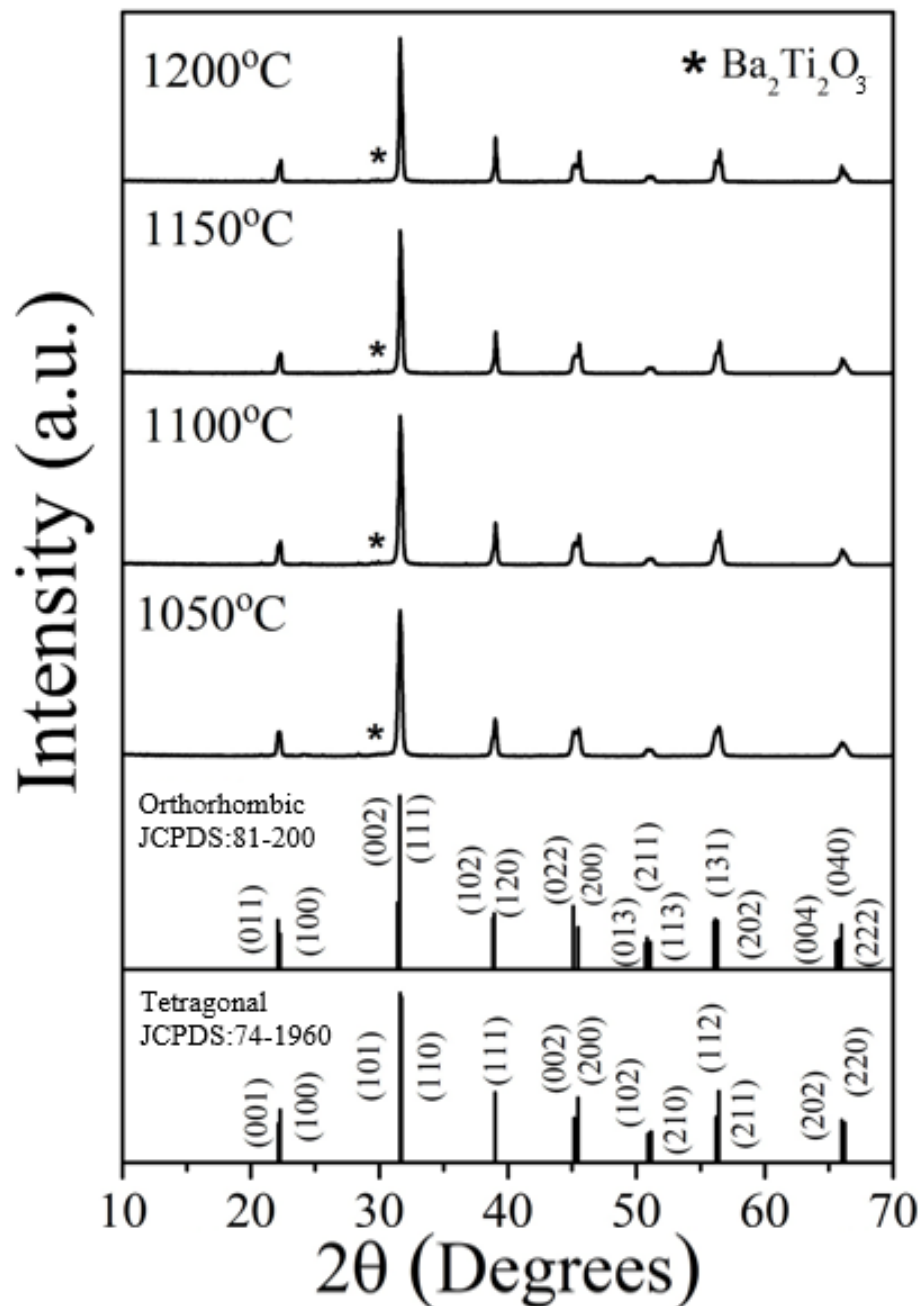
บทนี้จะเป็นการนำเสนอในส่วนของการทดลองการเตรียมผงผลึก เซรามิกในระบบ  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_3$ ,  $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  และ  $0.7(Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_3)-0.3(Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4)$  ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเหล่านี้ ภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซน์ต่างๆ และแสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเหล่านี้ ได้แก่ ความหนาแน่น วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก ค่าสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ ค่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ของเซรามิกที่เตรียมได้ ภายใต้เงื่อนไขการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองตามลำดับ ดังต่อไปนี้

#### ผลการเตรียมเซรามิก BCT ด้วยวิธีการเผาไหม้

##### ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก BCT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD)

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง โดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิงเป็น 1:2 โดยน้ำหนัก และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 1050 ถึง 1200 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 45 จากรูปจะพบว่าผงผลึก BCT พบโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง และพบว่ามีเฟสแปลกปลอมของ  $Ba_2Ti_2O_3$  เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 30 องศา จากการคำนวณหาร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก BCT จากข้อมูลที่ได้จากแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 1050 เป็น 1150 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นจาก 95.3 เป็น 97.2 ที่อุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1200 องศาเซลเซียส ร้อยละความบริสุทธิ์ลดลงเหลือ 95.7 แสดงในตารางที่ 6 ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมผงผลึก BCT คือ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 1150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส

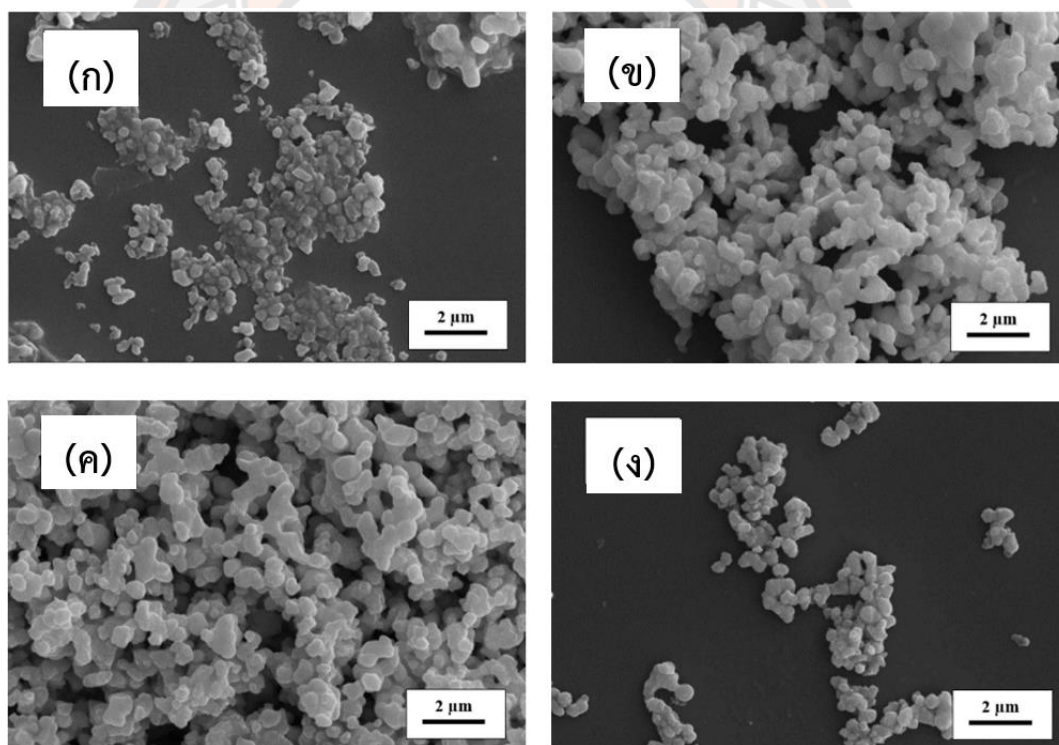
ต่อมาที่ เนื่องจากเงื่อนไขดังกล่าวผงผลึกมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุดคือ 97.2 การสังเคราะห์ผงผลึก BCT ด้วยวิธีการเผาไหม้สามารถลดเวลาเผาแช่ลง 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [55]



ภาพที่ 44 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BCT แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดย (\*) คือ Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BCT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงในภาพที่ 46 พบว่าอนุภาคของผงผลึก BCT มีลักษณะค่อนข้างกลมและอนุภาคเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น อนุภาคมีขนาดไม่สม่ำเสมอและจากการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BCT พบว่ามีค่าประมาณ 0.39 ถึง 0.55 ไมโครเมตรโดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 6



ภาพที่ 45 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BCT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 1050, (ข) 1100, (ค) 1150 และ (ง) 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 6 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BCT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

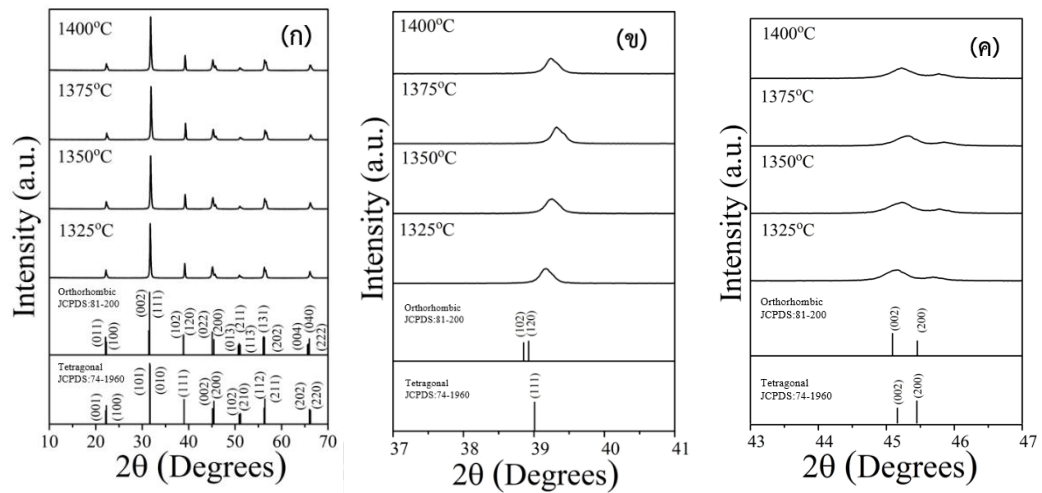
อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )
1050	95.3	0.39
1100	95.9	0.53
1150	97.2	0.54
1200	95.7	0.55

#### ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก BCT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD)

นำผงผลึก BCT ที่มีร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุดที่สุกโดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าแสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 47(ก) โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของแบบโครงสร้างเทตระโกนัล (T) ในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 74-1960 [56] แสดงพีกเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน  $(111)_T$  ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และแสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(002)/(200)_T$  ที่มุม  $\sim 46^\circ$  และโครงสร้างออร์โธโรมบิกในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 81-2200 [57] แสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(102)/(120)_O$  ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(022)/(200)_O$  ที่มุม  $\sim 46^\circ$  ดังแสดงใน

ภาพที่ 47(ข) และ (ค) พบว่าเซรามิก BCT แสดงพีคที่กว้างขึ้นที่มุม  $\sim 40^\circ$  และแสดงพีคคู่ที่มุม  $\sim 46^\circ$  ซึ่งบ่งชี้ว่ามีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างเฟสเทอร์โกไนต์และออร์โธโรมบิกซึ่งคล้ายกับรายงาน BT ก่อนหน้านี้ [58,59] เพื่อยืนยันการอยู่ร่วมกันของทั้งสองเฟส ผู้วิจัยนำเทคนิคการปรับแต่งเรียทเวลดด้วยโปรแกรม FullProf โดยข้อมูลที่น่ามาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (Background) ค่าพารามิเตอร์ แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (Profile half-width parameter ( $u$ ,  $v$  และ  $w$ )) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างเทอร์โกไนต์ ( $P4mm$ ) และโครงสร้างออร์โธโรมบิก ( $Amm2$ ) ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) มุมระหว่าง  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง ดังแสดงในตาราง 7 และ 8 ตามลำดับ ปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และ fitted สเปกตรัมของเซรามิก BCT ที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD โดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิกพบว่า  $R_p \leq 13$ ,  $R_{wp} \leq 17.2$ ,  $R_{exp} \leq 9.96$  และ  $\chi^2 \leq 3.07$  ซึ่งเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ดังแสดงในตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสเทอร์โกไนต์และโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิก ปริมาตรหน่วยเซลล์ของเทอร์โกไนต์และออร์โธโรมบิก มีค่าลดลง จาก 63.8 เป็น 63.4  $\text{\AA}^3$  และ 128.3 เป็น 128.0  $\text{\AA}^3$  ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็นจาก 1325 เป็น 1375 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละของโครงสร้างเฟสเทอร์โกไนต์ลดลงจากร้อยละ 92 เป็น 90 และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1400 องศาเซลเซียส ปริมาตรหน่วยเซลล์ของเทอร์โกไนต์และออร์โธโรมบิกเพิ่มขึ้นเป็น 63.8 และ 128.2  $\text{\AA}^3$  ตามลำดับ และค่าร้อยละของโครงสร้างเฟสเทอร์โกไนต์เพิ่มขึ้นเป็น 93





ภาพที่ 46 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อ

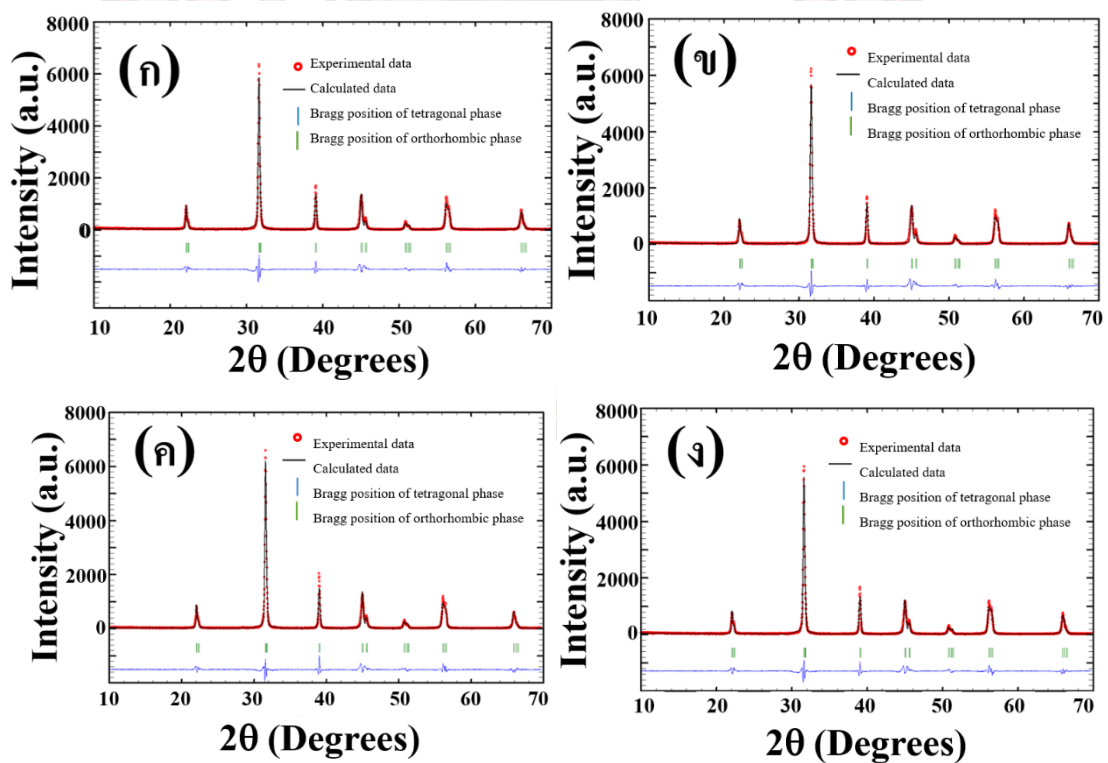
นาที

ตารางที่ 7 โครงสร้างอะตอมของเทตระโกนัล ( $P4mm$ )

พารามิเตอร์						
แลตทิซพารา	a=b				3.9999	
มิเตอร์ (Å)	c				4.0170	
มุม (°)	$\alpha = \beta = \gamma$				90	
ตำแหน่งอะตอม	x	y	z	B factor	occupancy	
Ba	0	0	0	1	1	
Ti	0.5000	0.5000	0.4820	1	1	
O1	0.5000	0	0.5150	1	1	
O2	0.5000	0	0.5150	1	1	

ตารางที่ 8 โครงสร้างอะตอมของออร์โธโรมบิก ( $Amm2$ )

พารามิเตอร์					
แลตทิซพารา มิเตอร์ (Å)	a			3.9828	
	b			5.6745	
	c			5.6946	
มุม ( $^{\circ}$ )	$\alpha = \beta = \gamma$			90	
ตำแหน่งอะตอม	x	y	z	B factor	occupancy
Ba	0	0	0	1	0.0009
Ti	0.5000	0	0.517	1	0.0026
O1	0	0	0.4890	1	0.0048
O2	0.5000	0.2561	0.24843	1	0.0025



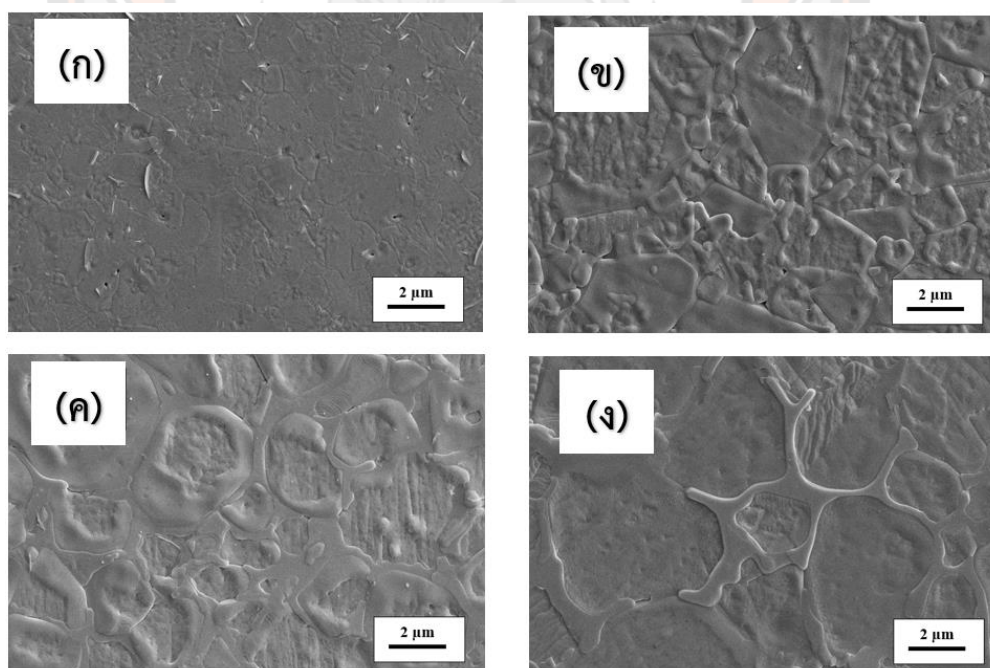
ภาพที่ 47 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	แลตทิซ พารามิเตอร์	โครงสร้างเฟส		ร้อยละของโครงสร้าง	
		เททระโกนัล (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	เททระ โกนัล (P4mm)	ออร์โธ โรมบิก (Amm2)
1325	$\chi^2=2.83$ $R_p=12.9$ $R_{wp}=16.6$ $R_{exp}=9.87$	$a=3.9794 \text{ \AA}$ , $c=4.0276 \text{ \AA}$ , $c/a=1.0121 \text{ \AA}$ , $V=63.7800 \text{ \AA}^3$	$a=4.0490 \text{ \AA}$ , $b=5.6230 \text{ \AA}$ , $c=5.6365 \text{ \AA}$ , $c/a=1.3920 \text{ \AA}$ , $V=128.3280 \text{ \AA}^3$	92	8
1350	$\chi^2=2.89$ $R_p=11.9$ $R_{wp}=16.5$ $R_{exp}=9.69$	$a=3.9754 \text{ \AA}$ , $c=4.0245 \text{ \AA}$ , $c/a=1.0124 \text{ \AA}$ , $V=63.6020 \text{ \AA}^3$	$a=4.0416 \text{ \AA}$ , $b=5.63487 \text{ \AA}$ , $c=5.6274 \text{ \AA}$ , $c/a=1.3924 \text{ \AA}$ , $V=128.1570 \text{ \AA}^3$	91	9
1375	$\chi^2=3.07$ $R_p=13.0$ $R_{wp}=17.2$ $R_{exp}=9.79$	$a=3.9730 \text{ \AA}$ , $c=4.0216 \text{ \AA}$ , $c/a=1.0122 \text{ \AA}$ , $V=63.4790 \text{ \AA}^3$	$a=4.0366 \text{ \AA}$ , $b=5.6299 \text{ \AA}$ , $c=5.6332 \text{ \AA}$ , $c/a=1.3955 \text{ \AA}$ , $V=128.0180 \text{ \AA}^3$	90	10
1400	$\chi^2=2.83$ $R_p=12.6$ $R_{wp}=16.8$ $R_{exp}=9.96$	$a=3.9791 \text{ \AA}$ , $c=4.0254 \text{ \AA}$ , $c/a=1.0116 \text{ \AA}$ , $V=63.7530 \text{ \AA}^3$	$a=4.0400 \text{ \AA}$ , $b=5.6600 \text{ \AA}$ , $c=5.6061 \text{ \AA}$ , $c/a=1.3876 \text{ \AA}$ , $V=128.1900 \text{ \AA}^3$	93	7

**ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด  
(Scanning electron microscope: SEM)**

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงในภาพที่ 49 พบว่าในทุกตัวอย่างขอบเกรนเซรามิกมีรูปร่างหลายเหลี่ยมและไม่ชัดเจน ที่อุณหภูมิต่ำ ภาพที่ 49(ก) ผิวของเซรามิกมีรูพรุนมากกว่าตัวอย่างอื่น เนื่องจากเกรนภายในเนื้อเซรามิกยังก่อตัวไม่หนาแน่นมากนักและจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อย ส่งผลให้เกิดช่องว่างขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นพบว่ารูพรุนลดลงและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ภาพที่ 49 (ข)-(ค) และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1400 องศาเซลเซียสจากภาพที่ 49(ง) พบว่าขอบเกรนมีการละลายอย่างมากและมีหลุมเกิดขึ้นบริเวณกลางเกรน เกิดจากอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไป ทำให้เกรนมีการขยายตัวใหญ่ขึ้นและเกิดการหลอมละลายของขอบเกรนหรือการระเหยของธาตุบางชนิด เช่น Ca ที่มีจุดหลอมเหลวที่ 839 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเผา



ภาพที่ 48 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

### ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BCT

เมื่อนำเซรามิก BCT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาวัดความหนาแน่น ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 10 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นถึง 1375 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของเซรามิกเริ่มถูกกำจัด โดยกระบวนการซินเตอร์ในช่วงแรกเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและมีการเกิดคอ (Neck) บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของผงผลึก ส่งผลให้อนุภาคมีการแพคตัวแน่นมากยิ่งขึ้นเพื่อลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิว จากนั้นมีการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรน ก่อให้เกิดการเติบโตของเกรนทำให้ช่องว่างที่เกิดจากรูพรุนเริ่มมีการเชื่อมติดกัน และในช่วงสุดท้ายรูพรุนถูกปิดและค่อยๆถูกกำจัดหมดไป โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบเกรนแล้วหลุดออกไปจากเนื้อเซรามิก โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1375 องศาเซลเซียส เซรามิกมีความหนาแน่นสูงสุดมีค่าประมาณ 6.52 กรัม/ลบ.ซม. เมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง ซึ่งมีสาเหตุมาจากการระเหยของ Ca ในเซรามิก

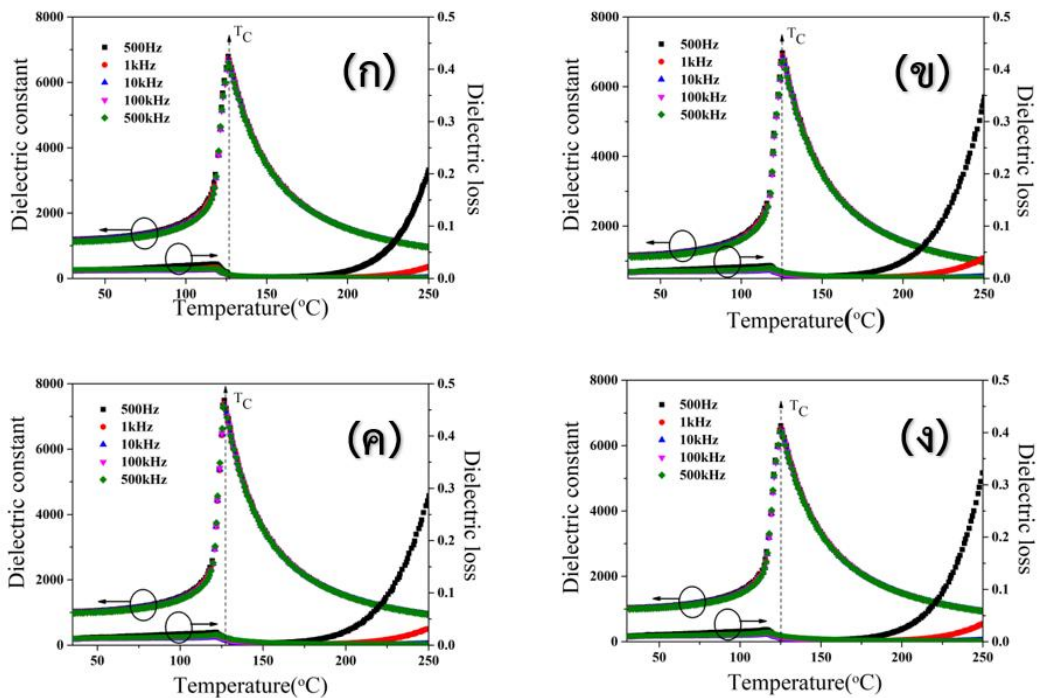
### ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT

ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 50 พบว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิพบว่ามีลักษณะเป็นพีคสูงสุดค่าเดียว จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon'$ ) ที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง จาก 1149 เป็น 998 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1375 องศาเซลเซียส และเมื่อซินเตอร์อุณหภูมิสูงกว่า 1375 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) มีค่าลดลงดังแสดงในตารางที่ 10 จากการวิเคราะห์อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของเซรามิก BCT อุณหภูมิคูรีมีค่าประมาณ 126 องศาเซลเซียสในทุกตัวอย่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_c$ ) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 6676 เป็น 7393 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1325 เป็น 1375 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 1400 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเหลือ 6517 สำหรับตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีมีค่าประมาณ 0.007 ในทุกตัวอย่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ค่า

ความหนาแน่นและสมบัติไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กัน เนื่องจากปริมาณของ space charge ที่เกิดขึ้นในเซรามิก ขึ้นอยู่กับระยะห่างของช่องว่างในผลึก (Lattice vacancies) หรือความบริสุทธิ์ของพันธะในอะตอมที่เกิดขึ้นภายในเกรน (Impurity atoms bounding inside grain boundary) และการก่อรูปของผนังโดเมน (Domain wall) โดยการเกิดของ space charge ไปยังการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนซึ่งขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้ตัวอย่างเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นสูงจะมีปริมาณของ space charge ในปริมาณที่น้อย เนื่องจาก space charge ที่อยู่บริเวณเกรนจะถูกกำจัดออกไปเพราะเกรนมีการเติบโตทำให้เกรนชิดกันมากขึ้นที่อุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสม (1375 องศาเซลเซียส) และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงเกินไป (มากกว่า 1375 องศาเซลเซียส) ส่งผลทำให้ Ca เกิดการระเหยออกไป ทำให้เซรามิกเกิดรูพรุนและพบว่าค่าความหนาแน่นลดลง ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง [60] การเตรียมเซรามิก BCT ด้วยวิธีเผาไหม้ พบว่า  $\epsilon_c$  สูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ( $\epsilon_c = 6992$ ) [13] และวิธีโซล-เจล ( $\epsilon_c = 2764.55$ ) [11]

ตารางที่ 10 ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ เผาซินเตอร์ (°C)	ความ หนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ความ หนาแน่น สัมพันธ์ (%)	$T_c$ (°C)	$\epsilon_r$	$\tan \delta_r$	$\epsilon_c$	$\tan \delta_c$
1325	6.35	91.1	126	1149	0.015	6676	0.007
1350	6.46	92.7	126	1131	0.012	6830	0.006
1375	6.52	93.5	126	998	0.010	7393	0.007
1400	6.49	93.1	125	1012	0.009	6517	0.007



ภาพที่ 49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

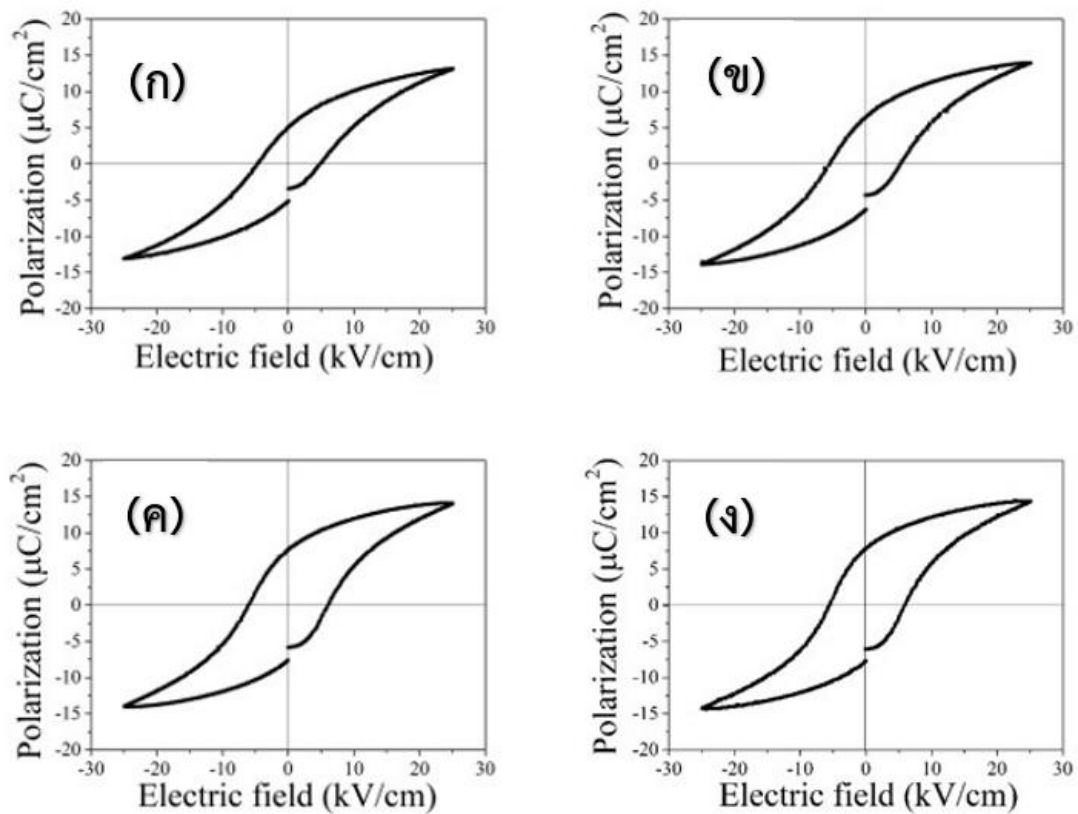
ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัดที่ต่ำกว่า 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ที่ความถี่ 1 เฮิร์ต แสดงในภาพที่ 51 พบว่าลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) กว้างขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มมากขึ้น และค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (Remanent polarization;  $P_r$ ) และค่าสนามลบกลับ (Coercive field;  $E_c$ ) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 5.06 เป็น 7.74  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ 4.58 เป็น 5.98  $\text{kV}/\text{cm}$  ตามลำดับ จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเพิ่มขึ้นจาก 124 เป็น 158  $\text{pC}/\text{N}$  เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 1325 เป็น 1375 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1375 องศาเซลเซียส

ค่า  $d_{33}$  ลดลง (ตารางที่ 11) ผลลัพธ์นี้สามารถอธิบายโดยการเพิ่มขึ้นของระดับโพลาริเซชันอิสระ พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของเฟสออร์โธโรมบิก [61] การเตรียมเซรามิก BCT ด้วยวิธีเผาไหม้ พบว่า  $d_{33}$  สูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (107 pC/N) [12]

ตารางที่ 11 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCT ซินเตอร์ที่ อุณหภูมิระหว่าง 1325 ถึง 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°C)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$d_{33}$ (pC/N)
1325	5.06	4.58	124
1350	6.37	4.86	134
1375	7.60	5.99	158
1400	7.74	5.98	157



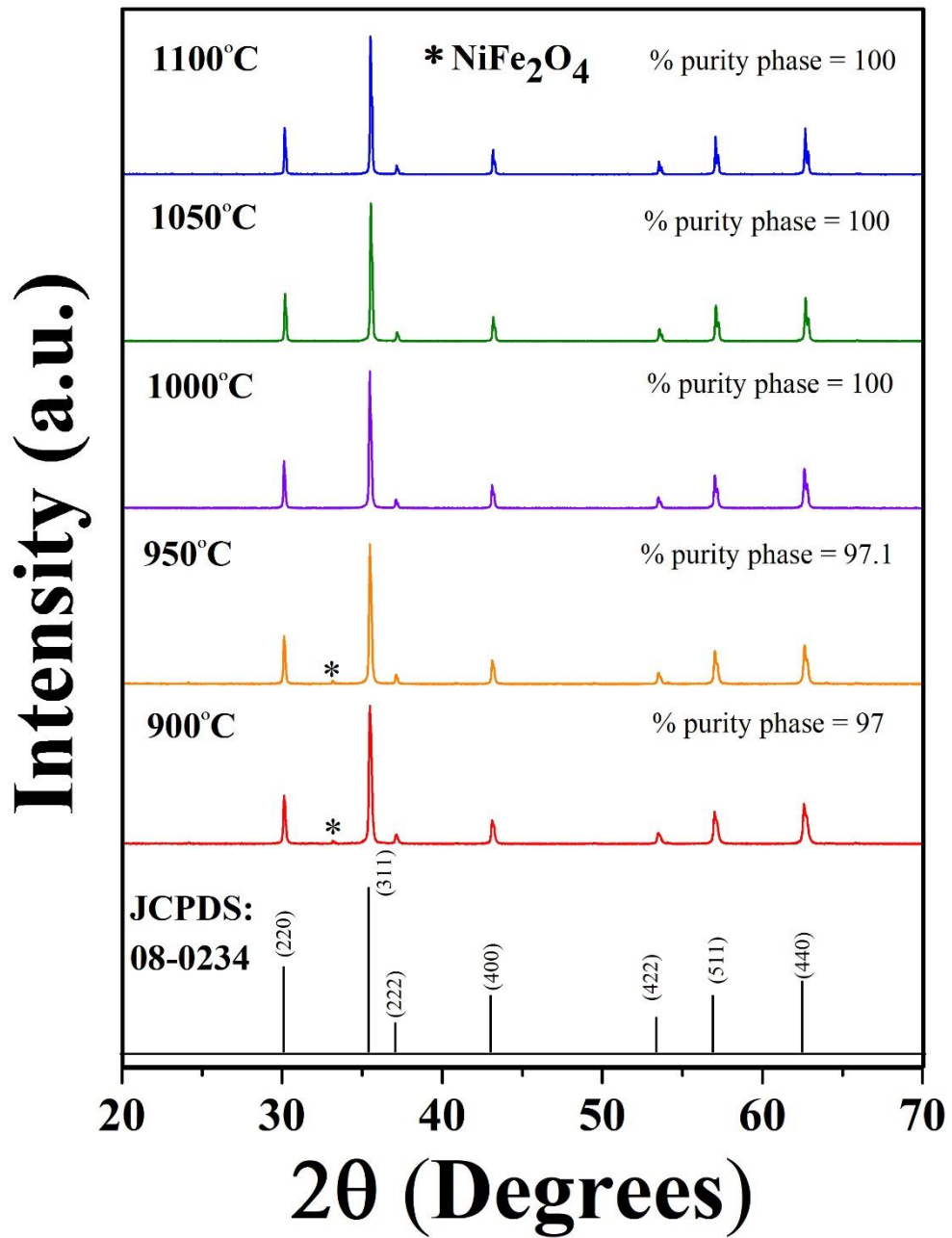


ภาพที่ 50 ลักษณะวงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BCT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1325, (ข) 1350, (ค) 1375 และ (ง) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

## ผลการเตรียมเซรามิก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้

### ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก NZF ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD)

เตรียมผงผลึก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method) ซึ่งใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:2 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้ เมื่อผลการตรวจสอบผงผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) แสดงในภาพ 52 พบว่าผงผลึก NZF แสดงโครงสร้างผลึกแบบสปินเนล เมื่อพิจารณาพีคของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส พบเฟสแปลกปลอมของ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 37 องศา ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 และ 950 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณร้อยละ 97 และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ปริมาณของเฟสแปลกปลอมลดลง และมีร้อยละความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 12 ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมผงผลึก NZF คือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้อัตราขึ้นลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที เนื่องจากเงื่อนไขดังกล่าวผงผลึกมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ 100 และลดเวลาเผาแห้งลง 4 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีเตรียมผงผลึกแบบเผาไหม้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid oxide route) [23] และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีโซล-เจล สามารถลดอุณหภูมิแคลไซน์ลง 300 องศาเซลเซียส และลดเวลาเผาแห้ง 1 ชั่วโมง [20]



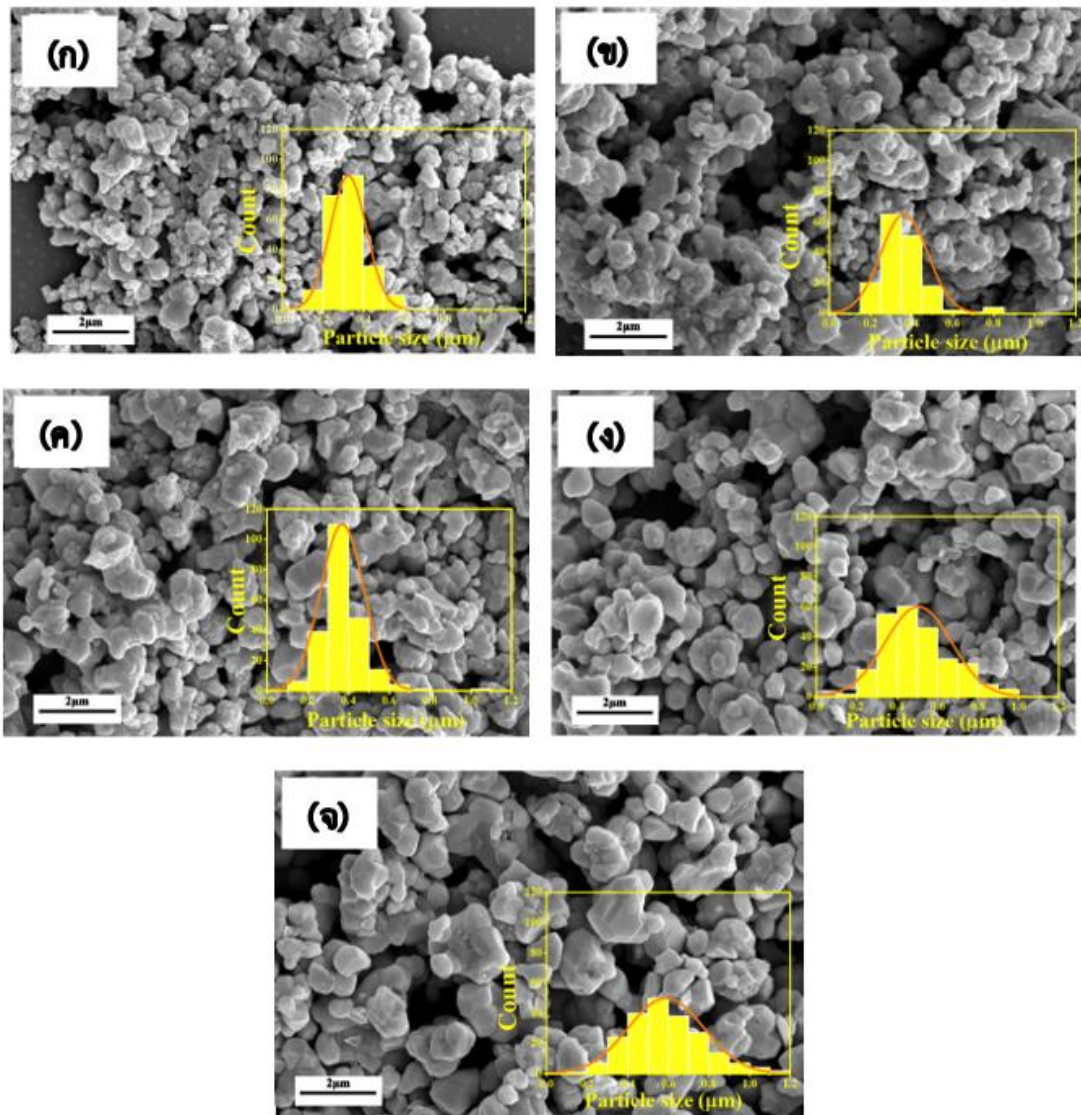
ภาพที่ 51 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก NZF ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดย (\*) คือ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ตารางที่ 12 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
900	97
950	97.1
1000	100
1050	100
1100	100

**ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM)**

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก NZF ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:2 แคลไซน์ตั้งแต่ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงในภาพ 53 พบว่าผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลมอนุภาคมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่น อนุภาคมีขนาดค่อนข้างไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 0.33 ถึง 0.59 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 13 และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยกว้างขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 52 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึก NZF ที่เผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ (ก) 900 (ข) 950 (ค) 1000 (ง) 1050 และ (จ) 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

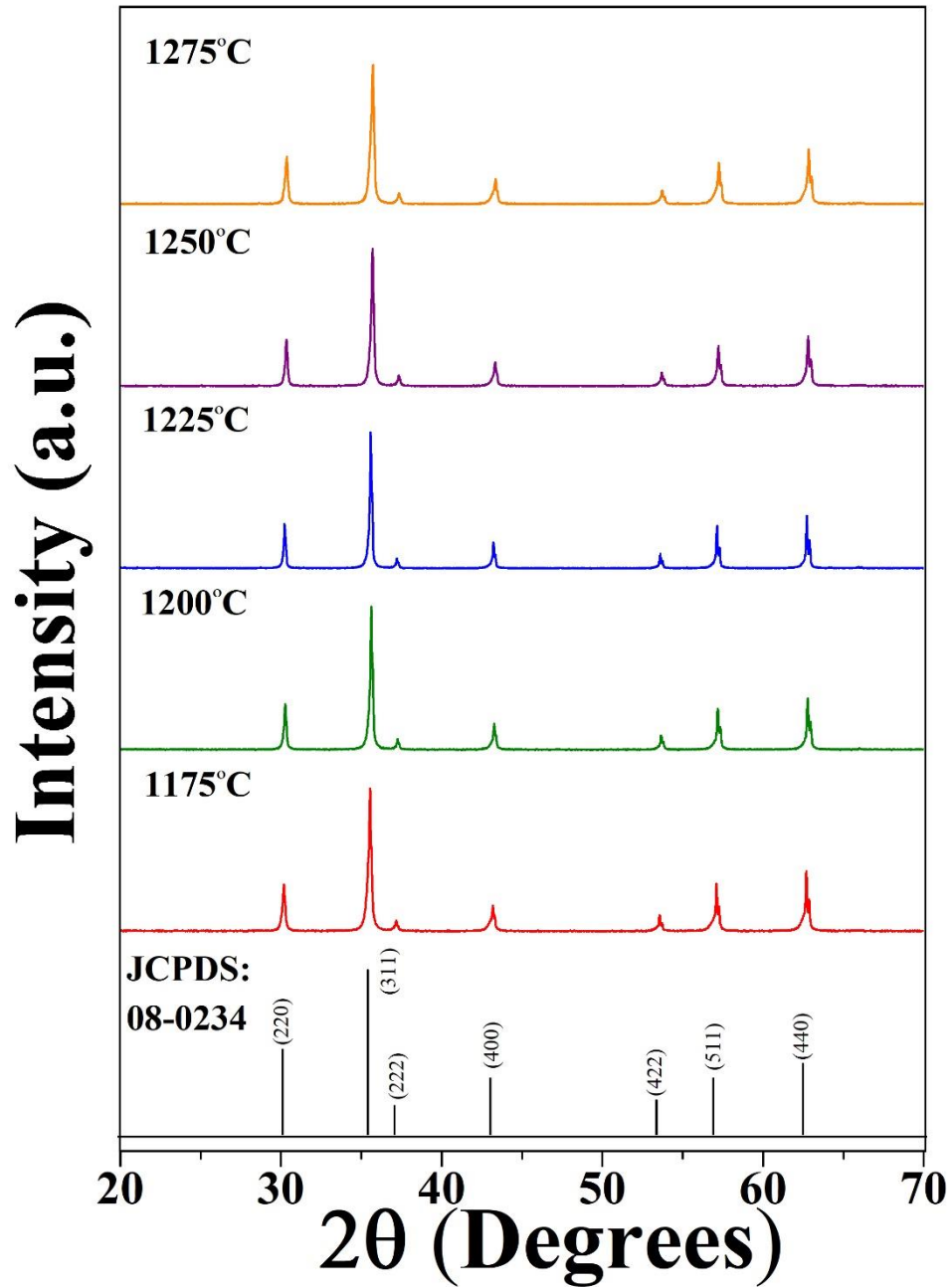
ตารางที่ 13 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )
900	0.33
950	0.36
1000	0.37
1050	0.50
1100	0.59

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD)

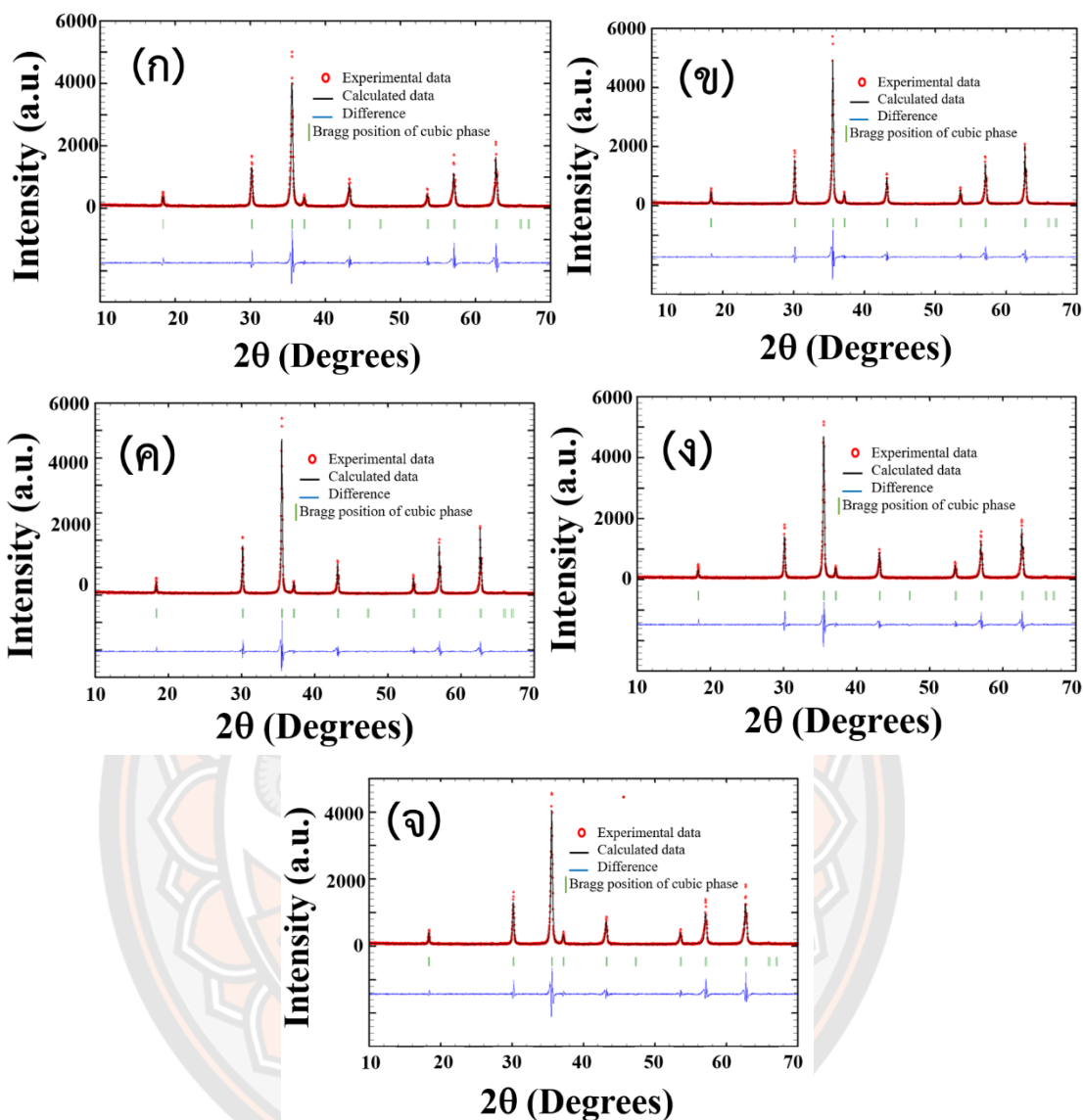
หลังจากเตรียมผงผลึก NZF โดยใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำผงผลึกที่ได้อัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) แสดงดังภาพ 54 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสแบบคิวบิกสปินเนลสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 08-0234 โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างคิวบิกแสดงลักษณะพีคเดี่ยวของระนาบเลี้ยวเบน (220), (311), (222), (400), (422), (511) และ (440) ที่มุม  $2\theta$  จากภาพ 54 พบว่าเกิดการซ้อนทับกันของพีคเมื่อมุมมากขึ้น ซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของพีค  $K\alpha_1$  และ  $K\alpha_2$  โดยค่าความเข้มของพีค  $K\alpha_1$  มีค่าเป็นสองเท่าของ  $K\alpha_2$  เสมอ เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสแบบคิวบิกสปินเนลของเซรามิก NZF นำ

โปรแกรม FullProf มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก NZF โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (Background) ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรัศมีเอกซ์สูงสุด (Profile half-width parameter ( $u$ ,  $v$  และ  $w$ )) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างคิวบิกสปินเนล ( $Fd3m$ ) ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) มุมระหว่าง  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง แสดงดังตาราง 14 ใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial ในการปรับแต่งพื้นหลังและ fitted สเปกตรัมของเซรามิก NZF ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt พบว่าค่า  $R_p \leq 28.3$ ,  $R_{wp} \leq 26.4$ ,  $R_{exp} \leq 14.86$  และ  $\chi^2 \leq 3.31$  ซึ่งเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ดังแสดงในตารางที่ 15 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงถึง 1250 องศาเซลเซียส แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิก NZF มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.366 เป็น 8.387 Å และ 585.535 เป็น 589.955 Å<sup>3</sup> ตามลำดับ และลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งเกี่ยวข้องกับสถานะออกซิเดชันและการกระจายตัวของไอออนบวก ( $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ ,  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ) ระหว่างตำแหน่งเทตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอลในโครงสร้างสปินเนล [62]



ภาพที่ 53 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที





ภาพที่ 54 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1175 (ข) 1200 (ค) 1225 (ง) 1250 และ (จ) 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม FullProf

ตารางที่ 14 โครงสร้างอะตอมของคิวบิกสปินเนล ( $Fd3m$ )

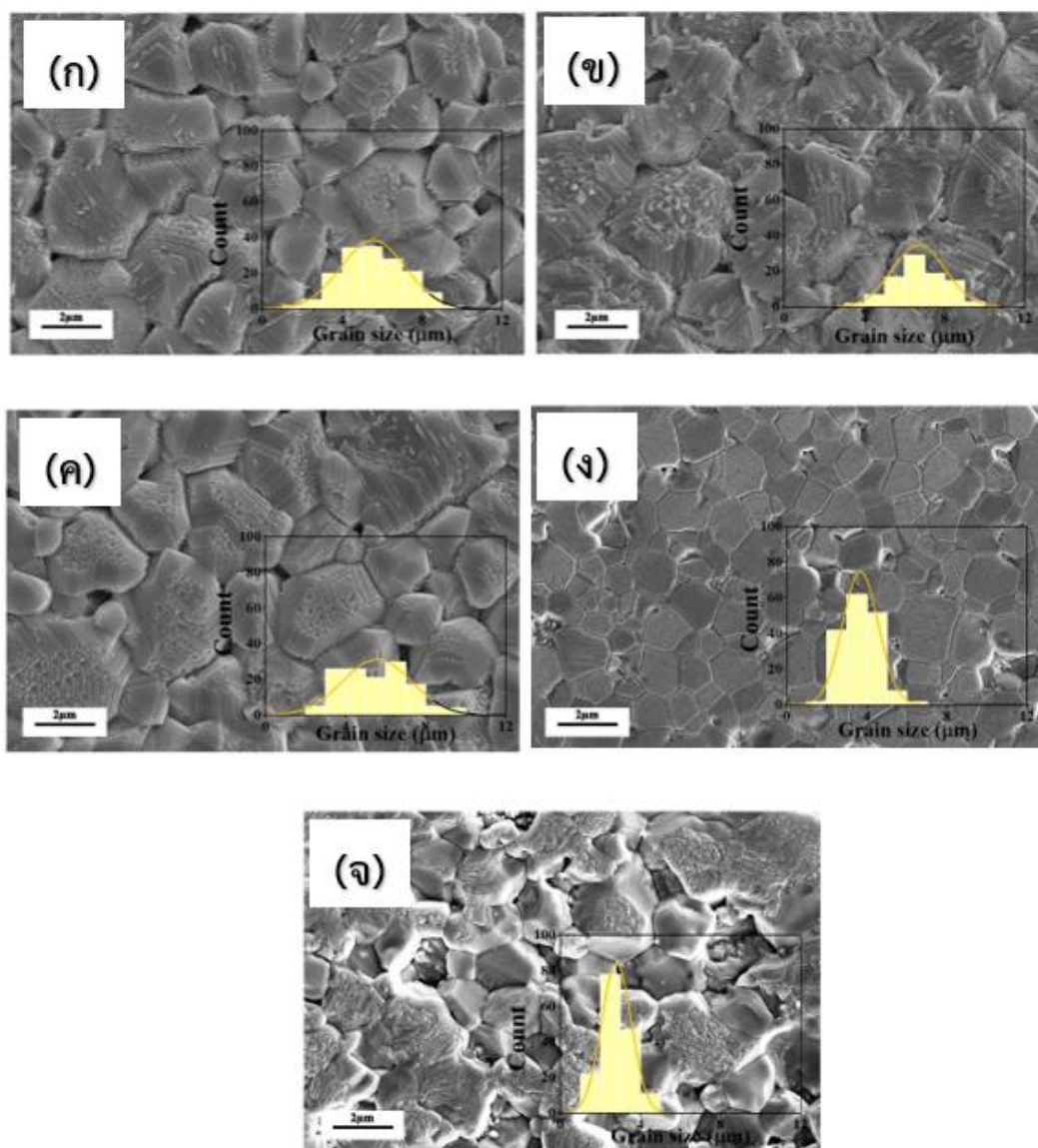
พารามิเตอร์						
แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)	$a=b=c$	8.44220				
มุม ( $^{\circ}$ )	$\alpha = \beta = \gamma$	90				
ตำแหน่งอะตอม		x	y	z	B factor	occupancy
	FeA	0.125	0.125	0.125	1	0.93
	FeB	0.500	0.500	0.500	1	0.535
	ZnA	0.125	0.125	0.125	1	0.05
	ZnB	0.500	0.500	0.500	1	0.275
	NiA	0.125	0.125	0.125	1	0.02
	NiB	0.500	0.500	0.500	1	0.19
	O	0.250	0.250	0.250	1	1.0

ตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf

อุณหภูมิซินเตอร์ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1175	1200	1225	1250	1275
แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)					
$a=b=c$	8.366	8.379	8.385	8.387	8.380
ปริมาตรหน่วยเซลล์ ( $\text{Å}^3$ )	585.535	588.355	589.549	589.955	588.536
$\chi^2$	3.31	2.73	3.08	3.01	3.23
ค่าคุณภาพ					
$R_p$	26.3	24.6	27.4	28.1	28.3
$R_{wp}$	25	23	25.2	25.8	26.4
$R_{exp}$	13.73	13.9	14.34	14.86	14.68

**ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด  
(Scanning electron microscope: SEM)**

ตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NZF ที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) แสดงในภาพ 56 มีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และพบว่าเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น และเมื่อคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธีการจุดตัดเชิงเส้น (Linear intercept method) พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลง จาก 5.54 เป็น 2.80 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 16 จากภาพ 56 (ก)-(ง) สังเกตเห็นขอบเกรนมีความคมชัดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นถึง 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งบ่งบอกถึงเกรนมีการเจริญเติบโตได้ดีส่งผลให้รูพรุนลดลงและขอบเกรนชัดขึ้นเกรนลักษณะดังกล่าวนี้อยู่ในระหว่างการเจริญเติบโต ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างการให้ความร้อน การเติบโตของเกรนนั้นเกิดจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่ได้รับแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ข้างขอบเกรนทั้งสองด้าน ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางความโค้ง โดยอาศัยหลักการแพร่ผ่านความร้อน แนวความโค้งเข้ามา ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้ามา จากภาพ 56(จ) พบว่าบางเกรนมีการเจริญเติบโตผิดปกติสาเหตุเกิดจากการที่ขอบเกรนส่วนใหญ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ โดยจะมีเกรนบางส่วนที่มีขอบเกรนโค้งเท่านั้นที่สามารถเคลื่อนที่เติบโตได้ จะเห็นได้ว่าเกรนเริ่มมีการหลอมตัวบริเวณขอบเกรน ทำให้เกรนเริ่มมีการรวมตัวกับเกรนบริเวณข้างเคียง และบริเวณผิวหน้าเกรนมีหลุมขรุขระและรูพรุนเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปส่งผลให้เกิดการระเหยของสารบางตัวในเซรามิก



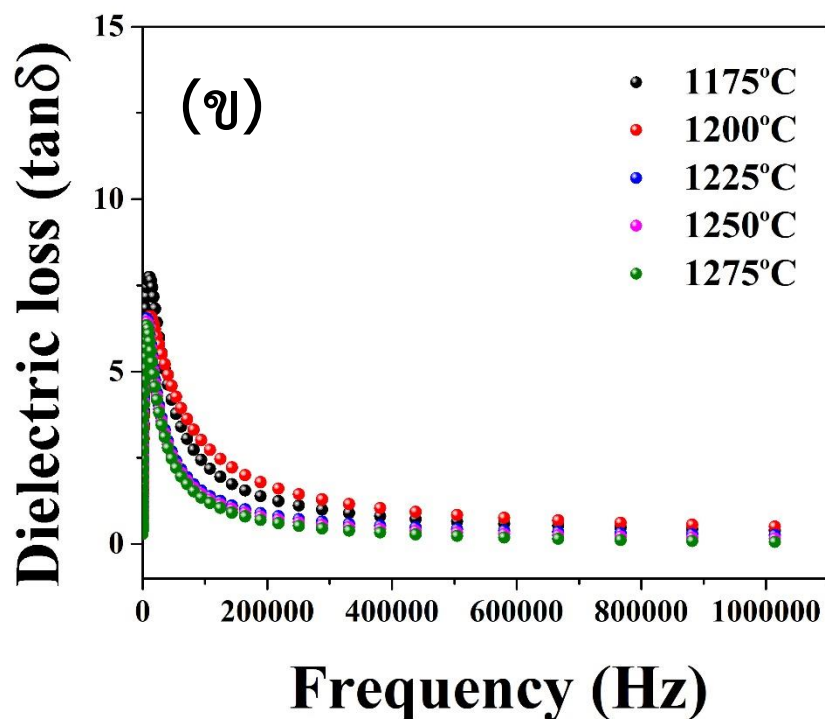
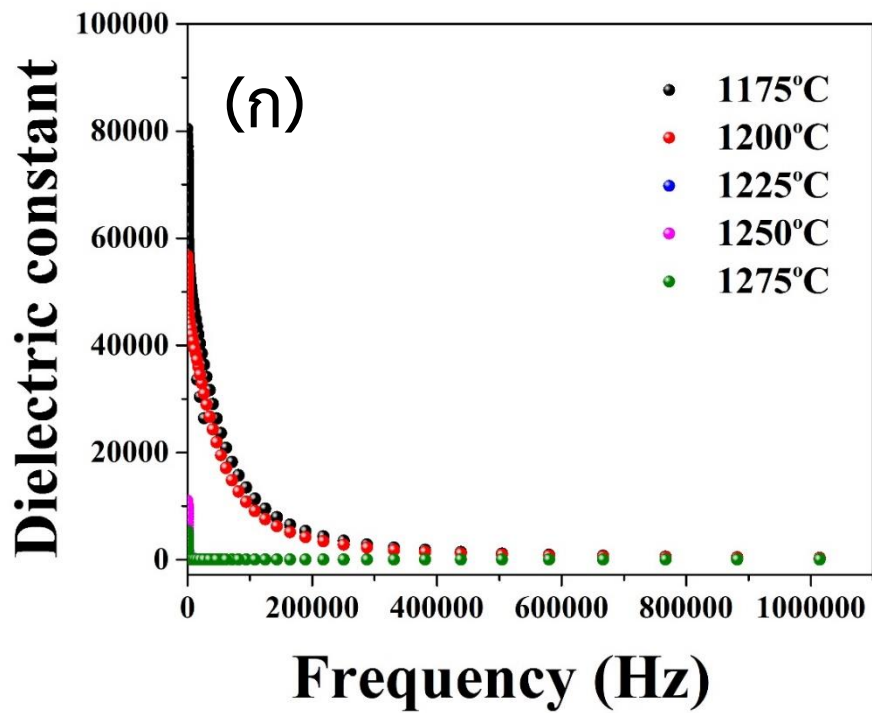
ภาพที่ 55 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวขนาดเกรนของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1175 (ข) 1200 (ค) 1225 (ง) 1250 และ (จ) 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก NZF

เมื่อนำเซรามิก NZF ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ วัดความหนาแน่นได้ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 16 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นถึง 1250 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.29 เป็น 5.35 กรัม/ลบ.ซม. เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของผงผลึกลดลง ทำให้เกรนเจริญเติบโตได้ดี โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1250 องศาเซลเซียส มีค่าความหนาแน่นสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ที่พบว่าเซรามิกไม่พบรูพรุน และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นพบว่าความหนาแน่นลดลง ซึ่งมีสาเหตุมาจากการระเหยของสารประกอบบางชนิดในเซรามิก ทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อเซรามิกมากขึ้น

### ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมিরะหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวัดที่ความถี่ตั้งแต่  $10^1$  ถึง  $10^6$  เฮิรต ที่อุณหภูมิห้อง แสดงในภาพ 57 จากภาพ 57(ก) พบว่าเมื่อความถี่มากขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง ซึ่งบอกถึงพฤติกรรมปกติของเฟอร์ไรต์โครงสร้างสปีเนล การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองโพลาริเซชันของประจุที่สูญญากาศที่พัฒนาโดย Maxwell และ Wagner [63] และทฤษฎีของคูป [64] การแลกเปลี่ยนทางอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างไอออน  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ซึ่งทำให้เกิดโพลาริเซชันในวัสดุเฟอร์ไรต์และส่งผลให้โพลาริเซชันลดลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น ที่ความถี่ 1 MHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็นผลให้ชั้นของขอบเกรนที่เป็นฉนวนหนาขึ้น [65] จากภาพที่ 57(ข) เซรามิก NZF ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างๆ พบว่าค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ที่วัดได้ที่ 1 MHz มีค่าใกล้เคียงกัน ( $\approx 0.2$ ) ซึ่งบ่งชี้ว่าเซรามิกเหล่านี้มีการเคลื่อนที่น้อยและเกิดการรั่วของกระแสไฟฟ้า [66] ดังแสดงในตารางที่ 16



ภาพที่ 56 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิการ  
ซินเตอร์ต่างๆ วัดที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 16 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

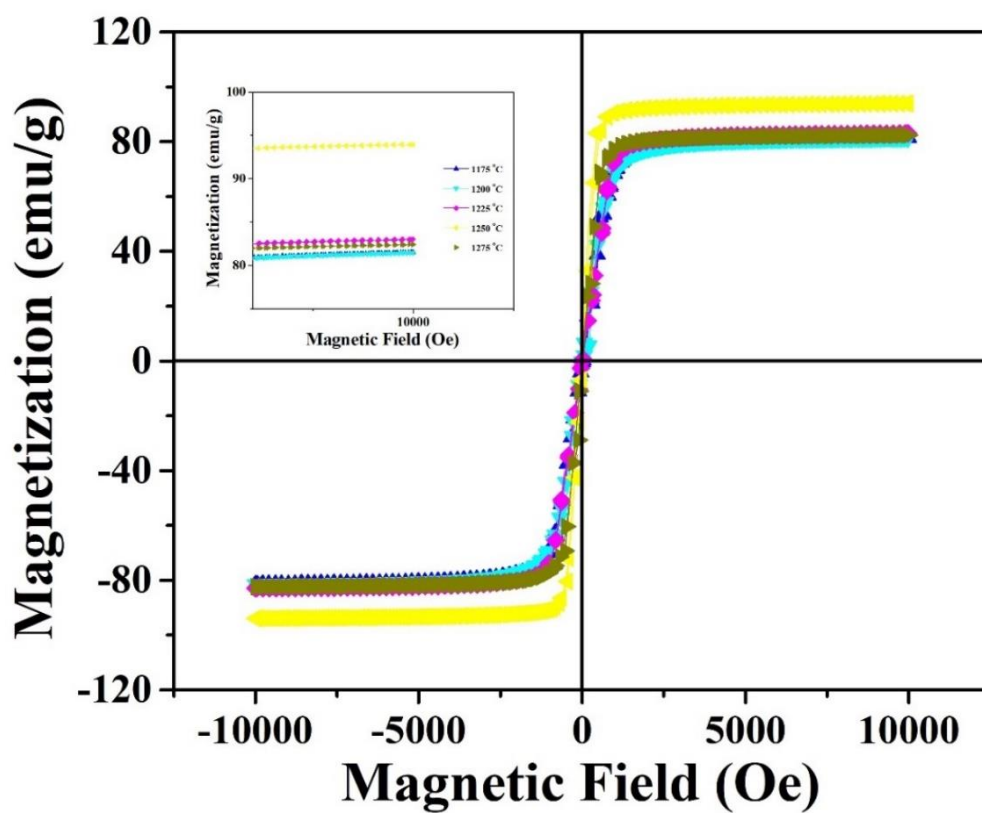
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	สมบัติไดอิเล็กทริก	
			$\epsilon$	$\tan\delta$
			ที่ความถี่ 1 MHz	ที่ความถี่ 1 MHz
1175	5.54	5.29	239	0.19
1200	5.54	5.30	210	0.22
1225	5.01	5.33	18	0.18
1250	3.67	5.35	17	0.29
1275	2.80	5.29	13	0.21

#### ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก (M-H loops) ของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงในภาพที่ 58 พบว่าเมื่อเราเริ่มให้สนามแม่เหล็ก H แมกนีไทเซชัน M เพิ่มขึ้น และเมื่อให้สนาม H ไปเรื่อย ๆ จนถึงค่าหนึ่ง ค่าแมกนีไทเซชันไม่มีการเปลี่ยนแปลง เรียกว่าค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation magnetization;  $M_s$ ) และเมื่อหยุดการให้สนามแม่เหล็ก เส้นกราฟ M-H ไม่ลดเป็นศูนย์ เรียกว่าค่าเรมานนซ์หรือแมกนีไทเซชันคงค้าง (Remanence;  $M_r$ ) และถ้าค่า M เป็นศูนย์เมื่อให้สนามในทิศตรงกันข้าม เรียกสนามแม่เหล็ก ณ จุด  $M_r$  ว่า โคเออซิวิตี (Coercivity;  $H_c$ )

กราฟวงวนฮีสเทอร์ซิซิสที่ได้จากการวัดแสดงลักษณะแม่เหล็กอ่อนซึ่งมีวงวนที่แคบ บ่งบอกถึงการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกได้ดี เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกค่าแมกนีไทเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มถึง 1250 องศาเซลเซียส ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวมีแนวโน้มสูงขึ้นจาก 81.51 ถึง 93.92 emu/g และลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น เนื่องจากเมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกเกิดการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนและเมื่อให้สนามแม่เหล็กเพิ่มอีกทำให้เกิดการหมุนของโดเมน ในวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความสมบูรณ์สูง เช่น มีจุดบกพร่องน้อยและโพรงอากาศน้อย ส่งผลให้ใช้สนามแม่เหล็กภายนอกน้อยเพื่อหมุนโดเมน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NZF เพราะเกรนมีขอบคมชัดและรูพรุนน้อยซึ่งทำให้ลดความไม่สมบูรณ์ลงได้ สำหรับค่าแมกนีไทเซชันคงค้างในทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 0.50 emu/g และค่าโคเออร์ซิวิตีมีค่าลดลงจาก 18.40 เป็น 5.72 Oe เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1250 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 17 ซึ่ง  $H_c$  ที่ต่ำลง บ่งบอกถึงเซรามิกมีความเป็นแม่เหล็กอ่อนเพิ่มมากขึ้นและค่า  $H_c$  ยิ่งต่ำส่งผลให้แม่เหล็กมีความสูญเสียน้อย การสังเคราะห์เซรามิก NZF ด้วยวิธีเผาไหม้ โดยซินเตอร์อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีสมบัติแม่เหล็กดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ( $M_s=64.57$  emu/g และ  $H_c=7.92$  Oe) [23] และวิธีแบบโซล-เจล ( $M_s=83.4$  emu/g และ  $H_c=12.6$  Oe) [20]





ภาพที่ 57 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของเซรามิก NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 17 สมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก NZF ซินเตอร์ระหว่าง 1175 ถึง 1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

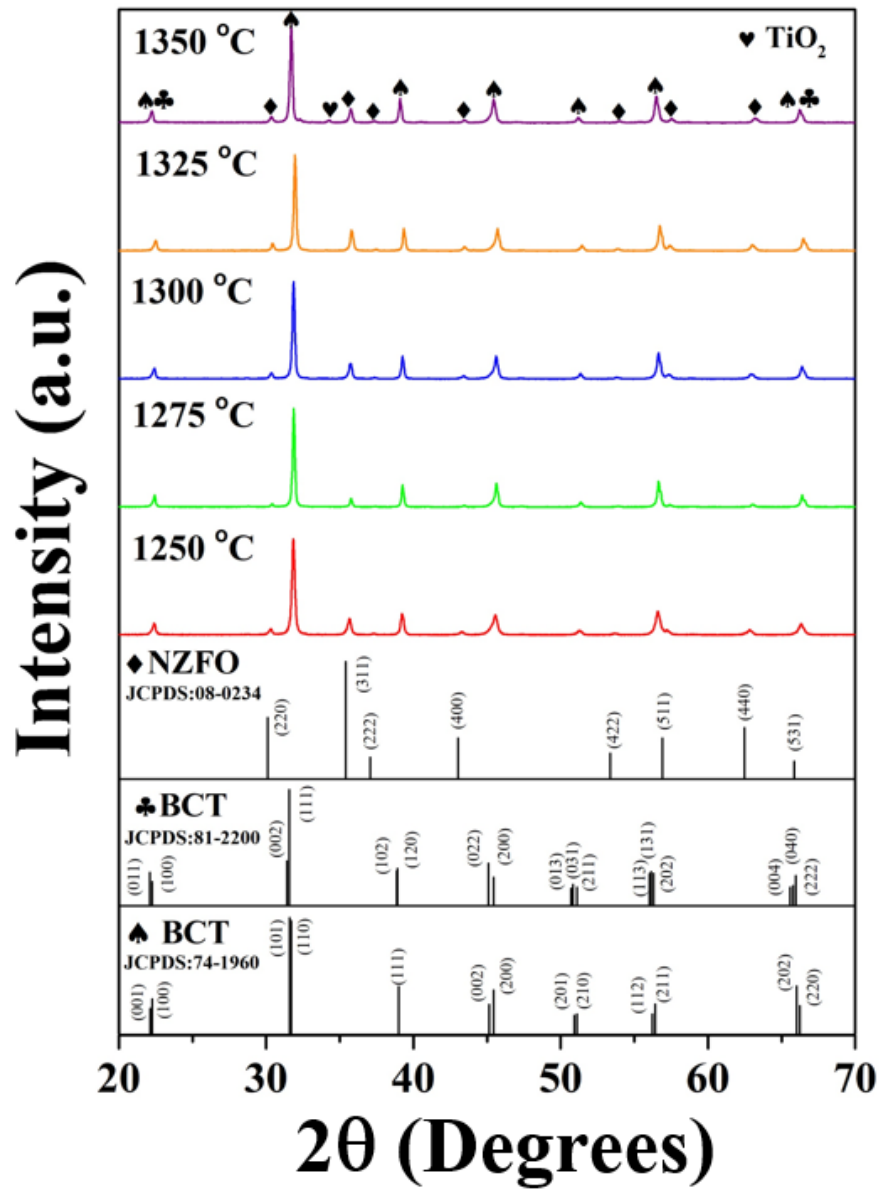
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	สมบัติทางแม่เหล็ก		
	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
1175	81.51	0.53	18.40
1200	81.47	0.46	8.47
1225	83.00	0.52	5.73
1250	93.92	0.51	5.72
1275	82.42	0.54	13.44

ผลการเตรียมเซรามิก BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้

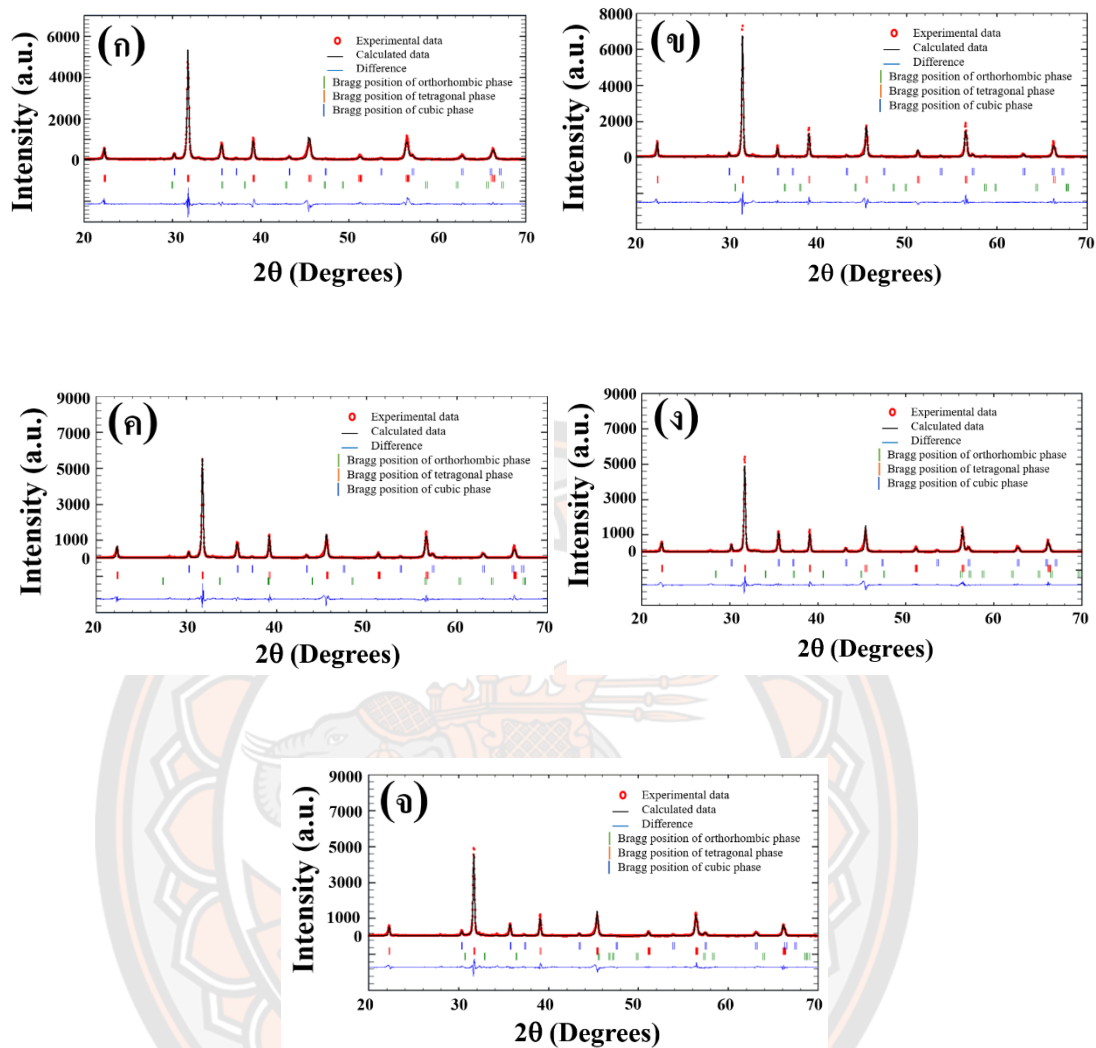
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD)

นำผงผลึก BCT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และผงผลึก NZF แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาผสมโดยคำนวณอัตราส่วนโดยมวลของ 0.7BCT-0.3NZF จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250

ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที หลังจากนั้นนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆมาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) พบว่ามีลิตีเฟอโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF แสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัล (T) เพอร์อฟสไกต์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 74-1960 ออร์โธโรมบิก (O) เพอร์อฟสไกต์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 81-2200 และคิวบิก (C) สปินเนลสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 08-0234 ดังแสดงในภาพที่ 59 และไม่พบเฟสแปลกปลอมในลิตีเฟอโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1250 ถึง 1325 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1350 องศาเซลเซียส ที่มุมบริเวณ  $2\theta \sim 35^\circ$  พบเฟสแปลกปลอมของ  $TiO_2$  เกิดขึ้น เนื่องจากการระเหยของ Ca ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ ส่งผลให้อัตราส่วนของสารประกอบเซรามิกเกิดความผิดเพี้ยนและโครงสร้างเซรามิกเปลี่ยนไป เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสร่วมกันของทั้งสามเฟส ผู้วิจัยจึงใช้การปรับแต่งเรียทเวลดด้วยโปรแกรม FullProf และใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial ในการปรับแต่งพื้นหลังและ fitted สเปกตรัมของเซรามิก BCT-NZF ที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ด้วยฟังก์ชัน Pseudo-Voigt พบว่าค่า  $R_p \leq 23.8$ ,  $R_{wp} \leq 25.7$ ,  $R_{exp} \leq 14.2$  และ  $\chi^2 \leq 3.62$  ซึ่งเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ดังแสดงในตารางที่ 18 ร้อยละของโครงสร้างเฟสเทอร์โกนัลเพอร์อฟสไกต์ลดลง (43.92-7.73) ในขณะที่เฟสออร์โธโรมบิกเพอร์อฟสไกต์เพิ่มขึ้น (43.97-74.46) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 1250 เป็น 1350 องศาเซลเซียส สำหรับร้อยละเฟสคิวบิกสปินเนลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 12.11 เป็น 24.63 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1250 เป็น 1325 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นมีการลดอุณหภูมิเตรียมเซรามิก BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้สามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ลง 75 องศาเซลเซียส และลดเวลาเผาแห้งลง 2 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิบัติของงานของแข็ง [3]



ภาพที่ 58 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของมัลติเฟอโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่ อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย (♥) คือ  $\text{TiO}_2$



ภาพที่ 59 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1250 (ข) 1275 (ค) 1300 (ง) 1325 และ (จ) 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วย

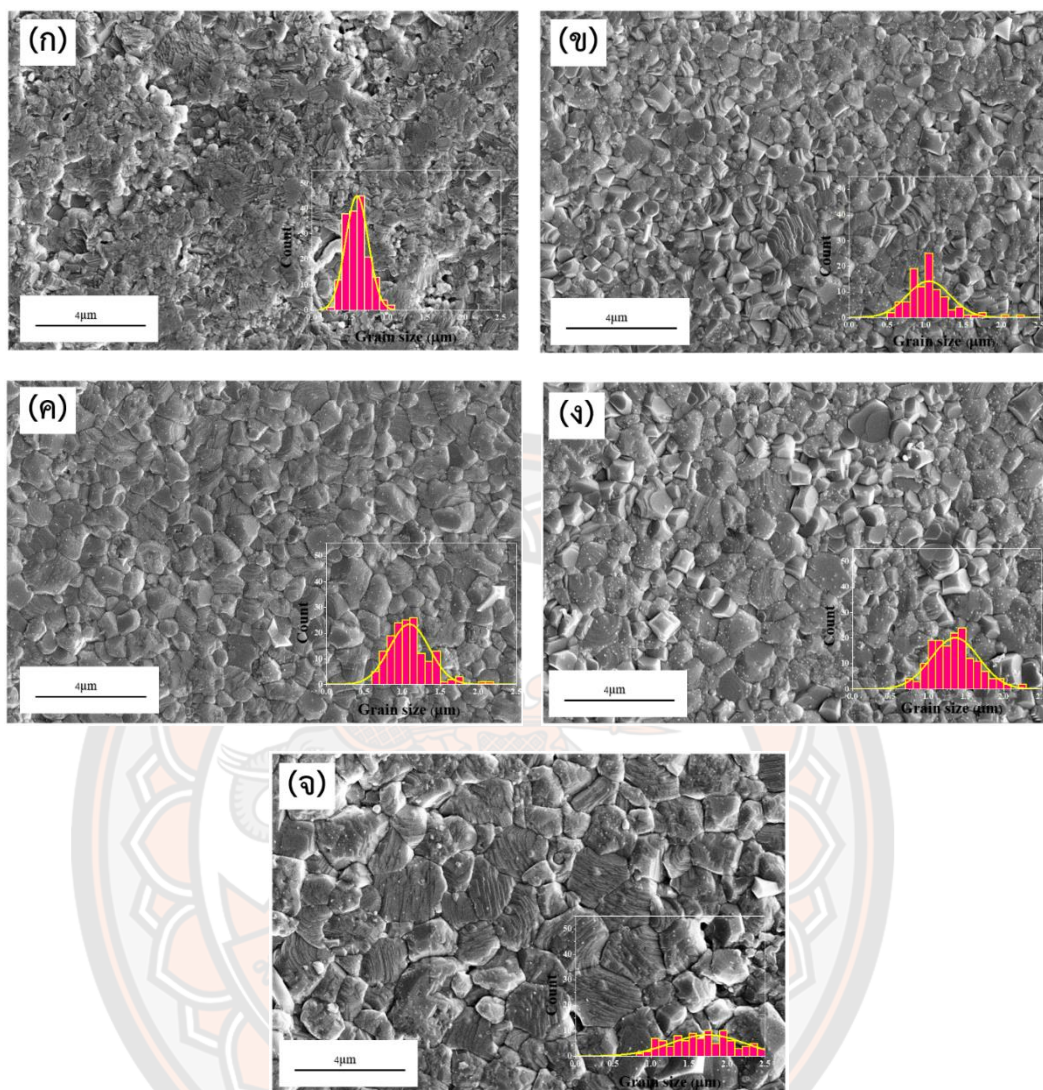
โปรแกรม FullProf

ตารางที่ 18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยโปรแกรม FullProf

อุณหภูมิ ซินเตอร์ (°C)	แลตทิซ พารามิเตอร์	โครงสร้างเฟส			ร้อยละของโครงสร้าง		
		เทตระโกนัล (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	คิวบิก (Fd3m)	เทตระโกนัล (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	คิวบิก (Fd3m)
1250	$X^2=3.36$ $R_p=23.8$ $R_{wp}=24.8$ $R_{exp}=13.6$	$a=2.9855\text{Å}$ , $c=4.7177\text{Å}$ , $c/a=1.5802\text{Å}$ , $V=42.0510\text{Å}^3$	$a=3.977\text{Å}$ , $b=5.66524\text{Å}$ , $c=5.6391\text{Å}$ , $c/a=1.4179\text{Å}$ , $V=126.7663\text{Å}^3$	$a=8.3741\text{Å}$ , $V=587.2323\text{Å}^3$	43.92	43.97	12.11
1275	$X^2=3.23$ $R_p=18.4$ $R_{wp}=22.2$ $R_{exp}=12.4$	$a=2.8953\text{Å}$ , $c=4.7214\text{Å}$ , $c/a=1.6307\text{Å}$ , $V=39.5787\text{Å}^3$	$a=3.9879\text{Å}$ , $b=5.1405\text{Å}$ , $c=5.6372\text{Å}$ , $c/a=1.4136\text{Å}$ , $V=126.7997\text{Å}^3$	$a=8.3541\text{Å}$ , $V=583.0811\text{Å}^3$	35.12	50.23	14.65
1300	$X^2=3.62$ $R_p=22.7$ $R_{wp}=26.1$ $R_{exp}=13.7$	$a=3.2576\text{Å}$ , $c=4.6091\text{Å}$ , $c/a=1.4149\text{Å}$ , $V=48.9116\text{Å}^3$	$a=3.9972\text{Å}$ , $b=5.6376\text{Å}$ , $c=5.6357\text{Å}$ , $c/a=1.410\text{Å}$ , $V=126.3636\text{Å}^3$	$a=8.3572\text{Å}$ , $V=583.6855\text{Å}^3$	25.16	53.36	15.48
1325	$X^2=3.31$ $R_p=22.7$ $R_{wp}=25.7$ $R_{exp}=14.1$	$a=3.4561\text{Å}$ , $c=4.8288\text{Å}$ , $c/a=1.397\text{Å}$ , $V=47.7809\text{Å}^3$	$a=3.9975\text{Å}$ , $b=5.6414\text{Å}$ , $c=5.6453\text{Å}$ , $c/a=1.4122\text{Å}$ , $V=127.3095\text{Å}^3$	$a=8.3779\text{Å}$ , $V=588.0314\text{Å}^3$	14.40	60.97	24.63
1350	$X^2=3.23$ $R_p=23.6$ $R_{wp}=25.6$ $R_{exp}=14.2$	$a=2.7264\text{Å}$ , $c=5.8296\text{Å}$ , $c/a=2.1382\text{Å}$ , $V=43.3330\text{Å}^3$	$a=3.9992\text{Å}$ , $b=5.6439\text{Å}$ , $c=5.6487\text{Å}$ , $c/a=1.4125\text{Å}$ , $V=127.4954\text{Å}^3$	$a=8.3364\text{Å}$ , $V=579.3420\text{Å}^3$	7.73	74.46	17.80

### ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCT-NZF ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) แสดงในภาพที่ 61 พบว่าเกรนของเซรามิกแสดงลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และรูพรุนบนผิวของเซรามิกลดลง (ภาพ 61(ก)-(ง)) สาเหตุเกิดจากการเจริญเติบโตของเกรน ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องระหว่างทำให้ความร้อน การเติบโตของเกรนเกิดจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่ได้รับแรงดันที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของขอบเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสองข้าง ขอบเกรนมีการเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้ามา เป็นการลดพื้นที่ของขอบเกรนและเพิ่มพื้นที่ของเกรน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ถึง 1350 องศาเซลเซียส ผิวหน้าของเกรนเกิดหลุมมีความขรุขระและมีรูพรุนมากขึ้น (ภาพ 61(จ)) ซึ่งเกิดจากการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไป ทำให้เกิดการระเหยของ Ca จากการคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก พบว่าเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิตมีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.85 ถึง 1.74 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 19 และการกระจายตัวของขนาดเกรนพบว่าการกระจายกว้างขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น



ภาพที่ 60 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวของขนาดเกรนของเซรามิกมัลติเฟรไรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



### ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BCT-NZF

เมื่อนำเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที มาวัดความหนาแน่น ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 19 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นถึง 1300 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 5.36 เป็น 5.45 กรัม/ลบ.ซม. เนื่องจากรูพรุนถูกกำจัดด้วยกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งในกระบวนการซินเตอร์ในช่วงแรกจะเกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคมีการแพคตัวที่แน่นขึ้น หลังจากนั้นเกิดการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรนซึ่งก่อให้เกิดการเจริญเติบโตของเกรน ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างรูพรุนลดลง โดยจากการคำนวณค่าความหนาแน่นมีค่ามากที่สุดโดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 1325 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นลดลงเหลือ 5.19 กรัม/ลบ.ซม. ซึ่งมีสาเหตุมาจากการระเหยของ Ca ในเซรามิก ส่งผลให้รูพรุนในเนื้อเซรามิกเพิ่มมากขึ้น

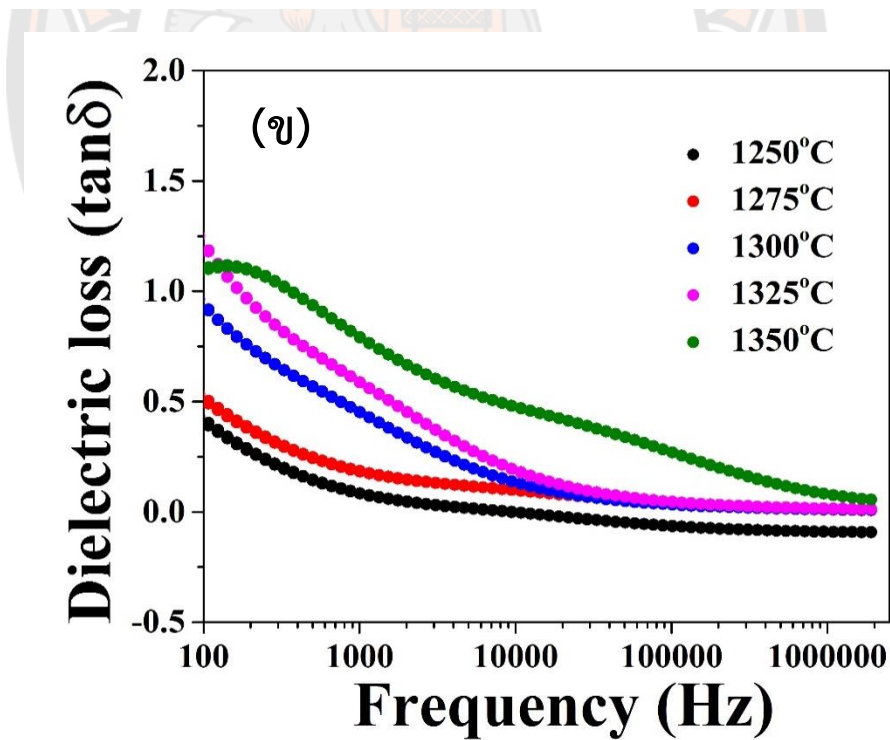
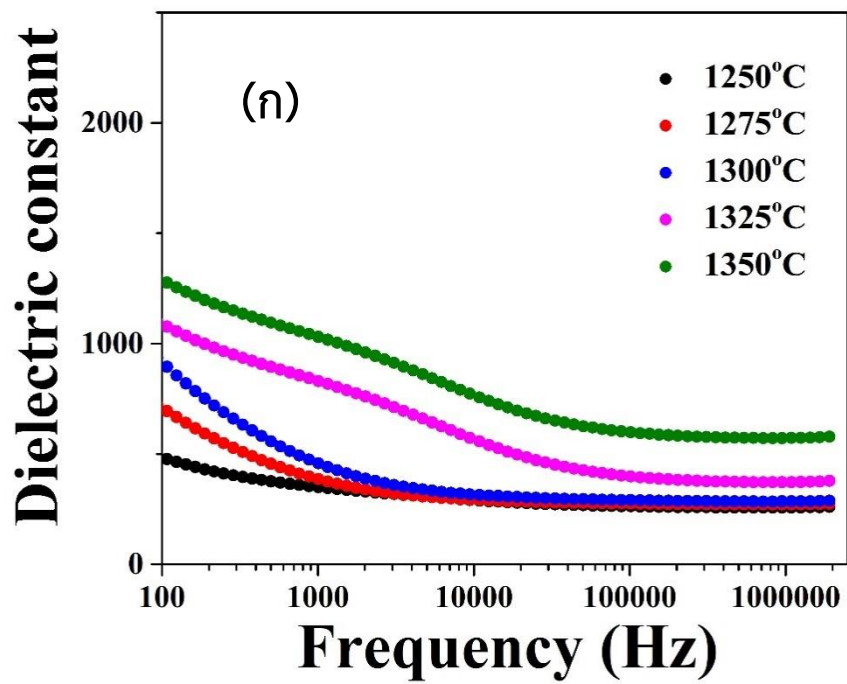
ตารางที่ 19 ความหนาแน่นของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )	ค่าความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)
1250	0.85	5.36
1275	1.05	5.42
1300	1.09	5.45
1325	1.36	5.29
1350	1.74	5.19

### ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCT-NZF ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงในภาพที่ 62 พบว่า  $\epsilon'$  ที่ความถี่ 1 MHz มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 257 เป็น 572 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นช่วยให้เกิดการเปลี่ยนอิเล็กตรอนไอออนระหว่าง  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  ซึ่งถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของไอออน  $Fe^{2+}$  บริเวณขอบเกรน ทำให้เพิ่มโพลาริเซชันบนตำแหน่งออกตะฮีดรอลในโครงสร้างนิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ [5] ค่าสภาพต้านทานของเฟอร์ไรต์ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเนื่องจากเฟอร์ไรต์ถูกพิจารณาว่าเป็นสารกึ่งตัวนำแม่เหล็ก จากทฤษฎีของคูปล์กล่าวว่ค่าไดอิเล็กทริกจะแปรผกผันกับรากที่สองของสภาพต้านทาน ซึ่งเกิดลักษณะเดียวกันกับค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก [67] ดังแสดงในตารางที่ 20

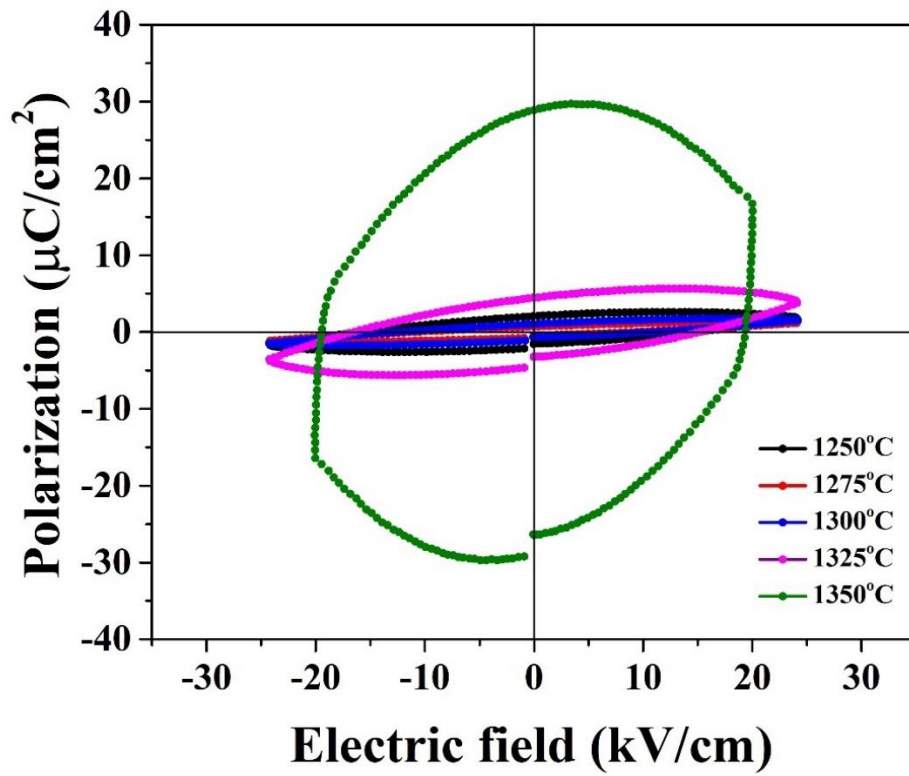




ภาพที่ 61 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ข) ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

### ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCT-NZF

ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250-1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้สนามในการตรวจวัด 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร แสดงดังภาพ 63 ลักษณะของวงวนฮิสเทอร์รีซิส (P-E loops) มีลักษณะขยายตัวเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มเป็น 1275 องศาเซลเซียส พบว่า  $P_r$  และ  $E_c$  ลดลงจาก 2.16 เป็น  $0.61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ 13.95 เป็น 9.91 kV/cm ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1350 องศาเซลเซียส พบว่า  $P_r$  และ  $E_c$  เพิ่มขึ้นจาก 1.00 เป็น  $28.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ 10.44 เป็น 19.37 kV/cm ตามลำดับ แสดงในตาราง 20 สำหรับ  $P_s$  ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากมีกระแสรั่วไหลเกิดขึ้น (leakage current) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นพบว่าเกิดกระแสรั่วไหลเพิ่มมากขึ้น การเกิดกระแสรั่วไหลเนื่องจากการกระโดดของไอออน  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  [68]<sup>๑</sup> กระแสรั่วไหลที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง ค่า  $E_c$  ที่เพิ่มขึ้นสาเหตุจากการเพิ่มของเฟสเฟอร์ไรต์ เนื่องจากการตรึงโดเมนของเฟสเฟอร์โรแมกนีติกของ NZF ซึ่งจำกัดการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนในเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก [69]



ภาพที่ 62 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์  
อุณหภูมิต่างๆ

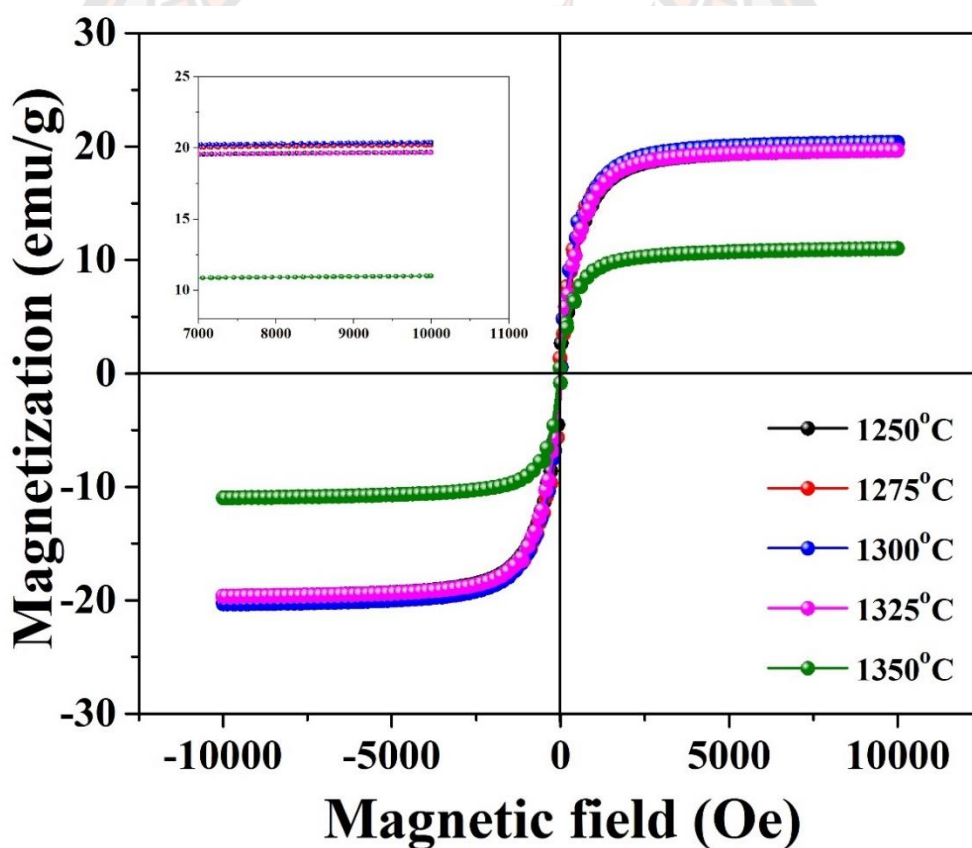
ตารางที่ 20 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ที่ซินเตอร์อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	สมบัติไดอิเล็กทริก		สมบัติเฟรโรอิเล็กทริก	
	$\epsilon$ ที่ความถี่ $10^6$ กิโลเฮิร์ต	$\tan\delta$ ที่ความถี่ $10^6$ เฮิร์ต	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)
1250	257.4	0.05	2.16	13.95
1275	271.4	0.17	0.61	9.91
1300	285.1	0.19	1.00	10.44
1325	372.3	0.22	4.53	15.51
1350	572.3	0.24	28.94	19.37

#### ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BCT-NZF

ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก (M-H loops) ของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ของเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF แสดงดังภาพที่ 64 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1250 เป็น 1300 องศาเซลเซียส พบว่าค่า  $M_s$  เพิ่มขึ้นจาก 19.39 เป็น 20.38 emu/g การเพิ่มขึ้นของ  $M_s$  เนื่องจากความหนาแน่นเพิ่มขึ้นทำให้จุดบกพร่อง (point defect) โพรงอากาศ หรือดิสโลเคชัน (dislocation) ลดลง ช่วยให้เกิดสถานะที่เหมาะสมต่อการเกิดกระบวนการทำให้เป็นแม่เหล็ก (Magnetization process) ซึ่งผนังโดเมนสามารถเคลื่อนที่ง่ายและ

อุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มสูงขึ้นยังช่วยกระตุ้นการหมุนของโดเมนแม่เหล็ก [7] สำหรับค่า  $M_r$  และ  $H_c$  มีค่าลดลงจาก 0.38 เป็น 0.33 emu/g และ 25.03 เป็น 21.17 Oe ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1300 เป็น 1350 องศาเซลเซียส พบว่าค่า  $M_s$  ลดลงเป็น 11.01 emu/กรัม เนื่องจากในตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นลดลงเกิดช่องว่างระหว่างเกรน ส่งผลให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก ซึ่งเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน ส่งผลให้กระบวนการทำให้เป็นแม่เหล็กเป็นไปได้ยาก และค่า  $M_r$  และ  $H_c$  มีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 21 การเตรียมเซรามิก BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้พบว่าเซรามิกเตรียมได้มีสมบัติไฟฟ้าแม่เหล็กที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ( $M_s \sim 20$  emu/g และ  $H_c = 7.01$  Oe) [69] และ วิธี polymeric precursor และ auto-combustion ( $\epsilon_r \sim 400$ ,  $M_s = 12.0$  emu/g,  $M_r = 5.3$  emu/g และ  $H_c = 151$  Oe) [70]



ภาพที่ 63 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของเซรามิก BCT-NZF ซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 21 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกมัลติเฟโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ซินเตอร์ระหว่าง 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	สมบัติแม่เหล็ก		
	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
1250	19.39	0.38	25.03
1275	20.19	0.36	22.32
1300	20.38	0.33	20.17
1325	19.67	0.41	25.43
1375	11.01	0.48	35.29



## บทที่ 5

### บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก BCT, NZF และ 0.7BCT-0.3NZF ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาใหม่

#### สรุปผลการวิจัย

##### 1. เซรามิก BCT

เตรียมเซรามิก BCT ด้วยวิธีการเผาใหม่ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงผลึก BCT มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิก โดยเงื่อนไขในการแคลไซน์ที่ดีที่สุดใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากผงผลึกมีร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุด เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นอนุภาคผงผลึกมีขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.39 เป็น 0.55 ไมโครเมตร เมื่ออัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์อุณหภูมิระหว่าง 1325-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้รูปพรุนลดลงและความหนาแน่นสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจาก 1325 เป็น 1375 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 1400 องศาเซลเซียส ขอบเกรนหลอมละลายเนื่องจากมีการระเหยของแคลเซียมในสารตั้งต้นซึ่งมีจุดหลอมเหลวใกล้กับอุณหภูมิซินเตอร์ ซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1375 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิก BCT เนื่องจากมีค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงสุด โดยมีค่าเท่ากับ 6.52 กรัม/ลบ.ซม. 7393 และ 158 pC/N ตามลำดับ และเซรามิกยังแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี ( $P_r = 7.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c = 5.99 \text{ kV}/\text{cm}$ ) การเตรียมผงผลึก BCT ด้วยวิธีการเผาใหม่ สามารถลดเวลาเผาแช่ลง 2 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและเซรามิกที่เตรียมได้มีสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีและค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction method) [12,13] และวิธีแบบโซล-เจล (Sol-gel) [11]

## 2. เซรามิก NZF

เตรียมเซรามิก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซินเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงผลึก NZF มีโครงสร้างเฟสแบบคิวบิกสปินเนล และเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดการแคลไซน์คือใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวผงผลึกมีร้อยละความบริสุทธิ์สูงที่สุด เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.33 เป็น 0.59 ไมโครเมตร เมื่ออัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ 1175-1275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกวัตต์ที่ 1 เมกะเฮิร์ต มีค่าลดลงจาก 5.54 เป็น 2.80 ไมโครเมตร และ 239 เป็น 13 ตามลำดับ แลตทิซพารามิเตอร์ ค่าความหนาแน่น และ  $M_s$  มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.366 เป็น 8.387 Å, 5.29 เป็น 5.35 กรัม/ลบ.ซม. และ 81.51 เป็น 93.92 emu/g ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1175 เป็น 1250 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกรนมีการเติบโตได้ดีและรูพรุนลดลง ในขณะที่  $M_r$  และ  $H_c$  มีค่าลดลง ซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิก NZF เนื่องจากมีค่าความหนาแน่น (5.35 กรัม/ลบ.ซม) และ  $M_s$  (93.92 emu/g) สูงที่สุดและค่า  $H_c$  (5.72 Oe) ที่ต่ำที่สุด จากการศึกษาพบว่า การเตรียมผงผลึก NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ สามารถลดเวลาเผาแช่และลดอุณหภูมิแคลไซน์ลง เมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีโซล-เจล และเซรามิก BCT ที่เตรียมได้มีสมบัติทางแม่เหล็กที่ดีกว่าเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [23] และวิธีโซล-เจล [20]

## 3. เซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF

เตรียมเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซินเป็นเชื้อเพลิง ซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งระหว่าง 1250-1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างเทอร์เรโกนัลเพอโรฟสไกต์ ออร์โธโรมบิกเพอโรฟสไกต์และคิวบิกสปินเนล ขนาดเกรนเฉลี่ย,  $\epsilon$  และ  $\tan\delta$  ที่ 1 เมกะเฮิร์ต มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.85 เป็น 1.74 ไมโครเมตร, 257.4 เป็น 572.3 และ 0.05 เป็น 0.24 ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจาก 1250 เป็น 1350 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นและ  $M_s$  เพิ่มขึ้นจาก 5.36 เป็น 5.45 กรัม/ลบ.ซม และ 19.36 เป็น 20.38 emu/g ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 1300 องศาเซลเซียส ในขณะที่  $M_r$  และ  $H_c$  ลดลงจาก 0.38 เป็น 0.33 emu/g และ 25.03 เป็น 20.17 Oe ตามลำดับ เนื่องจากอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงขึ้นช่วยให้เกรนเจริญเติบโตได้ดีส่งผลให้รูพรุนลดลงและกระบวนการเป็นแม่เหล็กเกิดขึ้นได้ง่าย แต่เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความหนาแน่นและ  $M_s$  ลดลง และ

$M_r$  และ  $H_c$  เพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปส่งผลให้เกิดการระเหยของแคลเซียมในสารตั้งต้น อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF เนื่องจากมีค่าความหนาแน่น (5.45 กรัม/ลบ.ซม.) และสมบัติทางแม่เหล็กที่ดีที่สุด ( $M_s = 20.38$  emu/g,  $M_r = 0.33$  emu/g และ  $H_c = 20.17$  Oe) จากการศึกษาการเตรียมเซรามิกมัลติเฟรโรอิกคอมโพสิต BCT-NZF ด้วยวิธีการเผาไหม้ สามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์และเวลาเผาแห้งได้ และพบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็กที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [69] และวิธี polymeric precursor และ auto-combustion [70]



# บรรณานุกรม



- [1] P. Zhu, Q. Zheng, R. Sun, Magnetic and dielectric properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) ceramic composites prepared by an in situ sol-gel method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26 (2015) 9074–9080.
- [2] Y. Li, Y. Wang, N. Wang, F. Wang, A. Jain, Magnetolectric (1-x)  $\text{AlFeO}_3$ - $\text{xBaTiO}_3$  solid solutions with ferroelectric relaxor behavior near room temperature, *Ceramics International*. 46 (2020) 7930–7938.
- [3] P. Bansal, M. Kumar, R. Syal, A.K. Singh, S. Kumar, Magnetolectric coupling enhancement in lead-free BCTZ-x NZFO composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 17512–17523.
- [4] A. Matavž, P. Koželj, M. Winkler, K. Geirhos, P. Lunkenheimer, V. Bobnar, Nanostructured multiferroic  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ - $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  thin-film composites, *Thin Solid Films*. 732 (2021) 138740.
- [5] M. Ahmed, S. Mansour, M. Abdo, Improvement of the physical properties of novel (1-y)  $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +(y)  $\text{SrTiO}_3$  nanocomposite, *Materials Research Bulletin*. 48 (2013) 1796–1805.
- [6] R. Rani, P. Kumar, S. Singh, J. Juneja, C. Prakash, Improvement in magnetolectric and other physical properties of BSZT-NZF composites by microwave sintering, *Journal of Alloys and Compounds*. 690 (2017) 716–719.
- [7] M. Shandilya, R. Verma, Impedance modulated dielectric and magnetic properties of BCT-NF multiferroic composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 527 (2021) 167782.
- [8] R. Varatharajan, S. Samanta, R. Jayavel, C. Subramanian, A. Narlikar, P. Ramasamy, Ferroelectric characterization studies on barium calcium titanate single crystals, *Materials Characterization*. 45 (2000) 89–93.
- [9] S. Jayanthi, T. Kutty, Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods, *Materials Science and Engineering: B*. 110 (2004) 202–212.
- [10] D.-S. Kang, M.-S. Han, S.-G. Lee, S.-H. Song, Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) 515–518.

- [11] L. Kadira, A. Elmesbahi, S. Sayouri, Dielectric study of calcium doped barium titanate  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ceramics, *Int. J. Phys. Sci.* 11 (2016) 71–79.
- [12] P. Sharma, P. Kumar, R. Kundu, N. Ahlawat, R. Punia, Enhancement in magnetic, piezoelectric and ferroelectric properties on substitution of titanium by iron in barium calcium titanate ceramics, *Ceramics International*. 42 (2016) 12167–12171.
- [13] P. Sharma, N. Berwal, N. Ahlawat, A. Maan, R. Punia, Study of structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of vanadium doped BCT ceramics, *Ceramics International*. 45 (2019) 20368–20378.
- [14] J. Smit, H. Wijn, *Ferrites* Wiley, New York, 1959. 2 BD Culltity, *Introduction to Magnetic Materials*. (n.d.).
- [15] M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni, Small Angle Polarized Neutrons (SANS POL) Investigation of Surfactant Free Magnetic Fluid of Uncoated and Silica-Coated Cobalt– Ferrite Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 14901–14906.
- [16] F.-X. Cheng, J.-T. Jia, Z.-G. Xu, B. Zhou, C.-S. Liao, C.-H. Yan, L.-Y. Chen, H.-B. Zhao, Microstructure, magnetic, and magneto-optical properties of chemical synthesized Co–RE (RE= Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ferrite nanocrystalline films, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 2727–2732.
- [17] J. Ghodake, R.C. Kambale, T. Shinde, P. Maskar, S. Suryavanshi, Magnetic and microwave absorbing properties of  $Co^{2+}$  substituted nickel–zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 938–942.
- [18] N. Aggarwal, S.B. Narang, Magnetic characterization of Nickel-Zinc spinel ferrites along with their microwave characterization in Ku band, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 513 (2020) 167052.
- [19] A. Safari, K. Gheisari, M. Farbod, Characterization of Ni ferrites powders prepared by plasma arc discharge process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 421 (2017) 44–51.

- [20] A. Ghasemi, M. Mousavinia, Structural and magnetic evaluation of substituted  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  particles synthesized by conventional sol-gel method, *Ceramics International*. 40 (2014) 2825–2834.
- [21] G. Datt, A. Abhyankar, Structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals, in: AIP Publishing LLC, 2016: p. 020039.
- [22] R.S. de Biasi, D.G. Carvalho, Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ , *Ceramics International*. 40 (2014) 10099–10102.
- [23] S. Premkumar, S.A. Raut, D. Ghone, V.L. Mathe, Magnetic and magnetostrictive properties of tape casted free standing NZFO thick films and its composite with piezoelectric phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 490 (2019) 165523.
- [24] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, CRC press, 2017.
- [25] R. Roy, *Ceramics by the solution-sol-gel route*, *Science*. 238 (1987) 1664–1669.
- [26] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, J. Wan, J.-S. Tsai, Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *Materials Science and Engineering: B*. 111 (2004) 49–56.
- [27] J. Snoek, H. Larochelle, R.P. Adams, Practical bayesian optimization of machine learning algorithms, *Advances in Neural Information Processing Systems*. 25 (2012).
- [28] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, *Journal of the American Ceramic Society*. 75 (1992) 1012–1015.
- [29] G.H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: history and technology*, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 797–818.
- [30] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe, *Ceramics Piezoelectric*, (1971).
- [31] T. Bongkarn, W. Tangkawsakul, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powders using the combustion technique, *Ferroelectrics*. 383 (2009) 50–56.
- [32] ส. พินิจสุนทร, วัสดุแม่เหล็ก, ขอนแก่น, 2558.
- [33] A. Merzhanov, Combustion processes that synthesize materials, *Journal of Materials Processing Technology*. 56 (1996) 222–241.
- [34] ส. เจียรศิริสมบุรณ์, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง, n.d.

- [35] S. Ananta, N.W. Thomas, Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead iron niobate, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (1999) 1873–1881.
- [36] ก. ศิวเลิศกมล, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุรังสีเอกซ์, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น, กรุงเทพฯ, 2545.
- [37] ส. ลีมนานาท, ศ. ชุนทน, เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น, กรุงเทพฯ, 2543.
- [38] M. Ganguly, S. Rout, T. Sinha, S. Sharma, H. Park, C. Ahn, I. Kim, Characterization and rietveld refinement of A-site deficient lanthanum doped barium titanate, *Journal of Alloys and Compounds*. 579 (2013) 473–484.
- [39] B. Asbani, Y. Gagou, M. Trček, J.-L. Dellis, M. Amjoud, A. Lahmar, D. Mezzane, Z. Kutnjak, M. El Marssi, Dielectric permittivity enhancement and large electrocaloric effect in the lead free  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 730 (2018) 501–508.
- [40] C. Fu, J. Liang, W. Cai, G. Chen, X. Deng, Effect of vanadium doping on the electric properties of barium titanate hafnate ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 24 (2013) 2438–2444.
- [41] R. Sharma, S. Singhal, Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue, *Physica B: Condensed Matter*. 414 (2013) 83–90.
- [42] N.-N. Jiang, Y. Yang, Y.-X. Zhang, J.-P. Zhou, P. Liu, C.-Y. Deng, Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni–Zn ferrites at high frequency, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 370–377.
- [43] A. Nawale, N. Kanhe, S. Raut, S. Bhoraskar, A. Das, V. Mathe, Investigation of structural, optical and magnetic properties of thermal plasma synthesized Ni-Co spinel ferrite nanoparticles, *Ceramics International*. 43 (2017) 6637–6647.
- [44] A. Verma, R. Chatterjee, Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn–Zn and Ni–Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 306 (2006) 313–320.



- [45] C. Sujatha, K.V. Reddy, K.S. Babu, A.R. Reddy, K. Rao, Effect of sintering temperature on electromagnetic properties of NiCuZn ferrite, *Ceramics International*. 39 (2013) 3077–3086.
- [46] M. Sedlář, V. Matějčec, T. Grygar, J. Kadlecová, Sol–gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films, *Ceramics International*. 26 (2000) 507–512.
- [47] V.S. Puli, M. Ejaz, R. Elupula, M. Kothakonda, S. Adireddy, R.S. Katiyar, S.M. Grayson, D.B. Chrisey, Core-shell like structured barium zirconium titanate–barium calcium titanate–poly (methyl methacrylate) nanocomposites for dielectric energy storage capacitors, *Polymer*. 105 (2016) 35–42.
- [48] R. Devan, B. Chougule, Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 014109.
- [49] A. Kaushal, S. Olhero, B. Singh, D.P. Fagg, I. Bdiqin, J. Ferreira, Impedance analysis of  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics consolidated from micro-granules, *Ceramics International*. 40 (2014) 10593–10600.
- [50] F. Kröger, H. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, in: *Solid State Physics*, Elsevier, 1956: pp. 307–435.
- [51] B.P. Jacob, A. Kumar, R. Pant, S. Singh, E. Mohammed, Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, *Bulletin of Materials Science*. 34 (2011) 1345–1350.
- [52] M. Sangmanee, S. Maensiri, Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) fabricated by electrospinning, *Applied Physics A*. 97 (2009) 167–177.
- [53] A.R. Mahbub, A. Haque, K. Ghosh, Fabrication and magnetic characterization of CFO/NiO and CFO/NiS heterostructures, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 32 (2019) 2857–2864.
- [54] M. Atif, S. Ahmed, M. Nadeem, M.K. Ali, M. Idrees, R. Grössinger, R.S. Turtelli, Role of competing phases in the structural, magnetic and dielectric relaxation for  $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(x)\text{BaTiO}_3$  composites, *Ceramics International*. 42 (2016) 14618–14626.

- [55] P. Sharma, P. Kumar, R. Kundu, J. Juneja, N. Ahlawat, R. Punia, Structural and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics for capacitor applications, *Ceramics International*. 41 (2015) 13425–13432.
- [56] C. Kornphom, S. Yotthuan, S. Chootin, T. Bongkarn, The Influence of the Firing Temperatures on the Phase Evolution, Microstructure, Dielectric and Strain Responses of BCTS Ceramics Prepared by the Solid State Combustion Technique, *Physica Status Solidi (a)*. 215 (2018) 1701058.
- [57] Y. Tian, S. Li, Y. Li, Y. Gong, X. Ji, S. Sun, Q. Jing, Diversiform electrical and thermal expansion properties of  $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{3-x}\text{Dy}$  lead-free piezoelectric ceramics influenced by defect complexes, *Journal of Materials Science*. 53 (2018) 11228–11241.
- [58] S. Yotthuan, C. Kornphom, S. Prasertpalichat, T. Suriwong, S. Pinitsoontorn, T. Bongkarn, Phase ratio, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of BCTZ ceramics with CuO doping synthesized by the solid state combustion technique, *Physica Status Solidi (a)*. 216 (2019) 1800803.
- [59] Y. Tian, Y. Gong, Z. Zhang, D. Meng, Phase evolutions and electric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics by a low-temperature sintering process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 25 (2014) 5467–5474.
- [60] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [61] P. Marton, I. Rychetsky, J. Hlinka, Domain walls of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> within the Ginzburg-Landau-Devonshire phenomenological model, *Physical Review B*. 81 (2010) 144125.
- [62] P. Belavi, G. Chavan, L. Naik, R. Somashekar, R. Kotnala, Structural, electrical and magnetic properties of cadmium substituted nickel-copper ferrites, *Materials Chemistry and Physics*. 132 (2012) 138–144.
- [63] P. Thawong, N. Punlek, S. Pinitsoontorn, T. Bongkarn, Effect of the firing temperature on the phase formation, dielectric and ferromagnetic properties of CZFMO ceramics fabricated by the solid-state combustion technique, *Ferroelectrics*. 552 (2019) 10–22.

- [64] J.C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism, Oxford: Clarendon Press, 1873.
- [65] P. Mishra, P. Kumar, Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT–BCT 50/50 ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 545 (2012) 210–215.
- [66] A. Makhdoom, M. Akhtar, M. Rafiq, M. Hassan, Investigation of transport behavior in Ba doped BiFeO<sub>3</sub>, *Ceramics International*. 38 (2012) 3829–3834.
- [67] M. Aliuzzaman, M.M. Haque, M.J. Ferdous, S.M. Hoque, M.A. Hakim, Effect of sintering time on the structural, magnetic and electrical transport properties of Mg<sub>0.35</sub>Cu<sub>0.20</sub>Zn<sub>0.45</sub>Fe<sub>1.94</sub>O<sub>4</sub> ferrites, *World Journal of Condensed Matter Physics*. 2014 (2014).
- [68] M. Etier, C. Schmitz-Antoniak, S. Salamon, H. Trivedi, Y. Gao, A. Nazrabi, J. Landers, D. Gautam, M. Winterer, D. Schmitz, Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes, *Acta Materialia*. 90 (2015) 1–9.
- [69] J. Rani, K. Yadav, S. Prakash, Dielectric and magnetic properties of xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–(1–x)[0.5 Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>–0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>] composites, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 367–375.
- [70] P. Bansal, M. Kumar, R. Syal, A.K. Singh, S. Kumar, Magnetoelectric coupling enhancement in lead-free BCTZ–xNZFO composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 17512–17523.
- [71] R. Grigalaitis, M.V. Petrović, J. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B.D. Stojanović, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites, *Ceramics International*. 40 (2014) 6165–6170.