



ผลของการเติมไอออนร่วมที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าของเรา

มิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$



อนุพงศ์ หลวงปางอ้าย

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

ผลของการเติมไอออนร่วมที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าของเซรา

มิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "ผลของการเติมไอออนร่วมที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้า

ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ "

ของ อนุพงศ์ หลวงปางอ้าย

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

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

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

อนุมัติ

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

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	ผลของการเติมไอออนร่วมที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$
ผู้วิจัย	อนุพงษ์ หลวงปางอ้าย
ประธานที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. ฟิสิกส์ประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2565
คำสำคัญ	BNT-based, โครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, ไดอิเล็กทริก, เฟร์โรอิเล็กทริก

บทคัดย่อ

เซรามิกปราศจากตะกั่ว $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT) เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ ในปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ลงในบริเวณ B ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 750 และ 1150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ศึกษาผลของ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNBT พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง ซึ่งปริมาณโครงสร้างเททระโกนอลเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น โดยพบโครงสร้างที่ปริมาณเฟสใกล้เคียงกันที่เซรามิก BNBT บริสุทธิ์ในอัตราส่วน 53:47 ซึ่งยืนยันด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และการกระจายตัวของเกรนของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากอัตราส่วนโครงสร้างเลื่อนจากบริเวณรอยต่อ (morphotropic phase boundary, MPB) โครงสร้างจุลภาคที่ด้อยกว่า และความหนาแน่นต่ำที่เกิดจากการแทนที่ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง โดยเปลี่ยนจาก non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟร์โรอิเล็กทริก เป็น ergodic รีแลกเซอร์-เฟร์โรอิเล็กทริกมากขึ้น เมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น

Title	EFFECT OF CO-DOPING ON PHASE STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ CERAMICS
Author	Anupong Luangpangai
Advisor	Associate Professor Dr. Theerachai Bongkarn
Co-Advisor	Assistant Professor Dr. Sasipohn Prasertpalichat
Academic Paper	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2022
Keywords	BNT-based, phase structure, microstructure, dielectric, ferroelectric

ABSTRACT

Lead-free $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT) ceramics substituted for the amount of $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ from 0.00 to 0.05 mol% into B-site were fabricated by the solid-state combustion method with calcined and sintered at 750 and 1150 °C for 2 h, respectively. The effects of $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ content on phase structure, microstructure and electrical properties were investigated. All ceramics exhibited a pure perovskite structure with coexisting rhombohedral and tetragonal phases, which the tetragonal phase increased with increased $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ content. A nearly equal R:T phases ratio of 53:47 was obtained from pure BNBT ceramic, confirmed by Rietveld refinement method. The average grain size, density and grain size distribution decreased with increased $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ content. A reduction in dielectric constant was observed, due to the phase ratio changing away from a morphotropic phase boundary (MPB), an inferior microstructure and low density caused by $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ substitution. All ceramics showed a relaxor-ferroelectric behavior, which changed from a non-ergodic relaxor-ferroelectric to an ergodic relaxor-ferroelectric state with increased $(\text{LiNb})^{4+}$, $(\text{NiNb})^{4+}$ and $(\text{AlNb})^{4+}$ content.

ประกาศคุณูปการ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณัฏ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้สละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำแนะนำตลอดเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการวิทยานิพนธ์อันประกอบด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จากรุ จูติมุสิก กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ และดร.จักรพันธ์ วัฒนวิทย์กรรม ประธานกรรมการ ที่กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ และบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจ และการสนับสนุนในทุก ๆ ด้านเป็นอย่างดีเสมอมา

คุณประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบ และอุทิศแด่ผู้มีพระคุณทุก ๆ ท่าน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพ และได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้

ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ไม่คาดทกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขออภัยเป็นอย่างสูงในข้อบกพร่อง และผิดพลาดนั้น ข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ต้องการศึกษาต่อไป

อนุพงศ์ หลวงปางอ้าย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
ประกาศคุณูปการ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
สมมติฐานของการวิจัย.....	3
บทที่ 2.....	4
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure)	4
โพลาริเซชัน (polarization).....	4
เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric).....	5
สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property).....	8
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r).....	8

การซินเตอร์.....	10
การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว.....	13
เทคนิคการเผาไหม้.....	14
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer).....	15
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope).....	21
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	22
การหาความหนาแน่น (Density).....	23
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3.....	35
วิธีดำเนินงานวิจัย.....	35
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	35
วิธีการทดลอง.....	35
การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย (LiNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	35
การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย (NiNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	36
การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย (AlNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	37
.....	41
บทที่ 4.....	42
วิเคราะห์ผลการทดลอง.....	42

การวิเคราะห์โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNBT เติมแบบแทนที่ด้วย (LiNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	42
การวิเคราะห์ปริมาณการแทนที่ด้วย (NiNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	54
การวิเคราะห์ผลการเติมแบบแทนที่ด้วย (AlNb) ⁴⁺ ในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า	66
บทที่ 5	78
บทสรุป	78
สรุปผลการทดลองการเติมแบบแทนที่ด้วย (LiNb) ⁴⁺ (NiNb) ⁴⁺ และ (AlNb) ⁴⁺ ลงในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาของแข็ง	78
บรรณานุกรม	79
ประวัติผู้วิจัย	84

สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก เพรโรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1100 ถึง 1200°C (26).....	29
ตาราง 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ ระหว่าง 0.00 ถึง 0.04 mol%	45
ตาราง 3 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ ต่างๆ.....	52
ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก BNBT ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%.....	57
ตาราง 5 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ ต่างๆ.....	64
ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียทเวลด์ของเซรามิก BNBT เติมด้วย (AlNb) ⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%	69
ตาราง 7 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (AlNb) ⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%	76

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)	4
ภาพ 2 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling... 5	
ภาพ 3 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน	7
ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก..... 8	
ภาพ 5 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน	9
ภาพ 6 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา	12
ภาพ 7 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคฝังติดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	12
ภาพ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้	15
ภาพ 9 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	17
ภาพ 10 โปรแกรม full prof	19
ภาพ 11 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof.....	20
ภาพ 12 แผนภาพแสดงสถานะเฟสของเซรามิก $1-xBNT-xBT$ ที่ $x=0-30$ mol% (24).....	25
ภาพ 13 แบบรูปการถ่วงเบนวรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25).....	26
ภาพ 14 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25)27	

ภาพ 15 สมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25)	27
.....
ภาพ 16 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ ระหว่าง 600 ถึง 800°C (26).....	28
ภาพ 17 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ ระหว่าง 1100 ถึง 1200°C ที่มุม (ก) $2\theta=10-70^\circ$ และ (ข) $2\theta=36-50^\circ$ (26).....	29
ภาพ 18 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วย ไอออนร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12).....	31
ภาพ 19 เส้นโค้งความเครียดของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออน ร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12).....	31
ภาพ 20 สมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออน ร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12).....	32
ภาพ 21 สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออน ร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12).....	32
ภาพ 22 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27).....	33
ภาพ 23 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27).....	34
ภาพ 24 สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27).....	34
ภาพ 25 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$	39
ภาพ 26 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$	40
ภาพ 27 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{AlNb})^{4+}$	41

ภาพ 28 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ ในช่วง 0.00 ถึง 0.04 mol% ที่มุม (ก) 2θ=10-70° และ (ข) 2θ=36-50°.....	43
ภาพ 29 ผลการปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก BNBT ที่เติมด้วย (LiNb) ⁴⁺ ปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ.....	44
ภาพ 30 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ	48
ภาพ 31 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ	49
ภาพ 32 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ	51
ภาพ 33 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ	53
ภาพ 34 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ ในช่วง 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม (ก) 2θ=10-70° และ (ข) 2θ=36-50°.....	55
ภาพ 35 ผลการปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	56
ภาพ 36 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	60
ภาพ 37 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	61
ภาพ 38 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	63
ภาพ 39 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	65

ภาพ 40 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม (ก) $2\theta=10-70^\circ$ และ (ข) $2\theta=36-50^\circ$	67
ภาพ 41 ผลการปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	68
ภาพ 42 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	72
ภาพ 43 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	73
ภาพ 44 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	75
ภาพ 45 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ.....	77

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน เซรามิกถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง วัสดุที่นำมาผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างมาก โดยเฉพาะวัสดุที่มีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม เช่น เซรามิก PZT ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการผลิตเซรามิกเหล่านี้จะเกิดการระเหยของตะกั่วออกไซด์ ซึ่งเป็นพิษร้ายแรงต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังทำให้เกิดความไม่แน่นอนขององค์ประกอบทางเคมี ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกมีค่าต่ำลง จึงทำให้เกิดการพัฒนาและปรับปรุงเซรามิกที่ปราศจากตะกั่วขึ้นมาทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น บิสมัทโซไซด์เดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT) ซึ่งเป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิก BNT มีโครงสร้างเพรสเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) แบบรอมโบฮีดรัล แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น อุณหภูมิคูรีสูง ($T_c=540^\circ\text{C}$) สภาพขั้วคงค้างสูง ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) แต่ข้อจำกัดในการใช้งานของเซรามิกชนิดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูงมาก ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$) จึงทำให้ยากต่อการโพลเป็นสาเหตุให้ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ต่ำ (1-3) เมื่อไม่นานมานี้ พบว่าการเติมสารละลายของแข็ง เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) แบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต (BaSrTiO_3) และอื่นๆ ลงในเซรามิก BNT สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น (4-7) โดยเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT) เป็นเซรามิกที่น่าสนใจ เนื่องจากแสดงบริเวณเฟสร่วม (morphotropic phase boundary ; MBP) ทำให้เซรามิกแสดงค่าคงที่ได้อิเล็กทริกสูงสุดที่ 7200 และค่า d_{33} เป็น 130 pC/N (8)

โครงสร้างเฟสเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุไพโซอิเล็กทริก โดยหนึ่งในสาเหตุที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสเกิดจากการแทนไอออนที่ตำแหน่ง B ซึ่งส่งผลทำให้โครงสร้างแลตทิซเกิดการบิดเบี้ยวหากแทนที่ด้วยไอออนที่มีรัศมีต่างกัน ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้ (9) ในทำนองเดียวกัน การแทนที่ด้วยไอออนร่วม (complex ions) ทำให้แลตทิซและโครงสร้างเฉพาะที่ (local structure) ของเซรามิกบิดเบี้ยว ดังนั้นการทำลายความเป็นระเบียบของเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric order) ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (10, 11) Q. Wei และคณะ (12) ศึกษาการแทนที่แบบไอออนร่วม ($\text{Zn}^{2+}_{1/3} \text{Nb}^{5+}_{2/3}$) ที่ตำแหน่ง B ลงในเซรามิก

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ พบว่า ที่ $x=0.015$ เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเป็น 4300 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c \sim 1.5 \text{ kV}/\text{cm}$) ความเครียดสูงสุดเป็น 0.65% C. C. Jin และคณะ (13) เติมไอออนร่วม $(\text{Al}^{3+}_{0.5} \text{Nb}^{5+}_{0.5})^{4+}$ ปริมาณ 1 mol% ลงในตำแหน่ง B ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.465}\text{Na}_{0.465}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเป็น 6000 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูง ($P_r \sim 28.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c \sim 1.1 \text{ kV}/\text{cm}$) และค่าความเครียดสูงสุดเป็น 0.35 % จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการแทนที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออนร่วมที่ประจุไอออนแตกต่างกันมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเซรามิกแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น ดังนั้นการแทนที่ Ti^{4+} ที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออนร่วมโดยที่ประจุของไอออนเป็น $(\text{A}^{+}_{1/4} \text{D}^{5+}_{3/4})$ $(\text{B}^{2+}_{1/3} \text{D}^{5+}_{2/3})$ และ $(\text{C}^{3+}_{1/2} \text{D}^{5+}_{1/2})$ โดยที่ A, B, C และ D แทนไอออนชนิดต่างๆ คาดว่าจะสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจในการศึกษา

อีกปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก คือ เทคนิคในการสังเคราะห์เซรามิก โดยพบว่าเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง (Solid-state combustion technique) เป็นวิธีที่น่าสนใจในการสังเคราะห์เซรามิก เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก สามารถเตรียมสารได้ในปริมาณมากๆ ได้ ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง ผงผลึกมีขนาดเล็ก เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ทั้งนี้เทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งเป็นเทคนิคที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง ซึ่งพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผา จึงช่วยประหยัดพลังงานอย่างมาก (14)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งไปที่การสังเคราะห์และศึกษาผลของการเติมไอออนร่วม $(\text{Li}^{+}_{1/4} \text{Nb}^{5+}_{3/4})$, $(\text{Ni}^{2+}_{1/3} \text{Nb}^{5+}_{2/3})$ และ $(\text{Al}^{3+}_{1/2} \text{Nb}^{5+}_{1/2})$ ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% แทนที่ Ti^{4+} ในตำแหน่ง B ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง แล้วศึกษาผลของปริมาณ $(\text{Li}^{+}_{1/4} \text{Nb}^{5+}_{3/4})$, $(\text{Ni}^{2+}_{1/3} \text{Nb}^{5+}_{2/3})$ และ $(\text{Al}^{3+}_{1/2} \text{Nb}^{5+}_{1/2})$ ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้า

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ผงผลึกและเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เติมด้วยไอออนร่วม (LiNb) , (NiNb) และ (AlNb) ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณไอออนร่วม $(\text{Li}^{+}_{1/4} \text{Nb}^{5+}_{3/4})^{4+}$, $(\text{Ni}^{2+}_{1/3} \text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ และ $(\text{Al}^{3+}_{1/2} \text{Nb}^{5+}_{1/2})^{4+}$ ในระบบเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า

ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึกและเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เติมด้วยไอออนร่วม (LiNb), (NiNb) และ (AlNb) ที่ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 750°C และ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controller modified Sawyer-Tower circuit
3. วิเคราะห์และสรุปผล

สมมติฐานของการวิจัย

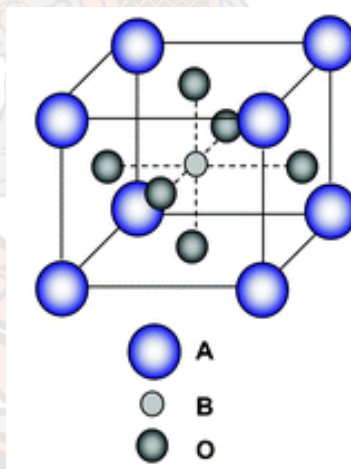
การแทนที่ตำแหน่ง B (Ti^{4+}) ด้วยไอออนร่วมที่ประกอบด้วย $(\text{Li}^{1/4} \text{Nb}^{5+}_{3/4})^{4+}$, $(\text{Ni}^{2+}_{1/3} \text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ และ $(\text{Al}^{3+}_{1/2} \text{Nb}^{5+}_{1/2})^{4+}$ ในระบบเซรามิก $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ สามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ดียิ่งขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure)

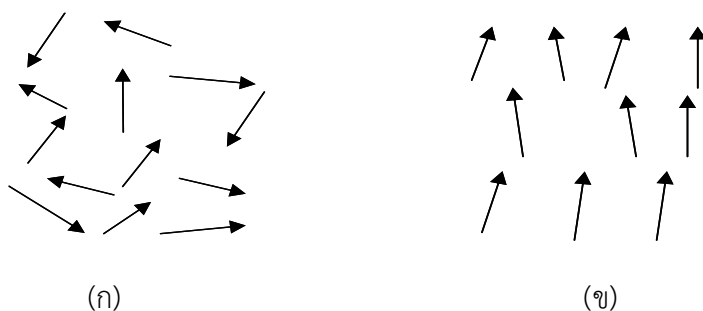
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมีคือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) (15) ดังแสดงในรูปที่ 1



ภาพ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

โพลาริเซชัน (polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพซิโวลิตีได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่างหรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกันหรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 2 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพซิโวลิตีและสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



ภาพ 2 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกตินั้นโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า มีความเข้มข้น (16)

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

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า \bar{E} ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม \bar{E} ผลิตขึ้นเอง

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

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

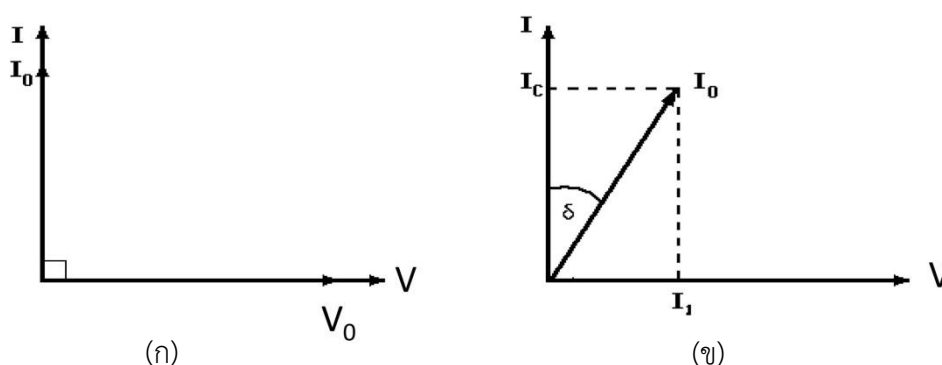
$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

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

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

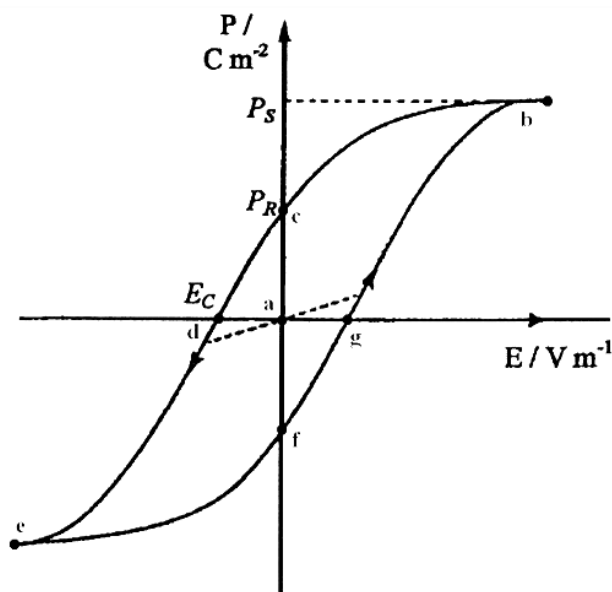
$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ ϵ_r คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $\bar{D} \approx \bar{P}$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 3 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 3 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม



ภาพ 3 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 4 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือ จุด 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 ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวาเมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

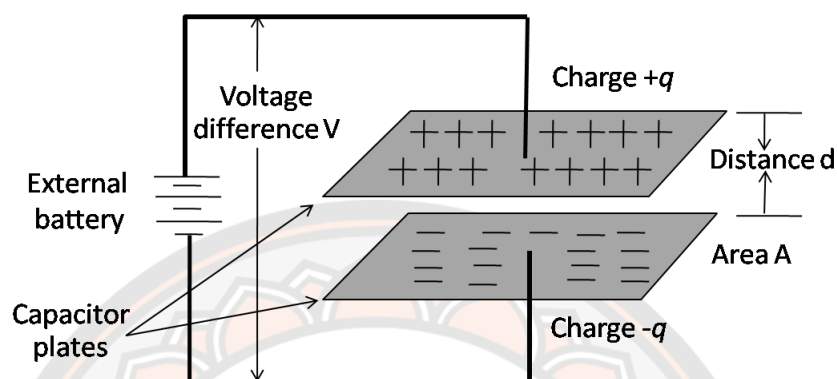
วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) (17)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในรูปที่ 5 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 7

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

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



ภาพ 5 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (8)

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

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

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟาร์ด (F)

D คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

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

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

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

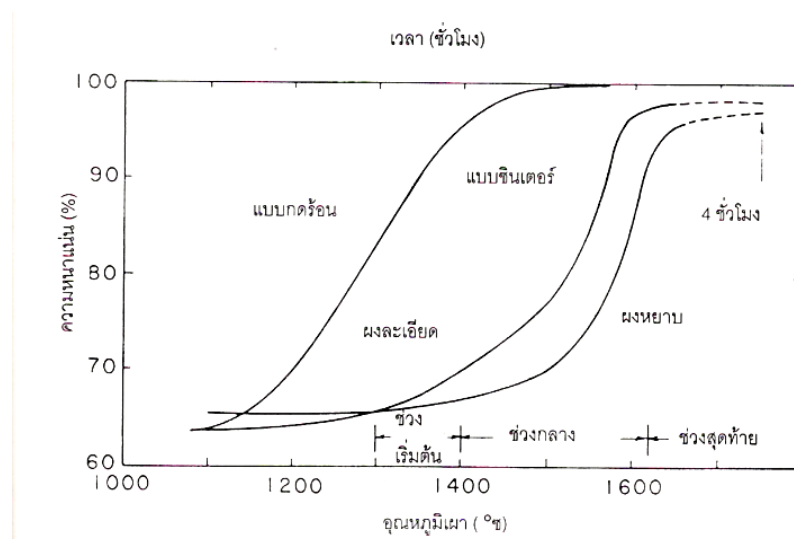
การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แพกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

การซินเตอร์

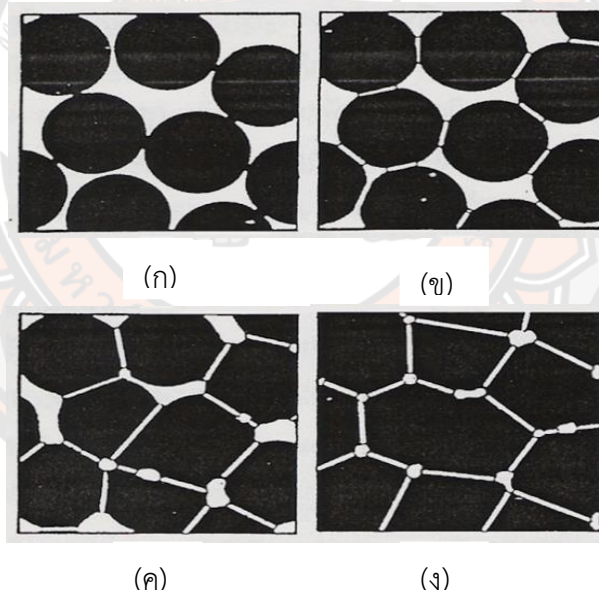
การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง γ_{sb} ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ γ_{sv} ที่สูงมากด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ทั่วไป ที่แสดงดังรูปที่ 6 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 7 (ข)
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น พร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 7 (ง)



ภาพ 6 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 7 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์ จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

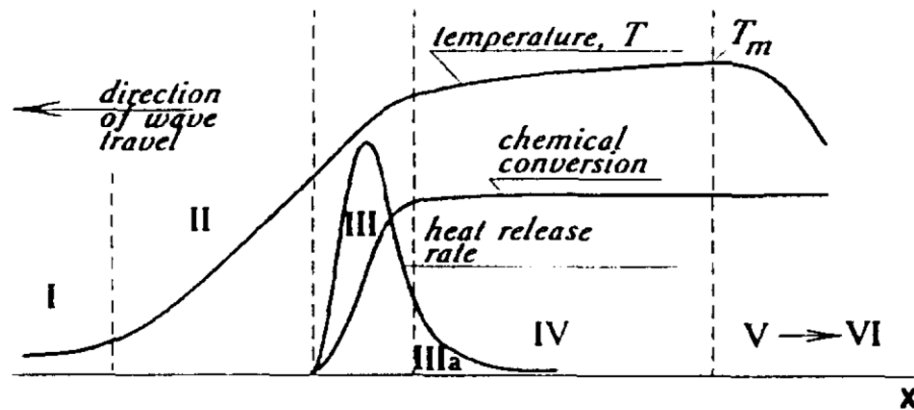
1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการ

ตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ (18) เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์หันทกของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 8



ภาพ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้

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

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับบิวาาระบบโครงสร้างผลึก (19)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด

ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

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

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

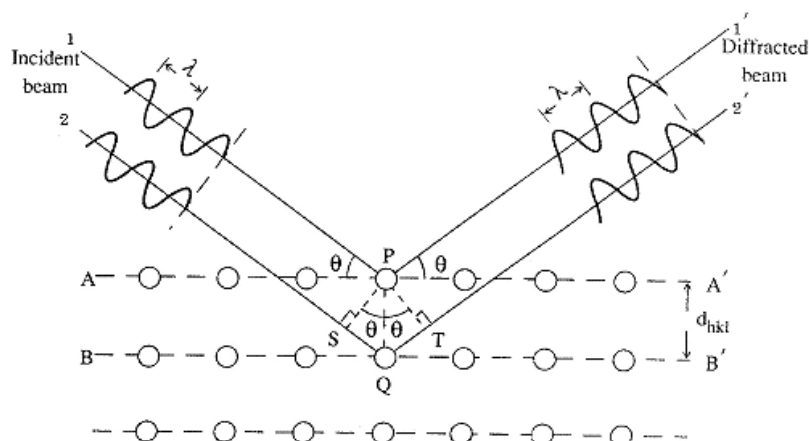
1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นในทำให้อะตอมอยู่ในสถานะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า
2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน

ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 9



ภาพ 9 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมต่างๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

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

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

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

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

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

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

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

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

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

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

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

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

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังรูปที่ 10

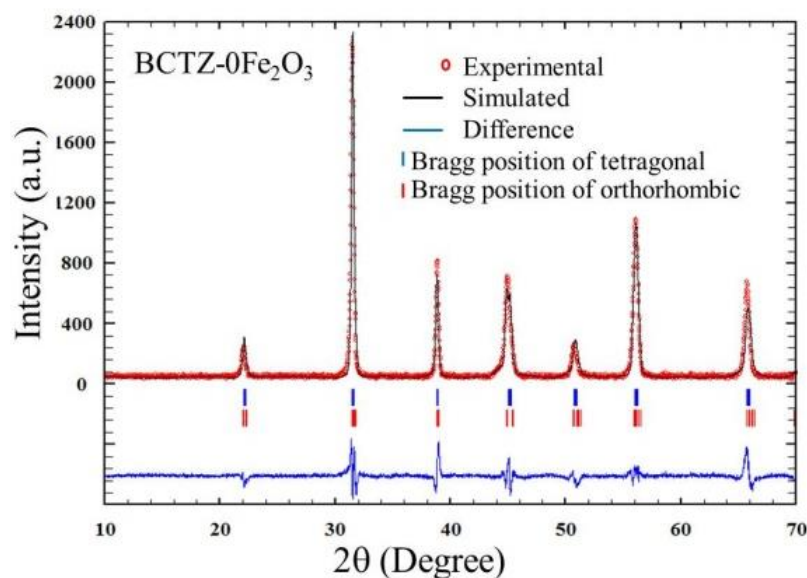


ภาพ 10 โปรแกรม full prof

กระบวนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Rodriguez, 2000, p.1) เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่กำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

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

หลักการทํางานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทําให้เส้นกราฟ (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (เส้นสีแดง) ให้มากที่สุด (20) แสดงดังรูปที่ 11



ภาพ 11 หลักการทํางานของโปรแกรม full prof

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้

1. ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (16)$$

2. แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

3. แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{1/2} \quad (18)$$

4. ค่าความถูกต้อง (Goodness)

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (19)$$

เมื่อ R_p คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยสุด (least- square)

R_{wp} คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพีคที่อยู่เหนือสัญญาณพื้นหลัง

R_{exp} คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล

n คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

p คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง

χ^2 คือ ค่าความถูกต้อง

y_{oi} คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง

y_{ci} คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นมาจากการทดลอง

w_i คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยก

ขณะขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กที่สุดได้เพียง $0.2 \mu\text{m}$ เท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์ แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (21)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 nm) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและ

กระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

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

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

การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า

“เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (20)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (21)$$

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

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density: ρ_r) นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (22)

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

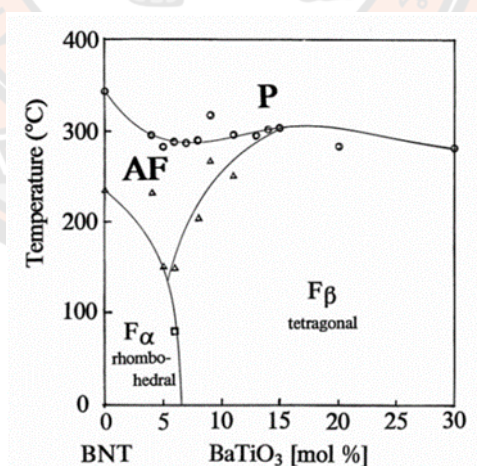
เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

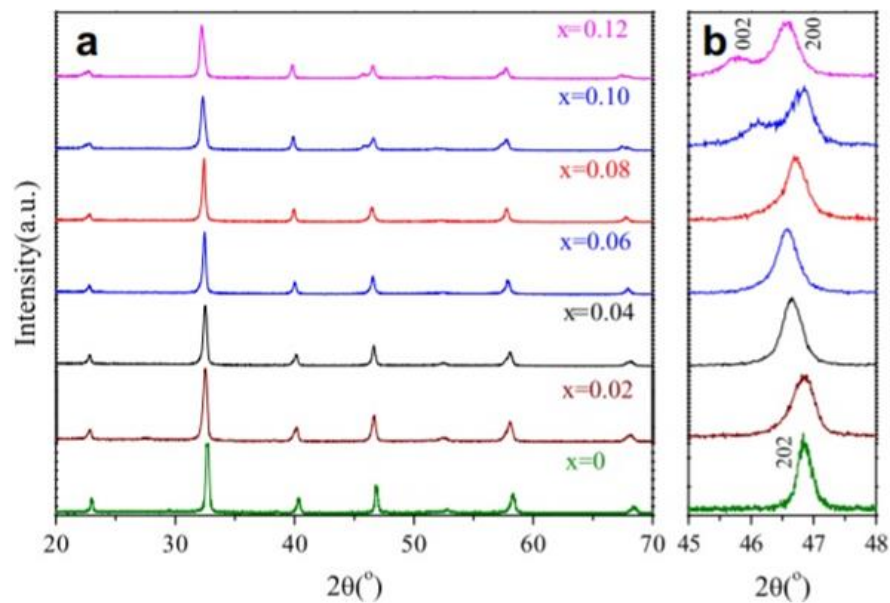
เซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) หรือ BNT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น อุณหภูมิคูรีสูง ($T_c=540^\circ\text{C}$) สภาพขั้วคงค้างที่ดี ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) แต่มีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากเซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูง ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$) จึงทำให้ยากต่อการโพล ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ต่ำ (1-3) ข้อมูลโครงสร้างเฟสในระบบเซรามิก BNT ได้ถูกตรวจสอบโดยผู้วิจัยหลายกลุ่ม เช่น Chu และคณะ (22), Hiruma และคณะ (23) โครงสร้างเฟสจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT แสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) แบบรอมโบฮีดรัลที่อุณหภูมิห้อง การก่อตัวเฟสเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรัลไปเป็นเทตระโกนอล (T_{R-T}) และจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิก (T_{T-C}) ที่อุณหภูมิ 230°C และ 320°C ตามลำดับ เมื่อไม่นานมานี้ พบว่าการเติมสารละลายของแข็ง เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) แบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต (BaSrTiO_3) ลงในเซรามิก BNT สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น โดยพบว่า Takenaka และคณะ (24) ศึกษาเซรามิก $1-x\text{BNT}-x\text{BT}$ [$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$] โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ที่ x ประมาณ 0.06 เซรามิกแสดงบริเวณเฟสรวม ดังแสดงในภาพ 12 และแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดี ($d_{33}=125 \text{ pC}/\text{N}$)



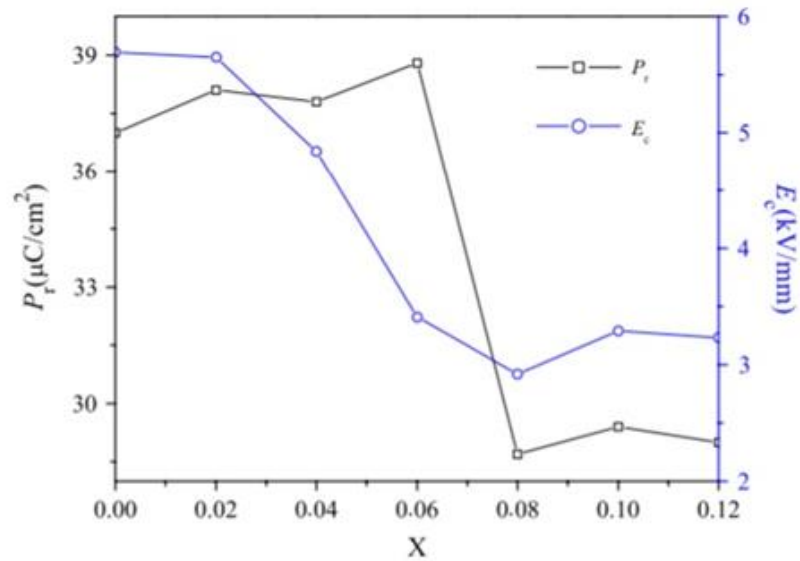
ภาพ 12 แผนภาพแสดงสถานะเฟสของเซรามิก $1-x\text{BNT}-x\text{BT}$ ที่ $x=0-30 \text{ mol}\%$ (24)

Chenggang Xu และคณะ (25) เตรียมเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ที่ $x=0-0.12$ แคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850°C และ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

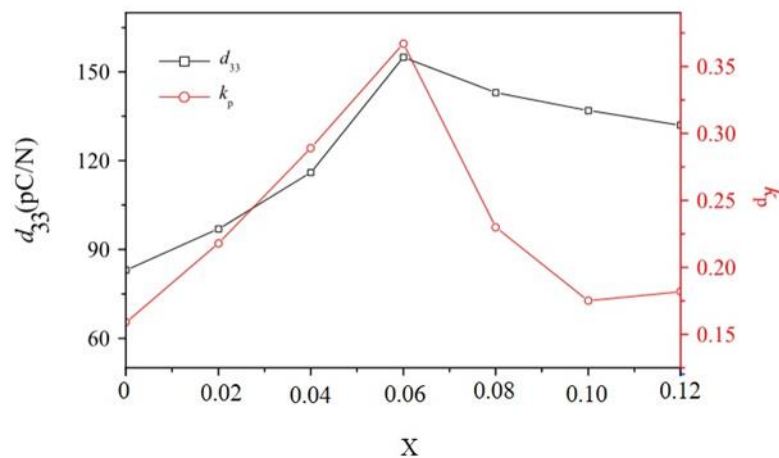
ตามลำดับ เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลบริสุทธิ์ที่ $x=0$ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น เริ่มปรากฏโครงสร้างเฟสเทอร์โกนอลและเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนแสดงโครงสร้างเฟสเทอร์โกนอลบริสุทธิ์ที่ $x \geq 0.10$ ดังแสดงในภาพ 13 ลักษณะเกรนของเซรามิกเป็นรูปหลายเหลี่ยม มีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง (anisotropic) ไร้รูพรุนและมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูง (>97%) สำหรับ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ที่ $x=0$ ขนาดเกรนใหญ่ อยู่ในช่วง $4-6 \mu\text{m}$ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.06 ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจนอยู่ในช่วง $2 \mu\text{m}$ เนื่องจากการเติม BaTiO_3 จะยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกพบว่า P_r เพิ่มขึ้น เมื่อ x เพิ่มขึ้น แสดงค่า P_r สูงสุด ($38.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ที่ $x=0.06$ หลังจากนั้นลดลง E_c ลดลงตั้งแต่ $5.69 \text{ kV}/\text{mm}$ จนถึง $3.25 \text{ kV}/\text{mm}$ เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ไปจนถึง 0.12 ดังแสดงในภาพ 14 เซรามิกแสดงสมบัติโพซิโวลีติกที่ ดี ที่ x เป็น 0.06 ($d_{33}=83 \text{ pC}/\text{N}$ และ $K_p=0.159$) ดังแสดงในภาพ 15



ภาพ 13 แบบรูปการฉีกเย็บเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25)



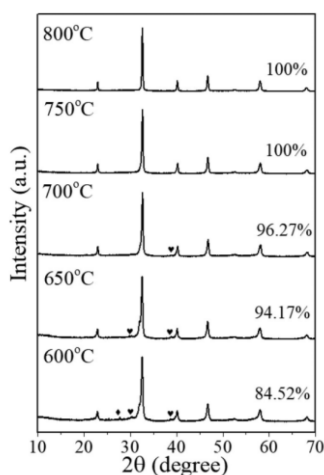
ภาพ 14 สมบัติเพริโรอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25)



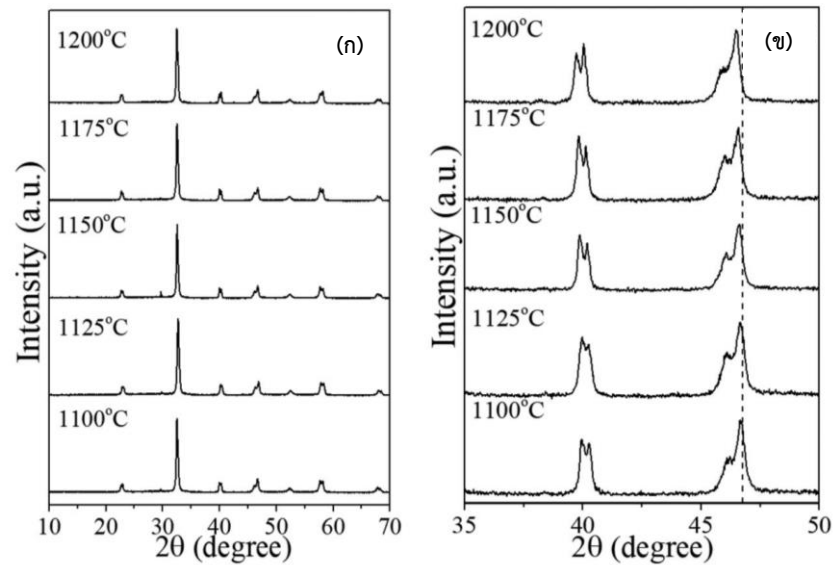
ภาพ 15 สมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ที่ $x=0-0.12$ (25)

ต่อมา Bhoowadol Thatawong และคณะ (26) สังเคราะห์เซรามิก $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (0.94BNT-0.06BT) ด้วยวิธีเผาไหม้สถานะของแข็ง โดยแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 600°C ถึง 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์อุณหภูมิ 1100°C ถึง 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ผลึกแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750°C ดังแสดงในภาพ 16 ซึ่งต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาของแข็ง 150°C หลังจากนั้นซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1100 ถึง 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากภาพ 17(ก) เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสผสมระหว่างรอมโบอีตรัลและเททระโกนอลในทุกตัวอย่าง พิจารณาเลี้ยวเบนเคลื่อนไปมุมที่ต่ำกว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในภาพ 17(ข) เป็น

ผลจากแลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิกเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ โครงสร้างจุลของผงผลึก แสดงรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 230-300 nm โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกซินเตอร์ที่ 1100 ถึง 1200°C เกรนมีรูปร่างหลายเหลี่ยมและเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง รูพรุนของเซรามิกลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นถึง 1150°C ขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 1.18-2.46 μm ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น แสดงค่าสูงสุดที่ 1150°C (5.84 g/cm^3) และหลังจากนั้นลดลง ดังแสดงในตาราง 1 โดยความหนาแน่นสอดคล้องกับผลของโครงสร้างจุลภาคสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก โดยเส้นโค้งแสดงพีค 2 บริเวณ พีคแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ เรียกว่า T_d (depolarization temperature) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงสมมาตรของโพลานาโนรีเจียน (polar nanoregions, PNRs) จากโครงสร้างรวมโบฮีตริลเป็นเทอร์อะโกนัลในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal evolution process) พีคที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150°C T_d เคลื่อนตัวไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า จาก 116 เป็น 113°C หลังจากนั้นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นและ T_m อยู่ใน ช่วง 275-295°C ดังแสดงในตาราง 1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ T_m (ϵ_m) เพิ่มขึ้นจาก 5150 ถึง 8405 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150°C หลังจากนั้นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ สอดคล้องกับผลของความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาค ค่า d_{33} เพิ่มขึ้นจาก 134 เป็น 161 pC/N เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 เป็น 1150°C หลังจากนั้นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 1



ภาพ 16 แบบรูปการณ็เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.94BNT-0.06BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ ระหว่าง 600 ถึง 800°C (26)

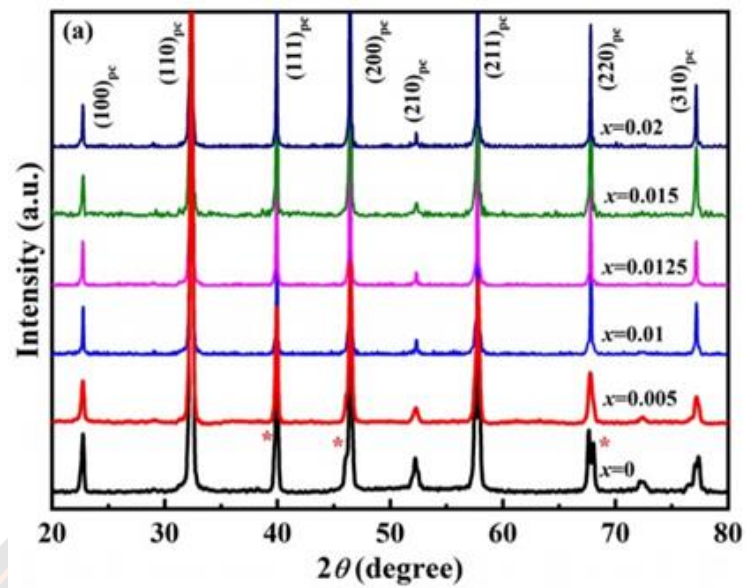


ภาพ 17 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1100 ถึง 1200°C ที่มุม (ก) $2\theta=10-70^\circ$ และ (ข) $2\theta=36-50^\circ$ (26)
 ตาราง 1 ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก 0.94BNT-0.06BT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1100 ถึง 1200°C (26)

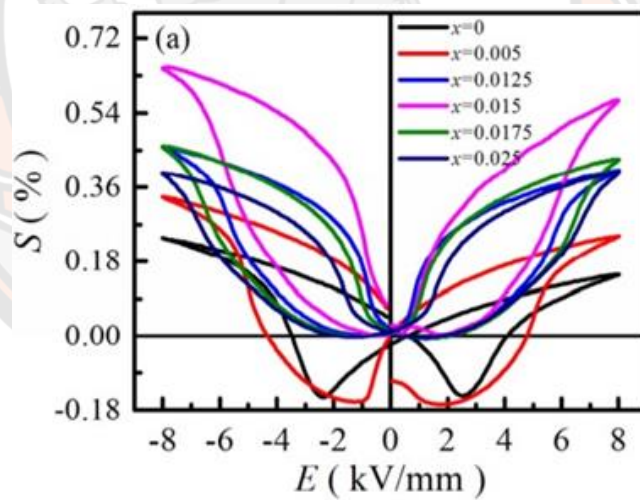
Sintering Temperature (°C)	Measured density (g/cm ³)	Theoretical density (%)	Phase transition (°C)		T _{F-R} (°C)	ε _m	tanδ at T _m	P _r (μC/cm ²)	E _c (kV/cm ²)	d ₃₃ (pC/N)
			T _d	T _m						
1100	5.56	92.98	116.1	284.6	117.0	5150	0.07	-	-	134
1125	5.67	94.82	115.6	278.2	116.6	7043	0.06	-	-	155
1150	5.84	97.66	113.7	280.6	112.3	8405	0.06	28.24	22.13	161
1175	5.77	96.49	130.3	278.3	113.1	7673	0.03	26.79	23.35	157
1200	5.74	95.99	133.2	293.7	125.1	6263	0.08	28.08	26.32	140

การแทนไอออนที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออนที่มีรัศมีต่างกัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า เนื่องจากโครงสร้างแลตทิซเกิดการบิดเบี้ยว ในทำนองเดียวกัน การแทนที่ด้วยไอออนร่วม (complex ions) ทำให้แลตทิซและโครงสร้างเฉพาะที่ (local structure) ของเซรามิกบิดเบี้ยว ดังนั้นการทำลายความเป็นระเบียบของเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric order) ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดย Qiumei Wei และคณะ (12) ศึกษาเซรามิก (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.93}Ba_{0.07}TiO₃ ถูกแทนที่ด้วยไอออนร่วม (Zn²⁺_{1/3} Nb⁵⁺_{2/3})⁴⁺ ที่ x=0-0.025 พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 18 ที่ x=0 พิกการเลี้ยวเบน (111)_{pc} ที่มุมประมาณ 40° และพิกการเลี้ยวเบน (200)_{pc} ที่มุมประมาณ 46°

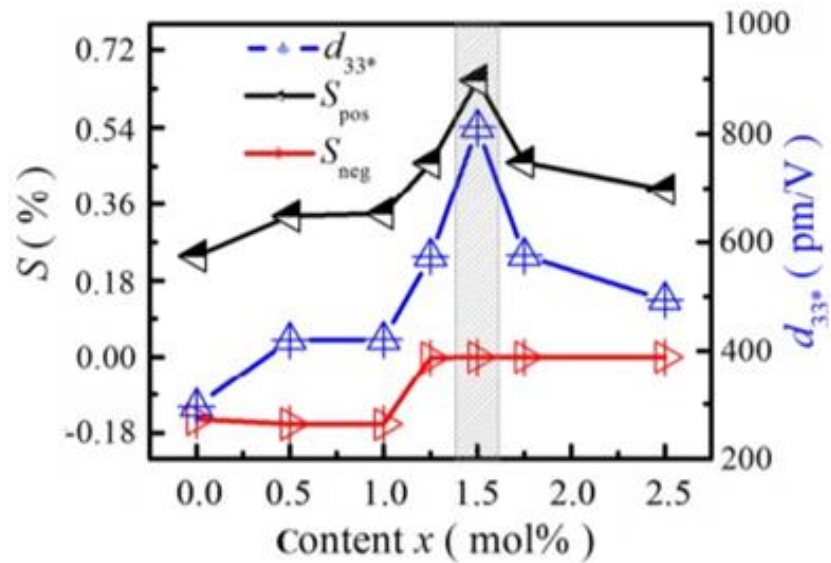
แยกเป็นฟิสิกส์ แสดงโครงสร้างเฟสรวมแบบบรอมโบฮีตรัล $R3c$ และเททระโกนอล $P4bm$ เมื่อเติม $(Zn^{2+}_{1/3} Nb^{5+}_{2/3})^{4+}$ แทนที่ Ti^{4+} โดยที่ $x > 0$ ฟิสิกส์หลอมรวมกันเป็นฟิสิกส์เดียว ซึ่งอาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซเพียงเล็กน้อย การแทนที่ของ $(Zn^{2+}_{1/3} Nb^{5+}_{2/3})^{4+}$ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสรวมไปเป็นโครงสร้างเททระโกนอลและเป็นผลให้ฟิสิกส์การเลี้ยวเบน $(111)_{pc}$ และ $(200)_{pc}$ เลื่อนไปทางมุมที่ต่ำลง ดังแสดงในภาพ 18 เนื่องจากขนาดรัศมีไอออนของ Zn^{2+} (0.745 Å) และ Nb^{5+} (0.64 Å) มากกว่า Ti^{4+} (0.605 Å) แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.93}Ba_{0.07}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_{1-x}O_3$ ที่ $x=0.015$ และ 0.02 วิเคราะห์โดยวิธีการปรับแต่งเรียทเวลต์ ในตัวอย่างที่ผ่านการโพลมาแล้ว ที่ $x=0.015$ แสดงเฟสรวมไม่สมมาตรของเฟสบรอมโบฮีตรัล $R3c$ (17.0%) และเฟสเททระโกนอล $P4bm$ (83.0%) เฟสบรอมโบฮีตรัล $R3c$ ที่แสดงในเมทริกซ์เททระโกนอลมีผลต่อการเกิดความเครียดขนาดใหญ่ สำหรับ $x=0.02$ ในตัวอย่างที่ผ่านการโพล แสดงการอยู่ร่วมกันของเฟสรวมสมมาตรของเฟสคิวบิก $Pm3m$ (83.9%) และเฟสเททระโกนอล $P4bm$ (16.1%) ซึ่งบ่งบอกว่าโครงสร้างชั่วคราวในตัวอย่างไม่ผ่านการโพลทั้งสองตัวอย่างแสดงเฟสรวมกันของเฟสคิวบิก $Pm3m$ (93.5% สำหรับ $x=0.015$ และ 95.4% สำหรับ $x=0.02$) และเฟสเททระโกนอล $P4bm$ (6.5% สำหรับ $x=0.015$ และ 4.6% สำหรับ $x=0.02$) เปรียบเทียบกันระหว่างก่อนและหลังการโพล สรุปได้ว่า การโพลด้วยไฟฟ้าทำให้เกิดโครงสร้างเฟสโรอิเล็กทริกแบบไม่สมมาตร เส้นโค้งความเครียด (S-E loops) ของเซรามิก $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.93}Ba_{0.07}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_{1-x}O_3$ ตั้งแต่ $x=0$ ถึง 0.025 ดังแสดงในภาพ 19 ที่ $x=0$ วงวน S-E แสดงความเครียดเชิงลบ บ่งบอกถึงความเป็น non-ergodic จากนั้นเมื่อเพิ่ม $(Zn^{2+}_{1/3} Nb^{5+}_{2/3})^{4+}$ เห็นได้ว่าความเครียดเชิงลบหายไปและแสดงลักษณะเฉพาะของ ergodic อย่างชัดเจนที่ $x \geq 0.0125$ สมบัติโพสิโวลิตีฟของเซรามิก $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.93}Ba_{0.07}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_{1-x}O_3$ พบว่า ที่ $x < 0.015$ ความเครียดเชิงบวก (S_{pos}) จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเครียดเชิงลบ (S_{neg}) จะลดลง การลดลงของ S_{neg} เนื่องจากการสลับของเฟสโรอิเล็กทริกโดเมนที่มาจาก non-ergodic ลดลง ที่ $x=0.0125$ ไม่พบ S_{neg} หมายความว่าพฤติกรรมความเครียดเริ่มอยู่ภายใต้การควบคุมของ ergodic ความเครียดสูงสุดพบที่ $x=0.015$ (0.65% และ $d_{33}^* = 812$ pm/V) ดังแสดงในภาพ 20 วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.93}Ba_{0.07}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_{1-x}O_3$ ที่ x ตั้งแต่ 0 ถึง 0.025 ดังแสดงในภาพ 21 สำหรับตัวอย่าง $x < 0.005$ แสดงวงวน P-E อิมิตัว ซึ่งหมายถึงตัวอย่างอยู่ภายใต้สถานะ non-ergodic ที่ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.005 วงวน P-E เริ่มคอดกิ่ว (pinched) ซึ่งอาจจะเปลี่ยนสถานะเป็น ergodic การเพิ่มขึ้นของ $(Zn^{2+}_{1/3} Nb^{5+}_{2/3})^{4+}$ เป็นผลให้วงวน P-E คอดกิ่วมากยิ่งขึ้น ซึ่งหมายถึงสถานะ ergodic เดิมโตมากขึ้นด้วย



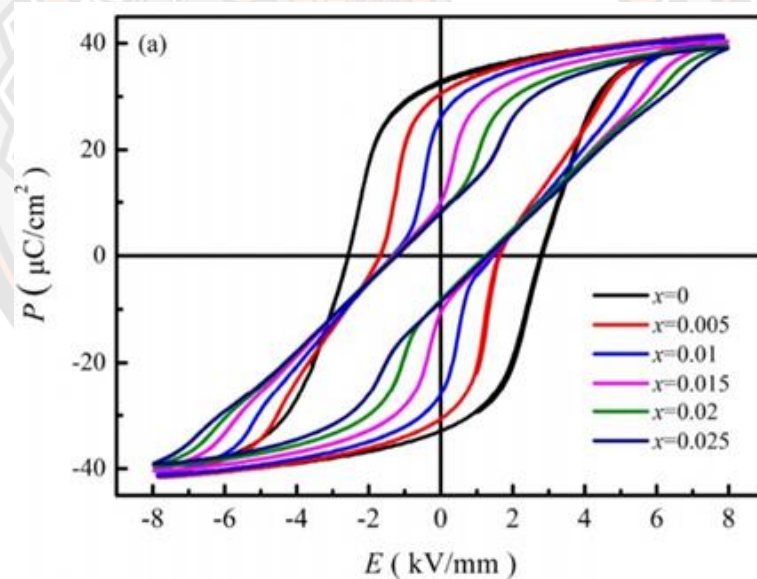
ภาพ 18 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออนร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12)



ภาพ 19 เส้นโค้งความเครียดของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออนร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12)



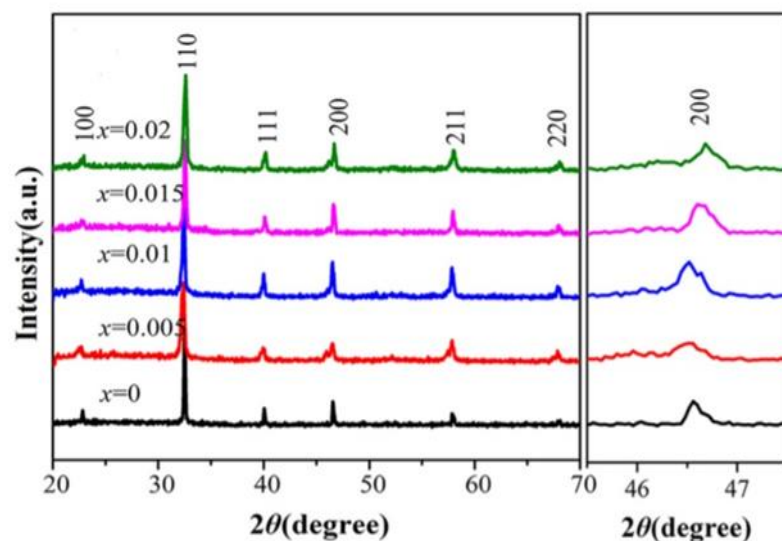
ภาพ 20 สมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออนร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12)



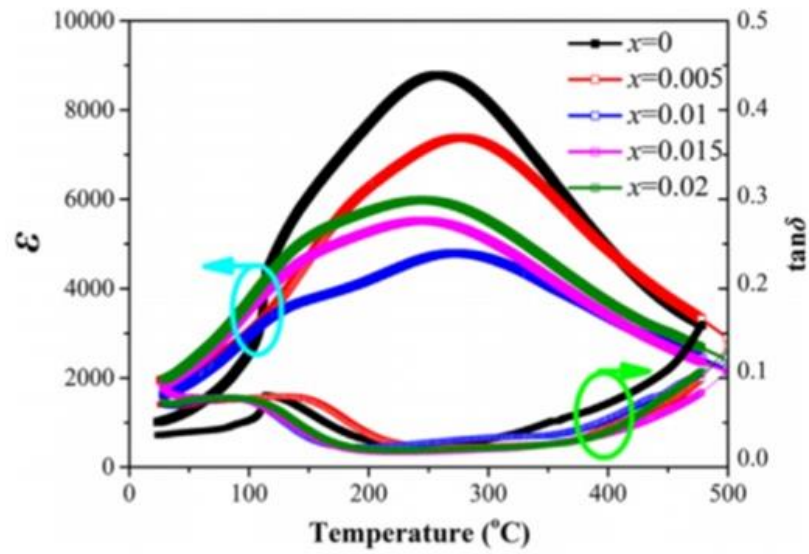
ภาพ 21 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ถูกแทนที่ด้วยไอออนร่วม $(\text{Zn}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})^{4+}$ ที่ $x=0-0.025$ (12)

ต่อมา Liangliang Li และคณะ (27) เติมไอออนร่วม $(\text{Al}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})^{4+}$ ในปริมาณ $x=0-0.020$ ลงในตำแหน่ง B ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติกริยาของแข็ง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง พิกการเลี้ยวเบนที่มุม

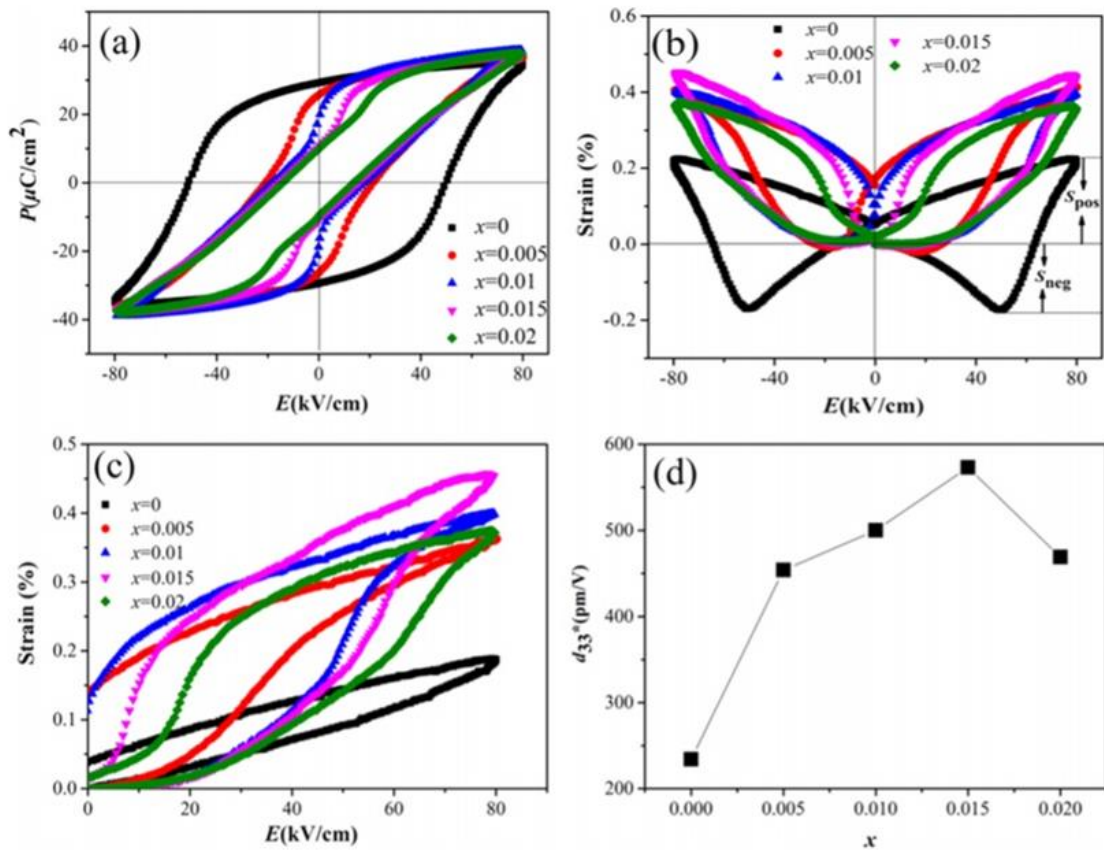
ประมาณ $46-47^\circ$ เลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น ดังแสดงในภาพ 22 เป็นผลจากการเติม $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ ทำให้หน่วยเซลล์หดตัว เนื่องจากขนาดรัศมีไอออนของ $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ (0.568 \AA) น้อยกว่า Ti^{4+} (0.605 \AA) สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_xO_3$ ที่ $x=0-0.02$ แสดงในภาพ 23 เกิดพีคขึ้นสองบริเวณ พีคเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเป็นพีคการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (T_{F-R}) พีคที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) เมื่อเพิ่ม $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดลดลงและพีค T_m กว้างขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น พีค T_{F-R} เลื่อนลงไปที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อเติม $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ บ่งบอกถึงองค์ประกอบที่เกิดขึ้นของการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากการก่อตัวของขอบเขตของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (F-R) จากภาพ 24 เซรามิกแสดงวงวนฮีสเทอรีซิสอิมิตัวแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อเพิ่ม $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ วงวนเริ่มคอดกัว บ่งบอกว่าเซรามิกเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เซรามิกแสดงเส้นโค้งความเครียดแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกและแสดงความเครียดเชิงลบ S_{neg} เมื่อเพิ่ม $(Al_{0.5}Sb_{0.5})^{4+}$ ความเครียดเชิงลบ S_{neg} หายไปพร้อมกันกับ ความเครียดเชิงบวก S_{pos} เพิ่มขึ้น ความเครียดสูงสุด (0.46%) และความเครียดปกติ ($d_{33}^* = 573 \text{ pm/V}$) ที่ $x=0.015$



ภาพ 22 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_xO_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27)



ภาพ 23 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27)



ภาพ 24 สมบัติเพียโรอิเล็กทริก และไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ $x=0-0.020$ (27)

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรท ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99%
2. โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. แบเรียมไนเตรท ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
5. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
6. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ 99%
7. อะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98%
8. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99%
9. ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)
10. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99%

วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1. ชั่งสารตั้งต้นของระบบ $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เติมด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ ($\text{BNBT}_{1-x}\text{LN}_x$) ที่ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, และ 0.04 mol% ตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารตั้งต้นจากการชั่งตามข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอล โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น หลังจากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารละลายที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล

4. ออบสารละลายเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อแยกเอทานอลออกจากสารละลาย
5. นำผงผลึกที่ผ่านการอบ มาบดผสมโกลซินด้วยอัตราส่วน 1:1.1111 (อัตราส่วนการจุดระเบิด) (propellant ratio)
6. นำผงผลึกที่บดผสมโกลซินแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที
7. นำผงผลึกหลังจากแคลไซน์มาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
8. นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
9. จากนั้นนำผงผลึก $\text{BNBT}_{1-x}\text{LN}_x$ ซึ่งผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa
10. ชินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ เป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
11. นำเซรามิกที่ผ่านการชินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

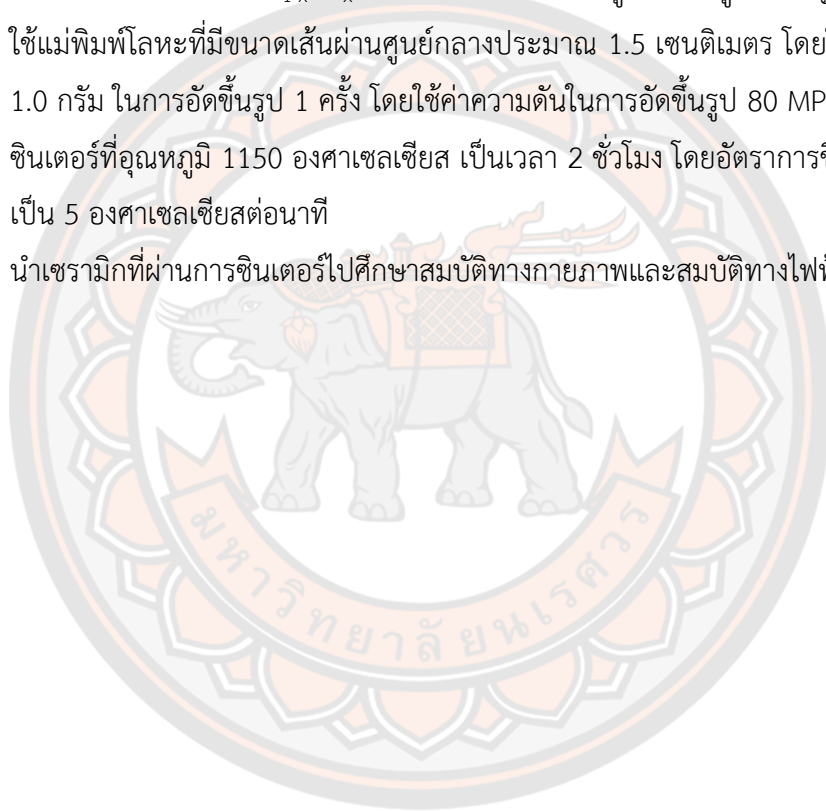
1. ชั่งสารตั้งต้นของระบบ $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เติมด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$ ($\text{BNBT}_{1-x}\text{NN}_x$) ที่ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 mol% ตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารตั้งต้นจากการชั่งตามข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอล โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น หลังจากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารละลายที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล
4. ออบสารละลายเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อแยกเอทานอลออกจากสารละลาย

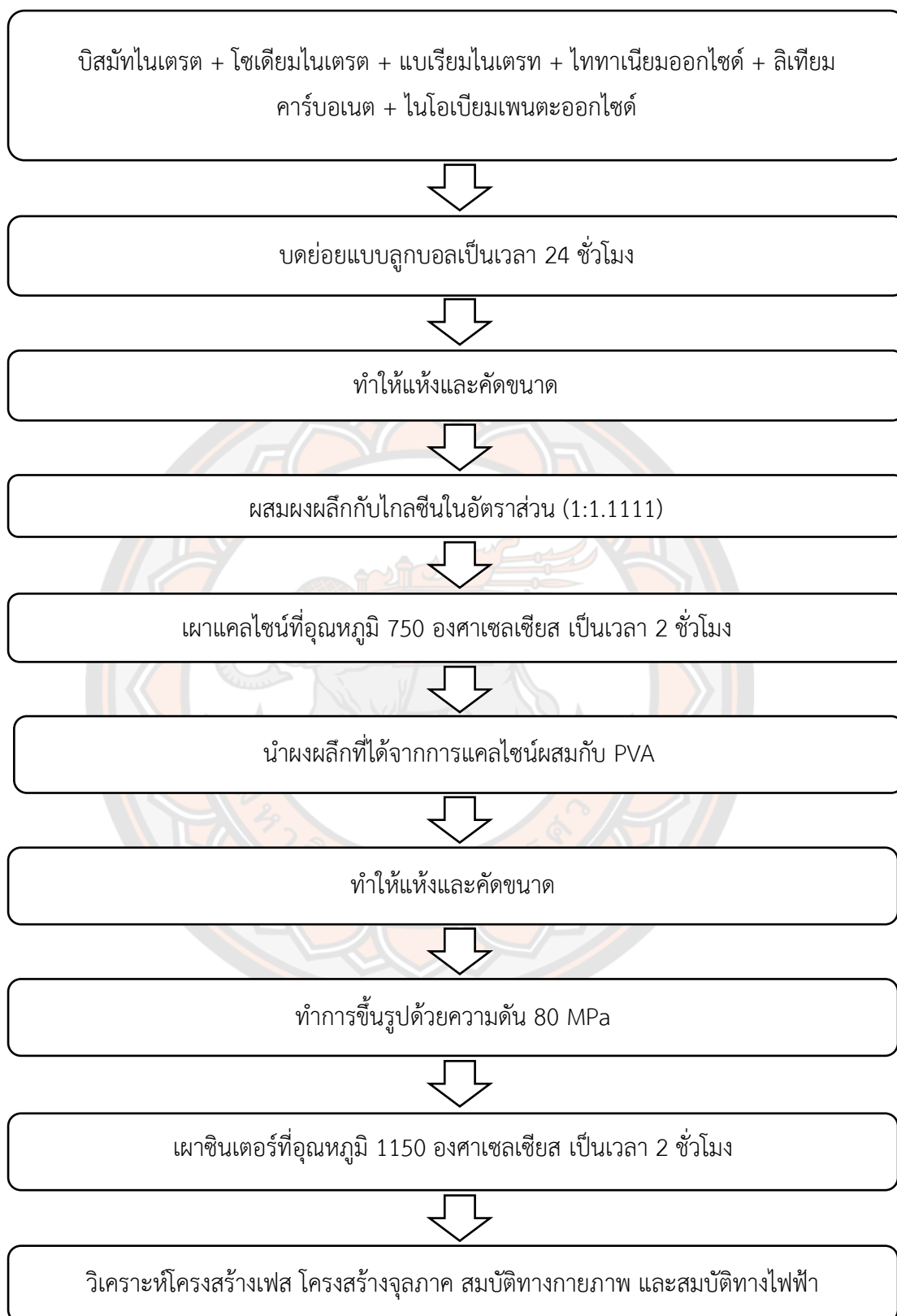
5. นำผงผลึกที่ผ่านการอบ มาบดผสมโกลซินด้วยอัตราส่วน 1:1.1111 (อัตราส่วนการจุดระเบิด) (propellant ratio)
6. นำผงผลึกที่บดผสมโกลซินแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที
7. นำผงผลึกหลังจากแคลไซน์มาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
8. นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
9. จากนั้นนำผงผลึก $\text{BNBT}_{1-x}\text{NN}_x$ ซึ่งผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa
10. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ เป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
11. นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

การสังเคราะห์เซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{AlNb})^{4+}$ ในบริเวณ B ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

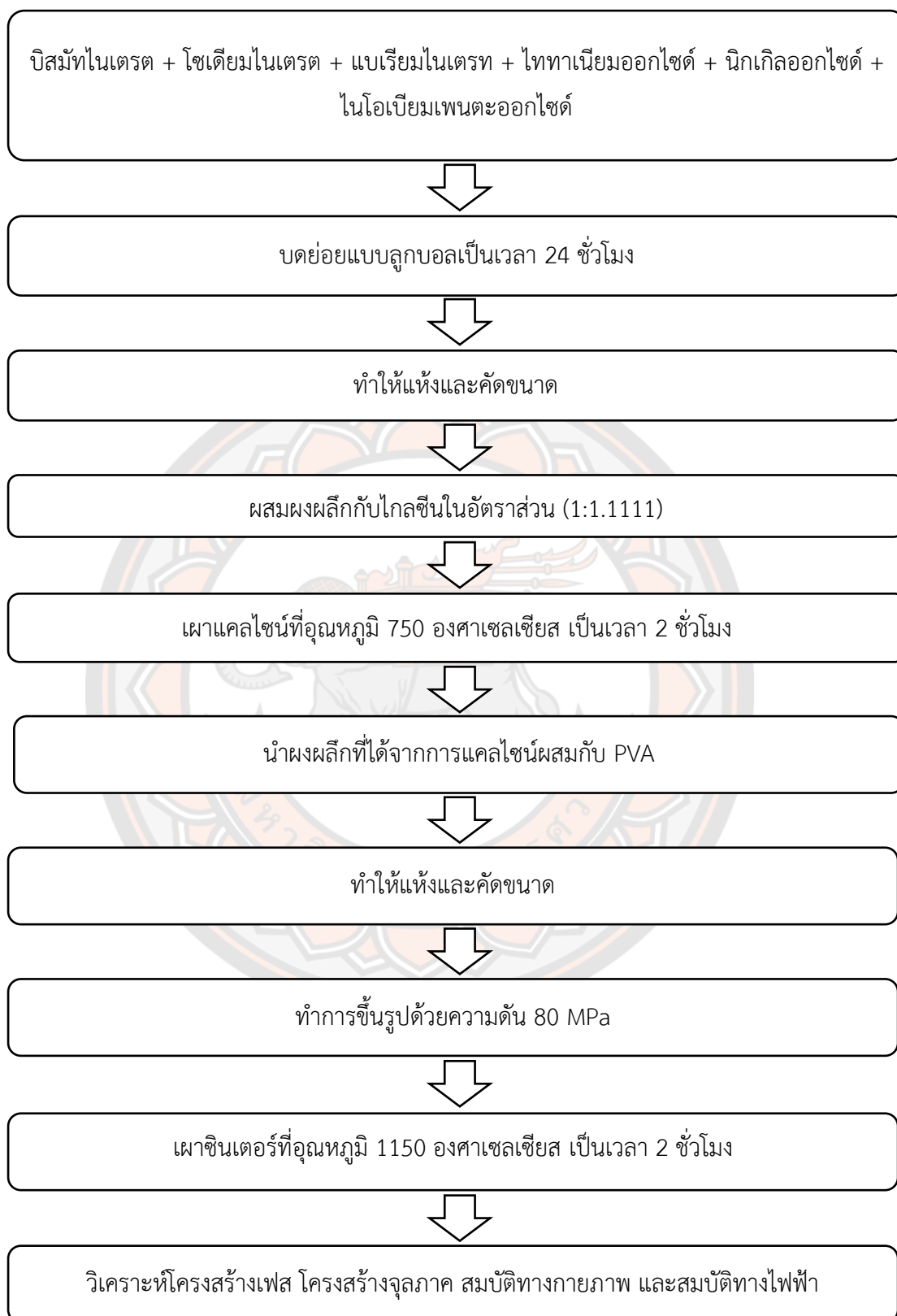
1. ซังสารตั้งต้นของระบบ $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ที่เติมด้วย $(\text{AlNb})^{4+}$ ($\text{BNBT}_{1-x}\text{AN}_x$) ที่ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 mol% ตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารตั้งต้นจากการซังตามข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอล โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น หลังจากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วนำสารละลายที่อยู่ในกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล
4. อบสารละลายเดาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อแยกเอทานอลออกจากสารละลาย
5. นำผงผลึกที่ผ่านการอบ มาบดผสมโกลซินด้วยอัตราส่วน 1:1.1111 (อัตราส่วนการจุดระเบิด) (propellant ratio)

6. นำผงผลึกที่บดผสมโกลซินแล้วมาใส่ในถ้วยอะลูมินา จากนั้นนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที
7. นำผงผลึกหลังจากแคลไซน์มาผสม PVA ลงไปปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
8. นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกสารละลายออกจากเม็ดบอล หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
9. จากนั้นนำผงผลึก $\text{BNBT}_{1-x}\text{AN}_x$ ซึ่งผสม PVA มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกปริมาณ 1.0 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa
10. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ เป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
11. นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

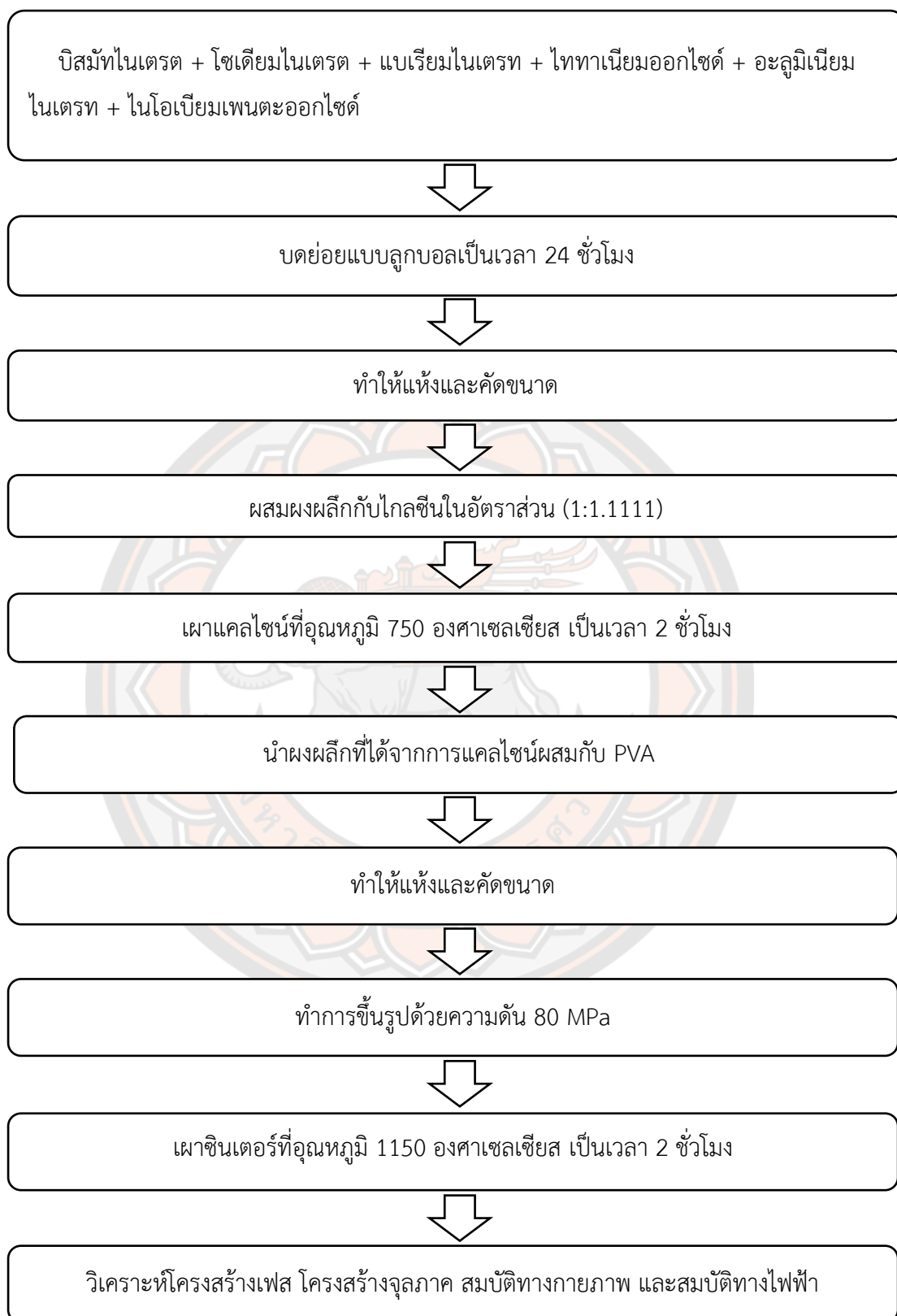




ภาพ 25 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$



ภาพ 26 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$



ภาพ 27 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNBT เจือแบบแทนที่ด้วย $(\text{AlNb})^{4+}$

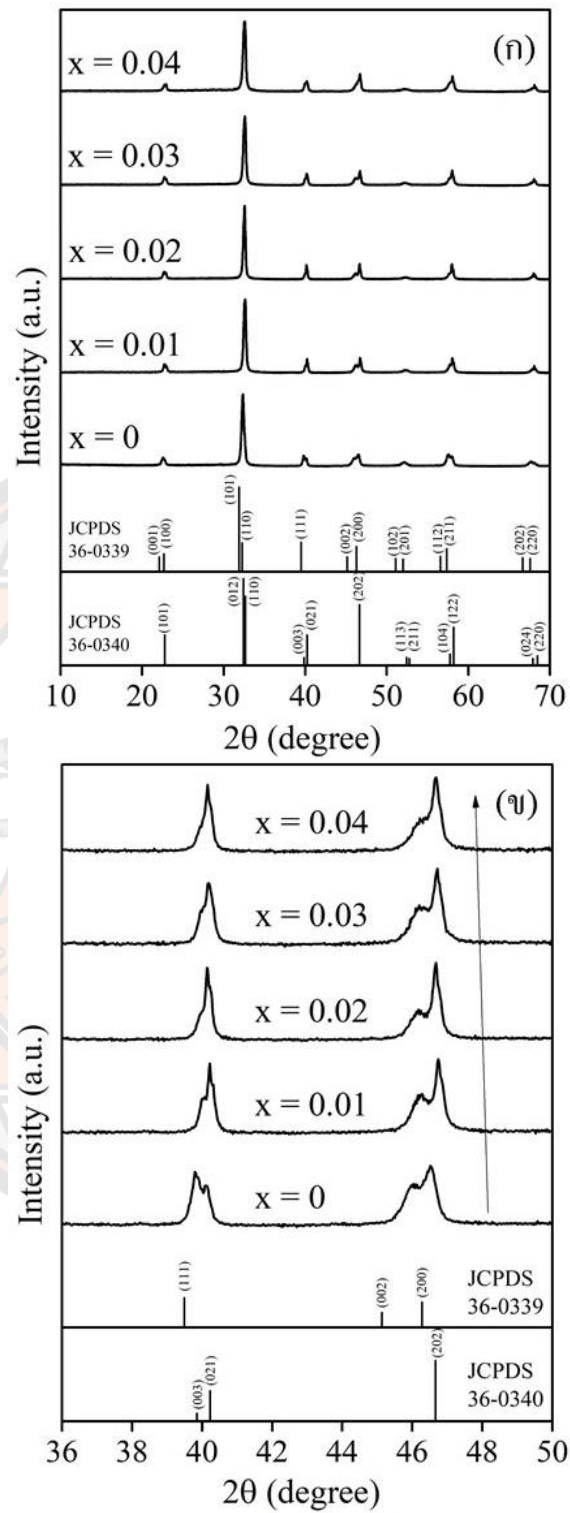
บทที่ 4

วิเคราะห์ผลการทดลอง

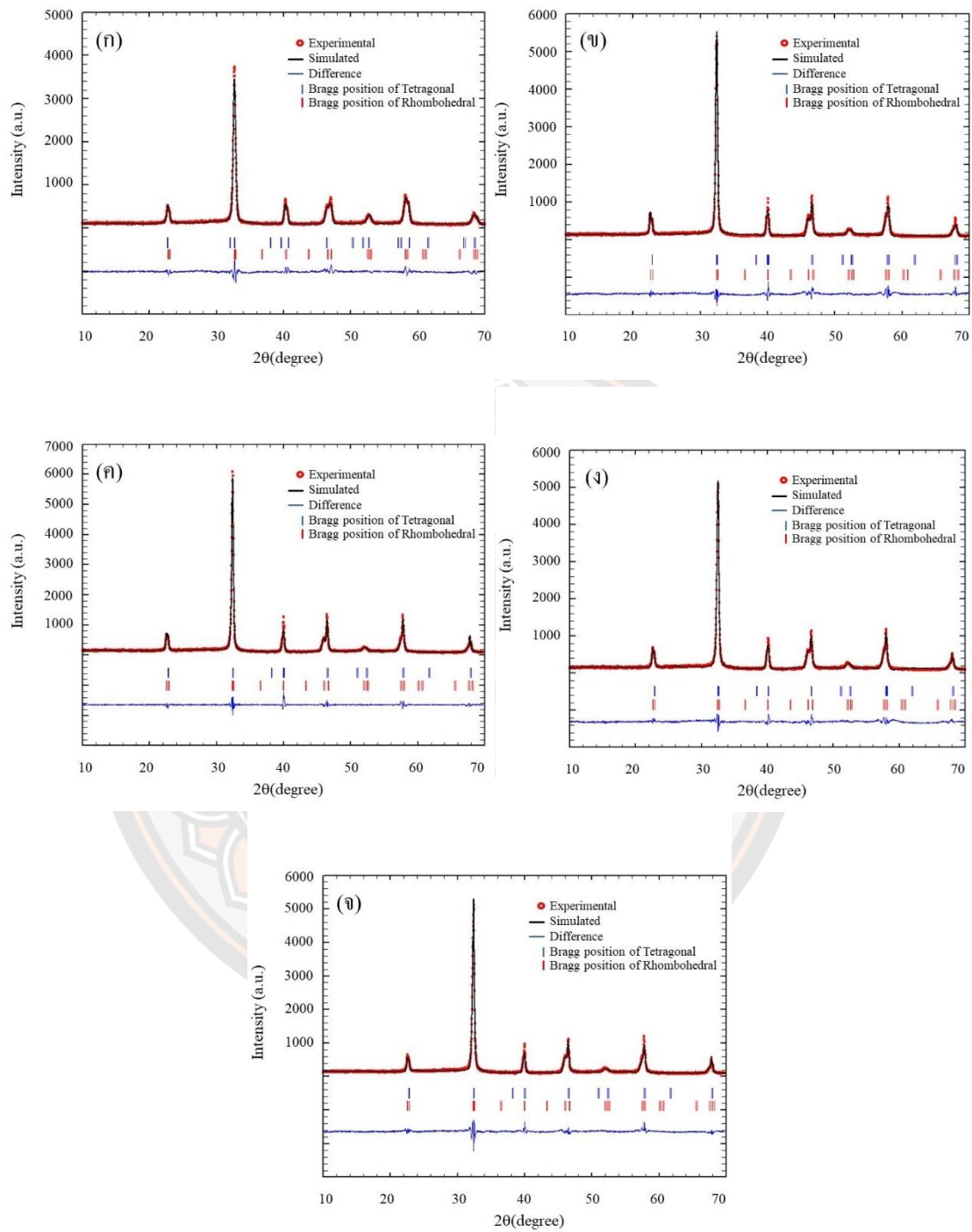
การวิเคราะห์โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNBT เติมแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ ในบริเวณ B โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณการเติม $(\text{LiNb})^{4+}$ อยู่ในช่วง 0.00 ถึง 0.04 mol% ที่มุม $2\theta=10-70^\circ$ แสดงในภาพ 28 (ก) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง ซึ่งสันนิษฐานได้ว่า $(\text{LiNb})^{4+}$ กระจายตัวเข้าไปในแลตทิซของเซรามิก BNBT ได้อย่างสมบูรณ์ โดยทั่วไปแล้วลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรอมโบอีดรัลแสดงพีกคู่การเลี้ยวเบน $(003)_R/(021)_R$ ที่มุม 2θ ประมาณ 40° และพีกเดี่ยวการเลี้ยวเบน $(202)_R$ ที่มุม 2θ ประมาณ 46° (28) ในขณะที่ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทตระโกนัลแสดงพีกเดี่ยวการเลี้ยวเบน $(111)_T$ ที่มุม 2θ ประมาณ 40° และพีกคู่การเลี้ยวเบน $(002)_T/(200)_T$ ที่มุม 2θ ประมาณ 46° (29) เมื่อขยายมุมแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม $2\theta=36-50^\circ$ ดังแสดงในภาพ 28 (ข) พบว่าพีกคู่การเลี้ยวเบน $(003)_R/(021)_R$ และ $(002)_T/(200)_T$ ที่มุม 2θ ประมาณ 40° และ 46° ตามลำดับ ในทุกตัวอย่าง สันนิษฐานได้ว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างแบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง พีกคู่ $(003)_R/(021)_R$ ที่มุม 2θ ประมาณ 40° มีการรวมกันกลายเป็นพีกเดี่ยวมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ พีกการเลี้ยวเบนขยับไปยังมุมต่ำกว่า ซึ่งบ่งบอกว่าการขยายตัวของขนาดหน่วยเซลล์ เนื่องจากไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าของ Li^+ (0.76 Å) และ Nb^{5+} (0.64 Å) แทนที่ Ti^{4+} (0.61 Å) ที่บริเวณ B

จากผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียทเวลด (Rietveld refinement method) ด้วยโปรแกรม Fullprof เพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและพารามิเตอร์เบื้องต้นของแลตทิซ ดังแสดงในภาพ 29 (ก)-(จ) และตารางที่ 2 ซึ่งยืนยันการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างโครงสร้างรอมโบอีดรัล ($R3c$) และโครงสร้างเทตระโกนัล ($P4bm$) (26) พบว่าเมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% โครงสร้างเทตระโกนัล (T) เพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 73% ในขณะที่โครงสร้างรอมโบอีดรัล (R) ลดลงจาก 53% เป็น 27% เซรามิก BNBT บริสุทธิ์แสดงอัตราส่วนโครงสร้าง R:T ใกล้เคียงกันในอัตราส่วน 47:53



ภาพ 28 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ ในช่วง 0.00 ถึง 0.04 mol% ที่มุม (ก) $2\theta = 10\text{-}70^\circ$ และ (ข) $2\theta = 36\text{-}50^\circ$



ภาพ 29 ผลการปรับแต่งเรียทเวลต์เซรามิก BNBT ที่เติมด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ ปริมาณ (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ

ตาราง 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ของ เซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb)⁴⁺ ระหว่าง 0.00 ถึง 0.04 mol%

ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์	ข้อมูลอะตอม							ปริมาณ โครงสร้าง (%)
		ธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.00	$\chi^2=1.7$ $R_p=19.9\%$ $R_{wp}=17.7\%$ $R_{exp}=12.8\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5938\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.42310	53
			$c=13.3016\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.36575	
			$c/a=2.3778$	Ti	0	0	0.0063	1.05992	
			$u=0.0821$	O	0.1260	0.3360	0.0833	0.0833	
			$v=0.1357$	Ba	0	0	0.2627	0.06105	
			$w=0.1285$	Li	0	0	0.0063	0	
				Nb	0	0	0.0063	0	
		<i>P4bm</i>	$a=5.4617\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.44565	47
		$c=3.9004\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.47245		
		$c/a=0.7141$	Ti	0	0	0	0.095867		
		$u=1.2668$	O1	0	0	0.5100	1.37665		
		$v=0.1364$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.22850		
		$w=0.009$	Ba	0	0.5	0.5450	0.04292		
			Li	0	0	0	0		
		Nb	0	0	0	0			
x=0.01	$\chi^2=3.0$ $R_p=30.2\%$ $R_{wp}=22.6\%$ $R_{exp}=12.9\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5091\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.3697	40
			$c=13.5244\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4678	
			$c/a=2.4548$	Ti	0	0	0.0063	1.0125	
			$u=-0.3466$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.3839	
			$v=0.1582$	Ba	0	0	0.2627	0.0741	
			$w=0.0469$	Li	0	0	0.0063	0.0011	
				Nb	0	0	0.0063	0.0032	
		<i>P4bm</i>	$a=5.4940\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4529	60
		$c=3.940\text{5}\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.4512		
		$c/a=0.7172$	Ti	0	0	0	0.8448		
		$u=1.9496$	O1	0	0	0.5100	0.9053		
		$v=0.1970$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.7645		
		$w=-0.1097$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0668		
			Li	0	0	0	0.0012		
		Nb	0	0	0	0.0028			

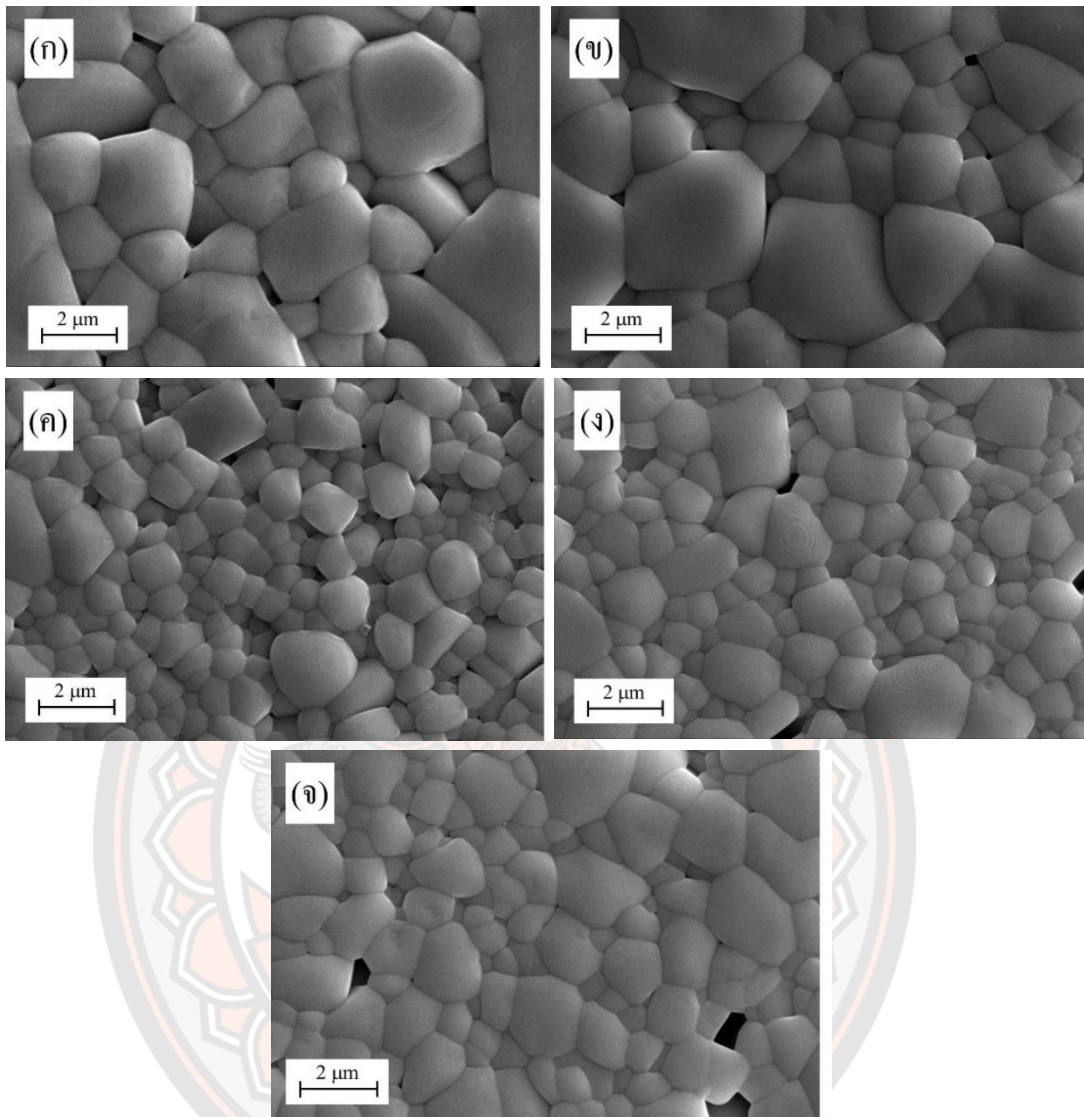
ตาราง 1 (ต่อ)

ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์		ข้อมูลอะตอม						ปริมาณ โครงสร้าง (%)
			ธาตุ	x	y	z	Occ.		
x=0.02	$\chi^2=1.2$ $R_p=16.6\%$ $R_{wp}=14.3\%$ $R_{exp}=13.1\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5223\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4338	37
			$c=13.5349\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5165	
			$c/a=2.4509$	Ti	0	0	0.0063	1.0973	
			$u=-0.0746$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.9691	
			$v=-0.0231$	Ba	0	0	0.2627	0.0840	
			$w=0.0618$	Li	0	0	0.0063	0.0021	
				Nb	0	0	0.0063	0.0061	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5044\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4001	63	
		$c=3.9452\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5185		
		$c/a=0.7167$	Ti	0	0	0	0.9522		
		$u=0.0888$	O1	0	0	0.5100	1.1945		
		$v=0.9005$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.8793		
		$w=-0.1468$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0610		
			Li	0	0	0	0.0028		
	Nb	0	0	0	0.0061				
x=0.03	$\chi^2=3.6$ $R_p=32.0\%$ $R_{wp}=24.5\%$ $R_{exp}=12.9\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5076\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4024	31
			$c=13.4810\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5134	
			$c/a=2.4476$	Ti	0	0	0.0063	1.0043	
			$u=-0.0228$	O	0.1260	0.3360	0.0833	2.8138	
			$v=0.0498$	Ba	0	0	0.2627	0.0746	
			$w=0.0778$	Li	0	0	0.0063	0.0022	
				Nb	0	0	0.0063	0.0128	
	<i>P4bm</i>	$a=5.4903\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.3750	69	
		$c=3.9340\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5130		
		$c/a=0.7165$	Ti	0	0	0	0.9726		
		$u=1.2215$	O1	0	0	0.5100	0.9714		
		$v=0.9262$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.3297		
		$w=-0.2257$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0614		
			Li	0	0	0	0.0029		
	Nb	0	0	0	0.0118				

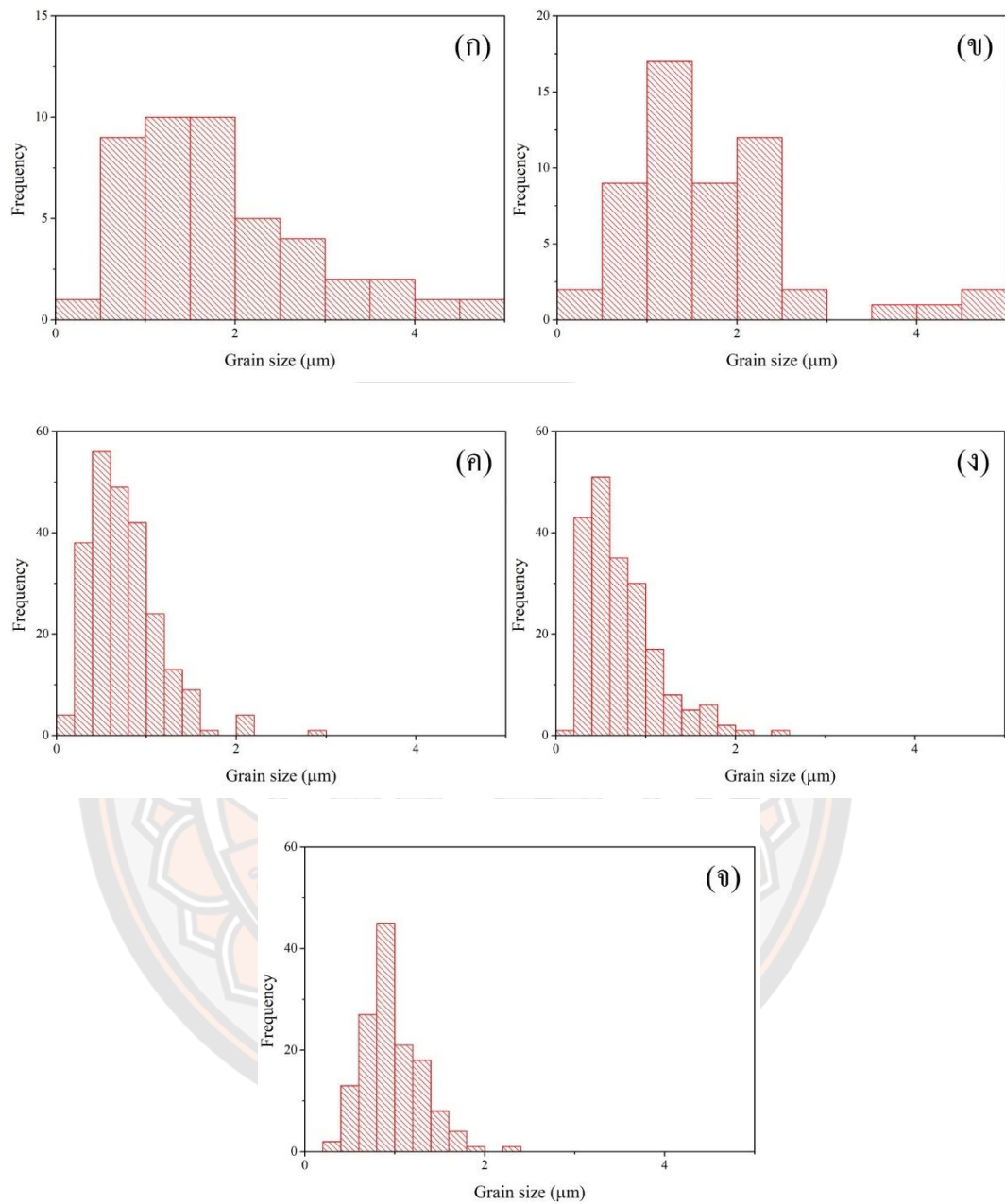
ตาราง 1 (ต่อ)

ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์			ข้อมูลอะตอม					ปริมาณ โครงสร้าง (%)	
				ธาตุ	x	y	z	Occ.		
x=0.04	$\chi^2=2.3$ $R_p=26.9\%$ $R_{wp}=20.5\%$ $R_{exp}=13.7\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5260\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.3847	27	
			$c=13.5460\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5127		
			$c/a=2.4512$	Ti	0	0	0.0063	0.9969		
			$u=-0.0954$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.2670		
			$v=0.0294$	Ba	0	0	0.2627	0.0682		
			$w=0.0582$	Li	0	0	0.0063	0.0047		
				Nb	0	0	0.0063	0.0127		
				Bi	0	0.5	0.5450	0.3631		73
				Na	0	0.5	0.5450	0.5102		
				Ti	0	0	0	0.9094		
	O1	0	0	0.5100	4.6367					
		<i>P4bm</i>	$a=5.5147\text{\AA}$	Bi	0	0.2710	0.2290	0.0150	1.1981	
			$c=3.9481\text{\AA}$	Na	0	0	0.5	0.5450	0.0530	
			$c/a=0.7159$	Ti	0	0	0	0.0039		
			$u=0.2415$	O1	0	0	0	0.0129		
			$v=0.8681$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.1981		
			$w=-0.1291$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0530		
				Li	0	0	0	0.0039		
				Nb	0	0	0	0.0129		

ภาพ 30 (ก)-(จ) แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการขัดแล้วกัดด้วยความร้อน (thermal etching) ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb)⁴⁺ ระหว่าง 0.00 ถึง 0.04 mol% พบว่าเซรามิกแสดงลักษณะเกรนเป็นรูปค่อนข้างกลมและการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทางในทุกตัวอย่าง รูพรุนเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ จากตาราง 3 การเติม (LiNb)⁴⁺ ส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.7 เป็น 0.9 μm เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% เนื่องจากการเติม (LiNb)⁴⁺ ทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง การกระจายตัวของเกรนลดลงเมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้น ดังภาพ 31 (ก)-(จ) เมื่อวัดความหนาแน่นของเซรามิก พบว่าความหนาแน่นลดลงจาก 5.84 เป็น 5.54 g/cm^3 เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% ตามตาราง 3



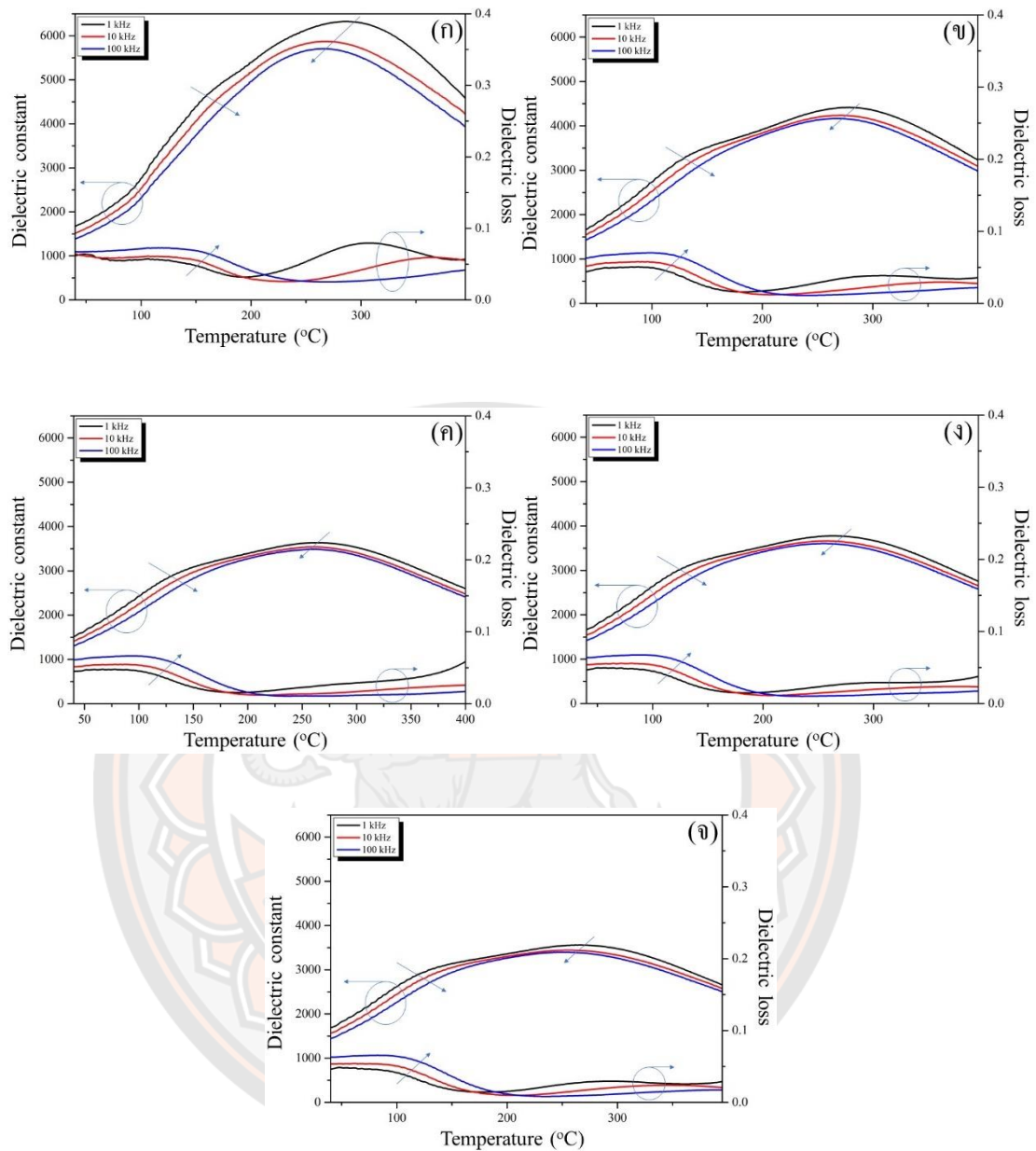
ภาพ 30 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ



ภาพ 31 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ

ภาพ 32 (ก)-(จ) แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่วัดในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450 °C และความถี่ 10 และ 100 kHz ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb)⁴⁺ ระหว่าง 0.00 ถึง 0.04 mol% สังเกตได้ว่าเกิดพีกขึ้นในสองช่วงความถี่อย่างชัดเจน โดยปกติแล้ว เซรามิก BNT แสดงพีกแรกบริเวณที่อุณหภูมิต่ำเป็นพีก เรียกว่า T_d (depolarization temperature) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงสมมาตรของโพลานาโนริเจียน (polar nanoregions, PNRs) จากโครงสร้างรอมโบฮีดรัลเป็นเทตระโกนัลในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal evolution process) (30) และพีกที่สองเกิดขึ้นที่บริเวณอุณหภูมิสูง เรียกว่า T_m (temperature of maximum dielectric constant) เป็นพีกที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงสุด (31) พบว่า ที่ความถี่ 1 kHz T_d ลดลงเล็กน้อยจาก 162 ถึง 133 °C เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% ดังตาราง 3 การลดลงของ T_d อาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของความเป็นระเบียบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric order) จากการแทนที่ของ (LiNb)⁴⁺ ในบริเวณ B ส่งผลให้ลดความเสถียรของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric domain) ซึ่ง T_d สามารถตีความได้ว่าเป็นตัวบ่งชี้ความเสถียรของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (32) ในทำนองเดียวกัน T_m ลดลงจาก 285 เป็น 264 °C เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% ดังตาราง 3 การแทนที่บริเวณ B ด้วยความแตกต่างของรัศมีไอออนทำให้เกิดความผิดปกติของแลตทิซ ซึ่งรบกวนความเป็นระเบียบเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว (long-range ferroelectric order) และเกิดสนามแบบสุ่มสูงในเซรามิก ส่งผลให้ค่า T_m ลดลง (33) สำหรับตัวอย่างทั้งหมด เส้นโค้งไดอิเล็กทริกแสดงจุดพีกที่กว้างและการกระจายความถี่สูงรอบๆ T_d และ T_m เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 100 kHz T_d จะเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ T_m จะเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลงตามที่แสดงในลูกศรในภาพ 32 (ก)-(จ) นอกจากนี้ การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_d ขยับไปอุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 100 kHz ตามที่แสดงในลูกศรประในภาพ 32 (ก)-(จ) จากผลลัพธ์เหล่านี้ สามารถจำแนกได้ว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ในทุกตัวอย่าง (34)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_m) และสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่ T_m ลดลงจาก 6324 เป็น 3559 และจาก 0.07 เป็น 0.03 ตามลำดับ เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.04 mol% ดังแสดงในตาราง 3 การลดลงของ ϵ_m อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโครงสร้างจาก MPB โครงสร้างจุลภาคแย่งและความหนาแน่นลดลง



ภาพ 32 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ

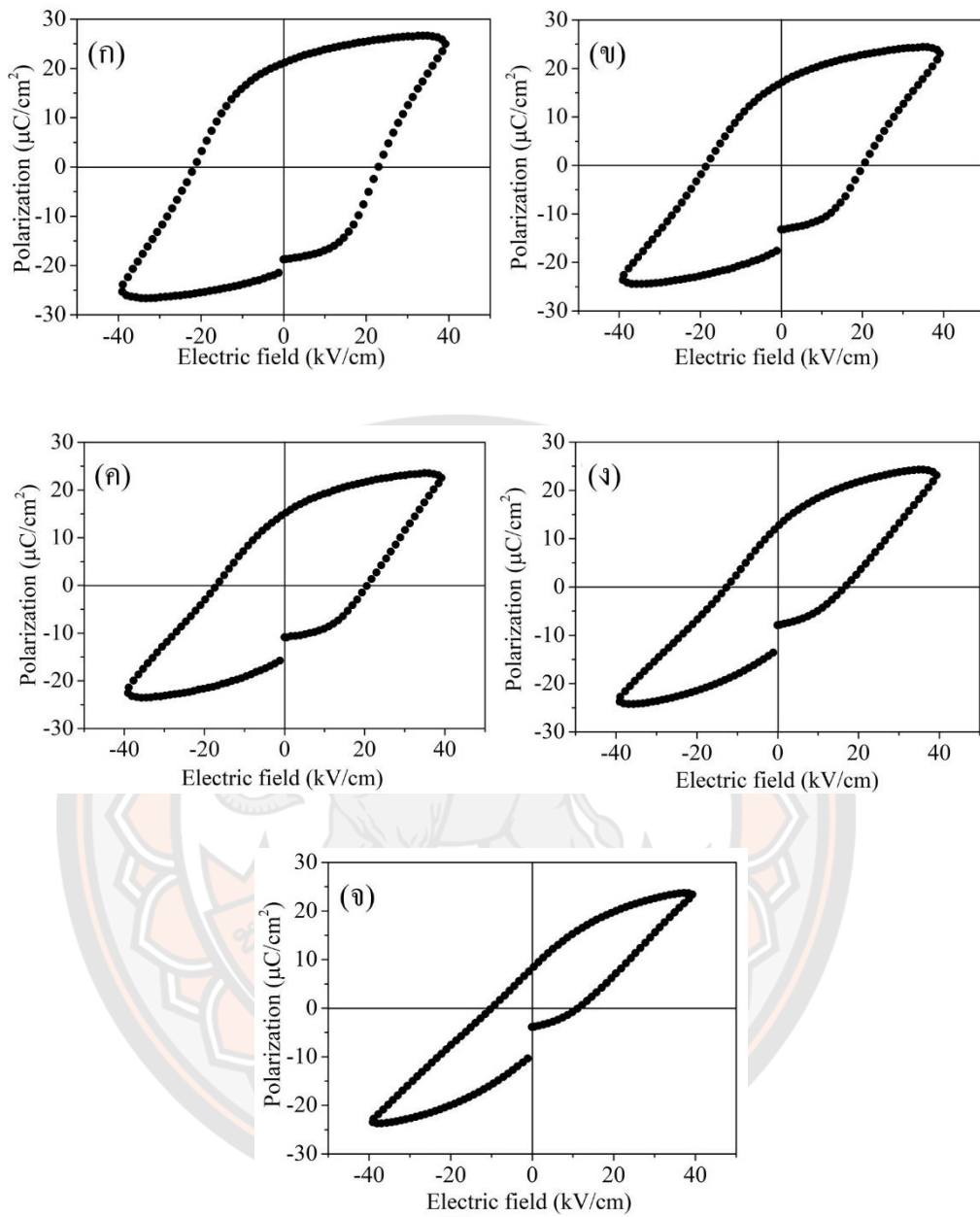
ภาพ 33 (ก)-(จ) แสดงวงวนโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E) หรือวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBT ที่เติมปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ ต่างกัน วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปแล้ว รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงพฤติกรรมทั้งแบบ ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกและ non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเซรามิกในตระกูล BNT แสดงพฤติกรรม ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเมื่อสนามไฟฟ้าถูกปล่อย ลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เกิดจาก

สนามไฟฟ้าจะแปลงกลับไปเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเริ่มต้น ในทางกลับกัน พฤติกรรม non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก จะเปลี่ยนเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างถาวรภายใต้สนามไฟฟ้า และลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะคล้ายกับเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป (35) จะเห็นได้ว่าเซรามิก BNBT ที่ไม่เติม (LiNb)⁴⁺ แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสขนาดใหญ่ที่มีโพลาริเซชันสูงสุดสูง (P_{max}) ที่ 25.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และโพลาริเซชันคงค้างสูง (P_r) ที่ 21.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ดังตาราง 3 ซึ่งบ่งบอกถึงพฤติกรรม non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก สอดคล้องกับผลลัพธ์ของ B. Thatawong และคณะ (26) เมื่อ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้น พบว่าวงวนฮิสเทอรีซิสคอดกั๋วและบางขึ้น โดย P_{max} ลดลงเล็กน้อยและ P_r ลดลงอย่างมาก ดังตาราง 3 ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงเป็นพฤติกรรม ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (36) การเปลี่ยนพฤติกรรมจาก non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็น ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก อาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของคำสั่งเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างโดเมนจาก macrodomain ไปเป็น microdomain โดยการเติม (LiNb)⁴⁺ (37)

จากตาราง 3 ค่า P_r และสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 21.2 เป็น 8.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และจาก 23.0 เป็น 11.8 kV/cm ตามลำดับ เมื่อปริมาณ (LiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.04 mol% เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างเทระโกนัล (38) และการแทนที่ของ (LiNb)⁴⁺ ทำให้ลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT บิดเบี้ยวอย่างมีนัยสำคัญ ทำให้ความเสถียรของไดโพลไฟฟ้า (electric dipole) ลดลง ส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเสื่อมลง (13)

ตาราง 3 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดโพลอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (LiNb)⁴⁺ ต่างๆ

ปริมาณ (LiNb) ⁴⁺ (mol%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m	$\tan\delta$ at T_m	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0.00	1.7	5.84	162	285	6324	0.07	25.9	21.2	23.0
0.01	1.7	5.73	138	276	4414	0.03	23.6	17.2	20.2
0.02	0.8	5.64	138	265	3638	0.02	23.2	15.0	20.1
0.03	0.9	5.62	134	265	3776	0.02	22.7	12.5	16.6
0.04	0.9	5.54	133	264	3559	0.02	22.2	8.6	11.8

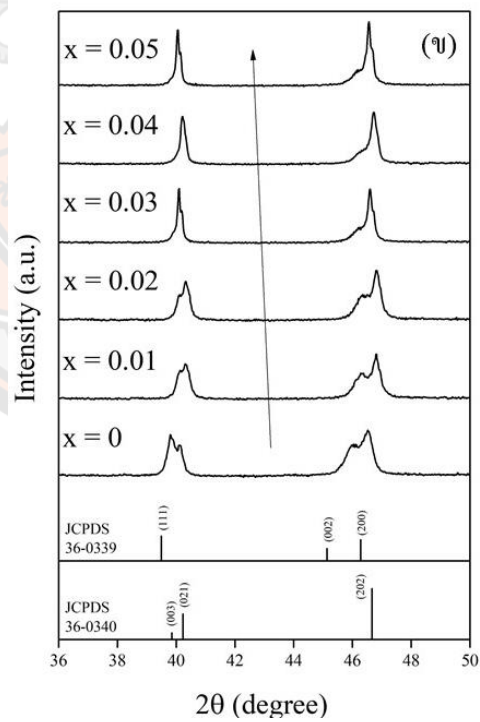
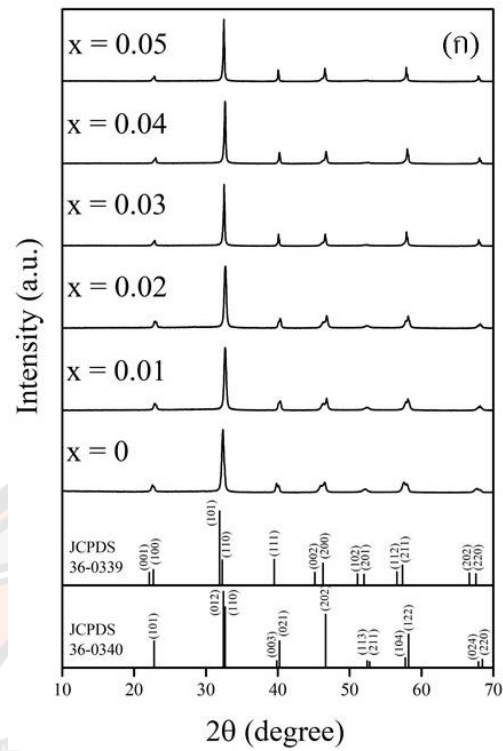


ภาพ 33 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT ที่ปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 และ (จ) 0.04 mol% ตามลำดับ

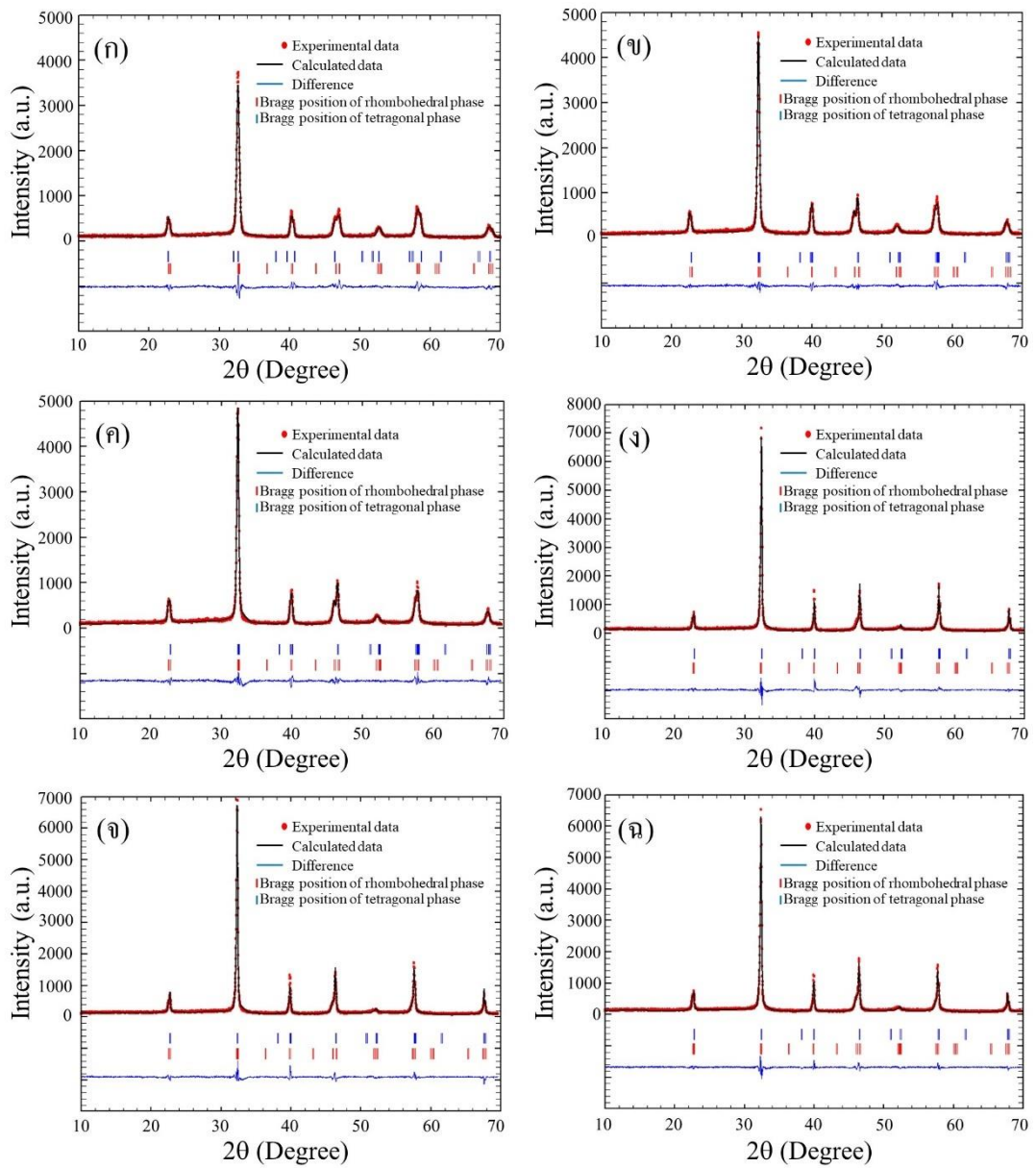
การวิเคราะห์ปริมาณการแทนที่ด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$ ในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ภาพ 34 (ก) แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT เติมด้วย $(\text{NiNb})^{4+}$ ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม $2\theta=10-70^\circ$ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง สามารถสันนิษฐานได้ว่า $(\text{NiNb})^{4+}$ กระจายตัวเข้าไปในแลตทิซของเซรามิก BNBT ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อขยายแบบรูปการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta=36-50^\circ$ ดังแสดงในภาพ 34 (ข) พบว่าแบบรูปแสดงพีคการเลี้ยวเบน $(003)_R/(021)_R$ และ $(002)_T/(200)_T$ ที่มุม 2θ ประมาณ 40° และ 46° ตามลำดับ ในทุกตัวอย่าง สันนิษฐานได้ว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างแบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง พบว่าเมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น พีคการเลี้ยวเบน $(003)_R/(021)_R$ และ $(002)_T/(200)_T$ มีการรวมกันเป็นพีคเดี่ยวมากขึ้น นอกจากนี้ พีคการเลี้ยวเบนขยับไปยังมุมต่ำกว่า เมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น บ่งชี้บอกว่าขนาดหน่วยเซลล์มีการขยายตัว เนื่องจากแทนที่ของไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าของ Ni^{2+} (0.69 \AA) และ Nb^{5+} (0.64 \AA) เทียบกับ Ti^{4+} (0.61 \AA) ที่บริเวณ B

พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างโครงสร้างรอมโบฮีดรัล และโครงสร้างเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง เมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% โครงสร้างเทตระโกนัลเพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 71% ในขณะที่โครงสร้างรอมโบฮีดรัลลดลงจาก 53% เป็น 29% ดังแสดงในตาราง 4 โดยอัตราส่วนโครงสร้าง R:T ที่ใกล้เคียงกัน (47:53) ได้จากเซรามิก BNBT บริสุทธิ์ ซึ่งยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียทเวลด์ ดังแสดงในภาพ 35 (ก)-(ฉ)



ภาพ 34 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ ในช่วง 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม (ก) $2\theta=10-70^\circ$ และ (ข) $2\theta=36-50^\circ$



ภาพ 35 ผลการปรับแต่งเรียทเวลด์เซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียวเวลด์ของ เซรามิก BNBT ปริมาณ (NiNb)⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%

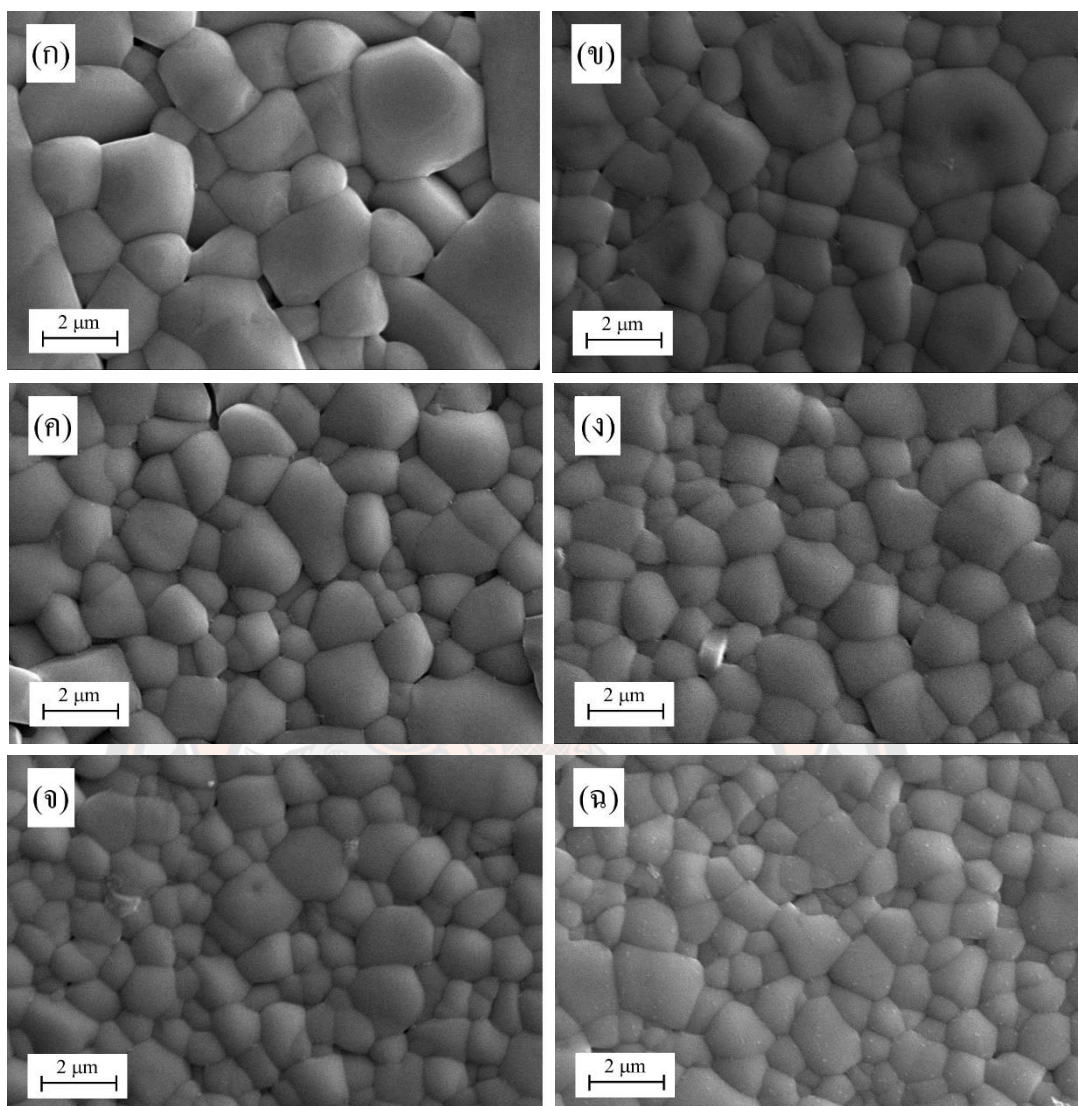
ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์	ข้อมูลอะตอม							ปริมาณ โครงสร้าง (%)
		ธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.00	$\chi^2=1.7$ $R_p=19.9\%$ $R_{wp}=17.7\%$ $R_{exp}=12.8\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5938\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.42310	53
			$c=13.3016\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.36575	
			$c/a=2.3778$	Ti	0	0	0.0063	1.05992	
			$u=0.0821$	O	0.1260	0.3360	0.0833	0.0833	
			$v=0.1357$	Ba	0	0	0.2627	0.06105	
			$w=0.1285$	Ni	0	0	0.0063	0	
				Nb	0	0	0.0063	0	
		<i>P4bm</i>	$a=5.4617\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.44565	47
		$c=3.9004\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.47245		
		$c/a=0.7141$	Ti	0	0	0	0.095867		
		$u=1.2668$	O1	0	0	0.5100	1.37665		
		$v=0.1364$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.22850		
		$w=0.009$	Ba	0	0.5	0.5450	0.04292		
			Ni	0	0	0	0		
		Nb	0	0	0	0			
0.01	$\chi^2=1.3$ $R_p=17.6\%$ $R_{wp}=16.3\%$ $R_{exp}=14.0\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5101\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.3705	34
			$c=13.5828\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4694	
			$c/a=2.4650$	Ti	0	0	0.0063	1.0139	
			$u=-0.0990$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.1631	
			$v=0.1975$	Ba	0	0	0.2627	0.0810	
			$w=0.0012$	Ni	0	0	0.0063	0.0047	
				Nb	0	0	0.0063	0.0031	
		<i>P4bm</i>	$a=5.5026\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4022	66
		$c=3.9429\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.4429		
		$c/a=0.7165$	Ti	0	0	0	0.8400		
		$u=1.0019$	O1	0	0	0.5100	1.1864		
		$v=0.1900$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	2.2614		
		$w=-0.0141$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0670		
			Ni	0	0	0	0.0025		
		Nb	0	0	0	0.0025			

ตาราง 3 (ต่อ)

ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์	ข้อมูลอะตอม						ปริมาณ โครงสร้าง (%)	
		ธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.02	$\chi^2=1.8$ $R_p=20.5\%$ $R_{wp}=19.2\%$ $R_{exp}=14.1\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5165\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.3654	32
			$c=13.5932\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4678	
			$c/a=2.4641$	Ti	0	0	0.0063	1.0107	
			$u=-0.0560$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.2559	
			$v=0.2044$	Ba	0	0	0.2627	0.0850	
			$w=-0.0127$	Ni	0	0	0.0063	0.0024	
				Nb	0	0	0.0063	0.0209	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5129\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.3958	68	
		$c=3.946\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.4404		
		$c/a=0.7158$	Ti	0	0	0	0.8401		
		$u=0.8071$	O1	0	0	0.5100	1.1472		
		$v=0.0157$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	2.2374		
		$w=0.0447$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0677		
			Ni	0	0	0	0.0052		
	Nb	0	0	0	0.0025				
0.03	$\chi^2=2.6$ $R_p=26.8\%$ $R_{wp}=23.4\%$ $R_{exp}=14.4\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5242\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4477	31
			$c=13.5426\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5228	
			$c/a=2.4515$	Ti	0	0	0.0063	1.0066	
			$u=0.0198$	O	0.1260	0.3360	0.0833	3.3309	
			$v=-0.0302$	Ba	0	0	0.2627	0.0787	
			$w=0.0183$	Ni	0	0	0.0063	0.0078	
				Nb	0	0	0.0063	0.0100	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5141\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4377	69	
		$c=3.95\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5177		
		$c/a=0.7172$	Ti	0	0	0	1.0661		
		$u=-0.4205$	O1	0	0	0.5100	2.6723		
		$v=0.5554$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	3.3435		
		$w=-0.1159$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0695		
			Ni	0	0	0	0.0108		
	Nb	0	0	0	0.0099				

ตาราง 3 (ต่อ)

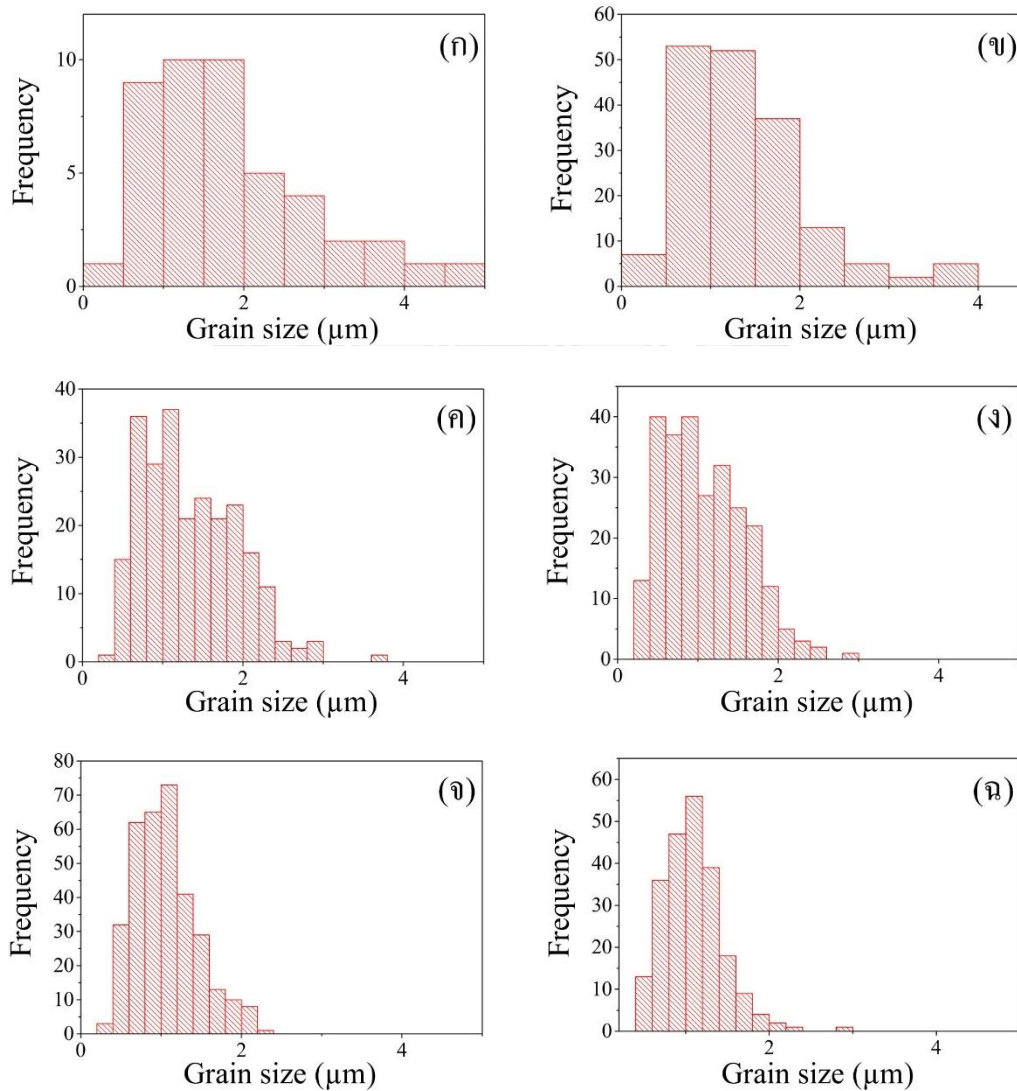
ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์		ข้อมูลอะตอม						ปริมาณ โครงสร้าง (%)
			ธาตุ	x	y	z	Occ.		
0.04	$\chi^2=2.0$ $R_p=22.5\%$ $R_{wp}=19.8\%$ $R_{exp}=13.7\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5387\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4557	30
			$c=13.5524\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4095	
			$c/a=2.4468$	Ti	0	0	0.0063	1.05880	
			$u=-0.0685$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.6255	
			$v=0.0301$	Ba	0	0	0.2627	0.0923	
			$w=0.0196$	Ni	0	0	0.0063	0.0067	
				Nb	0	0	0.0063	0.0168	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5292\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4415	70	
		$c=3.947\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5195		
		$c/a=0.7138$	Ti	0	0	0	1.0182		
		$u=-0.2645$	O1	0	0	0.5100	3.3955		
		$v=0.8447$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	3.8985		
		$w=-0.1129$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0773		
			Ni	0	0	0	0.0229		
	Nb	0	0	0	0.0168				
0.05	$\chi^2=2.5$ $R_p=25.0\%$ $R_{wp}=22.1\%$ $R_{exp}=14.0\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5357\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4737	29
			$c=13.5785\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4121	
			$c/a=2.4529$	Ti	0	0	0.0063	1.0735	
			$u=-0.0785$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.2871	
			$v=0.0407$	Ba	0	0	0.2627	0.0790	
			$w=0.0197$	Ni	0	0	0.0063	0.0161	
				Nb	0	0	0.0063	0.0171	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5134\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4022	71	
		$c=3.95\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5200		
		$c/a=0.7180$	Ti	0	0	0	1.0482		
		$u=-0.2150$	O1	0	0	0.5100	3.3570		
		$v=0.8441$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	3.3259		
		$w=-0.1038$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0687		
			Ni	0	0	0	0.0141		
	Nb	0	0	0	0.0165				



ภาพ 36 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

โครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการขัดแล้วกัดด้วยความร้อนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณการเติม $(\text{NiNb})^{4+}$ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังแสดงภาพ 36 (ก)-(ฉ) พบว่าเซรามิกแสดงรูปร่างหลายเหลี่ยมและการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทางในทุกตัวอย่าง ความพรุนของเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.7 เป็น 1.0 μm เมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% (ตาราง 5) เนื่องจากเกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน เป็นผลมาจากการเติม $(\text{NiNb})^{4+}$ ทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง การกระจายตัวของเกรนลดลงเมื่อปริมาณ

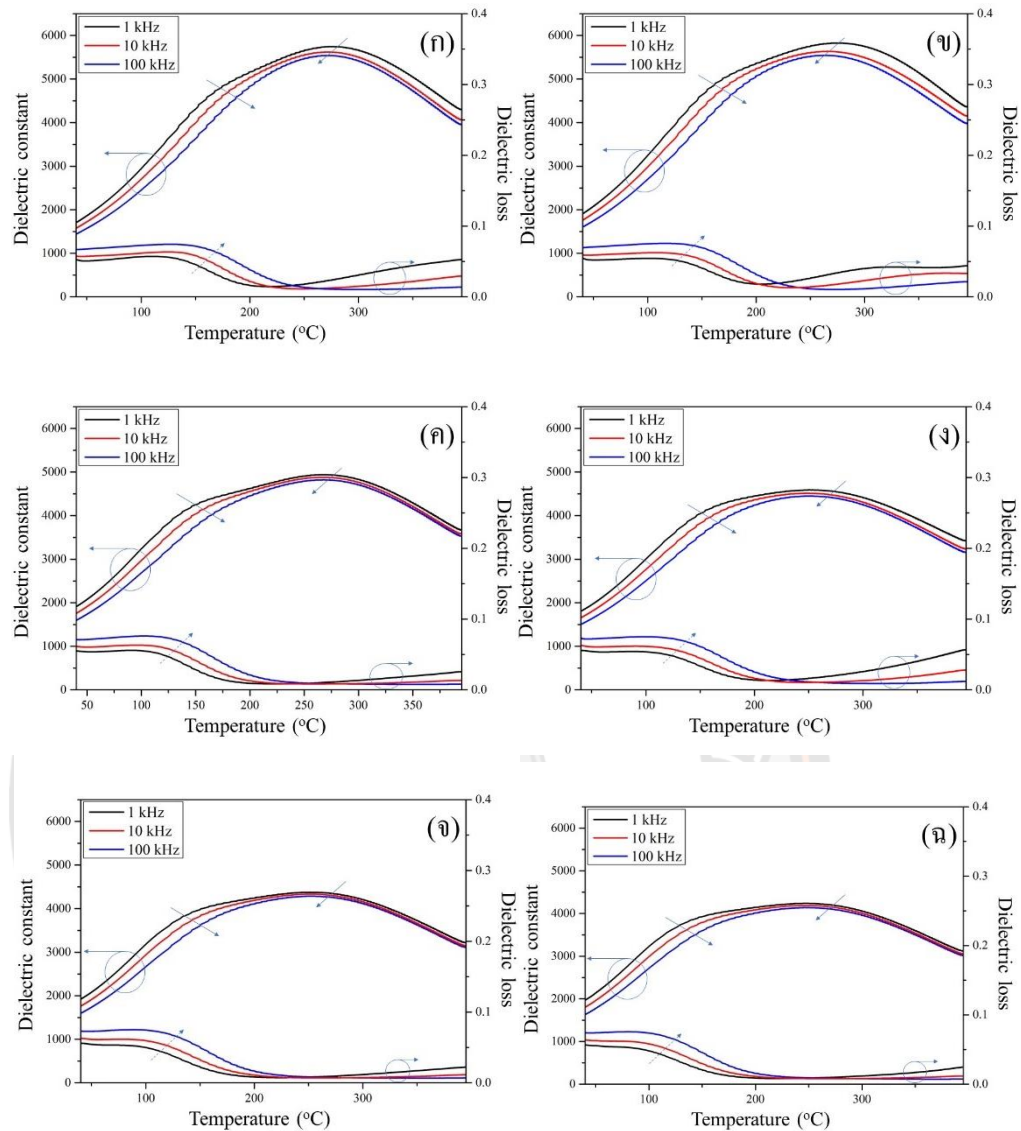
(NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้น ดังภาพ 37 (ก)-(ฉ) นอกจากนี้ จากตาราง 5 พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลง จาก 5.84 เป็น 5.44 g/cm³ เมื่อปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol%



ภาพ 37 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

เส้นโค้งไดอิเล็กทริกวัตในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450 °C และความถี่ 1 10 และ 100 kHz ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (NiNb)⁴⁺ ระหว่าง 0.00 ถึง 0.05 mol% แสดงดังภาพ 38 (ก)-(จ) พบพีกในสองช่วงความถี่อย่างชัดเจนในทุกตัวอย่าง เส้นโค้งไดอิเล็กทริกแสดงจุดพีกที่กว้างและการกระจายความถี่สูงรอบๆ T_d และ T_m ในทุกตัวอย่าง เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น T_d จะขยับไปที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ T_m ขยับไปที่อุณหภูมิต่ำลง ตามที่แสดงในลูกศรในภาพ 38 (ก)-(จ) ยิ่งไปกว่านั้น การสูญเสียไดอิเล็กทริกบริเวณ T_d เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ตามที่แสดงในลูกศรประในภาพ 38 (ก)-(จ) บ่งชี้ได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (34) จากตาราง 4 T_d ที่ความถี่ 1 kHz มีแนวโน้มลดลงจาก 164 ถึง 130 °C เมื่อปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% โดย T_d สามารถบ่งชี้ความเสถียรของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก การลดลงของ T_d อาจเกิดจากการแทนที่ของ (NiNb)⁴⁺ ในบริเวณ B ทำให้ลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริกบิดเบี้ยว เป็นเหตุให้ความเสถียรของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง (32) ในทำนองเดียวกัน T_m ลดลงจาก 276 เป็น 245 °C เมื่อปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังตาราง 5 การลดลงของ T_m เกิดจากการแทนที่บริเวณ B ด้วยความแตกต่างของรัศมีไอออนทำให้แลตทิซบิดเบี้ยว ทำให้รบกวนความเป็นระเบียบเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว และเกิดสนามแบบสุ่มสูงในระบบ (33)

จากตาราง 5 ค่า ϵ_m และ $\tan\delta$ ที่ T_m มีแนวโน้มลดลงจาก 5745 เป็น 4236 และจาก 0.02 เป็น 0.01 ตามลำดับ เมื่อปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ค่า ϵ_m ของเซรามิกลดลงเนื่องจากการเลื่อนของอัตราส่วนโครงสร้างจาก MPB โครงสร้างจุลภาคที่ด้อยกว่าและความหนาแน่นลดลง



ภาพ 38 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

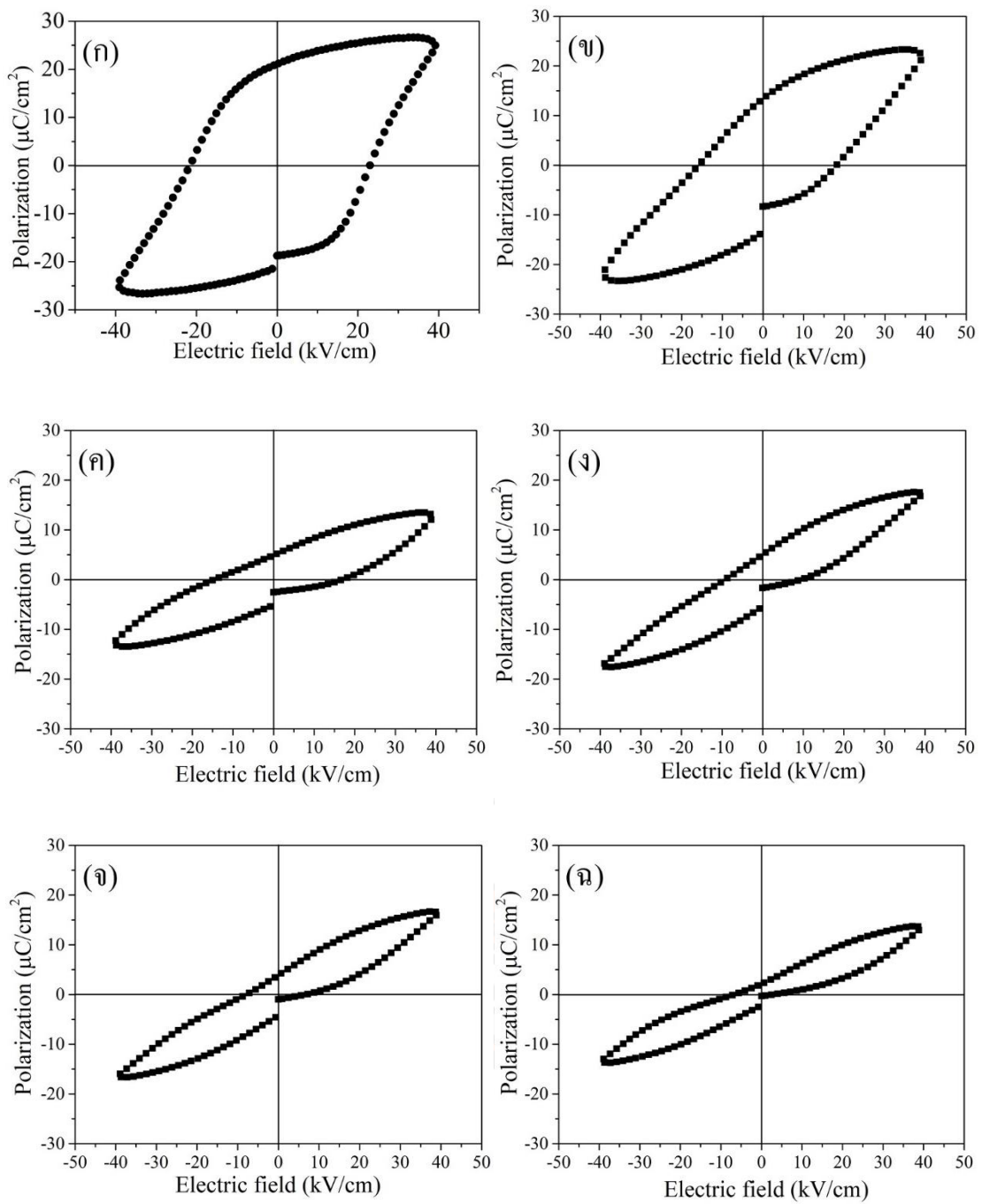
วงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol% วัดที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm แสดงดังภาพ 39 (ก)-(ฉ) พบว่าเซรามิกแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสขนาดใหญ่ที่มี P_{max} และ P_r สูงสุดที่ 25.9 และ 21.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ (ตาราง 5) ที่ปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เป็น 0.00 mol% บ่งชี้ถึงพฤติกรรม non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (26) จากตาราง 5 P_{max} ลดลงเล็กน้อยในขณะที่ P_r ลดลงอย่างมาก และวงวนฮิสเทอรีซิสคอดกั้วและบางลงเมื่อปริมาณ $(\text{NiNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจาก non-ergodic รีแลก

เซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็น ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (36) ซึ่งอาจเกิดจากการการเติม (NiNb)⁴⁺ ทำให้ค่าสั่งเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาวบิดเบี้ยว ส่งผลให้โครงสร้างโดเมนเปลี่ยนแปลงจาก macrodomain ไปเป็น microdomain (37)

ค่า P_r และ E_c ของเซรามิกลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 21.2 เป็น 2.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และจาก 23.0 เป็น 4.3 kV/cm ตามลำดับ เมื่อปริมาณ (NiNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% ดังตาราง 5 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกบิดเบี้ยวจากการแทนที่ของ (NiNb)⁴⁺ ส่งผลให้ความเสถียรของไดโพลไฟฟ้าลดลง (13) และการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างเทระโกนัล (38)

ตาราง 5 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ ปริมาณ (NiNb)⁴⁺ ต่างๆ

ปริมาณ (NiNb) ⁴⁺ (mol%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m	$\tan\delta$ at T_m	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0.00	1.7	5.84	164	276	5745	0.02	25.9	21.2	23.0
0.01	1.4	5.80	157	272	5827	0.03	23.2	13.5	18.2
0.02	1.2	5.64	144	268	4940	0.01	13.5	5.0	17.0
0.03	1.2	5.64	145	253	4589	0.01	17.0	4.9	16.9
0.04	1.0	5.60	138	250	4376	0.01	16.6	3.8	6.7
0.05	1.0	5.44	130	245	4236	0.01	13.7	2.3	4.3

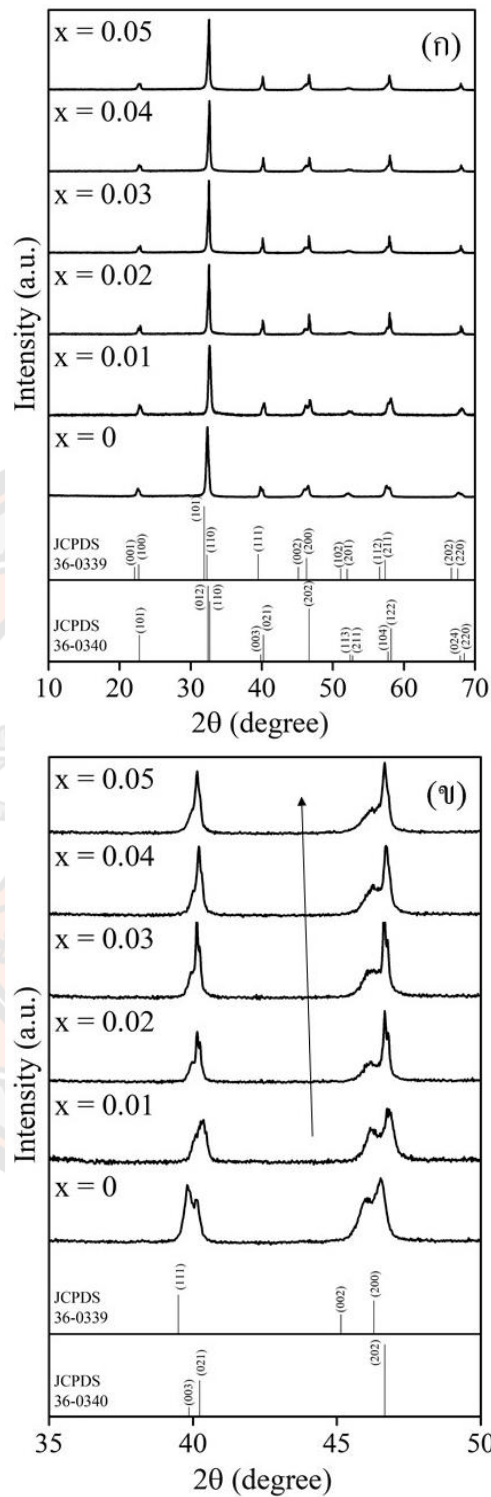


ภาพ 39 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ NiNb^{4+} เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

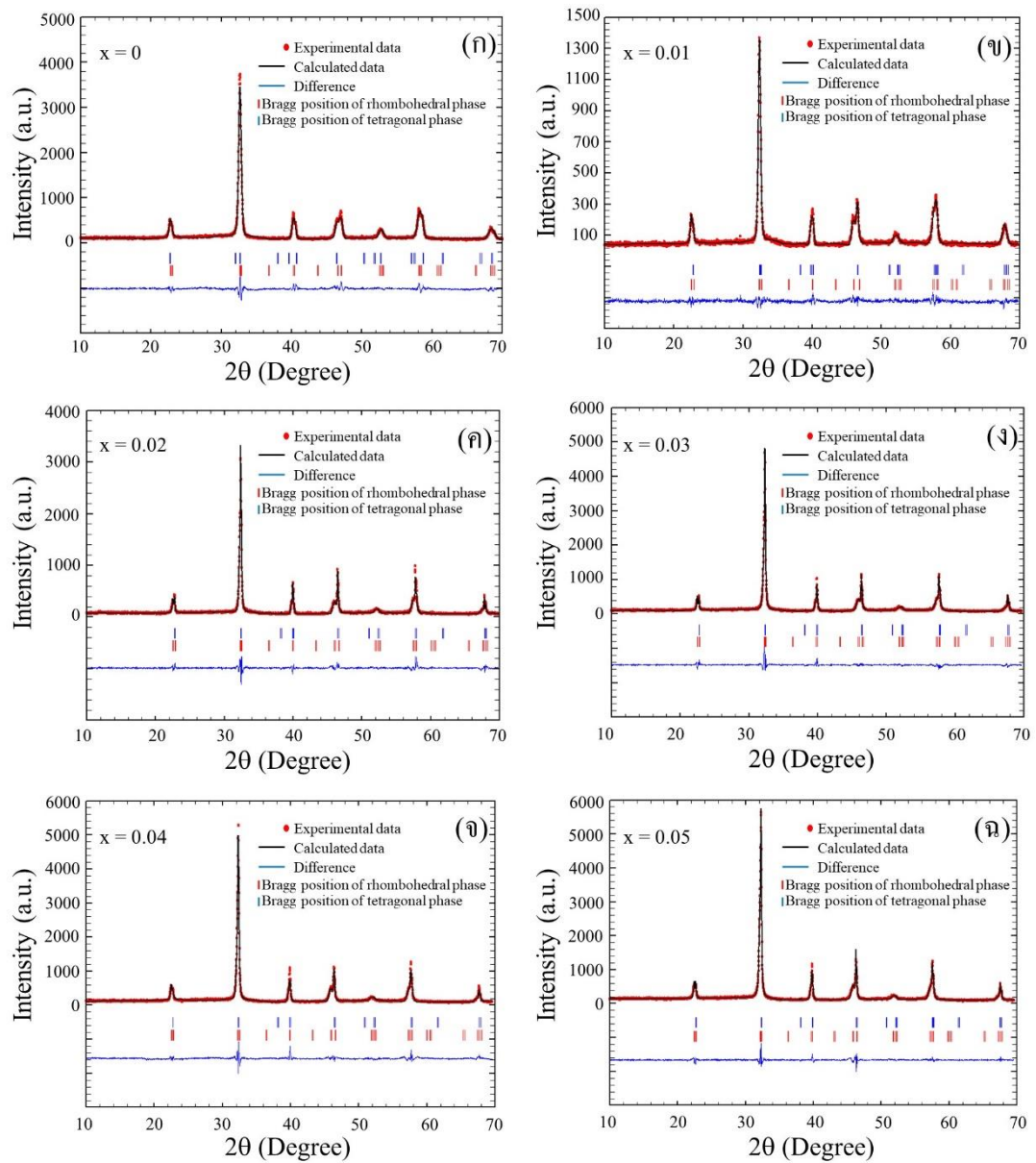
การวิเคราะห์ผลการเติมแบบแทนที่ด้วย (AlNb)⁴⁺ ในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT โดยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT เติมด้วย (AlNb)⁴⁺ ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม $2\theta=10-70^\circ$ แสดงดังภาพ 40 (ก) พบว่าเซรามิกทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัล โดยสันนิษฐานได้ว่า (AlNb)⁴⁺ กระจายตัวเข้าไปในโครงสร้างแลตทิซของเซรามิก BNBT ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อขยายที่มุมประมาณ $2\theta=36-50^\circ$ ดังแสดงในภาพ 40 (ข) แบบรูปแสดงพีคการเลี้ยวเบน (003)_R/(021)_R ที่มุม 2θ ประมาณ 40° และ (002)_T/(200)_T ที่มุม 2θ ประมาณ 46° ในทุกตัวอย่าง แสดงถึงโครงสร้างแบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง พบว่าพีคการเลี้ยวเบน (003)_R/(021)_R รวมกันเป็นพีคเดี่ยวมากขึ้นเมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้น พีคการเลี้ยวเบนเลื่อนไปยังมุมต่ำกว่าเล็กน้อย แสดงถึงการขยายตัวของขนาดหน่วยเซลล์ เนื่องจากแทนที่ของไอออนบริเวณ B ที่มีขนาดแตกต่างกันของ Al³⁺ (0.54 Å) และ Nb⁵⁺ (0.64 Å) เทียบกับ Ti⁴⁺ (0.61 Å)

จากการยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียทเวลด พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างโครงสร้างรอมโบฮีดรัล และโครงสร้างเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 41 (ก)-(จ) โครงสร้างเททระโกนัลเพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 68% ในขณะที่โครงสร้างรอมโบฮีดรัลลดลงจาก 53% เป็น 32% เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังแสดงในตาราง 6 โดยเซรามิก BNBT บริสุทธิ์แสดงอัตราส่วนโครงสร้าง R:T ใกล้เคียงกัน (47:53)



ภาพ 40 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol% ที่มุม (ก) $2\theta=10-70^\circ$ และ (ข) $2\theta=36-50^\circ$



ภาพ 41 ผลการปรับแต่งเรียวเวลด์เซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และพารามิเตอร์เบื้องต้นด้วยการปรับแต่งเรียทเวลดต์ของเซรามิก BNBT เติมด้วย (AlNb)⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%

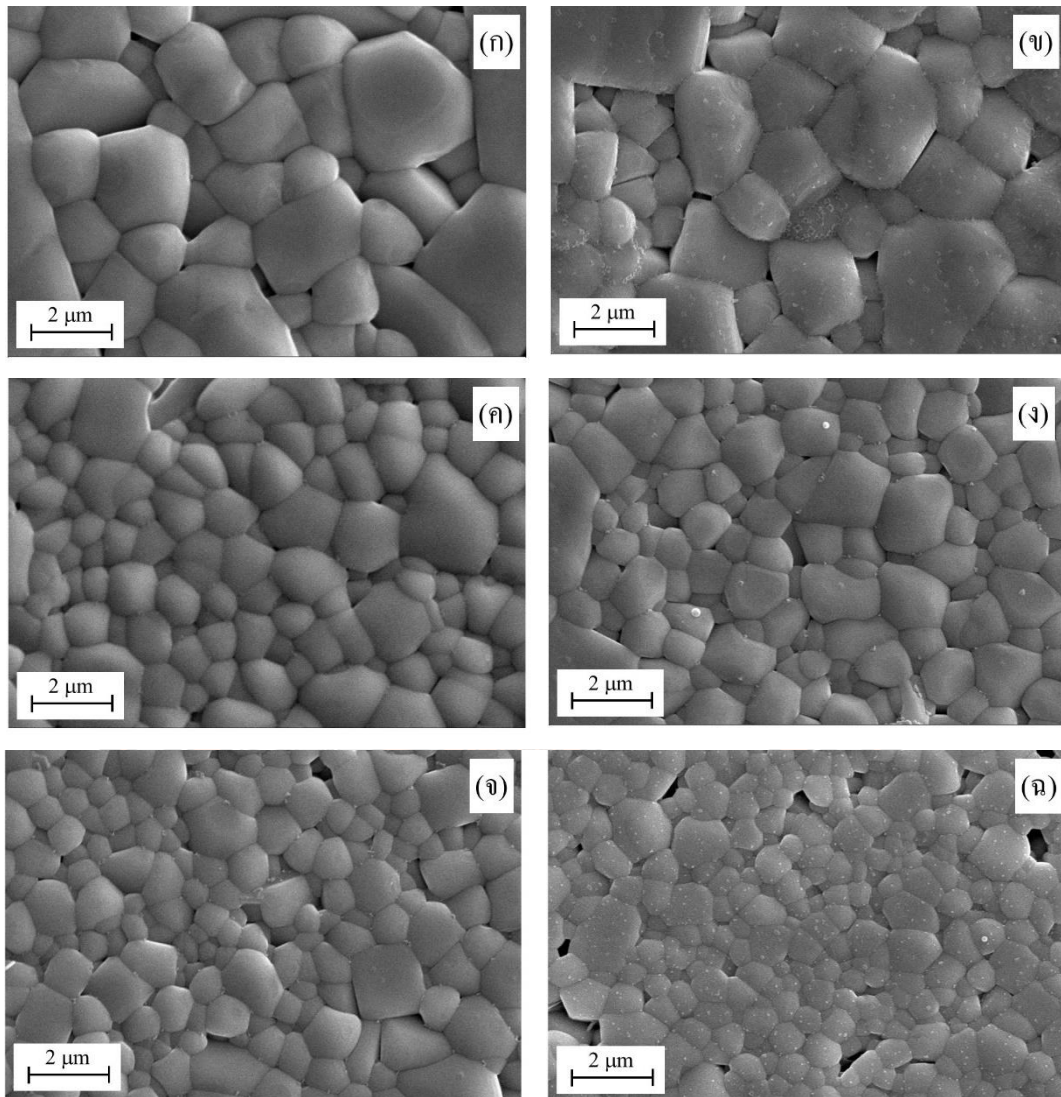
ปริมาณ (AlNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์			ข้อมูลอะตอม					ปริมาณ โครงสร้าง (%)
				ธาตุ	x	y	z	Occ.	
0.00	$\chi^2=1.73$ $R_p=19.9\%$ $R_{wp}=17.7\%$ $R_{exp}=12.8\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5938\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.42310	53
			$c=13.3016\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.36575	
			$c/a=2.3778$	Ti	0	0	0.0063	1.05992	
			$u=0.0821$	O	0.1260	0.3360	0.0833	0.90314	
			$v=0.1357$	Ba	0	0	0.2627	0.06105	
			$w=0.1285$	Al	0	0	0.0063	0	
				Nb	0	0	0.0063	0	
	<i>P4bm</i>	$a=5.4617\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.44565	47	
		$c=3.9004\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.47245		
		$c/a=0.7141$	Ti	0	0	0	0.095867		
		$u=1.2668$	O1	0	0	0.5100	1.37665		
		$v=0.1364$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.22850		
		$w=0.009$	Ba	0	0.5	0.5450	0.04292		
			Al	0	0	0	0		
	Nb	0	0	0	0				
0.01	$\chi^2=1.11$ $R_p=31.20\%$ $R_{wp}=24.40\%$ $R_{exp}=23.22\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5038\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.3873	45
			$c=13.5825\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4633	
			$c/a=2.4678$	Ti	0	0	0.0063	1.0324	
			$u=-0.0990$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.1022	
			$v=0.2173$	Ba	0	0	0.2627	0.0807	
			$w=0.0119$	Al	0	0	0.0063	0.0018	
				Nb	0	0	0.0063	0.0029	
	<i>P4bm</i>	$a=5.4902\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.5241	55	
		$c=3.9476\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.4391		
		$c/a=0.7190$	Ti	0	0	0	0.7817		
		$u=1.0248$	O1	0	0	0.5100	1.0351		
		$v=0.6169$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.8985		
		$w=-0.0932$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0672		
			Al	0	0	0	0.0013		
	Nb	0	0	0	0.0015				

ตาราง 5 (ต่อ)

ปริมาณ (AlNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์	ข้อมูลอะตอม						ปริมาณ โครงสร้าง (%)	
		ธาตุ	x	y	z	Occ.			
0.02	$\chi^2=1.38$ $R_p=30.10\%$ $R_{wp}=22.20\%$ $R_{exp}=18.88\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5208\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4171	44
			$c=13.5292\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5460	
			$c/a=2.4505$	Ti	0	0	0.0063	0.9806	
			$u=-0.0705$	O	0.1260	0.3360	0.0833	3.0386	
			$v=0.0859$	Ba	0	0	0.2627	0.0632	
			$w=0.0130$	Al	0	0	0.0063	0.0062	
				Nb	0	0	0.0063	0.0066	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5089\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4091	56	
		$c=3.9449\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.6361		
		$c/a=0.7161$	Ti	0	0	0	0.9735		
		$u=0.4515$	O1	0	0	0.5100	1.0095		
		$v=0.9238$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.1989		
		$w=-0.1884$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0450		
			Al	0	0	0	0.0051		
	Nb	0	0	0	0.0053				
0.03	$\chi^2=1.53$ $R_p=25.30\%$ $R_{wp}=19.60\%$ $R_{exp}=15.84\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5352\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4026	38
			$c=13.5551\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4968	
			$c/a=2.4489$	Ti	0	0	0.0063	0.9954	
			$u=-0.0239$	O	0.1260	0.3360	0.0833	2.9814	
			$v=0.0499$	Ba	0	0	0.2627	0.0752	
			$w=-0.0068$	Al	0	0	0.0063	0.0068	
				Nb	0	0	0.0063	0.0072	
	<i>P4bm</i>	$a=5.5239\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.3752	62	
		$c=3.9531\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5475		
		$c/a=0.7156$	Ti	0	0	0	0.9773		
		$u=0.9266$	O1	0	0	0.5100	0.9162		
		$v=0.9758$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	1.3150		
		$w=-0.2134$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0671		
			Al	0	0	0	0.0072		
	Nb	0	0	0	0.0073				

ตาราง 5 (ต่อ)

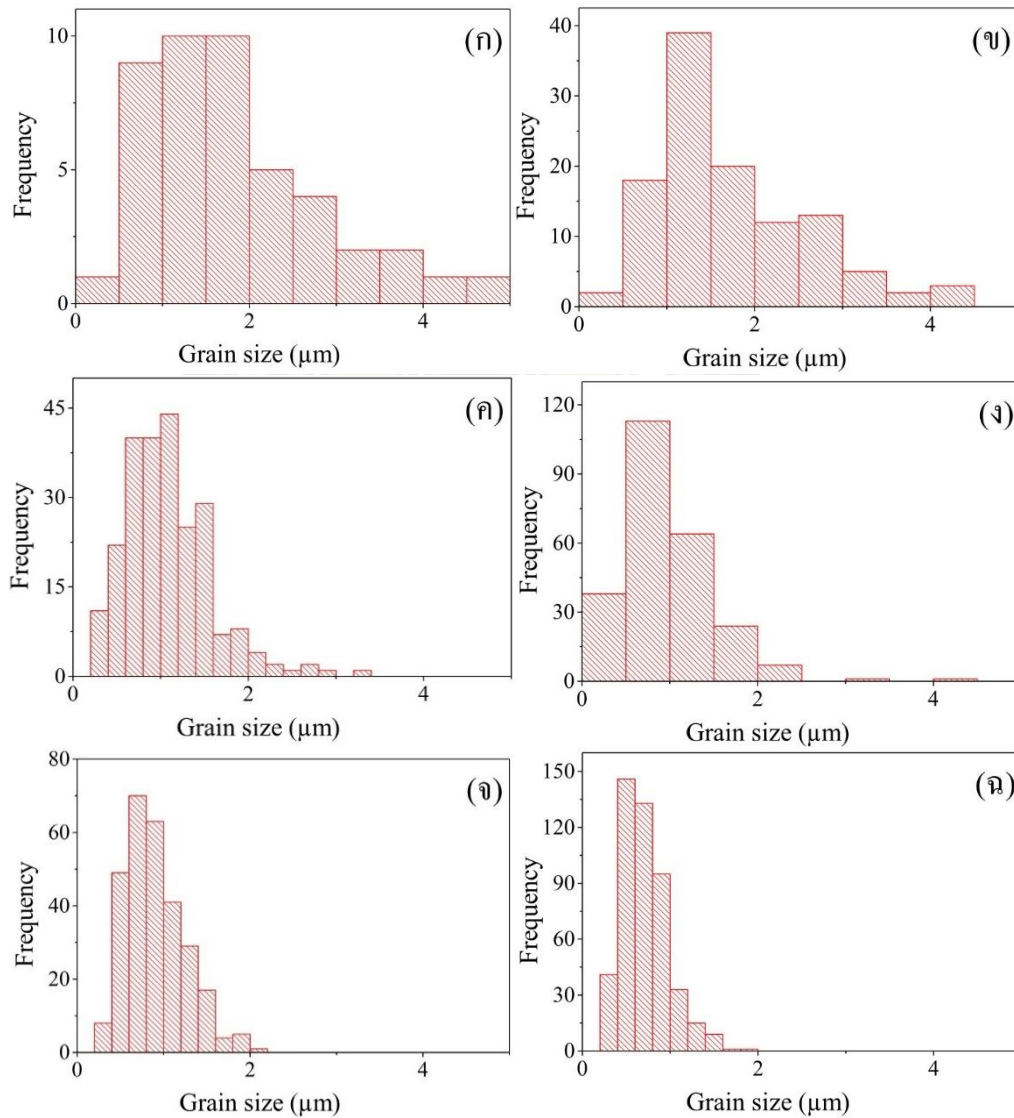
ปริมาณ (AlNb) ⁴⁺ (mol%)	พารามิเตอร์		ข้อมูลอะตอม					ปริมาณ โครงสร้าง (%)	
			ธาตุ	x	y	z	Occ.		
x=0.04	$\chi^2=2.39$ $R_p=31.00\%$ $R_{wp}=22.20\%$ $R_{exp}=14.39\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5373\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4141	34
			$c=13.5361\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.5127	
			$c/a=2.4445$	Ti	0	0	0.0063	1.0049	
			$u=-0.0345$	O	0.1260	0.3360	0.0833	1.7041	
			$v=-0.0044$	Ba	0	0	0.2627	0.0690	
			$w=0.0398$	Al	0	0	0.0063	0.0129	
				Nb	0	0	0.0063	0.0125	
		<i>P4bm</i>	$a=5.5176\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4261	66
			$c=3.9525\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.5118	
			$c/a=0.7163$	Ti	0	0	0	1.1333	
			$u=0.6764$	O1	0	0	0.5100	2.7219	
			$v=0.9177$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	3.3672	
			$w=-0.1776$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0882	
				Al	0	0	0	0.0143	
	Nb	0	0	0	0.0137				
x=0.05	$\chi^2=1.25$ $R_p=18.80\%$ $R_{wp}=15.30\%$ $R_{exp}=13.74\%$	<i>R3c:H</i>	$a=5.5446\text{\AA}$	Bi	0	0	0.2627	0.4191	32
			$c=13.5686\text{\AA}$	Na	0	0	0.2627	0.4406	
			$c/a=2.4471$	Ti	0	0	0.0063	0.9865	
			$u=0.0260$	O	0.1260	0.3360	0.0833	3.2729	
			$v=-0.0031$	Ba	0	0	0.2627	0.0807	
			$w=0.0005$	Al	0	0	0.0063	0.0195	
				Nb	0	0	0.0063	0.0734	
		<i>P4bm</i>	$a=5.5358\text{\AA}$	Bi	0	0.5	0.5450	0.4257	68
			$c=3.9594\text{\AA}$	Na	0	0.5	0.5450	0.4553	
			$c/a=0.7152$	Ti	0	0	0	0.9397	
			$u=0.2895$	O1	0	0	0.5100	0.9871	
			$v=0.8392$	O2	0.2710	0.2290	0.0150	2.1075	
			$w=-0.1418$	Ba	0	0.5	0.5450	0.0715	
				Al	0	0	0	0.0123	
	Nb	0	0	0	0.0134				



ภาพ 42 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ภาพ 42 (ก)-(ฉ) แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการขัดแล้วกัดด้วยความร้อนของเซรามิก BNBT ที่การเติม $(\text{AlNb})^{4+}$ ปริมาณ 0.00 ถึง 0.05 mol% พบว่าเซรามิกทุกตัวอย่างแสดงรูปร่างค่อนข้างกลมและการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง รูพรุนบริเวณขอบเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น จากตาราง 7 เมื่อปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 1.7 เป็น 0.7 μm เป็นผลมาจากการเติม $(\text{AlNb})^{4+}$ ทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน จากภาพ 43 (ก)-(ฉ) พบว่าการกระจายตัวของเกรนลดลงเมื่อปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$

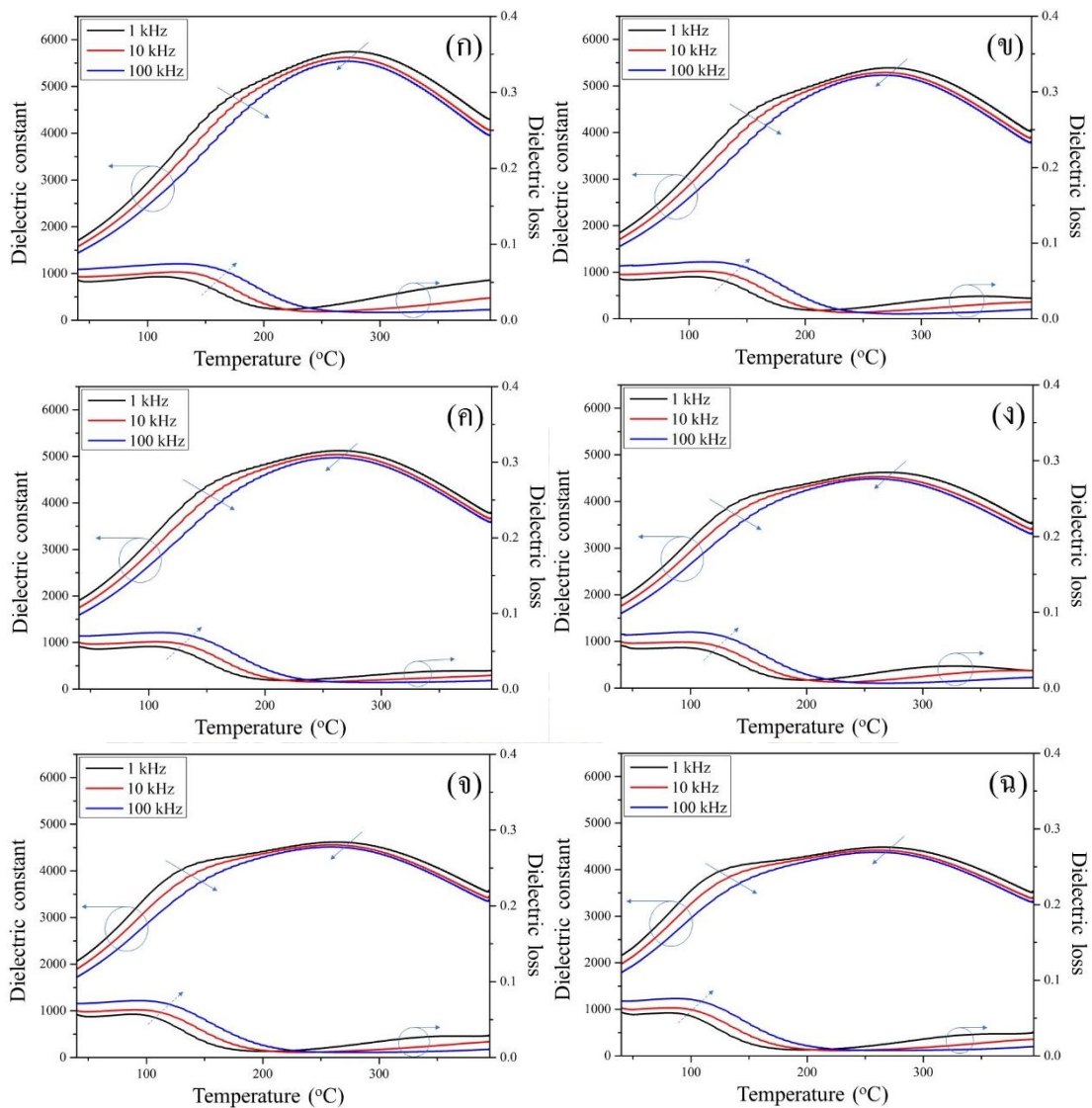
เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิกลดลงจาก 5.84 เป็น 5.54 g/cm^3 เมื่อปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น จาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังตาราง 7



ภาพ 43 การกระจายตัวของเกรนของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

ภาพ 44 (ก)-(ฉ) แสดงเส้นโค้งไดอิเล็กทริกวัตในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450 °C ที่ความถี่ต่างๆ (1 10 และ 100 kHz) ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณการเติม (AlNb)⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol% เซรามิกทุกตัวอย่างแสดงพีคในสองช่วงความถี่อย่างชัดเจน และเส้นโค้งไดอิเล็กทริกแสดงจุดพีคที่กว้างและการกระจายความถี่สูงรอบๆ T_d และ T_m พบว่า T_d เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ T_m เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในลูกศรในภาพ 44 (ก)-(ฉ) ยิ่งไปกว่านั้น การสูญเสียไดอิเล็กทริกบริเวณ T_d ขยับไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในลูกศรประในภาพ 44 (ก)-(ฉ) บ่งบอกถึงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง (34) ที่ความถี่ 1 kHz T_d ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 165 ถึง 120 °C เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังตาราง 7 เนื่องจากการบิดเบี้ยวของลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้ความเสถียรของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง เป็นผลจากการแทนที่ของ (AlNb)⁴⁺ ลงในบริเวณ B (32) เช่นเดียวกันกับ T_m มีแนวโน้มลดลงจาก 272 เป็น 264 °C เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังตาราง 7 เนื่องจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซจากการแทนที่บริเวณ B ด้วยรัศมีไอออนที่แตกต่างกัน ส่งผลให้รบกวนความเป็นระเบียบเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว และเกิดสนามแบบสุ่มสูงในระบบ (33)

พบว่าค่า ϵ_m ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 5745 เป็น 4484 เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.05 mol% ดังตาราง 7 นอกจากนี้ ค่า $\tan\delta$ ที่ T_m อยู่ในช่วง 0.01-0.02 ดังตาราง 7 การลดลงของค่า ϵ_m เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโครงสร้างจาก MPB โครงสร้างจุลภาคด้อยกว่า และความหนาแน่นลดลง



ภาพ 44 เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

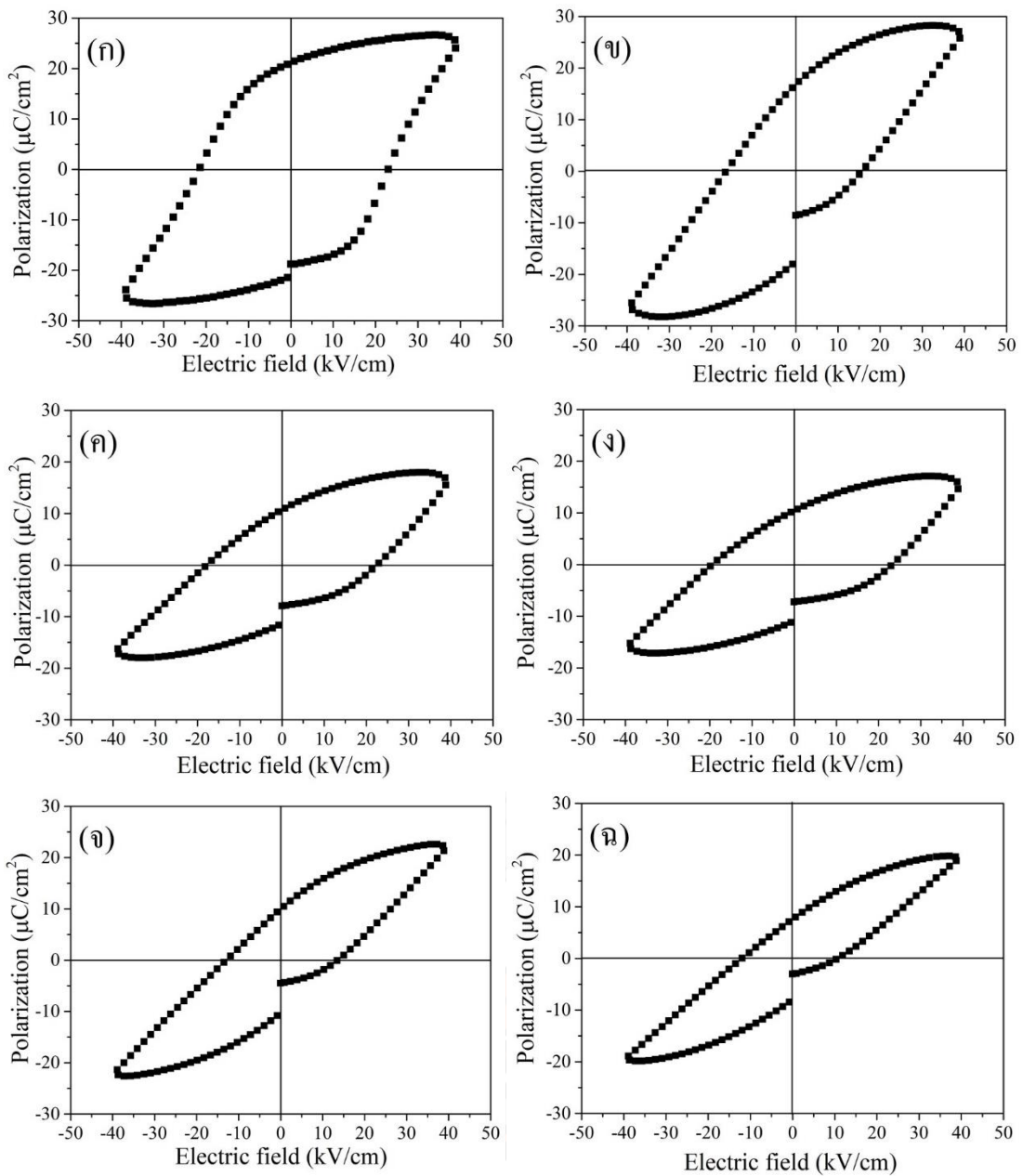
ภาพ 45 (ก)-(ฉ) แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E) ของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ ตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.05 mol% วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm โดยเซรามิก BNBT บริสุทธิ์ แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสขนาดใหญ่ที่มี P_{max} และ P_r สูง ($25.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ เป็น $21.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ดังตาราง 7 ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงพฤติกรรม non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก (26) เมื่อเพิ่มปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ วงวนฮีสเทอรีซิสบางลงและค่า P_{max} และ P_r มีแนวโน้มลดลง (ตาราง 7) แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจาก non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็น ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก

โรอิเล็กทริก (36) ซึ่งอาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของคำสั่งเฟอร์โรอิเล็กทริกระยะยาว ทำให้โครงสร้างโดเมนเปลี่ยนจาก macrodomain ไปเป็น microdomain ซึ่งเป็นผลมาจากการเติม (AlNb)⁴⁺ (37)

จากตาราง 7 ค่า P_r และ E_c ของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงจาก 21.2 เป็น 2.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และจาก 23.0 เป็น 4.3 kV/cm ตามลำดับ เมื่อปริมาณ (AlNb)⁴⁺ เพิ่มขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.05 mol% การเสื่อมสภาพของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอาจเกิดจากการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างเทอร์โกนัล (38) และการบิดเบี้ยวของลำดับเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นผลมาจากการแทนที่ของ (AlNb)⁴⁺ ทำให้ไดโพลไฟฟ้ามีความเสถียรลดลง (13)

ตาราง 7 ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ (AlNb)⁴⁺ ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.05 mol%

ปริมาณ (AlNb) ⁴⁺ (mol%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m	$\tan\delta$ at T_m	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0.00	1.7	5.84	165	272	5745	0.02	25.9	21.2	23.0
0.01	1.7	5.71	153	270	5390	0.01	26.1	17.4	15.8
0.02	1.2	5.70	151	264	5124	0.01	16.3	10.7	22.6
0.03	1.0	5.67	138	268	4627	0.02	15.4	10.6	23.4
0.04	0.8	5.59	129	264	4619	0.01	21.6	10.0	13.8
0.05	0.7	5.54	120	264	4484	0.01	19.0	7.7	10.6



ภาพ 45 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่ปริมาณ $(\text{AlNb})^{4+}$ เป็น (ก) 0.00 (ข) 0.01 (ค) 0.02 (ง) 0.03 (จ) 0.04 และ (ฉ) 0.05 mol% ตามลำดับ

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเติมแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ ลงในบริเวณ B ของเซรามิก BNBT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาของแข็ง

เซรามิก BNBT เติมแบบแทนที่ด้วย $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ ลงในบริเวณ B ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้แบบปฏิกิริยาของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก พบว่าแบบรูปการณั้เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างโครงสร้างรอมโบอีดรัล และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง โดยเซรามิก BNBT บริสุทธิ์แสดงอัตราส่วนโครงสร้างรอมโบอีดรัล และเทตระโกนัล (R:T) ใกล้เคียงกันในอัตราส่วน 47:53 เมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น โครงสร้างเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น ในขณะที่โครงสร้างรอมโบอีดรัลลดลง ยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์การปรับแต่งเรียทเวลด์ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และการกระจายตัวของเกรนของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มมากขึ้น การลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยอาจเกิดจากการสะสมของ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้า พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง เป็นผลมาจากการเติม $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ ทำให้โครงสร้างเลื่อนออกจากบริเวณรอยต่อ (MPB) โครงสร้างจุลภาคด้อยลงและความหนาแน่นลดลง นอกจากนี้เซรามิกยังแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกในทุกตัวอย่าง โดยเปลี่ยนสถานะจาก non-ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็น ergodic รีแลกเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{LiNb})^{4+}$ $(\text{NiNb})^{4+}$ และ $(\text{AlNb})^{4+}$ เพิ่มขึ้น

บรรณานุกรม

1. Chou C-S, Yang R-Y, Chen J-H, Chou S-W. The optimum conditions for preparing the lead-free piezoelectric ceramic of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ using the Taguchi method. *Powder Technology*. 2010;199(3):264-71.
2. Hao J, Wang X, Chen R, Li L. Synthesis of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ nanocrystalline powders by stearic acid gel method. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;90(2):282-5.
3. Motohashi T, Kimura T. Development of texture in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ prepared by reactive-templated grain growth process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27(13):3633-6.
4. Takenaka T, Sakata KO, Toda KO. Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Ferroelectrics*. 1990;106(1):375-80.
5. Lee W-C, Huang C-Y, Tsao L-K, Wu Y. Crystal Structure, dielectric and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*. 2010;492:307-12.
6. Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, Otsuki E. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999;38(Part 1, No. 9B):5564-7.
7. Zhao W, Zhou HP, Yan YK, Liu D. Morphotropic Phase Boundary Study of the BNT-BKT Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Key Engineering Materials*. 2008;368-372:1908-10.
8. Mahajan A, Zhang H, Wu J, Ramana EV, Reece MJ, Yan H. Effect of Phase Transitions on Thermal Depoling in Lead-Free $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ - $0.06(\text{BaTiO}_3)$ Based Piezoelectrics. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(10):5709-18.
9. Sindhu M, Ahlawat N, Sanghi S, Kumari R, Agarwal A. Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(16):164106.
10. Cheng R, Xu Z, Chu R, Hao J, Du J, Li G. Electric field-induced ultrahigh strain and large piezoelectric effect in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016;36(3):489-96.

11. Li L, Hao J, Chu R, Xu Z, Li W, Du J, et al. Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free (Fe, Sb)-modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*. 2016;42.
12. Wei Q, Zhu M, Zheng M, Hou Y. Giant strain of 0.65% obtained in B-site complex cations $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ -modified BNT-7BT ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;782:611-8.
13. Jin CC, Wang FF, Wei LL, Tang J, Li Y, Yao QR, et al. Influence of B-site complex-ion substitution on the structure and electrical properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;585:185-91.
14. Kornpom C, Udeye T, Bongkarn T. The preparation of lead-free bismuth sodium titanate ceramics via the solid state combustion technique. *Integrated Ferroelectrics*. 2017;177(1):59-68.
15. Pampuch R. Advanced HT ceramic materials via solid combustion. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(13):2395-404.
16. Haertling GH. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(4):797-818.
17. Mitsui T. An introduction to the physics of ferroelectrics / Toshio Mitsui, Itaru Tatsuzaki, Eiji Nakamura ; translated by Yoshihiro Ishibashi ... [et al.]. Nakamura E, Tatsuzaki I, editors. New York: Gordon and Breach Science Publishers; 1976.
18. Patil KC, Aruna ST, Ekamparam S. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997;2(2):158-65.
19. Pomeroy M. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*: Elsevier Science; 2021.
20. Yotthuan S, Suriwong T, Pinitsoontorn S, Bongkarn T. Effect of Fe_2O_3 doping on phase formation, microstructure, electric and magnetic properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ ceramics. *Integrated Ferroelectrics*. 2018;187(1):100-12.
21. Abdullah A, Mohammed A. *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review* 2019.
22. Chu B-J, Chen D-R, Li G-R, Yin Q-R. Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22(13):2115-21.
23. Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*.

2009;105(8):084112.

24. Takenaka T, Maruyama K-i, Sakata K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991;30(Part 1, No. 9B):2236-9.

25. Xu C, Lin D, Kwok KW. Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*. 2008;10(7):934-40.

26. Thatawong B, Bhupaijit P, Lamyai Y, Vittayakorn N, Bongkarn T. Dielectric and piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary for 0.94BNT-0.06BT ceramics synthesized by the solid-state combustion technique. *Ferroelectrics*. 2022;586(1):199-212.

27. Li L, Hao J, Xu Z, Li W, Chu R. 0.46% unipolar strain in lead-free BNT-BT system modified with Al and Sb. *Materials Letters*. 2016;184.

28. Sumang R, Bongkarn T, Kumar N, Kamnong M. Investigation of a new lead-free (1-x-y)BNT-xBKT-yBZT piezoelectric ceramics. *Ceramics International*. 2017;43:S102-S9.

29. Bhupaijit P, Nuntawong N, Kidkhunthod P, Pinitsoontorn S, Bongkarn T. Enhanced electrical properties near the morphotropic phase boundary in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.11}\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Radiation Physics and Chemistry*. 2021;189:109716.

30. Pan H, Hou Y, Chao X, Wei L, Yang Z. Microstructure and electrical properties of La_2O_3 -doped $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics*. 2011;11(3):888-92.

31. Badapanda T, Sahoo S, Nayak P. Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric study of BNT-BT solid solutions around the MPB region. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;178(1):012032.

32. Xie H, Zhao Y, Xu J, Yang L, Zhou C, Zhang H, et al. Structure, dielectric, ferroelectric, and field-induced strain response properties of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ complex-ion modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743:73-82.

33. Hussain A, Ahn CW, Ullah A, Lee JS, Kim IW. Dielectric, ferroelectric and field-

induced strain behavior of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -modified $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics. *Ceramics International*. 2012;38(5):4143-9.

34. Viola G, McKinnon R, Koval V, Adomkevicius A, Dunn S, Yan H. Lithium-Induced Phase Transitions in Lead-Free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ Based Ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(16):8564-70.

35. Hong C-H, Guo H, Tan X, Daniels JE, Jo W. Polarization reversal via a transient relaxor state in nonergodic relaxors near freezing temperature. *Journal of Materiomics*. 2019;5(4):634-40.

36. Li D, Shen Z-Y, Li Z, Luo W, Wang X, Wang Z, et al. P-E hysteresis loop going slim in $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ -modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics for energy storage applications. *Journal of Advanced Ceramics*. 2020;9(2):183-92.

37. Qi H, Zuo R. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-NaNbO_3$ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(8):3971-8.

38. Lee W-C, Huang C-Y, Tsao L-K, Wu Y-C. Crystal Structure, dielectric and ferroelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-(Ba,Sr)TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;492(1):307-12.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-นามสกุล	อนุพงศ์ หลวงปางอ้าย
วัน เดือน ปี เกิด	29 พฤศจิกายน 2538
ที่อยู่ปัจจุบัน	273/1 ม.7 ต.บ้านเรื่อน อ.ป่าซาง จ.ลำพูน
ที่ทำงานปัจจุบัน	-
ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน	-
ประสบการณ์การทำงาน	-
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2561 วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยนเรศวร
ผลงานตีพิมพ์	A. Luangpangai, P. Bhupaijit, N. Charoenthai, N. Vittayakorn, S. Thountom and T. Bongkarn, Effect of substitution of (NiNb) ₄₊ into B-sites on the phase formation, microstructure and electrical properties of Bi _{0.47} Na _{0.47} Ba _{0.06} TiO ₃ ceramics, <i>Ferroelectrics</i> 2022 Vol. 601, 96-107
รางวัลที่ได้รับ	-

