



ผลของการแทนที่ไอออนในตำแหน่ง B ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บ
พลังงานในเซรามิกเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน $\text{NaNbO}_3\text{-Bi(Li, B}''\text{)O}_3$



พาทิศ เปรมวิจิต

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2566
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

ผลของการแทนที่ไอออนในตำแหน่ง B ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บ
พลังงานในเซรามิกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน $\text{NaNbO}_3\text{-Bi(Li, B'')O}_3$



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2566
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "ผลของการแทนที่ไอออนในตำแหน่ง B ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติกักเก็บพลังงานในเซรามิกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน $\text{NaNbO}_3\text{-Bi(Li, B}''\text{)O}_3$ "

ของ พาทีศ เปรมวิจิต

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นฤทธิ์ ตริอำนาจ)

..... ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร)

..... กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ)

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

อนุมัติ

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

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	ผลของการแทนที่ไอออนในตำแหน่ง B ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติการกักเก็บพลังงานในเซรามิกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน $\text{NaNbO}_3\text{-Bi(Li, B'')O}_3$
ผู้วิจัย	พาทิศ เปรมวิจิต
ประธานที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. พิธีกรรมประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2566
คำสำคัญ	เซรามิกไร้สารตะกั่ว, NaNbO_3 , คุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน

บทคัดย่อ

โดยทั่วไปแล้ว เซรามิก NaNbO_3 (NN) ถือเป็นหนึ่งวัสดุเพอโรฟสไกต์ที่ไร้สารตะกั่ว (AFE) ที่มีแนวโน้มที่ดี เนื่องจากมีข้อได้เปรียบด้านราคาต้นทุนต่ำ มีความหนาแน่นต่ำ และไม่เป็นพิษ อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการกักเก็บพลังงานของวัสดุนี้มักถูกจำกัด เนื่องจากวงวนฮิสเทอรีซิสขนาดใหญ่ที่เกิดจากการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก ในการศึกษาครั้งนี้จึงต้องการศึกษาผลของการเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนในเซรามิก NaNbO_3 ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และความเสถียรต่ออุณหภูมิ โดยเตรียมผงผลึกและเซรามิกกลุ่ม $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xBi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xBi(Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาประสานของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1315-1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xBi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0\text{-}0.10$ จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.08$ และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นโครงสร้างซูโดคิวบิกที่ปริมาณ $x = 0.06$ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค แสดงลักษณะเกรนที่มีความหนาแน่น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก $7.05 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $0.78 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.04$) ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณ $\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ สมบัติไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจากเฟส P ไปเป็นเฟส R อย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้วงฮิสเทอรีซิส $P\text{-E}$ มีลักษณะแบบบาง นำไปสู่การปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงาน ซึ่งค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม $\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ $x = 0.06$ ($W_{\text{rec}} = 0.56 \text{ J/cm}^3$, $\eta =$

74%) ภายใต้สนามไฟฟ้า 120 kV/cm และที่ปริมาณ $x = 0.06$ ยังแสดงความเสถียรของอุณหภูมิในช่วงกว้าง (25–100 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของปริมาณ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

สำหรับเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0-0.10$ จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.10$ และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นโครงสร้างซูโดคิวบิกที่ปริมาณ $x = 0.04$ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค แสดงลักษณะเกรนที่มีความหนาแน่น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก $7.05 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $0.96 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.08$) ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ สมบัติไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจากเฟส P ไปเป็นเฟส R อย่างต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลรามานสเปกโทรสโกปี ด้วยความเป็นรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนที่เล็กลง ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ และค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลลดลง นำไปสู่การปรับปรุงค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) ส่งผลให้เซรามิก $x\text{BLH}$ มีค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานที่สูง ($W_{\text{rec}} = 0.85 \text{ J/cm}^3$) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่ดี ($\eta = 78\%$) ภายใต้สนามไฟฟ้า 165 kV/cm (สำหรับ $x = 0.08$) และที่ปริมาณ $x = 0.08$ ยังแสดงความเสถียรของอุณหภูมิในช่วงกว้าง (25–150 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นเมื่อเติมด้วย BLH และค่าสภาพต้านทาน (ρ) ที่อุณหภูมิสูง (540°C) เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก $6.72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $1.31 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ ที่ปริมาณ $x = 0.08$ พร้อมด้วยค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเซรามิก NaNbO_3 บริสุทธิ์

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงแนวทางในการพัฒนาและผลิตเซรามิกไร้ตะกั่วที่มีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงานสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หรือพลังงานทางเลือกต่าง ๆ ต่อไป

Title	EFFECTS OF B-SITE SUBSTITUTION ON THE DIELECTRIC AND ENERGY-STORAGE PROPERTIES OF COMPLEX PEROVSKITE $\text{NaNbO}_3\text{-Bi(Li, B'')O}_3$ CERAMICS
Author	Pathit Premwichit
Advisor	Assistant Professor Sasipohn Prasertpalichat, Ph.D.
Academic Paper	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2023
Keywords	Lead-free ceramics, NaNbO_3 , Energy storage properties

ABSTRACT

In general, NaNbO_3 (NN) ceramics are considered to be one of the most promising lead-free perovskites (AFE) materials with low cost, low density, and non-toxic advantages. However, the energy storage capability of this material is often greatly hindered by the hysteresis exhibited during the transition from the antiferroelectric to the ferroelectric phase. In this study, the effects of doping with B-site complex perovskite compound in NaNbO_3 ceramics on the crystal structure, microstructure, energy storage properties, electrical conductivity, and temperature stability were investigated. The crystalline powder and ceramic of $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ and $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ were prepared using a conventional solid-state reaction method. The powder mixtures were calcined at 900°C for 5 hours in the air, and the pellets were sintered at $1225^\circ\text{C}\text{-}1315^\circ\text{C}$ for 2 hours in a closed alumina crucible.

For lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0\text{-}0.10$) dielectric ceramics, the XRD data showed a pure perovskite structure for $0 \leq x \leq 0.08$ compositions and structural change from orthorhombic to pseudo-cubic for $x = 0.06$ composition. The average grain size decreased from $7.05 \mu\text{m}$ ($x = 0$) to $0.78 \mu\text{m}$ ($x = 0.04$) before experiencing a slight increase at $x \geq 0.06$ compositions. With increasing $\text{Bi(Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ content, changes in dielectric properties demonstrated that the AFE P phase was successively replaced by the relaxor AFE R phase, resulting in a thin $P\text{-}E$ loop characteristic which leads to the improvement of the energy storage density and

efficiency of the ceramic capacitors. The optimum recoverable energy storage density ($W_{\text{rec}} = 0.56 \text{ J/cm}^3$) and efficiency ($\eta = 74 \%$) were obtained at $x = 0.06$ under an electric field of 120 kV/cm. The optimum composition also exhibited temperature stability in the range of 25°C–100°C. In addition, an increase in $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ content can lead to a decrease in leakage current density.

For lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0-0.12$) dielectric ceramics, the XRD data showed a pure perovskite structure for $0 \leq x \leq 0.10$ compositions and structural change from orthorhombic to pseudo-cubic at $x = 0.04$ composition. The average grain size decreased from 7.05 μm ($x = 0$) to 0.96 μm ($x = 0.08$) before experiencing a slight increase. With increasing $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ content, changes in dielectric properties demonstrated that the AFE *P* phase was successively replaced by the relaxor AFE *R* phase, which is consistent with the Raman spectroscopic data. Increased dielectric relaxation, smaller grain size, low dielectric loss, and reduced leakage current density lead to an improvement in the electric breakdown strength (E_b), resulting in a high energy storage density ($W_{\text{rec}} = 0.85 \text{ J/cm}^3$) and energy storage efficiency ($\eta = 78\%$) under an electric field of 165 kV/cm (for $x = 0.08$). The optimum composition also exhibited temperature stability in the range of 25°C–150°C. With an increase in the $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ content, a decrease in leakage current density was also observed. With increasing BLH, the impedance spectroscopy data revealed more electrically homogeneous microstructure with a significant increase in resistivity (ρ) from $6.72 \times 10^5 \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ (for $x = 0$) to $1.31 \times 10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ at $x = 0.08$. For the activation energy (E_a), the values increased to 1.42 and 1.17 eV for $x = 0.04$ and 0.08, respectively.

This research provides a guideline for the development and manufacture of lead-free ceramics with energy storage density and energy storage efficiency that is suitable for applications in electronic devices or energy-storage technology.

ประกาศคุณูปการ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี จากความร่วมมือการช่วยเหลือและสนับสนุนอย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาให้คำแนะนำปรึกษา ติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินงาน ตรวจสอบแก้ไขผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติและวิทยานิพนธ์เล่มนี้ที่เป็นประโยชน์ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นฤทธิ์ ตรีอำนาจรศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จารุ จตุมุสิก กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายในที่กรุณาให้คำแนะนำ แก้ไขและตรวจสอบวิทยานิพนธ์จนทำให้การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้สมบูรณ์

ขอขอบคุณ ดร.นพดล นันทวงศ์ หัวหน้าทีมวิจัยเทคโนโลยีเซ็นเซอร์แสงไฟฟ้าเคมี ศูนย์เทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์สนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือวัดวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.เดวิด แคน อาจารย์วิศวกรรมเครื่องกล อุตสาหการ และการผลิต มหาวิทยาลัยแห่งรัฐโอริกอน และคุณเกษแก้ว บุญแปง ในการสนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกทดสอบชิ้นงาน และให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. อรธิดา โกษาแสง อาจารย์ประจำสาขาวิชาวัสดุศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ในการสนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือวัดสมบัติการนำไฟฟ้าในเซรามิกโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจจินากุล อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในการสนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกทดสอบชิ้นงาน

ขอขอบพระคุณภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในด้านห้องปฏิบัติการ ทุนสนับสนุนบางส่วนในการศึกษาวิทยานิพนธ์

ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขออภัยเป็นอย่างสูง ข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ต้องการศึกษาต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุุณูปการ.....	ช
สารบัญ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	5
1.4 สมมติฐานของการวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 เทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน (energy-storage technology).....	6
2.2 ความหนาแน่นพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (energy density).....	7
2.3 ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (electrical breakdown strength: Eb).....	11
2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure).....	12
2.5 สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric property).....	14
2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer).....	16
2.7 ความหนาแน่น (density).....	20

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM)	21
2.9 รามานสเปกโตรสโกปี (raman spectroscopy)	23
2.10 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีสำหรับเซรามิกไฟฟ้า (Impedance spectroscopy)	24
2.11 กระบวนการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	27
2.12 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล	28
2.13 การแคลไซน์ (calcination)	29
2.14 การซินเตอร์ (sintering)	30
2.15 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง	32
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	39
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	39
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร	39
3.3 วิธีทำการทดลอง	40
3.4 การเตรียมชิ้นงานเซรามิก สำหรับวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติต่าง ๆ	46
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	50
4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	50
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของเซรามิก xBLS	50
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก xBLS	51
4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก xBLS	52

4.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก xBLS	55
4.1.5 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรของอุณหภูมิของเซรามิก 0.06BLS	58
4.1.6 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (leakage current density) ของเซรามิก xBLS	59
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	60
4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique: XRD).....	60
4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก xBLH.....	61
4.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก xBLH.....	62
4.2.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (raman spectroscopy) ของเซรามิก xBLH.....	64
4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก xBLH.....	65
4.2.6 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรต่ออุณหภูมิของเซรามิก 0.08BLH.....	68
4.2.7 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (leakage current density) ของเซรามิก xBLH.....	69
4.2.8 ผลการวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าในเซรามิก xBLH โดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี (Impedance spectroscopy)	70
บทที่ 5 บทสรุป	74
บรรณานุกรม	77
ประวัติผู้วิจัย	86

สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ไอออนบวกของธาตุที่ตำแหน่ง A B' และ B'' ที่เป็นไปได้ พร้อมตัวอย่าง โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง B [26].....	13
ตาราง 2 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส (T_{P-R}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) ค่า ไดอิเล็กทริกสูงสุด (dielectric maxima: ϵ_m) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)	54
ตาราง 3 พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเก็บพลังงานของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)	57
ตาราง 4 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส (T_{P-R}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) ค่า ไดอิเล็กทริกสูงสุด (dielectric maxima: ϵ_m) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$).....	64
ตาราง 5 พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเก็บพลังงานของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)	68
ตาราง 6 ค่าสภาพความต้านทาน (ρ) ณ อุณหภูมิ 460, 480, 500, 520 และ 540 องศา เซลเซียส และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)	73

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพ 1 กราฟเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [20]	7
ภาพ 2 วงวนฮิสเทอรีซิสและค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) พร้อมกับค่าความสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) ของวัสดุไดอิเล็กทริกทั้ง 4 ประเภทได้แก่ (ก) ไดอิเล็กทริกเชิงเส้น (LD), (ข) เฟอร์โรอิเล็กทริก (FE), (ค) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (RFE) และ (ง) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) [21]	9
ภาพ 3 ไดอะแกรมแสดงความหนาแน่นพลังงานที่นำกลับมาใช้ได้ (W_{rec}) และค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) จากวงวนฮิสเทอรีซิส [22]	10
ภาพ 4 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) [25]	12
ภาพ 5 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง A และ B หลายชนิด	13
ภาพ 6 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [27]	14
ภาพ 7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์	18
ภาพ 8 การกระเจิงของแสงแบบต่างๆ เมื่อชนโมเลกุลของสาร [32]	23
ภาพ 9 แผนภาพเปรียบเทียบการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์ต่างๆ [33]	24
ภาพ 10 วงจรสมมูลไฟฟ้าอย่างง่ายของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) แบบเอกพันธ์ (homogeneous electrical microstructure) ซึ่งมีองค์ประกอบเดียว (ข) แบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous electrical microstructure) ซึ่งมีองค์ประกอบทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า [35]	27
ภาพ 11 แสดงภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล	29

ภาพ 12 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไป ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา	31
ภาพ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวม ๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง	32
ภาพ 14 (a), (b) ความหนาแน่นของพลังงาน (c) ประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (d) ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่น่ากลับมาใช้ใหม่ได้ (w_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-xBi(Li_{1/3}Hf_{2/3})O_3$ ($x = 0.08-0.14$).....	33
ภาพ 15 (a, b) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวและคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN โดยที่ส่วนแรกของ (a) คือความแปรผันของ P_{max} , P_r และ ΔP ที่สนามไฟฟ้าค่าต่างๆ (c, e) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN ภายใต้ความถี่และอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (d, f) คุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN ที่ความถี่และอุณหภูมิต่างกัน.....	34
ภาพ 16 (a) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวพร้อมด้วย (b) ค่า w_{rec} และ η ของเซรามิก $(1-x)NN-xBNT$ ($x = 0.09, 0.12, 0.15, \text{ และ } 0.18$) ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่แต่ละปริมาณ x ทนได้ก่อนเบรกดาวน์ (c) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก 0.85NN-0.15BNT ภายใต้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (d) w_{rec} และ η ของเซรามิก 0.85NN-0.15BNT ภายใต้สนามไฟฟ้าต่างๆ.....	35
ภาพ 17 (a) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก $(1-x)NN-xBZT$ (b) กราฟแสดงค่า J_d และ η ตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของ BZT (c) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก 0.91NN-0.09BZT ภายใต้ไฟฟ้า.....	36
ภาพ 18 วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียวและคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานที่สอดคล้องกันสำหรับองค์ประกอบของ (a), (c) $x = 0.10$ และ (b), (d) 0.15 ภายใต้สนามไฟฟ้าต่างๆ.....	37

ภาพ 19 (a) ความต้านทานไฟฟ้าของเซรามิก BT-xBLT (b) การกระจาย Weibull ของ E_b ของเซรามิก BT- xBLT (c) W_{total} และ η ของเซรามิก BT-xBLT (d) W_{total} , W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.90BT-0.10BLT ที่สนามไฟฟ้าต่างๆ.....	38
ภาพ 20 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงลึ้ก $(1-x)NaNbO_3-xBi(Li_{1/3}, Sn_{2/3})O_3$	41
ภาพ 21 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงลึ้ก $(1-x)NaNbO_3-xBi(Li_{1/3}, Hf_{2/3})O_3$	42
ภาพ 22 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $(1-x)NaNbO_3-xBi(Li_{1/3}, Sn_{2/3})O_3$	44
ภาพ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $(1-x)NaNbO_3-xBi(Li_{1/3}, Hf_{2/3})O_3$	45
ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก xBLS. ($x = 0-0.10$) ที่มุม 2θ -โดยที่ (ก). $20^\circ-80^\circ$. (ข). $45^\circ-48^\circ$	51
ภาพ 25 (ก)-(จ) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ที่ถูกกัดด้วยความร้อนพร้อมส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรน	52
ภาพ 26 (ก)-(จ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25-450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz	54
ภาพ 27 (ก) กราฟวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) แบบขั้วเดียว (ข) ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และ (ค) ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$).....	57
ภาพ 28 (ก) วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ที่ปริมาณ $x = 0.06$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm ในช่วงอุณหภูมิ 25-100 องศาเซลเซียส (ข) ค่า W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.06BLS ที่อุณหภูมิต่างๆ	58
ภาพ 29 ความหนาแน่นกระแสรั่วไหลวัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$).....	59

ภาพ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก xBLH. ($x = 0-0.12$). ที่มุม 2θ - (ก). $20^\circ-80^\circ$. (ข). $45^\circ-48^\circ$	60
ภาพ 31 (ก)-(ฉ) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ถูกกัดด้วยความร้อนพร้อมส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรน.....	61
ภาพ 32 (ก)-(ฉ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30-450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz	63
ภาพ 33 สเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)	65
ภาพ 34 (ก) วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loop) ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดของแต่ละปริมาณ x (ข) ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และ (ค) ค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่น่ากลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$).....	67
ภาพ 35 (ก) วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 90 kV/cm ที่ช่วงอุณหภูมิ 25-150 องศาเซลเซียส (ข) ค่า W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.08BLH ที่อุณหภูมิต่างๆ	69
ภาพ 36 ความหนาแน่นกระแสรั่วไหลวัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)	70
ภาพ 37 (ก)-(ค) กราฟอิมพีแดนซ์จำนวนเชิงซ้อน (Z^*) และกราฟสเปกโทรสโกปิกของเซรามิก xBLH ($x = 0, 0.04$, และ 0.08) ที่อุณหภูมิ 460-540 องศาเซลเซียส และความถี่ 20 Hz - 10 MHz.....	72
ภาพ 38 (ก) แผนภาพ Arrhenius ของเซรามิก xBLH ($x = 0, 0.04$, และ 0.08) และ (ข) การเปลี่ยนแปลงของค่า E_a เมื่อปริมาณ xBLH เพิ่มขึ้น.....	73

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันทั่วโลกกำลังเผชิญกับวิกฤตการณ์การขาดแคลนพลังงานเนื่องจากความเจริญด้านอุตสาหกรรม และจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดการศึกษาและพัฒนาพลังงานเพื่อทดแทนแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลแบบดั้งเดิมซึ่งมีอยู่จำกัดและก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม แม้ว่าพลังงานทางเลือกสะอาดต่างๆ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานคลื่น เป็นต้น จะมีในธรรมชาติอย่างไม่จำกัด แต่ก็มีข้อเสียในเรื่องของความไม่ต่อเนื่อง จึงจำเป็นต้องมีระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage system) ที่มีประสิทธิภาพเพื่อใช้กักเก็บพลังงานไฟฟ้าส่วนเกินไว้และจ่ายคืนออกมาในช่วงที่ไม่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ โดยตัวเก็บพลังงานที่เหมาะสมจะต้องมีทั้งความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลังงาน (power density) ที่สูง อย่างไรก็ตามพบว่าระบบกักเก็บพลังงานที่มีอยู่ในปัจจุบัน เช่น แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และตัวเก็บประจุ เป็นต้น ยังไม่สามารถตอบสนองความต้องการดังกล่าวได้ กล่าวคือ แม้ว่าจะแบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิงจะมีความหนาแน่นพลังงานสูง (ความจุมาก) แต่ทว่ากลับมีความหนาแน่นกำลังงานต่ำ หรือใช้เวลาในการอัดและคายประจุ (charge-discharge) ค่อนข้างนานเนื่องจากจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ซึ่งเป็นกลไกในการบรรจุพลังงานเกิดปฏิกิริยาคอนข้างช้า ในทางตรงกันข้ามตัวเก็บประจุ (capacitor) มีความหนาแน่นกำลังงานค่อนข้างมาก แต่ยังมี ความหนาแน่นของพลังงานที่ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการเพิ่มศักยภาพของตัวเก็บประจุซึ่งมีความหนาแน่นกำลังงานที่สูงอยู่แล้วให้มีความหนาแน่นพลังงานเพิ่มขึ้นโดยการพัฒนาวัสดุไดอิเล็กทริกซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักจึงเป็นแนวทางที่มีศักยภาพในการพัฒนาระบบกักเก็บพลังงานสำหรับพลังงานทางเลือกสะอาดประเภทต่างๆ ที่กำลังเป็นที่ต้องการเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ จึงส่งผลให้มีการศึกษาและพัฒนาตัวเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานสูงอย่างกว้างขวาง

โดยในอดีตที่ผ่านมา เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$: PZT) ได้ถูกนำมาใช้เป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุไดอิเล็กทริกสำหรับตัวเก็บประจุเซรามิกความหนาแน่นพลังงานสูงอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม ณ สัดส่วนองค์ประกอบ

ซึ่งเป็นบริเวณรอยต่อเฟสมอร์โฟทรอปิก (Morphotropic Phase Boundary : MPB) ระหว่างเฟส เทตระโกนัลและรอมโบฮีดรัล เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZST) $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) และ $(\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$ เป็นต้น [1–3] อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันดีว่าออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในสารประกอบเหล่านี้มีความเป็นพิษต่อทั้งสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ สหภาพยุโรป (EU) และประเทศอุตสาหกรรมชั้นนำของโลกต่างๆ เช่น ญี่ปุ่น แคนาดา สหรัฐอเมริกา เกาหลีใต้ ฯลฯ จึงได้ออกมาตรการจำกัดการนำเข้าอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [4] ด้วยเหตุนี้การศึกษาจำนวนมากจึงมุ่งเน้นไปที่การสำรวจเซรามิกไดอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว เช่น เซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$: KNN) ซิลเวอร์ไนโอเบต (AgNbO_3 : AN) โซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3 : NN) บิสมัทโซเดียมไททานเตต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT) และแบเรียมไททานเตต (BaTiO_3 , BT) [5] ที่มีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) สูง รวมถึงมีความเสถียรทางความร้อนที่ดีเยี่ยม อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันก็ยังไม่มีความก้าวหน้าครั้งสำคัญใดๆ เกี่ยวกับสมบัติการกักเก็บพลังงานในเซรามิกไดอิเล็กทริก โดยทฤษฎีแล้ว ความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุเซรามิกสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการ 1-3 [6–8]

$$W = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (1)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \quad (3)$$

เมื่อ P_r คือค่าโพลาริเซชันคงค้าง P_{max} คือค่าโพลาริเซชันสูงสุด และ E คือค่าสนามไฟฟ้า จากสมการที่ 1-3 จะสังเกตเห็นได้ว่าการพัฒนาตัวเก็บประจุเซรามิกให้มีทั้งความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูง วัสดุไดอิเล็กทริกจะต้องมีค่าโพลาริเซชันสูงสุด

(P_{max}) ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (breakdown electric field : E_b) ที่สูง และมีค่าโพลาริเซชันคง
ค้าง (P_r) ที่ต่ำ [9]

ปัจจุบันวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีอยู่สามารถแบ่งออกเป็นสี่ประเภท ได้แก่ ไดอิเล็กทริกเชิงเส้น
(linear dielectrics) เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor
ferroelectrics) และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) ในบรรดาเซรามิกไดอิเล็กทริกทั้งสี่
ประเภทนี้ รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่จะสามารถนำมาพัฒนา
เป็นตัวเก็บประจุความหนาแน่นพลังงานสูงสำหรับระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากมีค่า
สนามไฟฟ้าเบรกดาวน์และค่าโพลาริเซชันสูงสุดที่ต่ำ นอกระนั้นยังมีค่าโพลาริเซชันคงค้างที่ต่ำ
[5,10–13] ตัวอย่างเช่น Liu และคณะ [14] ได้ทำการวิจัยเซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ($Pb_{0.98-x}La_{0.02}Sr_x$)($Zr_{0.9}Sn_{0.1}$) $_{0.99}5O_3$ ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการเทปคาสติง (tape-casting) ผล
การศึกษาพบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงถึง 11.18 J/cm^3 และล่าสุดใน
งานวิจัยเซรามิกตะกั่ว $0.9PbHfO_3-0.1Pb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการซินเตอร์แบบมี
เฟสของเหลว (liquid phase sintering) พบว่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานและประสิทธิภาพ
การกักเก็บพลังงานมีค่าสูงถึง 3.7 J/cm^3 และ 72.5% ตามลำดับ [15] อย่างไรก็ตาม เซรามิกไฟฟ้า
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยมเหล่านี้มีองค์ประกอบหลักของสารตะกั่ว ซึ่ง
ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมร้ายแรงดังที่กล่าวมาก่อนหน้านี้

เมื่อเร็วๆ นี้ เซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้ตะกั่วโซเดียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) ได้รับความ
สนใจเป็นอย่างมากสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุความหนาแน่นพลังงานสูง เนื่องจากการ
ค้นพบสมบัติการกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยมในเซรามิก $NaNbO_3$ ที่เติม Bi_2O_3 ($W_{rec} = 4.03 \text{ J/cm}^3$
และ $\eta = 85.4\%$ ที่ $E = 250 \text{ kV/cm}$) [9] จากนั้นจึงมีการวิจัยอย่างแพร่หลายเกี่ยวกับการพัฒนา
สมบัติการกักเก็บพลังงานของ $NaNbO_3$ โดยการเติมสารประกอบที่มีบิสมัทเป็นองค์ประกอบกลุ่ม
อื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์กลุ่ม Bi ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อน [B-site
complex perovskite: $Bi(B', B'')O_3$] [16] เช่น Ye และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาผลการเติม
 $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ (BMN) ในระบบ $NaNbO_3$ ที่ปริมาณ 5–20 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งในภาพรวมพบว่
การเติม BMN สามารถยับยั้งการสูญเสียฮิสเทอรีซิสได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้เซรามิกมีสมบัติ
การกักเก็บพลังงานที่ดีขึ้นในทุกๆ ด้าน โดยที่ปริมาณ BMN 10 โมลเปอร์เซ็นต์ (NN-0.10BMN) เซรา
มิกมีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงสุด 2.8 J/cm^3 (ภายใต้สนามไฟฟ้า 300 kV/cm) และมี

ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน 82% เมื่อปริมาณ BMN เพิ่มขึ้นเป็น 15 โมลเปอร์เซ็นต์ (NN-0.15BMN) พบว่าเซรามิกมีค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานลดลงเล็กน้อยเป็น 2.4 J/cm^3 แต่ทว่าความสามารถในการคายประจุมีค่าเพิ่มขึ้น ความเสถียรต่อช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น (20–200 องศาเซลเซียส) รวมถึงมีประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยม 90% ซึ่งยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน นอกจากนี้ Shi และคณะ [18] ได้ศึกษาเซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ และพบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงถึง 3.14 J/cm^3 โดยมีประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานเท่ากับ 84.5%

ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาผลของการเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ในเซรามิก NaNbO_3 ซึ่งยังไม่มีการศึกษาในระบบเซรามิก NaNbO_3 มาก่อน โดยจะศึกษาอย่างเป็นระบบถึงผลของการปรับปรุงดังกล่าวที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และความเสถียรต่ออุณหภูมิ เพื่อก่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในปัจจัยด้านต่างๆ ที่มีต่อสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NaNbO_3 อันจะส่งผลให้สามารถออกแบบ พัฒนา และผลิตเซรามิกไร้ตะกั่วที่มีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่ดีสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงานสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ อุปกรณ์ทางการแพทย์ หรือพลังงานทางเลือกต่างๆ ต่อไป

1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย

2.1 เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกและเซรามิกของการเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานของเซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก NaNbO_3

1.3 ขอบเขตการวิจัย

3.1 สังเคราะห์เซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x= 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.08 และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x \text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08,$ และ 0.10 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที และอุณหภูมิขึ้นเตอรีในช่วงระหว่าง 1225 –1315 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.2 ตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานของเซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

1.4 สมมุติฐานของการวิจัย

การเติมสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ลงในเซรามิก NaNbO_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสามารถปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานของเซรามิก

บทที่ 2

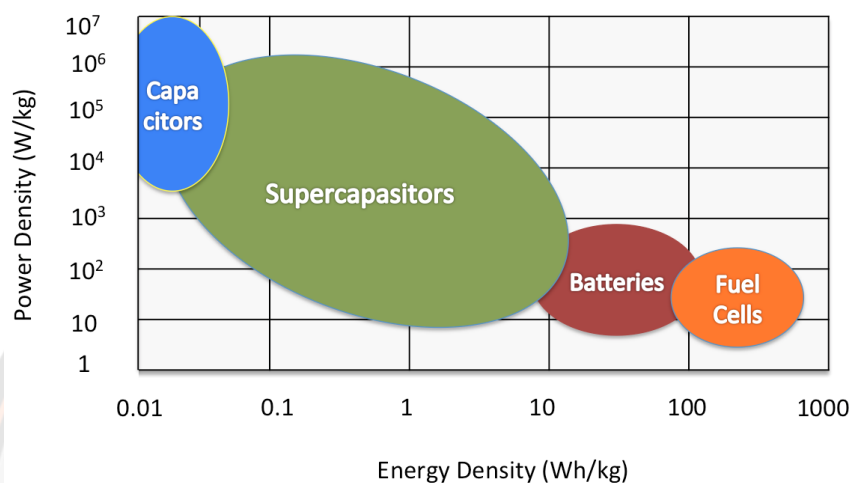
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน (energy-storage technology) [19]

ความก้าวหน้าทางด้านอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีประเภทต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อุตสาหกรรมด้านการคมนาคมและขนส่งที่เติบโตอย่างรวดเร็ว รวมถึงจำนวนประชากรโลกที่เพิ่มขึ้น ได้ส่งผลให้ความต้องการทางด้านพลังงานของโลกในปัจจุบันมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยองค์กรด้านข้อมูลพลังงานของสหรัฐอเมริกา (Energy Information Administration: EIA) ของสหรัฐอเมริกาได้ คาดการณ์ว่าในอีก 30 ปีข้างหน้าโลกเราจะมีความต้องการด้านพลังงานเพิ่มขึ้นอีกถึง 56% โดย พลังงานไฟฟ้าเป็นรูปแบบของพลังงานที่มีอัตราความต้องการเพิ่มขึ้นสูงที่สุด โดยระหว่างปี 2010 ถึง 2040 จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นถึงปีละ 2.2% นอกจากนี้ปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม และปัญหา สภาวะโลกร้อน ซึ่งเกิดจากการใช้พลังงานเชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่มากเกินไปได้กระตุ้นให้ทุกภาคส่วน ให้ความสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานทางเลือกและพลังงานสะอาดต่างๆ เพิ่มมากขึ้น พลังงาน แสงอาทิตย์ และพลังงานลม กำลังได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นพลังงานหมุนเวียนและ ยั่งยืน อย่างไรก็ตาม แม้ว่าพลังงานดังกล่าวจะเป็นพลังงานทางเลือกจากธรรมชาติที่มีอย่างไม่จำกัด แต่ทว่าก็ไม่ได้มีคงที่ตลอดเวลา ดังนั้นเทคโนโลยีกักเก็บพลังงาน (energy storage technology) ที่มี ประสิทธิภาพสูงจึงเป็นหัวใจสำคัญสำหรับการนำพลังงานเลือกเหล่านี้มาใช้งาน

เทคโนโลยีกักเก็บพลังงาน (energy storage technology) คือกระบวนการแปลงพลังงานจากรูปแบบหนึ่ง (ส่วนใหญ่เป็นพลังงานไฟฟ้า) ไปเป็นอีกรูปแบบหนึ่งโดยกักเก็บไว้ในตัวกลางต่าง ๆ ซึ่ง สามารถแปลงกลับมาเป็นพลังงานไฟฟ้าอีกครั้งเมื่อต้องการนำกลับมาใช้ เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเก็บ พลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อเทคโนโลยีพลังงานสะอาด เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ ซึ่งโดยธรรมชาติแล้วมีความไม่ต่อเนื่อง (Intermittent) โดยตัวเก็บพลังงานที่ดี นั้นจะต้องมีความหนาแน่นกำลังงาน (power density) และความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ที่สูง อย่างไรก็ตามตัวเก็บพลังงานที่มีในปัจจุบัน (ภาพ 1) ไม่สามารถตอบสนองความต้องการนี้ได้ เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งถึงแม้จะมีความหนาแน่นพลังงานที่ค่อนข้างสูง (200-2000 Wh/kg) แต่ทว่ากลับมีความหนาแน่นกำลังงานค่อนข้างต่ำ (10-100 W/kg) อันเนื่องมาจากกลไก ในการบรรจุพลังงานใช้ปฏิกิริยาเรดอกซ์ซึ่งเกิดค่อนข้างช้าและนอกจากนี้ยังเป็นไปได้ยากที่จะพัฒนา ให้มีความเร็วเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามตัวเก็บประจุมีความหนาแน่นกำลังงานสูง ($10^4 - 10^7$ W/kg) คือรับและคายประจุได้รวดเร็ว แต่ก็มีมีความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำ ดังนั้นการพัฒนาตัวเก็บประจุซึ่งมี

ความหนาแน่นกำลังสูงอยู่แล้วให้มีความหนาแน่นพลังงานเพิ่มขึ้นจึงมีศักยภาพที่จะนำมาใช้ในเทคโนโลยีด้านการเก็บพลังงาน ในปัจจุบันได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มพยายามพัฒนาตัวเก็บประจุให้มีศักยภาพทัดเทียมกับตัวเก็บพลังงานอื่น ๆ โดยการปรับปรุงสารไดอิเล็กทริกซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของตัวเก็บประจุโดยมีจุดมุ่งหมายสูงสุดคือพัฒนาตัวเก็บประจุให้มีความหนาแน่นกำลังงานสูงและความหนาแน่นพลังงานสูง



ภาพ 1 กราฟเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [20]

2.2 ความหนาแน่นพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (energy density) [21]

วัสดุไดอิเล็กทริกที่ใช้ในตัวเก็บประจุสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ 1) ไดอิเล็กทริกแบบเชิงเส้น (linear dielectrics : LD) 2) เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics : FE) 3) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics : RFE) และ 4) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric : AFE) ดังแสดงในภาพ 2

สารไดอิเล็กทริกแบบเชิงเส้น (linear dielectrics : LD) ส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุจำพวก โพลีเมอร์ แก้ว และเซรามิก เนื่องจากสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้ไม่มีไดโพลโมเมนต์ถาวร จึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) คงที่ไม่ขึ้นกับสนามไฟฟ้าที่ใช้ คุณสมบัติเช่นนี้นำไปสู่พฤติกรรมตอบสนองแบบเชิงเส้นของค่าโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้า ดังนั้นพลังงานที่เก็บไว้ส่วนใหญ่จึงสามารถปลดปล่อยออกมาได้ ด้วยเหตุนี้สารไดอิเล็กทริกเชิงเส้นจึงมีประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูง (efficiency : η) นอกจากนี้ การที่ไม่มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ วัสดุไดอิเล็กทริกเชิงเส้นจึงมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและค่า ϵ_r ที่ต่ำ ซึ่งนำไปสู่ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (electrical breakdown strength: E_b) ที่

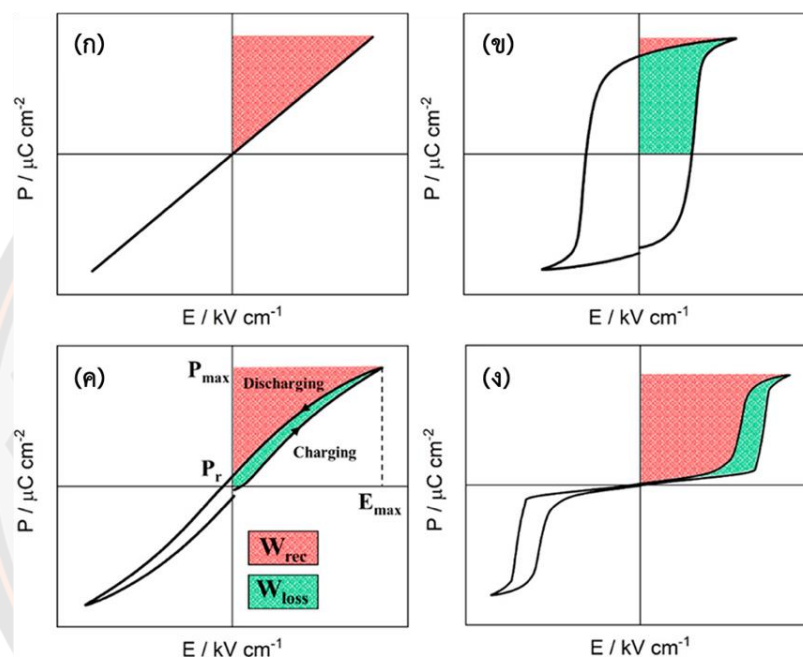
สูง แต่อย่างไรก็ตามสารไดอิเล็กทริกเชิงเส้นมีค่า ϵ_r และโพลาริเซชันสูงสุด (maximum polarization : P_{\max}) ที่ต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ (recoverable energy-storage density : W_{rec}) มีค่าไม่สูงมากนัก

สำหรับสารไดอิเล็กทริกแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics : FE) เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอก (ทิศทางบวก) จะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาริเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า P_{\max} และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันจะไม่ลดลงมาจนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาริเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับหรือสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทางทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นั้น จะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (square loop) ซึ่งมีทั้ง P_r ที่สูง และ E_c ขนาดใหญ่ จึงนำไปสู่การได้รับ W_{rec} และ η ที่ต่ำดังแสดงในภาพ 2(ข)

สำหรับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics : RFE) ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านการกักเก็บพลังงาน เนื่องจากมีคุณสมบัติไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริก คล้ายคลึงกันกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทว่า RFE วงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบและเรียวยาวมากกว่า FE ทำให้มีค่า P_r , E_c น้อยกว่า ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากสำหรับความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน และประสิทธิภาพกักเก็บพลังงาน วัสดุ RFE มีลักษณะเฉพาะโดยมีพีคของค่าไดอิเล็กทริกที่กว้างซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ ส่วนวงวนฮิสเทอรีซิสมีลักษณะที่เรียวยาว ดังแสดงในภาพ 2(ค) พฤติกรรมของ RFE นี้สันนิษฐานว่าเกิดจาก การก่อตัวของนาโนโพลาร์ (polar nanoregions : PNRs) วงวนฮิสเทอรีซิสที่เรียวยาว (P_r ที่ต่ำ) และ P_{\max} ที่ปานกลางของวัสดุ RFE จึงนำไปสู่ค่า W_{rec} ในระดับปานกลาง และ η ที่สูง

สำหรับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric : AFE) เป็นสารที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้

ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) โดยที่มีค่า P_r เกือบเป็นศูนย์และ P_{max} ที่สูง ด้วยเหตุนี้จึงนำไปสู่ค่า W_{rec} ที่สูง อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสขนาดใหญ่ จึงนำไปสู่ค่า η ในระดับปานกลาง ดังแสดงในภาพ 4(ง)



ภาพ 2 วงวนฮิสเทอรีซิสและค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) พร้อมกับค่าความสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) ของวัสดุไดอิเล็กทริกทั้ง 4 ประเภทได้แก่ (ก) ไดอิเล็กทริกเชิงเส้น (LD), (ข) เฟอร์โรอิเล็กทริก (FE), (ค) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (RFE) และ (ง) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) [21]

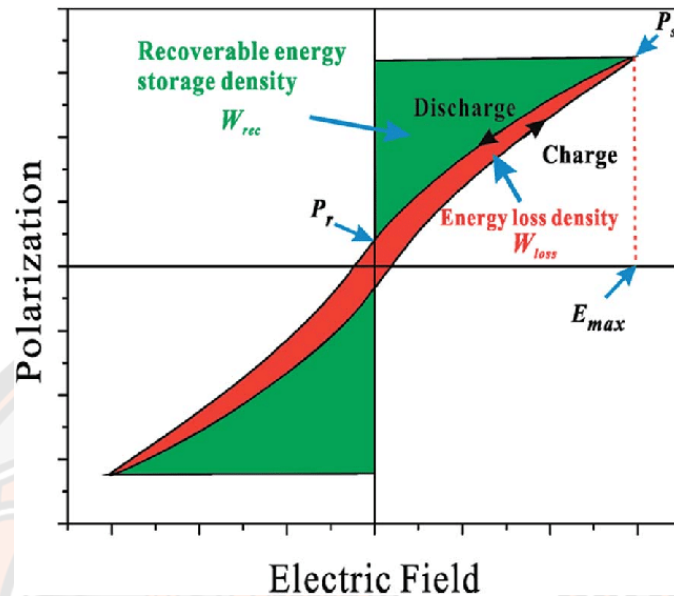
โดยที่สารไดอิเล็กทริกทั้งแบบเชิงเส้นและไม่เชิงเส้น (linear and nonlinear dielectrics) ค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานรวม (total energy-storage density : W) สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างแกนโพลาริเซชัน (แกน y) กับกราฟวงวนฮิสเทอรีซิสส่วนอัดประจุ (charge) ภาพ 3 และสามารถคำนวณได้โดยตรงจากสมการ (2.1)

$$W = \int_0^{P_{max}} E dP \quad (2.1)$$

เมื่อ W = ค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานรวม

E = ค่าสนามไฟฟ้าที่ให้

P_{max} = ค่าโพลาริเซชันสูงสุด



ภาพ 3 ไดอะแกรมแสดงความหนาแน่นพลังงานที่นำกลับมาใช้ได้ (W_{rec}) และค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) จากวงวนฮิสเทอรีซิส [22]

ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าพื้นที่ภายในกราฟวงวนฮิสเทอรีซิสแสดงถึงความสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) ดังนั้นเพื่อให้ได้รับความหนาแน่นพลังงานที่สูงเซรามิกจะต้องมีค่า P_{max} ที่สูง และมี P_r ที่ต่ำ ซึ่งจะเห็นว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกประเภทรีแลกเซอร์ซึ่งมีวงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบและบาง (มี P_m สูง มี P_r และ E_c ต่ำ) จะสอดคล้องกับความต้องการดังกล่าว และเนื่องจากความสูญเสียทางพลังงานนี้เอง ค่าความหนาแน่นพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ (W_{rec}) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (2.2)

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (2.2)$$

จึงมีค่าน้อยกว่าพลังงานที่ใส่เข้าไปในตัวเก็บประจุ ดังนั้นประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (energy-storage efficiency : η) จึงเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญอีกอันหนึ่งสำหรับใช้พิจารณาความเหมาะสมในการนำตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกมาใช้ในเทคโนโลยีกักเก็บพลังงาน ซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณพลังงานที่กระจายหรือสูญหายไปในช่วงกระบวนการคายประจุ (discharge) หรือภาวะกลับขั้ว (depolarization) ซึ่งแสดงค่า W_{loss} กล่าวคือ พื้นที่ภายในวงวนฮิสเทอรีซิสดังแสดงในภาพ 3

ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุสามารถคำนวณได้ดังสมการที่แสดงต่อไปนี้ และค่า η สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.3)

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}} \times 100\% \quad (2.3)$$

เมื่อ W_{rec} = ความหนาแน่นพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ (recoverable energy-storage density)

W_{loss} = ค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน

2.3 ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (electrical breakdown strength: Eb) [23]

ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ คือค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุไดอิเล็กทริกสามารถทนได้ก่อนที่จะเกิดการช็อต (Breakdown) หรือเสียหาย ซึ่งส่งผลให้สูญเสียความเป็นฉนวนของวัสดุนั้น ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์มักถูกใช้ในการประเมินความคงทนของวัสดุต่อการกักเก็บพลังงานไฟฟ้า เมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกถูกให้สนามไฟฟ้าที่มีค่าสนามไฟฟ้าเกินกว่าค่า E_b หรือเมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงเกินกว่าค่านี้เป็นเวลานาน จะทำให้สนามไฟฟ้าในวัสดุนั้นเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่วัสดุไม่สามารถทนได้ จากนั้นก็จะเกิดการช็อต/เสียหาย ตามหลักการแล้วตัวเก็บประจุที่ทำจากวัสดุไดอิเล็กทริกเดียวกันจะมีค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ที่คล้ายคลึงกัน อย่างไรก็ตามไม่สามารถสังเกตได้ในทางปฏิบัติ เนื่องจากความแตกต่างของคุณภาพของวัสดุ กระบวนการผลิต และความแตกต่างที่เกี่ยวข้องในคุณสมบัติของวัสดุแต่ละชนิด

ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์หรือ E_b มีกระบวนการที่ซับซ้อนและกลไกต่างๆ ที่ทำงานในช่วงของสนามไฟฟ้าและสเกลเวลาที่แตกต่างกัน สามารถนำไปสู่การเบรกดาวน์ได้ของวัสดุ ซึ่งกลไกเหล่านี้อาจรวมไปถึงอิเล็กทรอนิกส์เบรกดาวน์ (electronic breakdown) เทอร์มอลเบรกดาวน์ (thermal breakdown) อิเล็กโตรเมคานิคอลเบรกดาวน์ (electromechanical breakdown) เป็นต้น กลไกการเกิดการเบรกดาวน์ยังมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนจากประเภทหนึ่งไปเป็นอีกประเภทหนึ่ง และในบางกรณีเกิดจากกลไกสองอย่างขึ้นไป กลไกที่นำไปสู่การเบรกดาวน์ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติและคุณภาพของวัสดุ (ช่องว่างของแถบพลังงาน, สิ่งปนเปื้อน) สภาพการใช้งาน (อุณหภูมิ, แรงดันไฟฟ้า, ความถี่, ช่วงเวลา) และปัจจัยด้านสิ่งแวดล้อม (ความชื้น, ฝุ่นละออง) ซึ่งวัสดุไดอิเล็กทริกเชิงเส้นที่มีค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ที่ต่ำ จะแสดงค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังมี

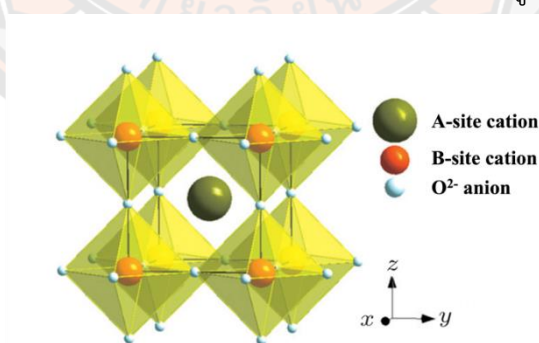
พารามิเตอร์อื่นๆ ที่มีผลต่อ E_b ของไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญคือ ความหนาแน่น รูปทรง ขนาดเกรน และความหนาของวัสดุ เป็นต้น

2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) [24]

กลุ่มผลึกเพโรอเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์นั้น เป็นกลุ่มผลึกที่มีการศึกษากันมากกลุ่มหนึ่ง โดยชื่อเพอโรฟสไกต์นั้นเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมไททานेट (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 ดังภาพ 4 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก (cation) และมีขนาดไอออนที่แตกต่างกันโดย A เป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่า B โดยทั่วไปโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นแบ่ง ออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

2.4.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (ideal-perovskite structure) [Ref]

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคตินั้นเป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตรสูง และเป็นเพสคิวบิก พาราอเล็กทริกที่เกิดจากเพโรอเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงเกินอุณหภูมิคูรี ดังภาพ 4 ซึ่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (face-center cubic :FCC) โดยที่ไอออนบวกในตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนใหญ่จะจัดเรียงตัวสลับกับไอออนลบของออกซิเจนเกิดเป็นโครงสร้าง แบบ FCC และมีค่าประจุต่ำกว่า อาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} สำหรับไอออนบวกในตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (octahedral hold) ที่เกิดจากออกซิเจน และมีค่าความประจุสูงกว่า อาทิเช่น Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} ไอออน B จะมีเพียงไอออนลบของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 ไอออน และในแต่ละไอออนลบของออกซิเจนจะมีไอออนบวก A และ B ล้อมรอบอยู่ 4 และ 2 ไอออน ตามลำดับ



ภาพ 4 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) [25]

2.4.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนนี้จะแตกต่างจากโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ โดยที่ตำแหน่ง A และ B นั้นจะมีไอออนบวกของธาตุได้หลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$), เลดซิงค์แทนทาลเลต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$), เลดโคบอลต์ไนโอเบต

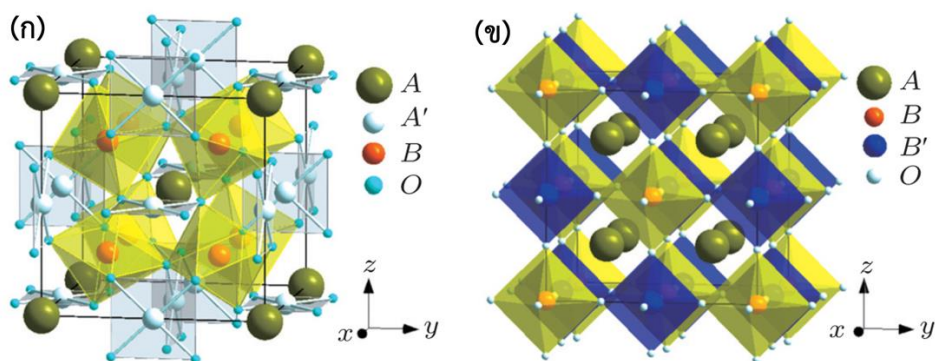
($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$), เลดแบเรียมเซอร์โคเนต ($(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$), แบเรียมสตรอนเชียมไททานเนต ($(\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})\text{TiO}_3$) และ เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต ($(\text{Pb}_{1/x}\text{La}_{2x/3})(\text{Zr}_{1/y}\text{TiO}_y)\text{O}_3$) เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มดังนี้

1. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง A [$(\text{A}'\text{A}'')\text{BO}_3$]
2. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง B [$\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$]
3. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง A และตำแหน่ง B ($(\text{A}'\text{A}'')(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$)

โดยไอออนบวกที่ตำแหน่ง A และ B นั้นจะเรียงในหน่วยเซลล์ตามสัดส่วนที่เหมาะสม (ภาพ 5) เช่น โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง B [$\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$] โดยที่ $\text{A} = \text{A}^{2+}$ หรือ A^{3+} ; $\text{B}' = \text{B}^+, \text{B}^{2+}, \text{B}^{3+}$; $\text{B}'' = \text{B}^{4+}, \text{B}^{5+}, \text{B}^{6+}$ ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 ไอออนบวกของธาตุที่ตำแหน่ง A B' และ B'' ที่เป็นไปได้ พร้อมตัวอย่างโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่ตำแหน่ง B [26]

ตำแหน่ง A	ตำแหน่ง B'	ตำแหน่ง B''	ตัวอย่าง
$\text{A}^{2+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Li}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{W}^{6+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Sr}^{2+}(\text{Zn}^{2+}, \text{Sb}^{5+})\text{O}_3,$ $\text{Ba}^{2+}(\text{La}^{3+}, \text{Ta}^{5+})\text{O}_3,$ $\text{Ca}^{2+}(\text{Ni}^{3+}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_3$
$\text{A}^{3+} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Li}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{W}^{6+}, \text{ ฯลฯ}$	$\text{Bi}^{3+}(\text{Li}^+, \text{Ti}^{4+})\text{O}_3,$ $\text{Bi}^{3+}(\text{Mg}^{2+}, \text{Hf}^{4+})\text{O}_3,$ $\text{Bi}^{3+}(\text{Zn}^{2+}, \text{Ta}^{5+})\text{O}_3,$ $\text{La}^{3+}(\text{Mg}^{2+}, \text{Ta}^{5+})\text{O}_3,$



ภาพ 5 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง A และ B หลายชนิด

(ก) $(\text{A}'\text{A}'')\text{BO}_3$ และ (ข) $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ [25]

2.5 สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric property) [27]

วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นวัสดุชนิดหนึ่งของฉนวน ซึ่งไม่นำไฟฟ้า และสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย โดยค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กทริกเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเซชัน ขึ้นเท่ากับค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่าโพลาไรเซชันสูงก็จะส่งผลให้วัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity; ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; $\tan\delta$)

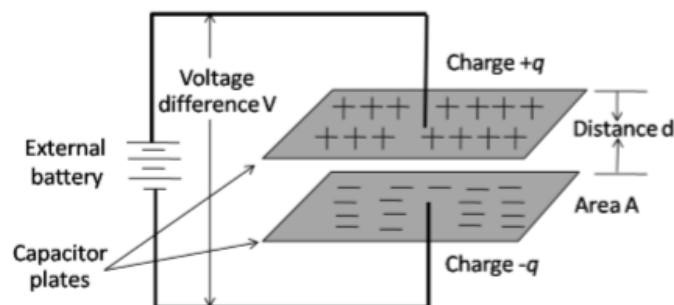
2.5.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพ 6 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.5

$$Q = CV \quad (2.5)$$

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.6)$$

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



ภาพ 6 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [27]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานหลายๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (2.7)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.7)$$

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

A คือพื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 2.8

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.8)$$

ϵ_r คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)

ϵ_0 คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศโดยมีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

A คือพื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

2.5.2 ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength)

ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริก เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสีย

พลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้า ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan\delta$ จะหมายถึงแฟกเตอร์สูญเสีย พลังงาน ในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

2.5.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan\delta$) การใช้งานของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้างั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

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

2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer) [28]

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจาาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม

การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกหรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์

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

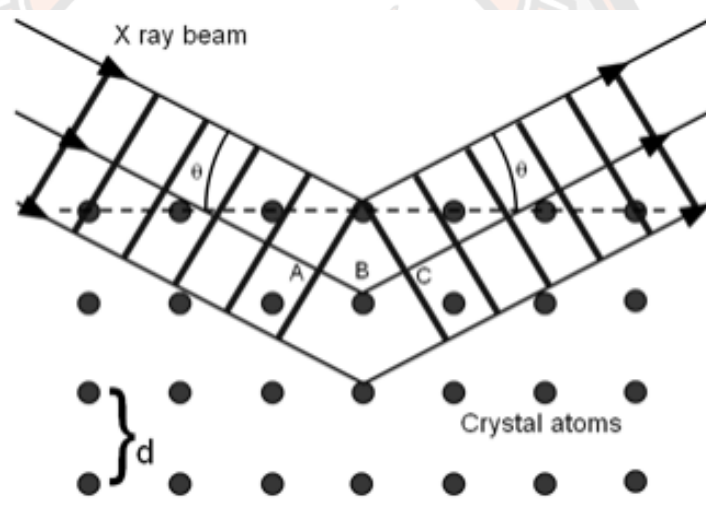
1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน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

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็ว และปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะ

ทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้ผิวเคลือบที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิด โดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 7



ภาพ 7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ+QT= n\lambda \quad (2.9)$$

เมื่อ n คือจำนวนเต็มรังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟส OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2.10)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.11)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วยการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และจากสมการที่ (2.12)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (2.12) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.13)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (2.14)$$

สำหรับเลตไททานเตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (2.15)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2.15)$$

2.7 ความหนาแน่น (density) [29]

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร (g/ml), กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm³), กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร (Kg/m³) เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm³) ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่า เท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวล ของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำสามารถคำนวณตามสมการ (2.16)

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (2.16)$$

เมื่อ ρ คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm³)

ρ_{fl} คือค่าความหนาแน่นของของเหลว หน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm³)

W_a คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม (g)

W_{fl} คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม (g)

สำหรับในส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งที่ใส่ลงไปจะสามารถคำนวณตามสมการ (2.17)

$$\rho_{fl} = G/V \quad (2.17)$$

โดยที่ G คือแรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็งหาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม (g)

V คือปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

สำหรับการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density, ρ_r) นั้นสามารถคำนวณตามสมการ (2.18)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (2.18)$$

เมื่อ ρ_r คือค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ (%)

ρ_b คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

ρ_{th} คือค่าความหนาแน่นทฤษฎี มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) [30]

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้าง หรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อ และวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงตกลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษา ลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

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

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

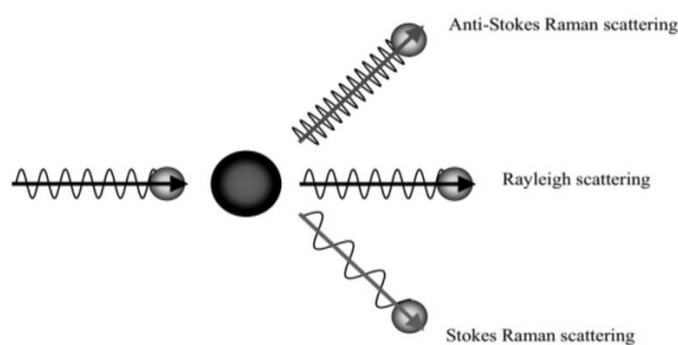
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมาดุลของโคจรสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็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

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอร์รับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจาก

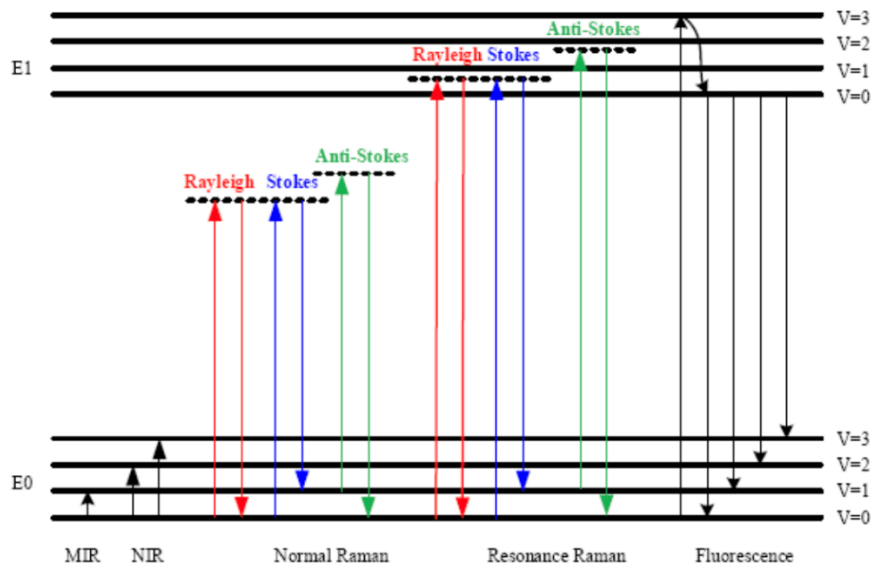
อิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (single channel analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (multi-channel analyzer, MCA)

2.9 รามานสเปกโตรสโคปี (raman spectroscopy) [31]

การวิเคราะห์โดยรามานสเปกโตรสโคปีอาศัยหลักการกระเจิงของแสง ที่เกิดจากอนุภาคของแสงเข้าชนโมเลกุลของสาร สมมติให้แสงเลเซอร์มีความยาวคลื่นค่าหนึ่งผ่านสารของเหลวที่โปร่งแสงจะมีอนุภาคแสงจำนวนหนึ่งที่ทะลุผ่านไป ขณะที่บางส่วนจะชนเข้ากับโมเลกุลสารแล้วเปลี่ยนทิศทางในการชนกันนั้นโดยส่วนมากพลังงานของแสงหลังการชนจะไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากการชนแบบยืดหยุ่น ที่เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) แต่จะมีอนุภาคแสงส่วนน้อยที่พลังงานหลังการชนเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากการแลกเปลี่ยนพลังงานกับโมเลกุลของสาร หรือเรียกว่าเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น โดยแสง อาจมีความถี่มากขึ้นหรือน้อยลงก็ได้ การเปลี่ยนแปลงพลังงานหลังเกิดการชนนี้เรียกว่าการกระเจิงแสงแบบรามาน (raman scattering) หากอนุภาคแสงเข้าชนโมเลกุลในสภาวะพื้น ความถี่หลังการชนจะลดลง เรียกว่า stokes raman scattering แต่หากอนุภาคแสงเข้าชนโมเลกุลในสภาวะกระตุ้น ความถี่หลังการชนจะเพิ่มขึ้น เรียกว่า anti-stokes raman scattering (ภาพ 8) โดยทั่วไปแล้วนิยามวัดการเกิด stokes raman scattering เนื่องจากสารจะอยู่ในสภาวะพื้น (ภาพ 9) นอกจากนี้สารแต่ละชนิดจะเปลี่ยนความถี่ของแสงได้แตกต่างกัน และยังให้ความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาไม่เท่ากันอีกด้วย จึงสามารถนำวิธีรามานสเปกโตรสโคปี (raman spectroscopy) มาใช้ในการศึกษาโครงสร้างของสารได้



ภาพ 8 การกระเจิงของแสงแบบต่างๆ เมื่อชนโมเลกุลของสาร [32]



ภาพ 9 แผนภาพเปรียบเทียบการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์ต่าง ๆ [33]

2.10 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปีสำหรับเซรามิกไฟฟ้า (Impedance spectroscopy) [34,35]

เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Impedance spectroscopy: IS) เป็นวิธีการตรวจวัดที่สามารถบ่งบอกค่าอิมพีแดนซ์หรือสภาพต้านทานรวมของวัสดุ นอกจากนี้ยังสามารถระบุชนิดของกลไกการนำไฟฟ้าและสัดส่วนขององค์ประกอบจุลภาค (เช่น เกรน ขอบเกรน ขั้วไฟฟ้า) ที่มีผลต่อค่าความต้านทานรวมได้ ด้วยเหตุนี้จึงได้รับความนิยมในการใช้ศึกษาพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกไฟฟ้าต่างๆ อย่างแพร่หลาย เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) เป็นต้น หลักการของวิธีการวัดโดยเทคนิค IS ในเซรามิกไฟฟ้าทำได้โดยการป้อนสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับแก่ตัวอย่างในช่วงความถี่ที่ค่อนข้างกว้าง (ประมาณ 10^{-2} - 10^7 Hz) จากนั้นจึงวัดสัญญาณการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ ข้อมูลที่ได้สามารถถูกนำไปวิเคราะห์ได้ 4 รูปแบบ คือ (1) อิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (complex impedance: Z^*) (2) มอดุลัสไฟฟ้าเชิงซ้อน (electric modulus: M^*) (3) ความนำไฟฟ้าเชิงซ้อน (admittance: Y^*) และ (4) สภาพยอมสัมพัทธ์เชิงซ้อน (permittivity: ϵ^*) โดยข้อมูลทั้ง 4 รูปแบบดังกล่าวมีความเกี่ยวข้องกันดังนี้

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (2.19)$$

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} \quad (2.20)$$

$$Y^* = (Z^*)^{-1} \quad (2.21)$$

$$Y^* = j\omega C_0 \varepsilon^* \quad (2.22)$$

เมื่อ $\omega = 2\pi f$ คือความถี่เชิงมุม และ C_0 คือค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่มีตัวกลางเป็นสุญญากาศ

หากพิจารณาข้อมูลที่ได้จากเทคนิค IS จะสามารถแบ่งวัสดุได้เป็น 2 ประเภทจากโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้า (electrical microstructure) คือ 1) เซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าแบบเอกพันธ์ (homogeneous electrical microstructure) หรือมีเพียงองค์ประกอบเดียว และ 2) เซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous electrical microstructure) ซึ่งจะมีองค์ประกอบทางไฟฟ้าหลายองค์ประกอบเช่น เกรน ขอบเกรน และ ขั้วไฟฟ้า โดยเซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าแบบเอกพันธ์จะแสดงครึ่งวงกลม (semicircle) เพียงวงเดียวในกราฟอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (complex plane plot: Z^* plot) ซึ่งเป็นกราฟระหว่างค่าอิมพีแดนซ์จริง (Z') และค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Z'') ในขณะที่หากนำข้อมูล IS ไปวิเคราะห์โดยใช้กราฟสเปกโทรสโคปิกของค่าอิมพีแดนซ์ ($Z''(f)$ plot) ซึ่งเป็นกราฟระหว่างส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ (แกน y) กับลอการิทึมของความถี่ (แกน x) จะปรากฏพีกเดอบาย (Debye peak) แบบพีกเดี่ยว ส่วนเซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าแบบวิวิธพันธ์จะมีความซับซ้อนของข้อมูล IS มากกว่า โดยจะมีครึ่งวงกลมรวมถึงพีกเดอบายที่อาจซ้อนทับกันอยู่ ดังนั้นการแปรผลข้อมูลให้ถูกต้องแม่นยำสูงสุดจะต้องวิเคราะห์ $Z''(f)$ ควบคู่กับกราฟสเปกโทรสโคปิกของค่าโมดูลัสจินตภาพ ($M''(f)$) นอกเหนือไปจากการพิจารณากราฟ Z^*

โดยทั่วไปโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าของแต่ละองค์ประกอบในเซรามิกเช่น เกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า จะสามารถแทนได้โดยใช้วงจรไฟฟ้าสมมูลที่เกิดจากการต่อแบบขนานระหว่างตัวต้านทาน (R) และตัวเก็บประจุ (C) โดยผลคูณของค่า R และ C ถูกเรียกว่าค่าคงที่เวลา (time constant: RC) ซึ่งเป็นค่าคงที่ ในกรณีเซรามิกแบบเอกพันธ์จะมี 1 วงจรขนาน RC (ภาพ 10 (ก)) หากมีหลายองค์ประกอบก็จะนำแต่ละวงจรขนาน RC มาต่ออนุกรมกันดังแสดงในภาพ 10(ข) โดยจุดข้อมูลใดๆ ในกราฟ $M''(f)$ และ $Z''(f)$ สามารถเขียนแทนได้ด้วยสมการที่ (2.23) และ (2.24)

$$M'' = \frac{C_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.23)$$

$$Z'' = R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.24)$$

จาก สมการ (2.23) และ (2.24) จะพบว่าตำแหน่งสูงสุดของจุดข้อมูลในกราฟ $M''(f)$ และ $Z''(f)$ สามารถอธิบายได้โดยใช้สมการ (2.25)

$$\omega_{\max} = 2\pi f_{\max} = (RC)^{-1} \quad (2.25)$$

เมื่อ f_{\max} คือ ความถี่ ณ ค่าสูงสุด (พีค) ของกราฟ $M''(f)$ และ $Z''(f)$

RC คือ ค่าคงที่เวลา

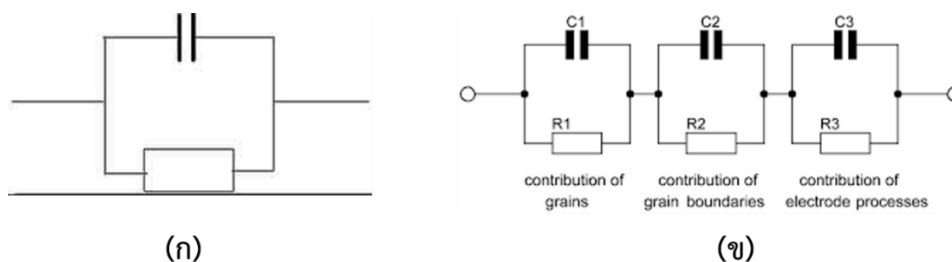
ω คือ ความถี่เชิงมุม

ค่าของจุดสูงสุด M''_{\max} และ Z''_{\max} สามารถคำนวณได้โดยการแทนที่สมการ (2.25) ในสมการ (2.23) และ (2.24) ดังนี้

$$M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} = \frac{1}{2\epsilon_r} \quad (2.26)$$

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad (2.27)$$

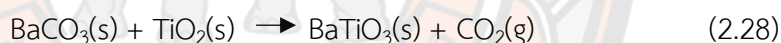
สมการ 2.26 จึงบอกให้เราทราบว่าพีคเดอบายที่มีขนาดมากที่สุด ในกราฟ $M''(f)$ จะเกิดจากองค์ประกอบในเซรามิกไฟฟ้าที่มีค่า C น้อยที่สุด (ซึ่งโดยมากมักเป็นเกรน) ในทำนองเดียวกัน สมการ 2.27 บ่งชี้ว่าองค์ประกอบที่มีค่า R มากที่สุดซึ่งโดยมากเกิดจากขอบเกรนจะแสดงพีคที่มีขนาดสูงสุดในกราฟ $Z''(f)$ ดังนั้นเซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าแบบเอกพันธ์ซึ่งมีค่าคงที่เวลาเดียวจะแสดงพีคเดอบายเพียงพีคเดียวทั้งในกราฟ $M''(f)$ และ $Z''(f)$ ที่ความถี่เดียวกัน ในทางตรงกันข้ามเซรามิกแบบวิวิธพันธ์ที่มีหลายองค์ประกอบเช่น เกรน ขอบเกรน และ ขี้ไฟฟ้า จะเกิดพีคในกราฟ $Z''(f)$ และ $M''(f)$ ที่ความถี่ต่างกันและมีขนาดต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบนั้นๆ



ภาพ 10 วงจรสมมูลไฟฟ้าอย่างง่ายของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) แบบเอกพันธ์ (homogeneous electrical microstructure) ซึ่งมีองค์ประกอบเดียว (ข) แบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous electrical microstructure) ซึ่งมีองค์ประกอบทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า [35]

2.11 กระบวนการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [36]

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะของแข็งผสมกันอยู่ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้สารตั้งต้น ในกลุ่มคาร์บอนคาร์บอเนต ไนเตรต ซัลไฟด์แอซิเตท และออกซาลेट การสังเคราะห์สารแบเรียมอโรไททาเนต (Ba_2TiO_4) ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) ดังสมการที่ 2.28



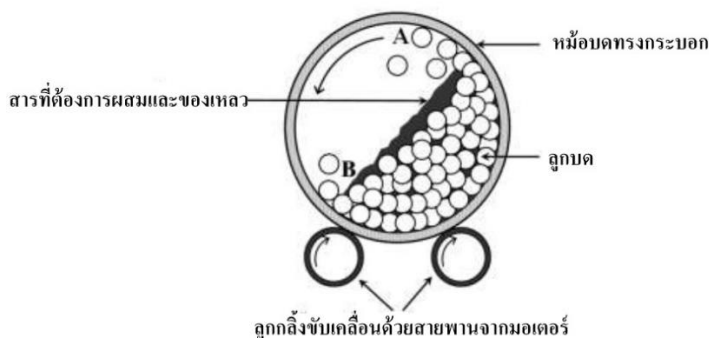
แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) สามารถเตรียมได้โดยการบดย่อยด้วยลูกบดแบบบดเปียก (wet ball milling) หลังจากนั้นทำให้สารละลายแห้งจนกลายเป็นของแข็งที่มีส่วนผสมของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกันแล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมากระบวนการดังกล่าวเรียกว่า การเผาแคลไซน์ (calcination) มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยาเช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา และสารที่เกิดขึ้นใหม่ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผงผสมความเป็นเนื้อเดียวกัน ของผงผสมสถานะของบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปแล้วถ้าใช้อนุภาคของวัสดุผงที่มีขนาดใหญ่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผงผสมก็จะลดลงเนื่องจากอนุภาคของวัสดุผงต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้นนอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็เป็นประเด็นสำคัญที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่และปริมาณพื้นที่ผิวที่อนุภาคสัมผัสกันอีกด้วย การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย วัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็น

ก้อนโต (agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอเนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด (media ball) จึงมีโอกาสทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (contamination) ปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการ เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

2.12 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล [37]

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (clushing) การบดละเอียด (grinding) และการบดย่อย (milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูงในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ยใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุนหรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออกช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปด้วยกัน ร่วมๆ กับการลดขนาดของอนุภาคกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบันซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกมีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังภาพ 11 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง

เนื่องจากการกระทบของลูกบดระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบดในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำเช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



ภาพ 11 แสดงภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบด

2.13 การแคลไซน์ (calcination) [38]

การแคลไซน์เป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้ส่วนประกอบต่างๆ เกิดมีอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยกลไกการแพร่ระหว่างกันของพวกไอออน จึงเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ที่จะต้องทำให้เกิดขึ้นในช่วงของขั้นตอนการซินเตอร์ลง เพื่อให้ได้การเป็นตัววัสดุที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน จึงอาจจะพิจารณาการแคลไซน์ว่าเป็นเพียงส่วนหนึ่งของขั้นตอนในการผสมสารก็ยิ่งได้ ซึ่งเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์นั้นเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างมากต่อการควบคุมพฤติกรรมของการหดตัวของวัสดุในช่วงการซินเตอร์ เฟสสุดท้ายที่เราต้องการนั้นอาจจะไม่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในตอนี้ แต่เกรเดียนต์ทางเคมีที่ยังคงหลงเหลืออยู่ภายในสารก็อาจจะไปช่วยเสริมกระบวนการซินเตอร์ได้ในภายหลัง สิ่งที่สำคัญก็คือการแคลไซน์นั้นควรจะให้ผลผลิตที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นไปตามที่ต้องการให้มากที่สุด การแคลไซน์สามารถทำได้โดยการใส่อนุภาคผงที่ผ่านกระบวนการผสมสารมาแล้วลงในถ้วยหรือเบ้า (crucible) สำหรับเผาสารที่เป็นชุด ๆ หรือในการเผาแบบต่อเนื่อง ซึ่งถ้วยเผาสารที่นำมาใช้ก็ควรจะมีฝาปิดด้วยเพราะถ้าหากว่าสารที่จะเผานั้นมีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถเกิดการระเหยได้ง่าย อย่างเช่น ในกรณีที่มีตะกั่วออกไซด์รวมอยู่ด้วย พื้นผิวของถ้วยเผาสารที่มีการสัมผัสกับอนุภาคผงโดยตรงจะต้องไม่เกิดการทำปฏิกิริยาเคมีกัน เพื่อป้องกันปัญหาเรื่องการปนเปื้อนและเพื่อจะนำถ้วยเผาสารกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

เนื่องจากว่าอนุภาคผงเป็นวัสดุที่มีสภาพนำความร้อนต่ำดังนั้นอุณหภูมิที่มีความสม่ำเสมอเพียงพอก็มักจะอยู่แถวๆบริเวณที่ลึกลงไปจากผิวหน้าของอนุภาคผงเพียงไม่กี่เซนติเมตรเท่านั้น ถ้าหากว่ามีการใช้อุณหภูมิที่สูงที่สุดเป็นเวลานาน (เช่นปรกติที่ใช้กัน) เพียง 1 หรือ 2 ชั่วโมง นอกจากนี้กระบวนการแคลไซน์ยังสามารถกระทำได้อย่างต่อเนื่อง ด้วยการใส่เตาเผาแบบหมุน (rotary kiln) ซึ่งประกอบด้วยท่อปลายปิดที่มีการหมุนตัวอย่างช้าๆ ไปรอบๆ แกนหมุนที่มีการวางตัวอยู่ในแนวนอน เริ่มจากการใส่ผงลงมาจากทางด้านบนของท่อจนมาโผล่ที่ด้านล่างในสถานะต่างๆ ตามที่ต้องการโดยปรกติแล้ว เตาเผาแบบนี้จะใช้พลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ของน้ำมันหรือแก๊สเป็นหลัก

เนื่องจากว่าผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วมักจะมีการยึดเกาะกันของอนุภาคอยู่ในรูปของก้อนหยาบ จึงต้องนำมาทำการบดย่อยให้เป็นผงละเอียด หรือทำเป็นน้ำสลิบที่มีความเหมาะสมสำหรับขั้นตอนการขึ้นรูปต่อไปอีกทีหนึ่ง โดยจะต้องมีความระมัดระวังในเรื่องของปัญหาการปนเปื้อนด้วย โดยปรกติการลดขนาดของอนุภาคในช่วงเริ่มต้นเพื่อเตรียมอนุภาคผงให้มีขนาดที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการบดย่อยในขั้นตอนต่อไปนั้น สามารถจะทำได้ด้วยการใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่หลากหลายชนิด อาทิเช่น เครื่องบดหยาบแบบฟันฉลาม (jaw-crusher) สามารถจะทำให้ก้อนวัสดุที่มีขนาดในระดับเซนติเมตรลดลงมาอยู่ในระดับมิลลิเมตรได้ ในขณะที่การบดย่อยด้วยค้อน ซึ่งประกอบด้วยการหมุนของแกนที่มีหนามเหล็กยื่นออกไปรอบทิศทางตีไปยังวัสดุที่ใส่เข้ามา สามารถจะทำให้ได้อนุภาคผงที่มีขนาดเล็กกว่าที่ได้จากวิธีการใช้เครื่องบดหยาบแบบฟันฉลาม

2.14 การซินเตอร์ (sintering) [39]

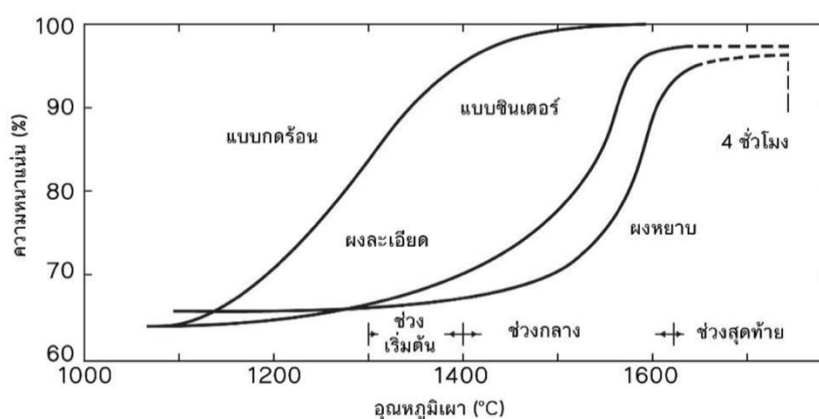
การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกัน อย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่ มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้น ได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยม เลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงาน สามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา

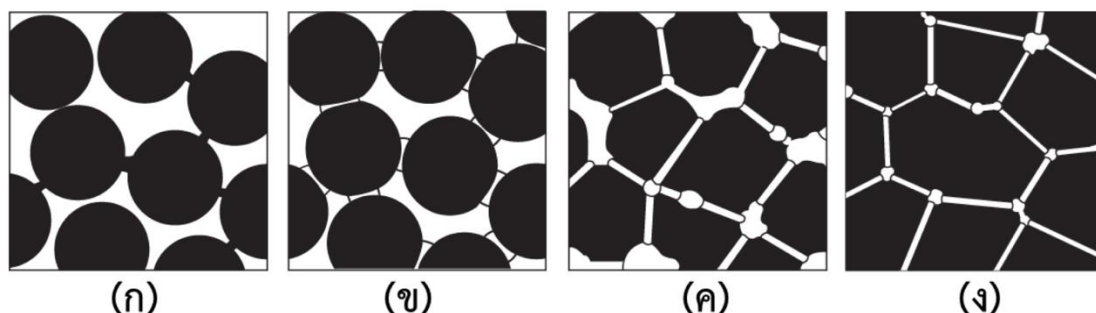
ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 12 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัส ระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเองแสดงดังภาพ 13 (ข) การซินเตอร์ ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนใน ชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุด ในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพ 13 (ค))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลง และค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัว เพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ แต่แสดงดังภาพ 13 (ง)



ภาพ 12 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไป ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา

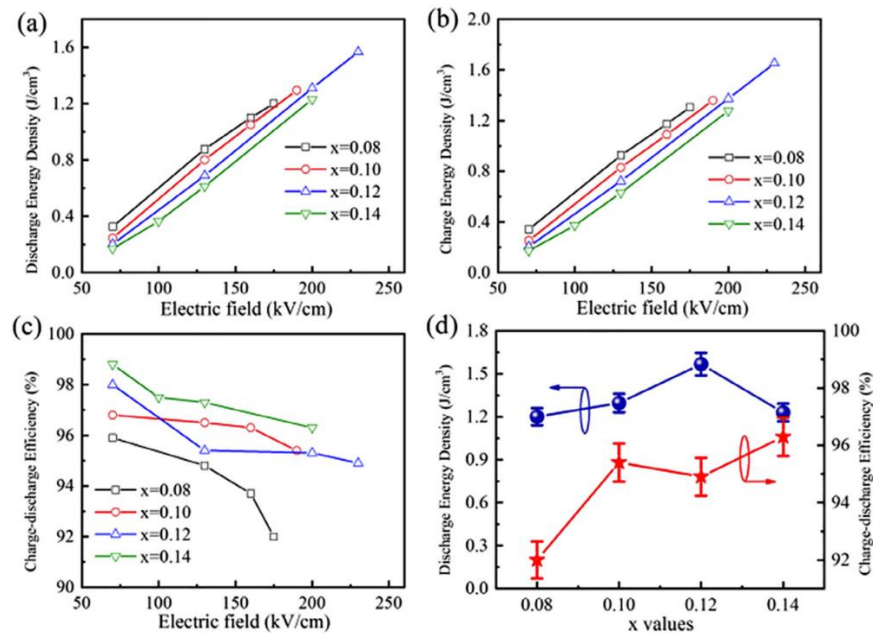


ภาพ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวม ๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

2.15 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนนี้จะเป็นการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิกไร้สารตะกั่วเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยการเติมสารประกอบกลุ่มบิสมัท Bi ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อน [B-site complex perovskite: $Bi(B'B'')O_3$]

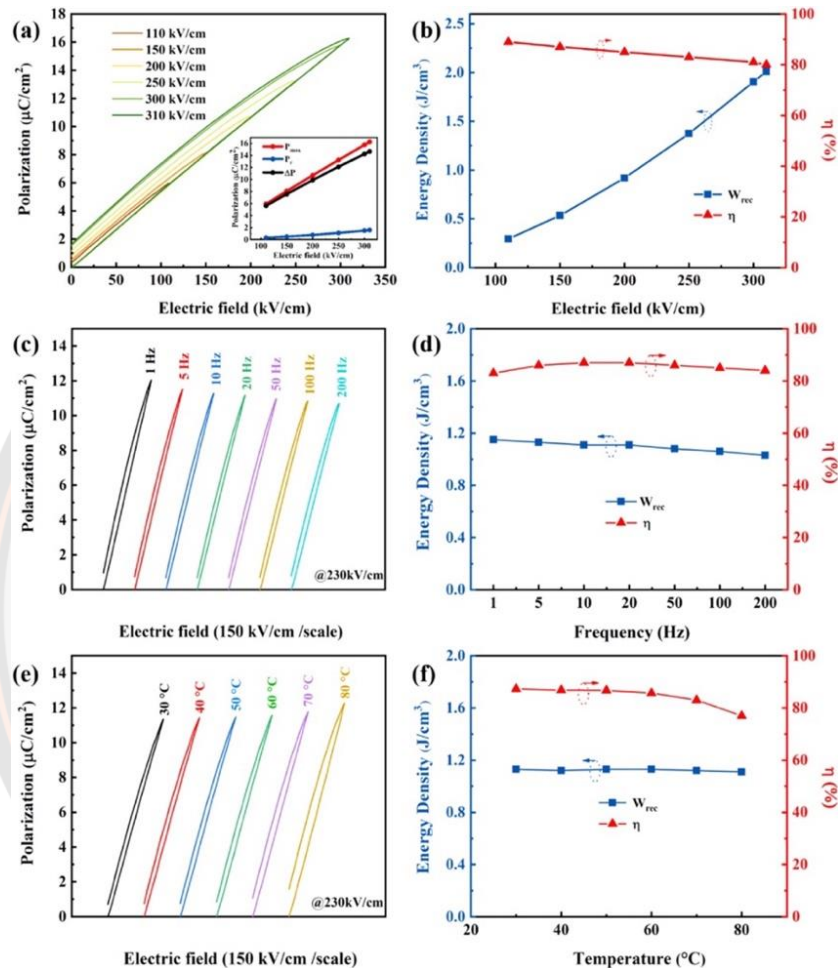
ในปี 2021 Wang และคณะ [40] ทำการศึกษาคุณสมบัติไดอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-xBi(Li_{1/3}Hf_{2/3})O_3$ ที่ปริมาณ $x = 0.08, 0.10, 0.12$, และ 0.14 เซรามิกถูกเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.08 เป็น 0.12 ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) เพิ่มขึ้นจาก 175 kV/cm (สำหรับ $x = 0.08$) เป็น 240 kV/cm (สำหรับ $x = 0.12$) ส่งผลให้ค่าสูงสุดของความหนาแน่นของพลังงานเพิ่มจาก ~ 1.2 J/cm³ เป็น ~ 1.71 J/cm³ ตามลำดับ และที่ปริมาณ $x = 0.12$ มีประสิทธิภาพการเก็บพลังงานสูงถึง 95.6% ดังแสดงในภาพ 14 นอกจากนี้ ยังพบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ การเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $Bi(Li_{1/3}Hf_{2/3})O_3$ มีส่วนช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และยังช่วยปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานให้ดียิ่งขึ้น



ภาพ 14 (a), (b) ความหนาแน่นของพลังงาน (c) ประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (d) ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0.08-0.14$)

ในปี 2021 Ma และคณะ [41] ได้ทำการศึกษาการเติมสารประกอบกลุ่มบิสมัท Bi ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ (BSN) ที่ $x = 0, 0.04, 0.08, 0.12$, และ 0.16 เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิกโซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3) โดยที่การเลือกสาร BSN พิจารณาจากประเด็นต่อไปนี้: (1) การเติม $\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ จะช่วยลดอุณหภูมิการเผาผนึกของทั้งระบบและยังช่วยลดการระเหยของธาตุ Na (2) เมื่อ Bi^{3+} แทนที่ Na^+ ในตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ส่งผลให้มีตำแหน่งว่างของไอออน นอกจากนี้ การแทนที่ของ Sn^{4+} และ Ni^{2+} ลงในตำแหน่ง B จะทำให้เกิดความแตกต่างของไอออนบวก (disorder of cations) และสุดท้ายจะช่วยลดค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (remnant polarization: P_r) [42] (3) เป็นที่ทราบกันดีว่าไอออนบวกของ Bi^{3+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ ($6s^2$) แบบอิเล็กตรอนคู่เดียวที่คล้ายคลึงกันกับไอออน Pb^{2+} ซึ่งสามารถทำให้โพลาไรเซชันได้ค่าที่สูง ในระหว่างนี้ การรวมกันของออร์บิทัล 2p ของไอออน O^{2-} และออร์บิทัล 6p ของไอออน Bi^{3+} สามารถช่วยทำให้ค่าโพลาไรเซชันสูงสุด (P_{max}) คงค้างที่สูงไว้ได้ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้คาดการณ์ว่าการเพิ่ม BSN จะช่วยลด P_r และเพิ่มค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) ในเซรามิก NaNbO_3 ผลการทดลองพบว่าที่ปริมาณ $x = 0.12$ เซรามิกมีความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงสุดที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ 2.01 J/cm^3 ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานสูง 80.3% (ภายใต้สนามไฟฟ้า 310 kV/cm) ดังแสดงในภาพ 15 พร้อมกับความเสถียรของอุณหภูมิที่ยอดเยี่ยมของ

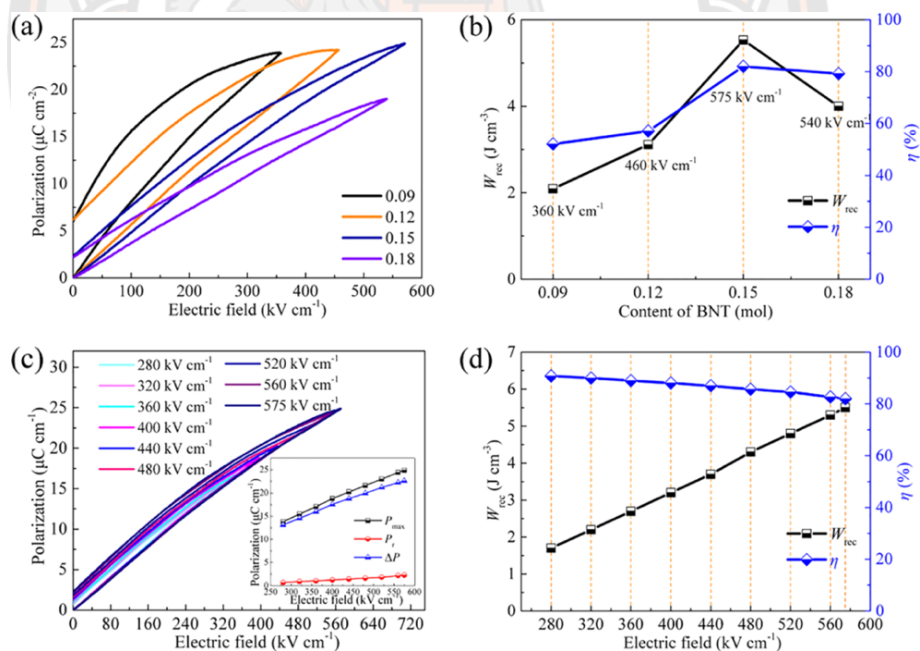
สมบัติการกักเก็บพลังงานในช่วงความถี่ตั้งแต่ 100 Hz ถึง 1 MHz และช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -150 ถึง 300 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ เซรามิก 0.88NN-0.12BSN ยังมีความหนาแน่นของกระแสขนาดใหญ่ (~979.59 A/cm²) ความหนาแน่นกำลังงานสูงมาก (~88.16 MW/cm³) และระยะเวลาการคายประจุที่ประมาณ 51 ns



ภาพ 15 (a, b) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบชั่วคราวและคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN โดยที่ส่วนแทรกของ (a) คือความแปรผันของ P_{max} , P_r และ ΔP ที่สนามไฟฟ้าค่าต่างๆ (c, e) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบชั่วคราวของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN ภายใต้ความถี่และอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (d, f) คุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก 0.88NN-0.12BSN ที่ความถี่และอุณหภูมิต่างกัน

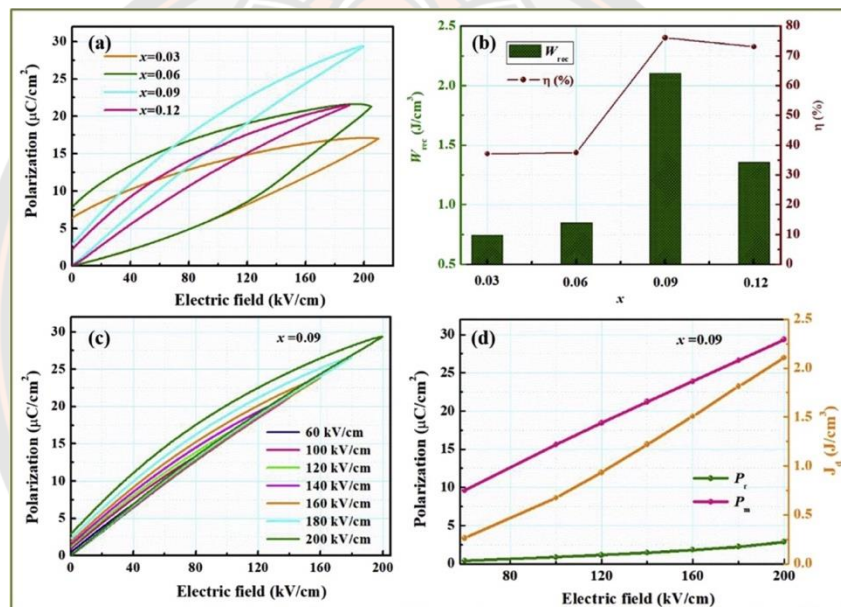
ในปี 2020 Pang และคณะ [43] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NaNbO_3 โดยการเติมสารประกอบกลุ่มบิสมีต Bi ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ชั้ซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.67}\text{Ta}_{0.33})$ ที่ปริมาณ $x = 0.09, 0.12, 0.15,$ และ 0.18 โดยมีเกณฑ์ในการพิจารณาเลือกสารประกอบ $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.67}\text{Ta}_{0.33})$ เพื่อมาปรับปรุงดังต่อไปนี้ การเติมด้วย Bi^{3+} แทนที่ Na^+ ใน

ตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จะช่วยลดอุณหภูมิการเผาผนึกของทั้งระบบและยังช่วยลดการระเหยของธาตุ Na และไอออนบวกของ Bi^{3+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ ($6s^2$) แบบอิเล็กตรอนคู่เดี่ยวที่คล้ายคลึงกันกับไอออน Pb^{2+} ซึ่งสามารถทำให้โพลาริเซชันได้ค่าที่สูง ในระหว่างนี้การรวมกันของออร์บิทัล 2p ของไอออน O^{2-} และออร์บิทัล 6p ของไอออน Bi^{3+} สามารถช่วยทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) คงค่าที่สูงไว้ได้ นอกจากนี้ การเติมแทนทาลัมออกไซด์ (Ta_2O_5) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่สูง (4.0 eV) ช่วยลดการสูญเสียของไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้ $(\text{Ni}_{0.67}^{2+}\text{Ta}_{0.33}^{5+})^{3+}$ ที่มีประจุและรัศมีไอออนต่างกันเมื่อนำไปแทนที่ในตำแหน่ง B ของเซรามิก NaNbO_3 สามารถทำลายความเป็นระเบียบช่วงยาว สร้างสนามสุ่มในโครงสร้าง และปรับปรุงลักษณะเฟสรีแลกเซอร์โรอิเล็กทริก นำไปสู่ค่า P_r ลดลงและ E_b เพิ่มขึ้น ผลการทดลองพบว่าที่ปริมาณ $x = 0.15$ เซรามิกมีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานที่สูงมาก 5.53 J/cm^3 และประสิทธิภาพการเก็บพลังงานสูงถึง 82% ภายใต้สนามไฟฟ้า 575 kV/cm^{-1} (ภาพ 16) พร้อมกับความเสถียรของอุณหภูมิและความถี่ที่ดี นอกจากนี้ที่ปริมาณ $x = 0.15$ พบว่าอัตราการชาร์จ-คายประจุที่เร็วมาก ($t_{0.9} = 27.5 \text{ ns}$) มีความหนาแน่นของกระแสขนาดใหญ่ ($C_D = 506.42 \text{ A cm}^{-2}$) และความหนาแน่นของกำลังงานที่สูงขึ้น ($P_D = 35.45 \text{ mW cm}^{-3}$)



ภาพ 16 (a) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบขั้วเดียวพร้อมด้วย (b) ค่า W_{rec} และ η ของเซรามิก $(1-x)\text{NN}-x\text{BNT}$ ($x = 0.09, 0.12, 0.15$, และ 0.18) ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดของแต่ละปริมาณ x ทนได้ก่อนเบรกดาวน์ (c) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก $0.85\text{NN}-0.15\text{BNT}$ ภายใต้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (d) W_{rec} และ η ของเซรามิก $0.85\text{NN}-0.15\text{BNT}$ ภายใต้สนามไฟฟ้าต่างๆ

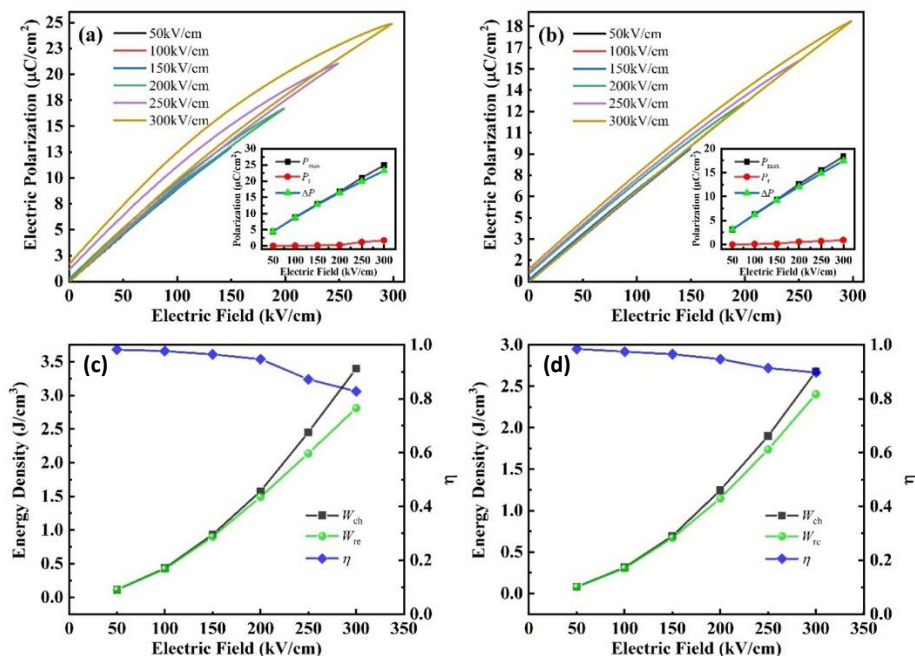
ในปี 2020 Shi และคณะ [7] ได้ศึกษาเซรามิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกระบบ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0.0, 0.03, 0.06, 0.09,$ และ 0.12 (เรียกโดยย่อ $(1-x)\text{NN}-x\text{BZT}$) เพื่อพัฒนาการกักเก็บพลังงานสำหรับในเซรามิก NaNbO_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1180–1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือด้วย BZT วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบขั้วเดียวมีลักษณะบางลง และเมื่อเจือด้วย BZT ที่ปริมาณ $x = 0.09$ พบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานสูงสุด 2.1 J/cm^3 (ภายใต้สนามไฟฟ้า 200 kV/cm) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน 76% พร้อมกับความเสถียรของอุณหภูมิที่ดีเยี่ยม นอกจากนี้ยังพบว่ามีอัตราการชาร์จ-คายประจุที่รวดเร็ว (50 ns) ที่ปริมาณ $x = 0.09$ ดังแสดงในภาพ 17 (a) และ (b)



ภาพ 17 (a) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก $(1-x)\text{NN}-x\text{BZT}$ (b) กราฟแสดงค่า J_0 และ η ตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของ BZT (c) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบขั้วเดียวของเซรามิก $0.91\text{NN}-0.09\text{BZT}$ ภายใต้ไฟฟ้า

ในปี 2019 Ye และคณะ [17] ได้ศึกษาการเติมสารประกอบกลุ่มบิสมาท Bi ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (BMN) ลงในเซรามิกโซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งการเติมไอออนในตำแหน่ง B จะส่งผลให้โพลาริเซชันคงค้าง (remnant polarization: P_r) มีขนาดลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นแล้วว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ NaNbO_3 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ การผสมข้ามระหว่างออร์บิทัล (orbitals) $6s$ ของ Bi และออร์บิทัล (orbitals) $2p$ ของออกซิเจน (O) ยังช่วยทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุดที่ได้

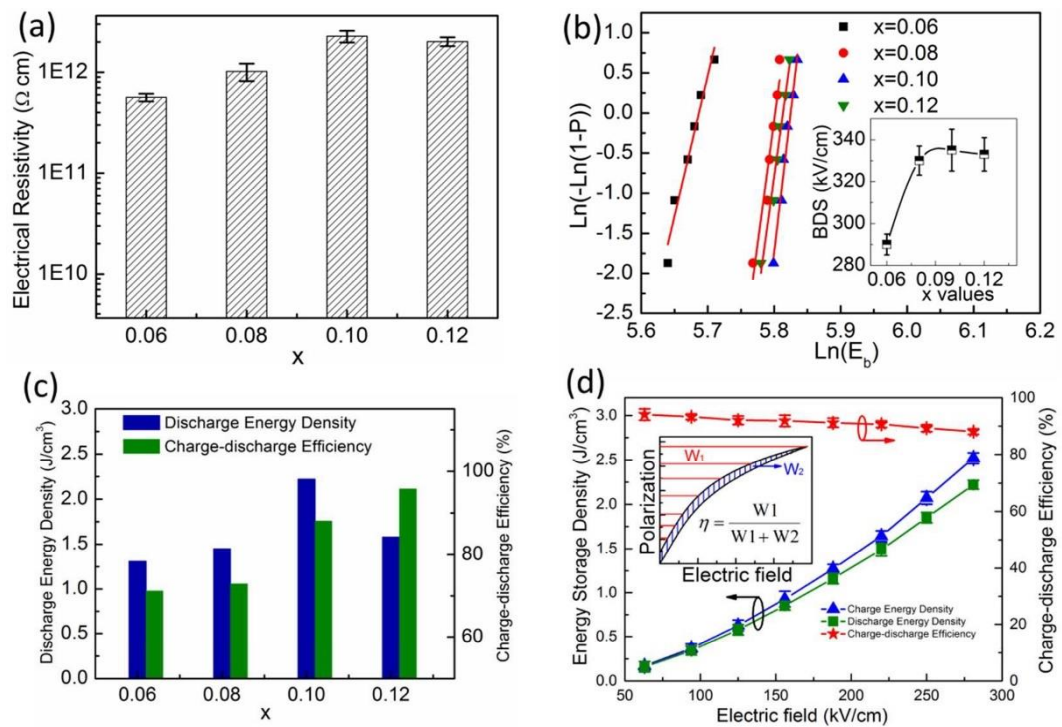
ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ การอยู่ร่วมกันของ Mg^{2+} และ Nb^{5+} ที่มีวาเลนซ์แตกต่างกัน (non-isovalent) และมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) เฉลี่ยที่ต่ำจะสามารถสร้างสนามแบบสุ่มได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสามารถทำลายความเป็นระเบียบช่วงยาว (long range order) ได้อย่างมีนัยสำคัญ ส่งผลให้มีคุณสมบัติในการกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยม พบว่าที่ 0.90NN-0.10BMN เซรามิกแสดงความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงถึง 3.4 J/cm^3 และความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงสุดที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ 2.8 J/cm^3 และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานสูง 82% นอกจากนี้เมื่อปริมาณการเติมเพิ่มขึ้นเป็น 0.85NN-0.15BMN พบว่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน (W_{total}) สูง 2.7 J/cm^3 และความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงสุด (W_{rec}) ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ 2.4 J/cm^3 และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานสูง 90% ดังแสดงภาพ 18



ภาพ 18 วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบชั่วคราวและคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานที่สอดคล้องกันสำหรับองค์ประกอบของ (a), (c) $x = 0.10$ และ (b), (d) 0.15 ภายใต้สนามไฟฟ้าต่างๆ

ในปี 2018 Li และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $0.06 \leq x \leq 0.12$ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก BaTiO_3 พบว่าที่ปริมาณ $x = 0.10$ เซรามิกมีความหนาแน่นของพลังงาน $\sim 2.2 \text{ J/cm}^3$ และประสิทธิภาพ (η) $> 89\%$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 280 kV/cm^{-1} แสดงในรูปที่ 6.5 นอกจากนี้เซรามิกยังแสดงความเสถียรทางความร้อนสูงถึง 160 องศาเซลเซียส ด้วยเวลาคายประจุที่รวดเร็ว ($\leq 0.5 \text{ ms}$) นอกจากนี้เมื่อนำเซรามิก BT-BLT มาประกอบเป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer capacitor: MLCC) พบว่าที่

ปริมาณ $x = 0.1$ มีค่า W_{total} สูงถึง 4.05 J/cm^3 และ $\eta = 95.5\%$ ดังแสดงในภาพ 19 ซึ่งแสดงถึงศักยภาพขององค์ประกอบในการกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไอออนของ Bi^{3+} เข้าไปในตำแหน่ง Ba ส่งผลให้ความสามารถในการเพิ่มประสิทธิภาพ W_{total} และ P_{max} และลด P_r และเมื่อเติม $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ พบว่า E_b สูงและ W_{total} ของทั้งเซรามิก BT-xBLT ที่เป็นองค์ประกอบเดี่ยว และที่เป็นเซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer) เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมากกว่าระบบที่ใช้ BaTiO_3 อื่นๆ



ภาพ 19 (a) ความต้านทานไฟฟ้าของเซรามิก BT-xBLT (b) การกระจาย Weibull ของ E_b ของเซรามิก BT-xBLT (c) W_{total} และ η ของเซรามิก BT-xBLT (d) W_{total} , W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.90BT-0.10BLT ที่สนามไฟฟ้าต่างๆ

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.95-100.05% ผลิตโดยบริษัท Alfa Aesar
2. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Alfa Aesar
3. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
4. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
5. ทินออกไซด์ (SnO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Alfa Aesar
6. แฮฟเนียมออกไซด์ (HfO_2) ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
7. สารละลายเอทานอล (ethanol solution) ความบริสุทธิ์ 99.9%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารยี่ห้อ Memmert D06057 model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์ และมีฝาปิดสนิท
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (ball milling)
6. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot plate with magnetic stirrer)
7. ซ้อนตักสาร
8. ปีกเกอร์ขนาด 500 และ 1000 ซีซี
9. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
10. กระดาษอลูมิเนียมฟอยล์ (aluminum foil)
11. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
12. กระดาษทรายเบอร์ 240, 400, 800, 1200, 2400, และ 4000
12. ครกบดสารทำด้วยหินอาเกต (agate)

13. เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm^3
14. เตาเผาสารอุณหภูมิสูงสุด 1400 องศาเซลเซียส
15. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 PHASER
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy : SEM) ยี่ห้อ thermo scientific
17. เครื่องวัดค่าไดอิเล็กทริก (Aligent LCR meter) รุ่น HP, 4284A
18. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก (computer controlled modified sawyer tower circuit principle) รุ่น Premier II บริษัท Radiant Technologies Inc สหรัฐอเมริกา
19. เครื่องวัดรามานสเปกโทรสโกปี (raman spectroscopy) ยี่ห้อ Renishaw Gloucestershire ประเทศอังกฤษ
20. เครื่องวัดอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Impedance spectroscopy) ยี่ห้อ Keysight, รุ่น 4194A

3.3 วิธีทำการทดลอง

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

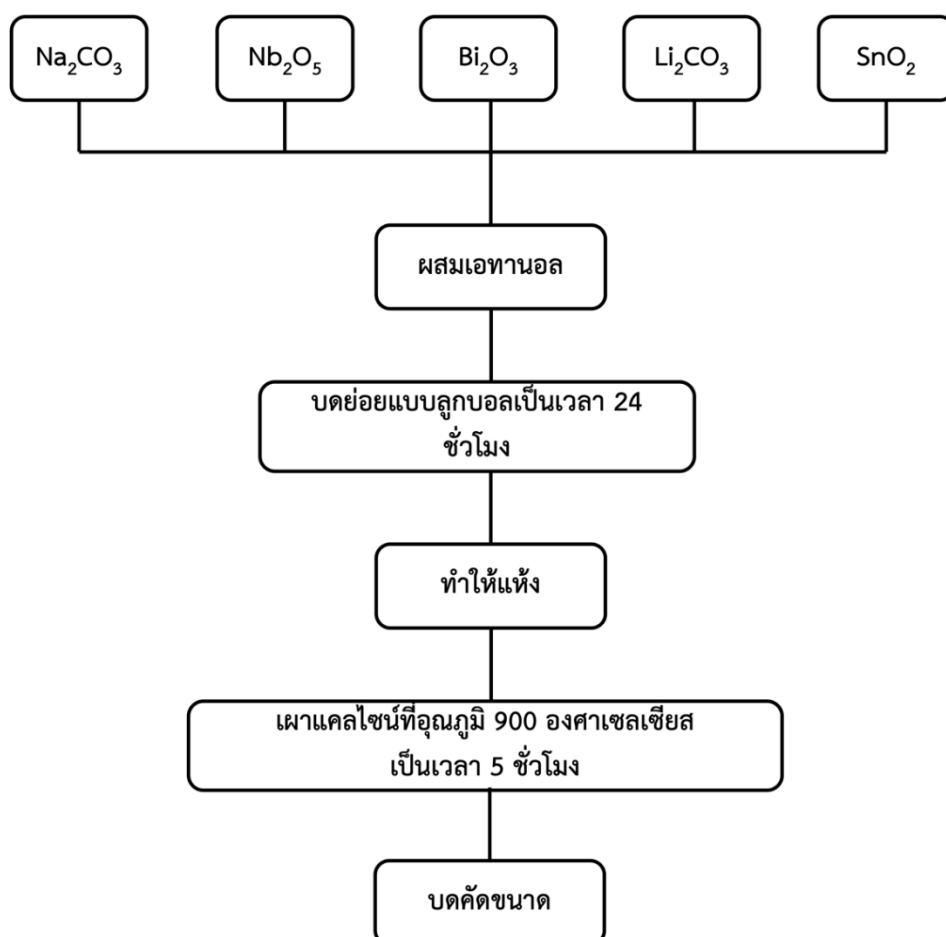
1. เริ่มจากเตรียมสารตั้งต้น ได้แก่ Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , Li_2CO_3 , SnO_2 และ HfO_2 นำไปอบในเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น นำสารที่ไปอบในเตาอบออกมาแล้ว นำไปตั้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อให้สารคายความร้อน
2. ชั่งสารตั้งต้นตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
3. นำสารที่ได้มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) รูปทรงกลม ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสารซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นและปิดฝาให้สนิท จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เมื่อครบ 24 ชั่วโมง เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำใส่ลงในบีกเกอร์สำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot plate magnetic stirrer) เพื่อทำการระเหยเอทานอล โดยปรับให้ร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส

5. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้ว จึงนำสารไปใส่ตลับโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนสารแห้ง

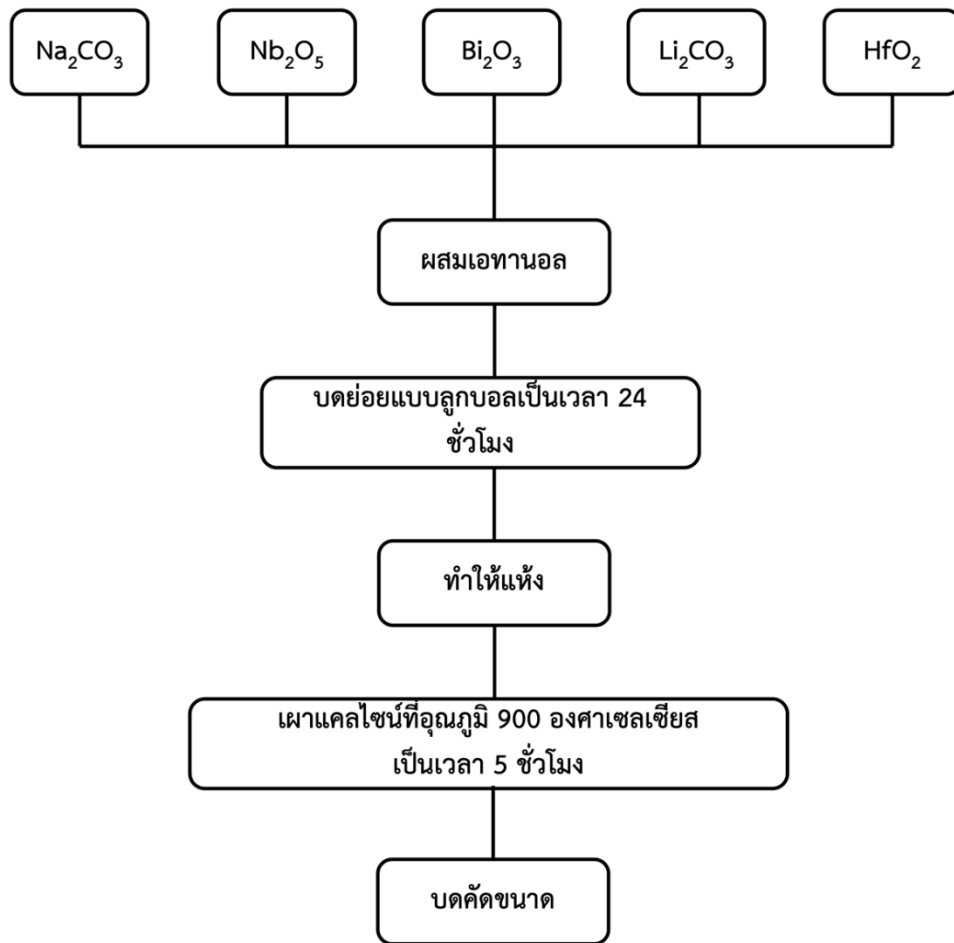
6. นำสารที่แห้งแล้วมาทำการบดโดยใช้ครกบดสารที่ทำด้วยหินอาเกต (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) ด้วยตะแกรงลวดสำหรับร่อนสารเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

7. นำสารที่ได้ในข้อที่ 5 มาใส่ในถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. หลังจากการเผาแคลไซน์แล้วนำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและความบริสุทธิ์โดยใช้เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)



ภาพ 20 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$



ภาพ 21 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

ขั้นตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

1. ทำการบดย่อยผงผลึกอีกครั้งโดยการนำผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06,$ และ 0.08) และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08,$ และ 0.10) ที่บริสุทธิ์ แต่ละองค์ประกอบมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 24 ชั่วโมง เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด จากนั้นใส่ลงในบีกเกอร์สำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot plate magnetic stirrer) เพื่อทำการระเหยเอทานอล โดยปรับให้ร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส

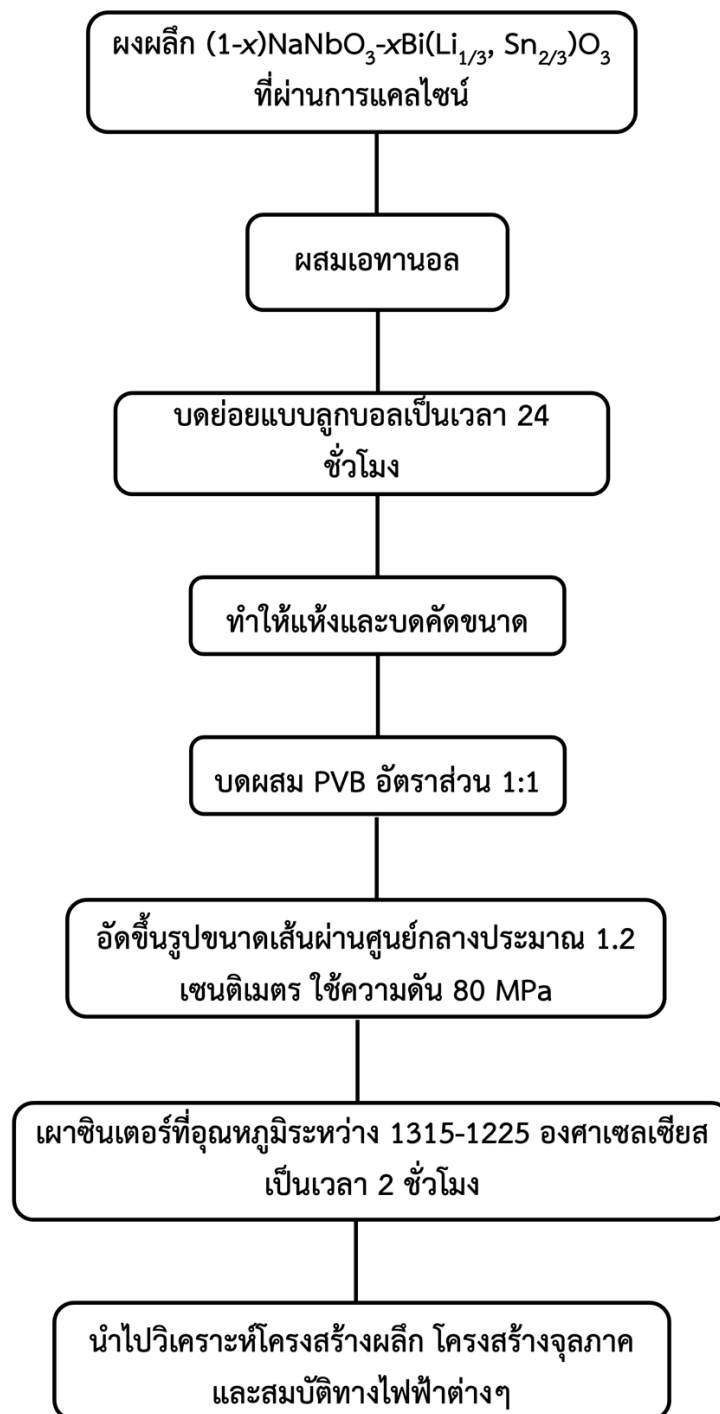
3. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้วจึงนำสารไปทำการอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนสารแห้ง

4. นำสารที่แห้งแล้วมาทำการบดโดยใช้ครกบดสารที่ทำด้วยอาเกต จากนั้นนำผงสารที่ได้มาผสม Polyvinyl Butyral resin (PVB) ในอัตราส่วน 1:1 ในครกบดสาร บดสารกับ PVB ให้เข้ากันจนแห้ง หลังจากนั้นทำการคัดขนาด (sieving) ด้วยตะแกรงลวดสำหรับร่อนสาร เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

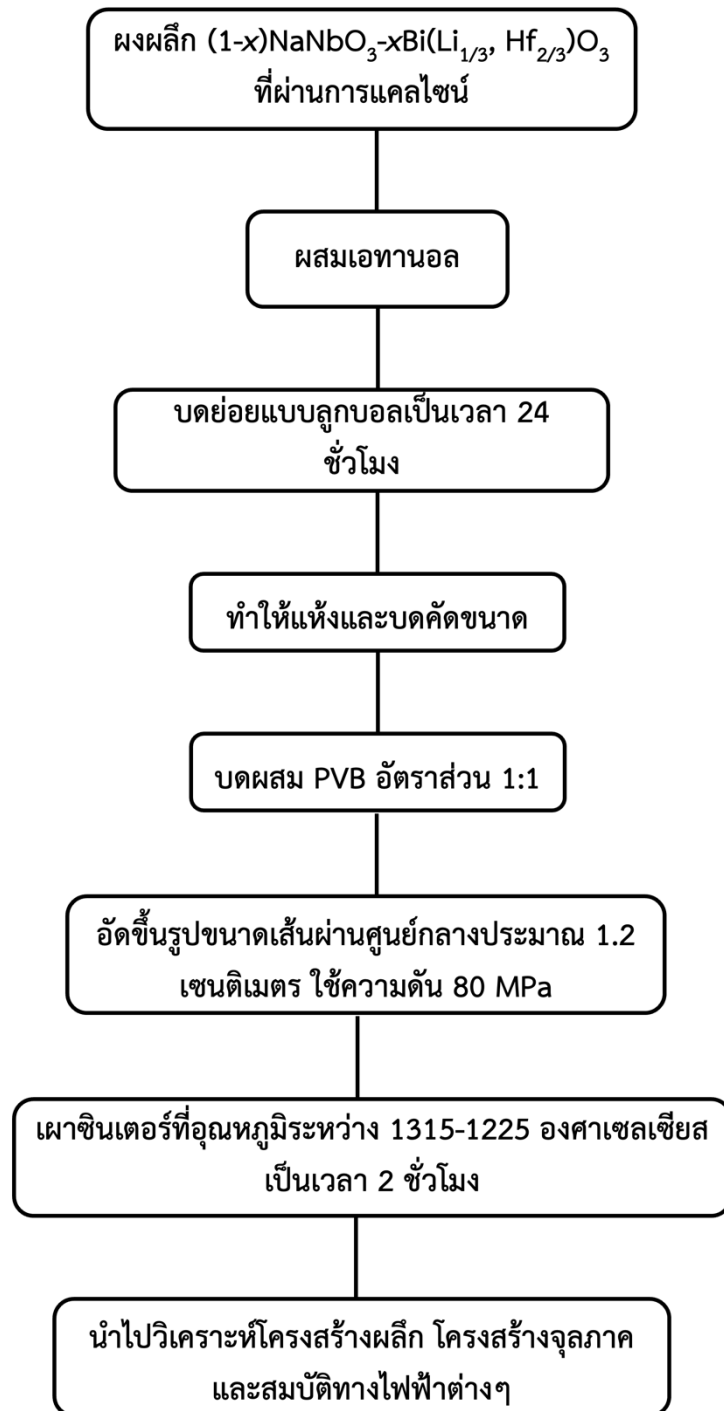
5. นำสารในข้อ 4 มาทำการอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดันที่ 80 MPa เป็นเวลา 30 วินาที จะได้ชิ้นงานรูปทรงกระบอก ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร

6. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วใส่ถ้วยอะลูมินาที่บรรจุผงอะลูมินาโดยให้ชิ้นงานอยู่ในผงอะลูมินา จากนั้นปิดฝาและนำไปเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 1315-1250 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และเผาแช่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. หลังจากการเผาซินเตอร์แล้วนำเม็ดเซรามิกมาตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ;XRD) วัดความหนาแน่นของเซรามิกโดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) ตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) วัดสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450 องศาเซลเซียส) วัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อนำไปคำนวณคุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน และตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Impedance spectroscopy)



ภาพ 22 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$



ภาพ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

3.4 การเตรียมชิ้นงานเซรามิก สำหรับวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติต่าง ๆ

3.4.1 การตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ (physical properties)

3.4.1.1 ตรวจสอบความบริสุทธิ์และโครงสร้างเฟสของผงผลึกและชิ้นงานเซรามิก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis; XRD)

1. วิเคราะห์เฟสของผงผลึกเพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์
 2. เมื่อได้ผงผลึกที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิที่เหมาะสม นำไปอัดขึ้นเป็นเม็ดจากนั้นนำไปเผาซินเตอร์เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมของแต่ละองค์ประกอบของเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$

3. นำเม็ดเซรามิกที่ได้ไปขัดที่ผิวหน้าทั้งสองด้านด้วยกระดาษทรายเบอร์ 150, 360 และ 600 ตามลำดับ

4. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัด ไปบดเป็นผงเพื่อนำไปตรวจสอบโครงสร้างเฟสและความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

3.4.1.4 วัดความหนาแน่นของเซรามิกโดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส

หลังจากขัดทำความสะอาดผิวชิ้นงานหลังเผาผนึก เพื่อตรวจสอบความหนาแน่นซึ่งสัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก นำมาหาความหนาแน่นรวม มีขั้นตอนดังนี้

1. นำชิ้นงานตัวอย่างเขียนสัญลักษณ์ด้วยดินสอที่หลังเม็ด (ป้องกันการสับสน) จากนั้นนำไปต้มในน้ำ (น้ำปราศจากไอออน (deionized water)) จนกว่าฟองที่อยู่บริเวณผิวของชิ้นงานจะหมดไป ปล่อยให้เย็นตัวลงในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2. นำชิ้นงานตัวอย่างไปชั่งในน้ำ ได้น้ำหนักชั่งในน้ำ

3. นำชิ้นงานตัวอย่างไปอบให้แห้งสนิท แล้วปล่อยให้เย็นตัว จากนั้นนำไปชั่งได้เป็นน้ำหนักแห้ง (WD)

4. นำค่าที่ได้จากข้อ 2 ถึง 3 ไปหาค่าความหนาแน่นรวม ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl}$$

เมื่อ ρ คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

ρ_{fl} คือค่าความหนาแน่นของของเหลว หน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

W_a คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม (g)

W_{fl} คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม (g)

3.4.1.3 ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)

เพื่อใช้ยืนยันและอธิบายลักษณะของพื้นผิวของชิ้นงาน และการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับชิ้นงาน เช่น รูพรุน ขนาดเกรน ความหนาแน่น เป็นต้น โดยมีขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานก่อนทดสอบดังต่อไปนี้

1. นำเม็ดเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06,$ และ 0.08) และ $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08,$ และ 0.10) ไปขัดที่ผิวหน้าด้านใดด้านหนึ่งด้วยกระดาษทรายเบอร์ 150, 360, 600, 1000, 1200, 2400 และ 4000 ตามลำดับ เพื่อให้ผิวของเม็ดเซรามิกมีความเรียบ และเงา

2. จากนั้นนำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัดจากกระดาษทรายมาขัดด้วยผ้าสักหลาดอีกรอบ เพื่อสร้างความเงาให้กับผิวหน้าของเม็ดเซรามิก

3. นำเม็ดเซรามิกที่ขัดจนขึ้นเงาแล้ว นำไปสั่นในเครื่องล้างอัลตราโซนิก เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมบนผิวชิ้นงาน

4. จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปเผา (thermal etching) เพื่อสกัดด้วยความร้อน โดยจะลดอุณหภูมิลงจากอุณหภูมิเผาผนึก 75 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที

5. จากนั้นนำเม็ดที่ผ่านการเผาสกัดผิวหน้าแล้วติดด้วยเทปกาวคาร์บอน และนำไปเคลือบผิวหน้าด้วยทองคำ เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

3.4.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.4.2.1 การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties)

1. การวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) โดยจะเตรียมชิ้นงานแต่ละองค์ประกอบ นำมาขัดให้มีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร ในทุกตัวอย่าง

2. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัดมาทำขั้วด้วยการทากาวเงิน (silver paste) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน นำแอลกอฮอล์เช็ดทำความสะอาดบริเวณขอบชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจร

3. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเผาไล่สิ่งเจือปนหรือออกไซด์ที่มากับกาวเงิน

4. นำเม็ดเซรามิกไปวัดสมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 450 องศาเซลเซียส โดยจะใช้ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ด้วยเครื่อง LCR meter นำค่าที่ได้มาเขียนกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ (แกน x) กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (แกน y)

3.4.2.2 การวิเคราะห์สมบัติการกักเก็บพลังงาน (energy storage properties)

1. สำหรับการวิเคราะห์วงฮิสเทอรีซิสแบบยูนิโพลาร์ (unipolar) โดยเตรียมชิ้นงานที่ถูกขัดให้มีความหนาประมาณ 0.2 ถึง 0.4 มิลลิเมตร
2. เมื่อได้ความหนาของชิ้นงานที่ต้องการแล้ว นำไปทำขั้วด้วยการทาภาวเงิน (silver paste) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน และแอลกอฮอล์เช็ดทำความสะอาดบริเวณขอบชิ้นงาน
3. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเผาไล่สิ่งเจือปนหรือออกไซด์ที่มากับภาวเงิน
4. นำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในเบ้าทดสอบชิ้นงานที่ถูกบรรจุด้วยน้ำมันซิลิโคนระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง เพื่อทดสอบชิ้นงาน โดยใช้ความถี่ที่ 10 Hz และป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับชิ้นงานตัวอย่าง จนกระทั่งชิ้นงานเกิดการช็อค โดยชิ้นงานจะถูกวัดที่อุณหภูมิห้อง
5. สำหรับการวัดความเสถียรต่ออุณหภูมิ นำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในเบ้าทดสอบชิ้นงานที่ถูกบรรจุด้วยน้ำมันซิลิโคนระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง เพื่อทดสอบชิ้นงาน โดยโดยใช้ความถี่ที่ 10 Hz และป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับชิ้นงานตัวอย่างที่เหมาะสม โดยชิ้นงานจะถูกวัดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25, 50, 75, 100, 125 และ 150 ตามลำดับ
6. บันทึกผลที่ได้ และนำวิเคราะห์สมบัติการกักเก็บพลังงานและความเสถียรต่ออุณหภูมิ

3.4.3.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารั่วไหล (leakage current density)

1. เตรียมชิ้นงานโดยขัดให้มีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร
2. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัดมาทำขั้วด้วยการทาภาวเงิน (silver paste) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน นำแอลกอฮอล์เช็ดทำความสะอาดบริเวณขอบชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจร
3. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเผาไล่สิ่งเจือปนหรือออกไซด์ที่มากับภาวเงิน
4. นำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในเบ้าทดสอบชิ้นงานที่ถูกบรรจุด้วยน้ำมันซิลิโคนระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง เพื่อทดสอบชิ้นงาน โดยจะป้อนกระแสไฟฟ้า 60 กิโลโวลต์ ให้กับชิ้นงานตัวอย่าง โดยชิ้นงานจะถูกวัดที่อุณหภูมิห้อง
5. บันทึกผลที่ได้ และนำไปวิเคราะห์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารั่วไหล

3.4.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Impedance spectroscopy)

1. เตรียมชิ้นงานที่ถูกขัดให้มีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร
2. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัดมาทำขั้วด้วยการทาขาวเงิน (silver paste) ทั้งสองด้านของชิ้นงาน นำแอลกอฮอล์เช็ดทำความสะอาดบริเวณขอบชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจร
3. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเผาไล่สิ่งเจือปนหรือออกไซด์ที่มากับขาวเงิน
4. นำชิ้นงานไปทดสอบความต้านทานโดยใช้อุณหภูมิการวัดตั้งแต่ 400 ถึง 540 องศาเซลเซียส และความถี่ในช่วง 20 Hz ถึง 10 MHz
5. บันทึกผลที่ได้ และนำวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้า



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

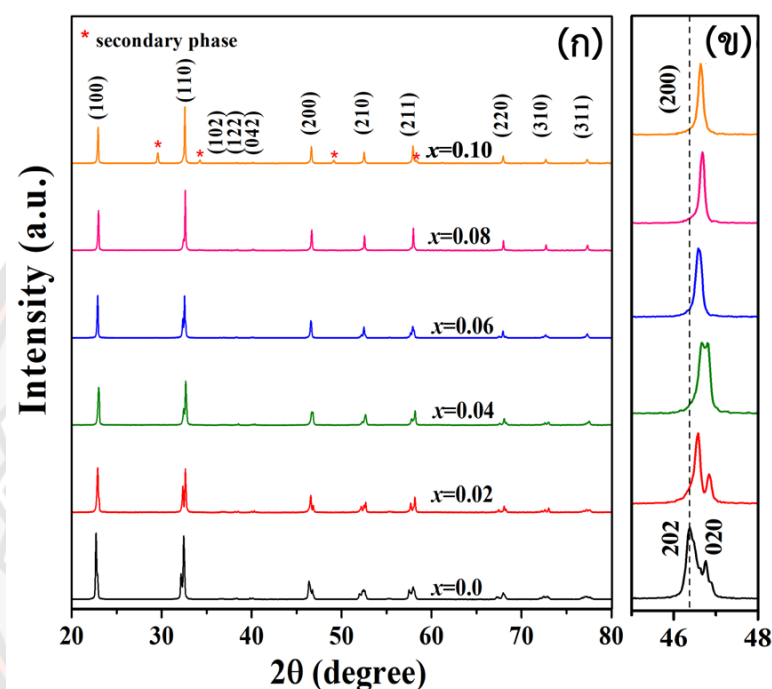
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองของเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกเติมสารประกอบเพอรอฟสไกต์ ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ซับซ้อน โดยแบ่งออกเป็นสองหัวข้อ หัวข้อแรก กลุ่ม $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และหัวข้อที่สอง กลุ่ม $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำเซรามิกทั้ง 2 ระบบไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM), วิเคราะห์โครงสร้างเฉพาะที่ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 100 ถึง 1000 cm^{-1} , สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 450 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 , 10 และ 100 kHz ด้วยเครื่อง LCR meter, สมบัติการกักเก็บพลังงาน (ภายใต้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน), ความเสถียรของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 150 องศาเซลเซียส, วิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล, และสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Impedance spectroscopy) โดยมีการอภิปรายผลการทดลองตามลำดับ ดังนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของเซรามิก xBLS

นำผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Sn}_{2/3})\text{O}_3$ (เรียกโดยย่อว่า xBLS) ที่ปริมาณ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำมาอัดขึ้นรูปให้เป็นเม็ดแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำเซรามิก xBLS ที่ผ่านการซินเตอร์แล้วมาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ในช่วง $20-80$ องศา ได้ผลดังแสดงในภาพ 24(ก) โดยพบว่าเซรามิก xBLS มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.08$ แต่ที่ปริมาณ $x = 0.10$ พบพีคของ

เฟสแปลกปลอมปรากฏขึ้น แสดงให้เห็นว่าขีดจำกัดในการละลายของสาร BLS ในระบบเซรามิก NaNbO_3 มีค่าน้อยกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อพิจารณาที่มุม 46.5° จะสังเกตเห็นพีกคู่ของระนาบ (202)/(020) อย่างชัดเจนที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.04$ แต่เมื่อปริมาณ $x \geq 0.06$ พบว่าพีกถูกรวมเข้าเป็นพีกเดี่ยวในระนาบ (200) ดังแสดงในภาพ 24(ข) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิก $x\text{BLS}$ มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นโครงสร้างซูโดคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าที่เดิม $\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ [41], $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ [45], และ $\text{Bi}(\text{Zr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ [46] ในเซรามิก NaNbO_3



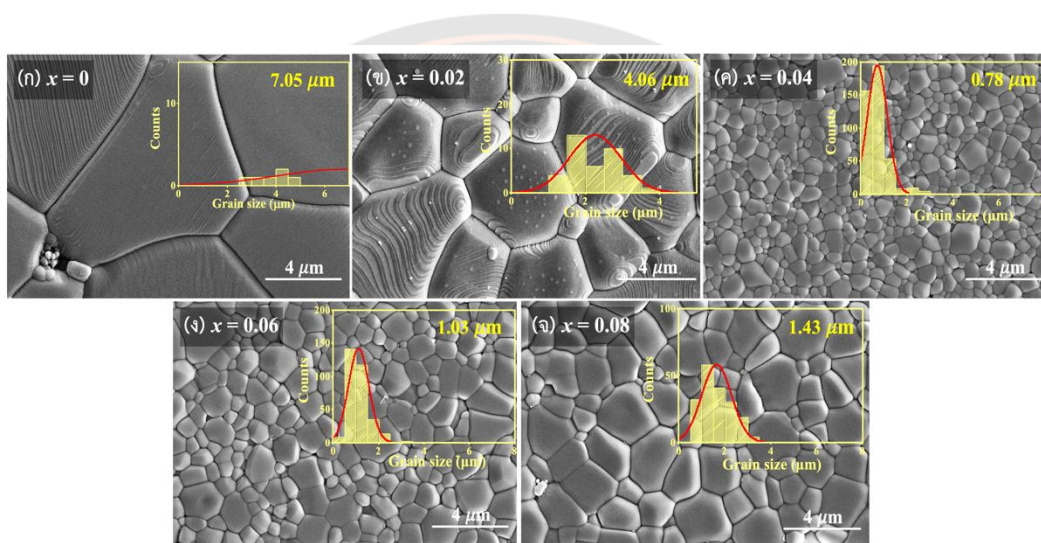
ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $x\text{BLS}$ ($x = 0-0.10$) ที่มุม 2θ โดยที่ (ก) $20^\circ-80^\circ$ (ข) $45^\circ-48^\circ$

4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก $x\text{BLS}$

ภาพที่ 25(ก)–(จ) แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการขัดแล้วกัดด้วยความร้อน (thermal etching) พร้อมกับส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรนของเซรามิก $x\text{BLS}$ ($x = 0-0.08$) ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยที่ตัวอย่างในทุกปริมาณ x มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่า 95% ตามที่ยืนยันโดยวิธีการของอาร์คิมิดีส ขนาดเกรนของแต่ละตัวอย่างถูกคำนวณด้วยวิธีจุดตัดเชิงเส้น (linear intercept method) พบว่าที่ปริมาณ $x = 0$ เซรามิกมีเกรนที่ค่อนข้างใหญ่และมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่

ที่ $7.05 \mu\text{m}$ นอกจากนี้ยังพบว่ามึรูพรุนในโครงสร้าง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น พบว่าเซรามิกมีเกรนที่ค่อนข้างหนาแน่นมากขึ้น ไม่มีรูพรุน ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเหลือประมาณ $4.06 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.02$) และเมื่อปริมาณ $x = 0.04$ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างมาก (ประมาณ 10 เท่า หรือ 1 ลำดับความสำคัญ) เป็น $0.78 \mu\text{m}$ ดังแสดงในภาพ 25(ค) จากนั้นขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น $1.03 \mu\text{m}$ และ $1.43 \mu\text{m}$ สำหรับ $x = 0.06$ และ 0.08 ตามลำดับ มีการรายงานว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก NaNbO_3 โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) และค่ากระแสรั่วไหล (leakage current) [41,47] ซึ่งจะกล่าวถึงในรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



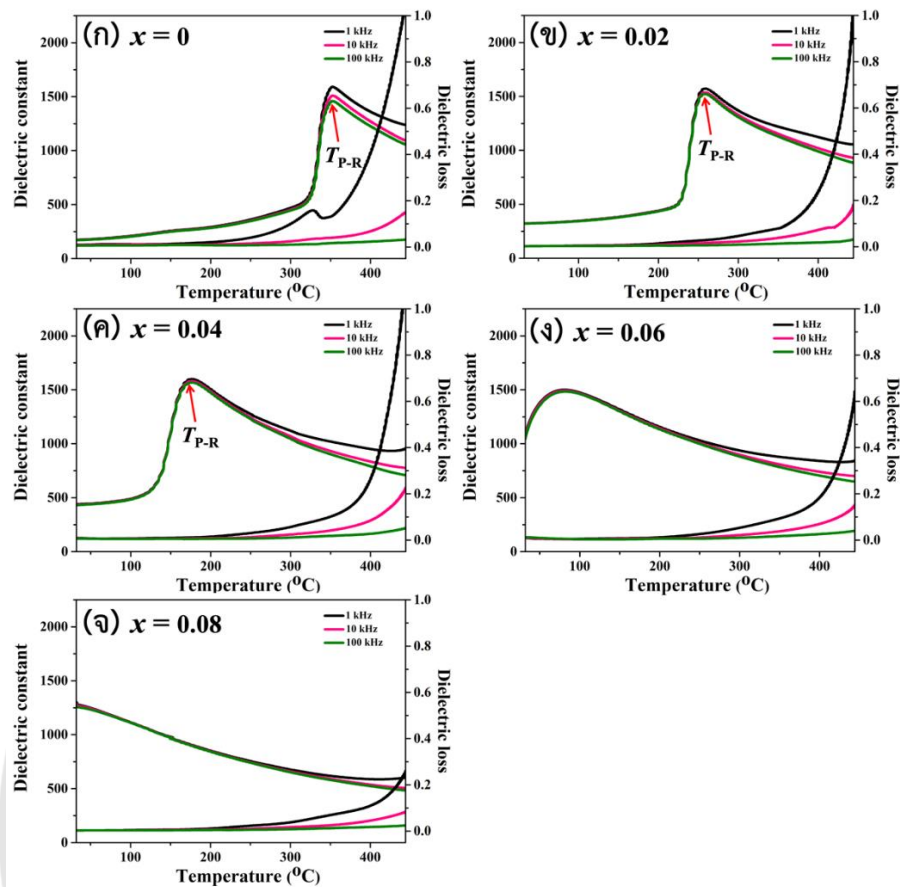
ภาพ 25 (ก)–(จ) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก $x\text{BLS}$ ($x = 0-0.08$) ที่ถูกกัดด้วยความร้อนพร้อมส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรน

4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $x\text{BLS}$

กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan \delta$) ของเซรามิก $x\text{BLS}$ ($x = 0-0.08$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25–450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz แสดงดังในภาพ 26(ก)–(จ) สำหรับเซรามิก NaNbO_3 ที่บริสุทธิ์ พบว่าค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (dielectric maxima) อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 362 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เซรามิก NN เปลี่ยนจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก P (antiferroelectric P phase) เป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R (antiferroelectric R phase) (เรียกโดยย่อว่า T_{P-R}) [48–50] เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.02, 0.04 และ 0.06 พบว่าพิก T_{P-R} เลื่อนไปที่

อุณหภูมิต่ำโดยมีค่าเป็น 258, 175 และ 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 26(ข)–(ง) และตารางที่ 2 นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาที่ $x = 0.06$ พบว่าพีคของ T_{P-R} มีลักษณะกว้างขึ้นและแบนลง (ภาพ 26(ง)) ซึ่งเป็นคุณสมบัติของรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกโดยทั่วไป [51] และเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.08 พบว่าพีค T_{P-R} จะเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพ 26(จ) บ่งชี้ว่าที่ปริมาณ $x = 0.08$ มีการเปลี่ยนเป็นเฟสรีแลกเซอร์แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R อย่างสมบูรณ์ ซึ่งได้มีรายงานถึงปรากฏการณ์ที่คล้ายกันนี้ในเซรามิกระบบ NaNbO_3 อื่นๆ ด้วยเช่นกัน [9,52–55]

นอกจากนี้ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยจาก 1,552 (สำหรับ $x = 0$) เป็น 1,499 (สำหรับ $x = 0.06$) การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดนี้อาจเกิดจากการลดลงของความแข็งแรงพันธะระหว่างไอออนที่ตำแหน่ง B กับออกซิเจนในโครงสร้างออกตะฮีดรัล [45,56,57] ซึ่งเป็นผลมาจากรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ใหญ่กว่าของ $(\text{Li}_{1/3}\text{Sn}_{2/3})^{3+}$ ($r_{(\text{Li}, \text{Sn})} = 0.71 \text{ \AA}$) ซึ่งเข้าไปแทนที่ Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$) ที่เล็กกว่าในเซรามิก NaNbO_3 [58] การเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำของพีค T_{P-R} ยังทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้นอย่างมาก จาก 172 (สำหรับ $x = 0$) เป็น 323, 440, 1,075 และ 1,297 สำหรับ $x = 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.08 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 นอกจากนี้ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกลดลงอย่างมากจาก 0.019 (สำหรับ $x = 0$) ไปต่ำกว่า 0.009 ในทุกๆ ปริมาณ x ที่ทำการศึกษา ในช่วงอุณหภูมิ 25–150 องศาเซลเซียส การลดลงของ $\tan \delta$ มีส่วนช่วยให้ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน (E_b) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการพัฒนาสมบัติกักเก็บพลังงานของเซรามิก NaNbO_3 [10]



ภาพ 26 (ก)–(จ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan \delta$) ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพล ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25–450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz

ตาราง 2 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส (T_{P-R}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (dielectric maxima: ϵ_m) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan \delta$) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)

ปริมาณ (x)	T_{P-R} ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r	$\tan \delta_r$	ϵ_m	$\tan \delta_m$
$x = 0$	362	172	0.0192	1,552	0.1626
$x = 0.02$	258	323	0.0090	1,543	0.0273
$x = 0.04$	175	440	0.0089	1,527	0.0137
$x = 0.06$	80	1,075	0.0088	1,499	0.0042
$x = 0.08$	<25	1,297	0.0022	-	-

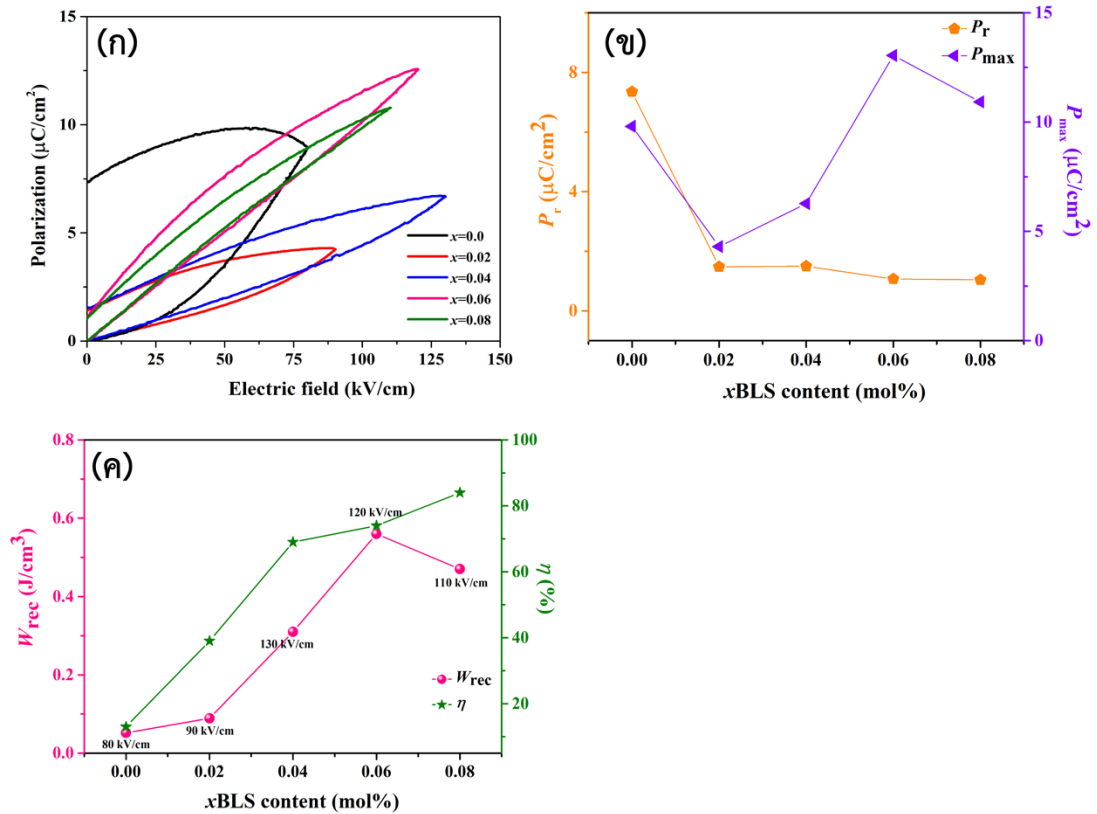
4.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก

xBLS

วงวนฮีสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (unipolar $P-E$ loops) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงสุดของแต่ละองค์ประกอบ แสดงดังภาพ 27(ก) พร้อมกับค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ที่สอดคล้องกัน แสดงในภาพ 27(ข) และตาราง 3 สำหรับที่ปริมาณ $x = 0$ พบว่า P_r มีค่าค่อนข้างมาก อยู่ที่ประมาณ $7.35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ P_{max} มีค่า $9.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ การที่เซรามิกมี P_r ที่มีค่าค่อนข้างมาก ส่งผลให้มีการสูญเสียพลังงาน (W_{loss}) ค่อนข้างสูงและประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ต่ำ ดังนั้น เซรามิก NaNbO_3 ที่บริสุทธิ์ จึงยังไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในด้านกรกเก็บพลังงาน แต่เมื่อเติม BLS ที่ ปริมาณ $x = 0.02$ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของวงวนฮีสเทอรีซิส $P-E$ เป็นแบบบาง โดย P_r และ P_{max} ลดลงอย่างมาก ดังแสดงในภาพ 27(ข) และตารางที่ 3 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.04, 0.06, และ 0.08 พบว่า P_r มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องเป็น 1.5, 1.07, และ $1.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ ในขณะที่ P_{max} เพิ่มขึ้นจาก $6.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.04$) เป็น $13.02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.06$) ก่อนที่จะลดลงเล็กน้อยเป็น $10.92 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.08$) การลดลงของ P_r และการเพิ่มขึ้นของ P_{max} เป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ได้อย่างมีนัยสำคัญ

สำหรับค่าความหนาแน่นของการเก็บพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และค่า ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) ซึ่งคำนวณจากกราฟวงวนฮีสเทอรีซิสได้ถูกแสดงไว้ในภาพ 27(ค) และ ตารางที่ 3 จากการวิเคราะห์พบว่าเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ค่า W_{rec} และ η จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น จาก $0.052 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ 13% ที่ 80 kV/cm (สำหรับ $x = 0.0$) เป็น $0.56 \text{ J}/\text{cm}^3$ และ 74% ที่ 120 kV/cm (สำหรับ $x = 0.06$) ซึ่ง W_{rec} ที่ได้มีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับปริมาณการเติมอื่น เมื่อ $x = 0.08$ พบว่า W_{rec} จะลดลงเหลือ $0.47 \text{ J}/\text{cm}^3$ แต่ η เพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดเป็น 84% ที่ 110 kV/cm การที่ η เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) มีค่าลดต่ำลงเนื่องจากการลดลงของค่า P_r อย่างต่อเนื่องตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่า η เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2 การที่วงวนฮีสเทอรีซิส $P-E$ แบบขั้วเดียวมีลักษณะแบบบาง จะส่งผลให้สมบัติการเก็บพลังงานดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งบ่งชี้ว่าการเติม BLS ลงในเซรามิก NaNbO_3 สามารถเพิ่มความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกได้ [45,54,59] ซึ่งสอดคล้องเป็นอันดีกับผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกในหัวข้อก่อนหน้า ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณ BLS เพิ่มขึ้น เซรามิกมีลักษณะของความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นโดยสังเกตได้ชัดเจนจากค่า T_{P-R} ที่เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลงพร้อมกับความกว้างของพีค T_{P-R} มีค่าเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ เมื่อปริมาณ BLS เพิ่มขึ้น พบว่าค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) ของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 80 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0$ เป็น 90 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0.02$ และเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเป็น 130 kV/cm เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 ก่อนที่จะลดลงเป็น 120 kV/cm และ 110 kV/cm สำหรับ $x = 0.06$ และ 0.08 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3 การที่เซรามิกสามารถทนสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ได้เพิ่มขึ้น หลังจากการเพิ่ม BLS มีส่วนเกี่ยวข้องกับขนาดเกรนที่ลดลง ตามที่อธิบายไว้ในหัวข้อการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคซึ่งพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างมาก (ประมาณ 10 เท่า หรือ 1 ลำดับความสำคัญ) จาก 7.05 μm (สำหรับ $x = 0$) เป็น 0.78 μm (สำหรับ $x = 0.04$) ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 1.43 μm (สำหรับ $x = 0.08$) งานวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กลงสามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นของขอบเกรน (grain boundary) ในเซรามิกนำไปสู่การเพิ่มขนาดพื้นที่ของบริเวณปลอดพาหะ (depletion regions) ซึ่งสามารถขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุพาหะ (charge carriers) ต่างๆ ดังนั้น เซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็ก จึงมีค่ากระแสรั่วไหลและการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำกว่า รวมถึงค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ที่เพิ่มขึ้น [17,41,60] การเพิ่มขึ้นของค่า E_b เนื่องจากขนาดเกรนที่ลดลงได้ถูกรายงานอย่างกว้างขวางในการศึกษาก่อนหน้าในเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกทำเป็นสารละลายของแข็งกับสารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนกลุ่มบิสมัทอื่นๆ [45,57,61] ตัวอย่างเช่น Ma และคณะ [41] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ พบว่าการที่ขนาดเกรนลดลงจาก 8.64 μm ($x = 0$) เป็น 1.14 μm ($x = 0.12$) ส่งผลให้ค่า E_b เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 150 kV/cm ($x = 0$) เป็น 310 kV/cm ($x = 0.12$) นอกจากนี้ยังมีการรายงานผลลัพธ์ที่คล้ายกันในระบบ $\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Hf}_{1/2})\text{O}_3$ [62] ผลลัพธ์ที่ได้เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าทั้งขนาดเกรนที่เล็กลงและความเป็นรีแลกเซอร์ที่เพิ่มขึ้นหลังจากการเติม BLS สามารถช่วยในการพัฒนาและปรับปรุงค่า E_b , W_{rec} และ η ในระบบเซรามิก NaNbO_3 [41,45]



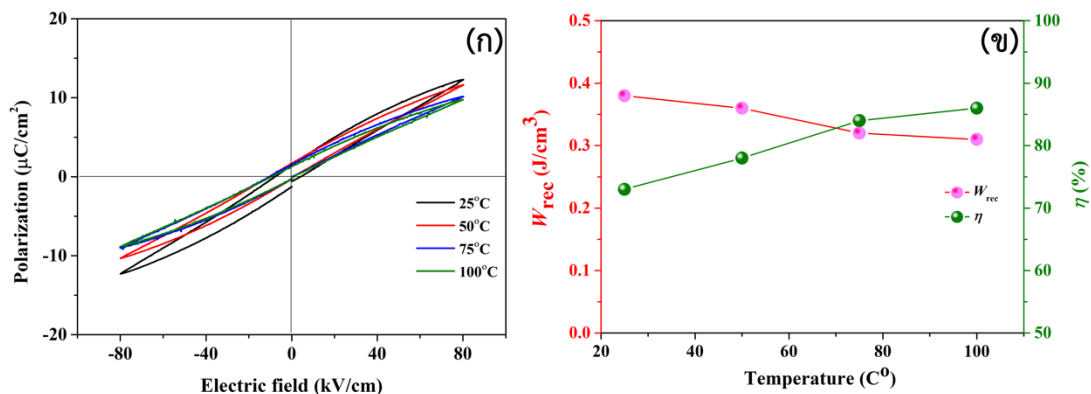
ภาพ 27 (ก) กราฟวงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) แบบชั่วคราวเดียว (ข) ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และ (ค) ความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)

ตาราง 3 พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเก็บพลังงานของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)

ปริมาณ (x)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_{applied} (kV/cm)	W (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loos} (J/cm^3)	η (%)
x = 0	7.35	9.80	80	0.40	0.052	0.35	13
x = 0.02	1.48	4.30	90	0.23	0.089	0.14	39
x = 0.04	1.50	6.72	130	0.45	0.31	0.14	68
x = 0.06	1.07	13.02	120	0.76	0.56	0.2	74
x = 0.08	1.04	10.92	110	0.56	0.47	0.09	84

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรของอุณหภูมิของเซรามิก 0.06BLS

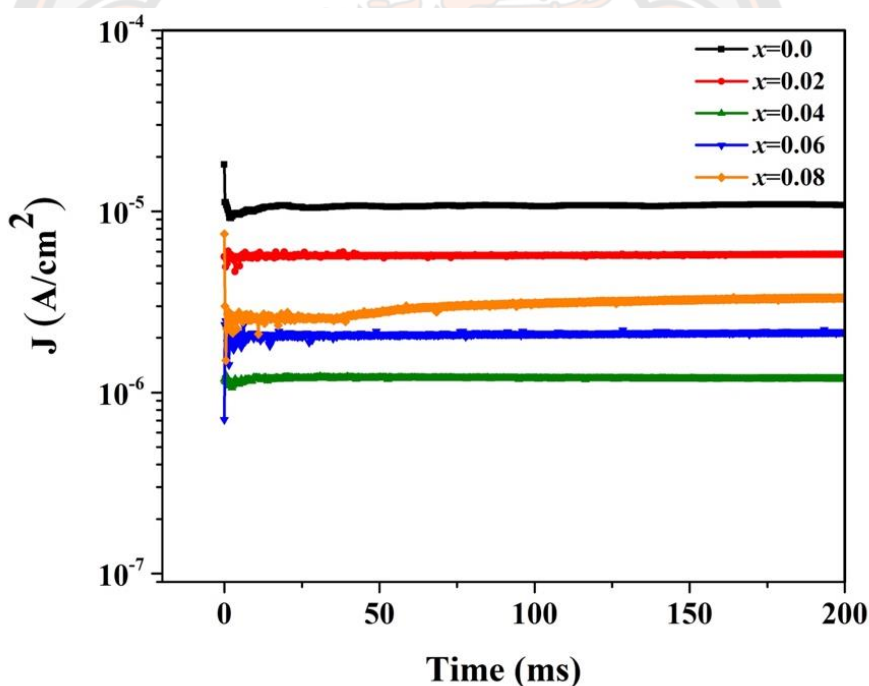
ความเสถียรต่ออุณหภูมิของค่า W_{rec} และ η เป็นคุณลักษณะสำคัญอีกประการหนึ่งที่ต้องพิจารณาเมื่อต้องการนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปใช้สำหรับการกักเก็บพลังงานในทางปฏิบัติ ดังนั้นเซรามิก xBLS ที่ปริมาณ $x = 0.06$ ซึ่งมีค่า W_{rec} สูงสุดและมี η มากกว่า 70 % จึงถูกนำมาวิเคราะห์ความเสถียรต่ออุณหภูมิ โดยเซรามิกจะถูกวัดตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ กันตั้งแต่ 25 ถึง 100 องศาเซลเซียส ภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm ดังแสดงในภาพ 27(ก) ซึ่งจากภาพจะเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น วงวนฮิสเทอรีซิสจะมีลักษณะแคบลงโดยมีค่า P_{max} ลดลงเล็กน้อยจาก $12.29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ที่ 25 องศาเซลเซียส) เป็น $9.77 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ที่ 100 องศาเซลเซียส) ในขณะที่ค่า P_r มีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกัน เมื่อนำวงวนฮิสเทอรีซิส $P-E$ ในแต่ละอุณหภูมิมาคำนวณค่า W_{rec} และ η ได้ผลลัพธ์ดังแสดงในภาพ 28(ข) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่าค่า W_{rec} ลดลงเล็กน้อยจาก $0.38 \text{ J}/\text{cm}^3$ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็น $0.32 \text{ J}/\text{cm}^3$ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีค่าน้อยกว่า 15% ในทางกลับกัน η เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก 73% (ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส) เป็น 86% (ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส) ซึ่งเกิดจากการลดลงของ P_r ผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าเซรามิก xBLS แสดงสมบัติการกักเก็บพลังงานที่ค่อนข้างเสถียรกับอุณหภูมิเหมาะสำหรับใช้เป็นตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกสำหรับการกักเก็บพลังงานที่อุณหภูมิสูง [52,63,64]



ภาพ 28 (ก) วงวนฮิสเทอรีซิส $P-E$ ที่ปริมาณ $x = 0.06$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 80 kV/cm ในช่วงอุณหภูมิ 25–100 องศาเซลเซียส (ข) ค่า W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.06BLS ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.1.6 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (leakage current density) ของ เซรามิก xBLS

ความหนาแน่นของกระแสรั่วไหลเป็นตัวชี้วัดสำคัญในการวัดประสิทธิภาพของวัสดุไดอิเล็กทริกและวัสดุกักเก็บพลังงานเมื่อใช้งานจริงภายใต้สนามไฟฟ้าสูง กราฟความหนาแน่นกระแสรั่วไหลที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$) ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังภาพ 29 จากภาพพบว่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลลดลงอย่างต่อเนื่องจาก $x = 0$ ถึง $x = 0.02$ ก่อนถึงจุดต่ำสุดที่ปริมาณ $x = 0.04$ เมื่อปริมาณ BLS เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.06 ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ารั่วไหลจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพ 29 ผลลัพธ์ที่ได้สอดคล้องกับผลลัพธ์ E_b ที่กล่าวถึงข้างต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระแสรั่วไหลที่ลดลงสามารถนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่า E_b ผลลัพธ์ที่สังเกตได้ยังแสดงให้เห็นว่าขนาดเกรนที่เล็กลงอาจส่งผลให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ารั่วไหลลดลง สามารถนำไปสู่การเพิ่มของค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) เมื่อเซรามิกอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าสูง [65–67]

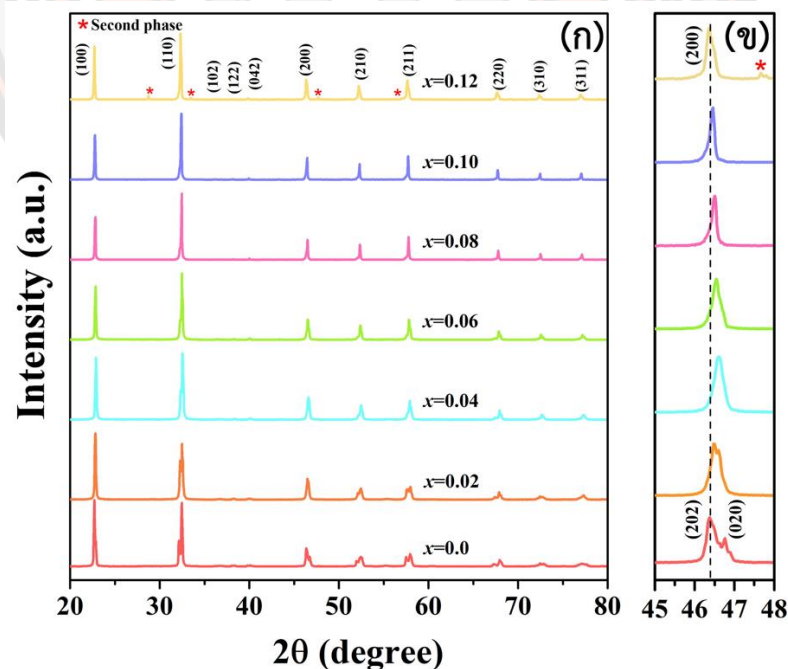


ภาพ 29 ความหนาแน่นกระแสรั่วไหลวัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก xBLS ($x = 0-0.08$)

4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique: XRD)

ผงผลึก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}, \text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ (เรียกโดยย่อว่า xBLH) ที่ปริมาณ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ และ 0.12 ผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำมาอัดขึ้นรูปให้เป็นเม็ดแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำเซรามิก xBLH ที่ผ่านการซินเตอร์แล้วมาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ในช่วง $20-80$ องศา ได้ผลดังแสดงในภาพ 30(ก) พบว่าเซรามิก xBLH มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.10$ แต่เมื่อปริมาณ $x = 0.12$ พบเฟสแปลกปลอมปรากฏขึ้น แสดงให้เห็นถึงขีดจำกัดในการละลายของสาร BLH ในระบบเซรามิก NaNbO_3 เมื่อพิจารณาที่มุม 46.5 องศา จะสังเกตเห็นพีกคู่ในระนาบ $(202)/(020)$ อย่างชัดเจนที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.02$ เมื่อปริมาณ $x \geq 0.04$ พบว่าพีกถูกรวมเข้าเป็นพีกเดี่ยวในระนาบ (200) ดังแสดงในภาพ 30(ข) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิก xBLH มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากออร์โธโรมบิกไปเป็นซูโดคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของระบบเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกเติมด้วย $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ [68], $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ [69], และ $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [17]

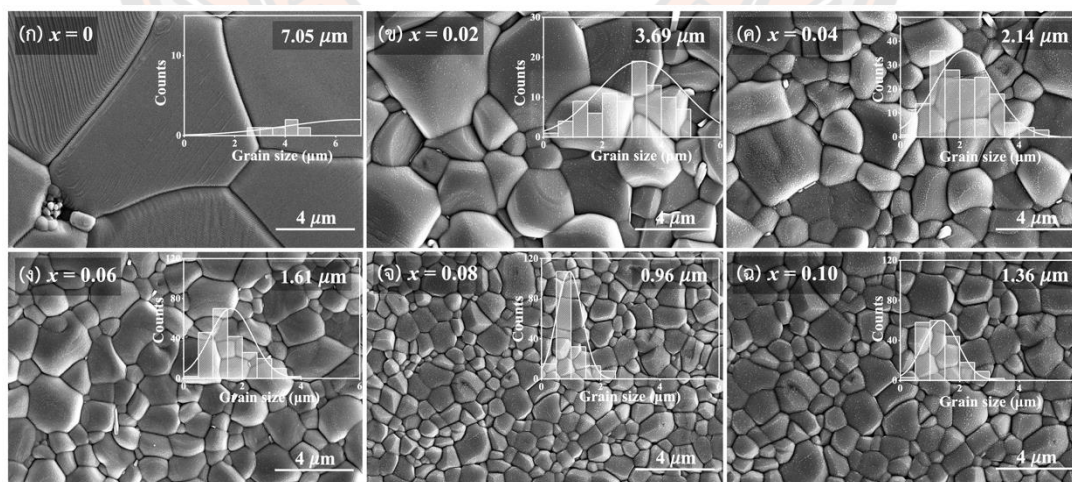


ภาพ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.12$) ที่มุม 2θ (ก) $20^\circ-80^\circ$ (ข) $45^\circ-48^\circ$

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ของเซรามิก xBLH

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ผ่านการขัดเงาแล้วกัดผิวหน้าด้วยความร้อน (thermal etching) พร้อมกับส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรนของเซรามิก xBLH แสดงดังในภาพ 31(ก)–(ฉ) ตัวอย่างทั้งหมดแสดงโครงสร้างจุลภาคที่หนาแน่นและมีความพรุนต่ำ จากนั้นคำนวณขนาดเกรนของแต่ละตัวอย่างโดยใช้วิธีจุดตัดเชิงเส้น พบว่าที่ปริมาณ $x = 0$ เซรามิกมีเกรนที่ค่อนข้างใหญ่และมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ $7.05 \mu\text{m}$ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ BLH เพิ่มขึ้น พบว่าเซรามิกมีเกรนที่ค่อนข้างหนาแน่นมากขึ้น ไม่มีรูพรุน ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างมาก (ประมาณ 10 เท่า หรือ 1 ลำดับความสำคัญ) จาก $7.05 \mu\text{m}$ ($x = 0$) เป็น $0.96 \mu\text{m}$ ($x = 0.08$) ดังแสดงในภาพ 31(จ) จากนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น $1.36 \mu\text{m}$ ($x = 0.10$) มีการรายงานว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก NaNbO_3 โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) และกระแสไฟฟ้ารั่วไหล [41,47] ซึ่งจะกล่าวถึงในรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

ในการศึกษานี้พบว่าความหนาแน่นต่ำสุดของเซรามิกที่เตรียมได้มีค่า 4.38 g/cm^3 เมื่อนำมาคำนวณค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎีของเซรามิก NaNbO_3 บริสุทธิ์ (4.55 g/cm^3 [70]) พบว่ามีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ 96% ในทุกตัวอย่าง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่สูงนี้บ่งชี้ว่าเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดมีคุณภาพดี [71]

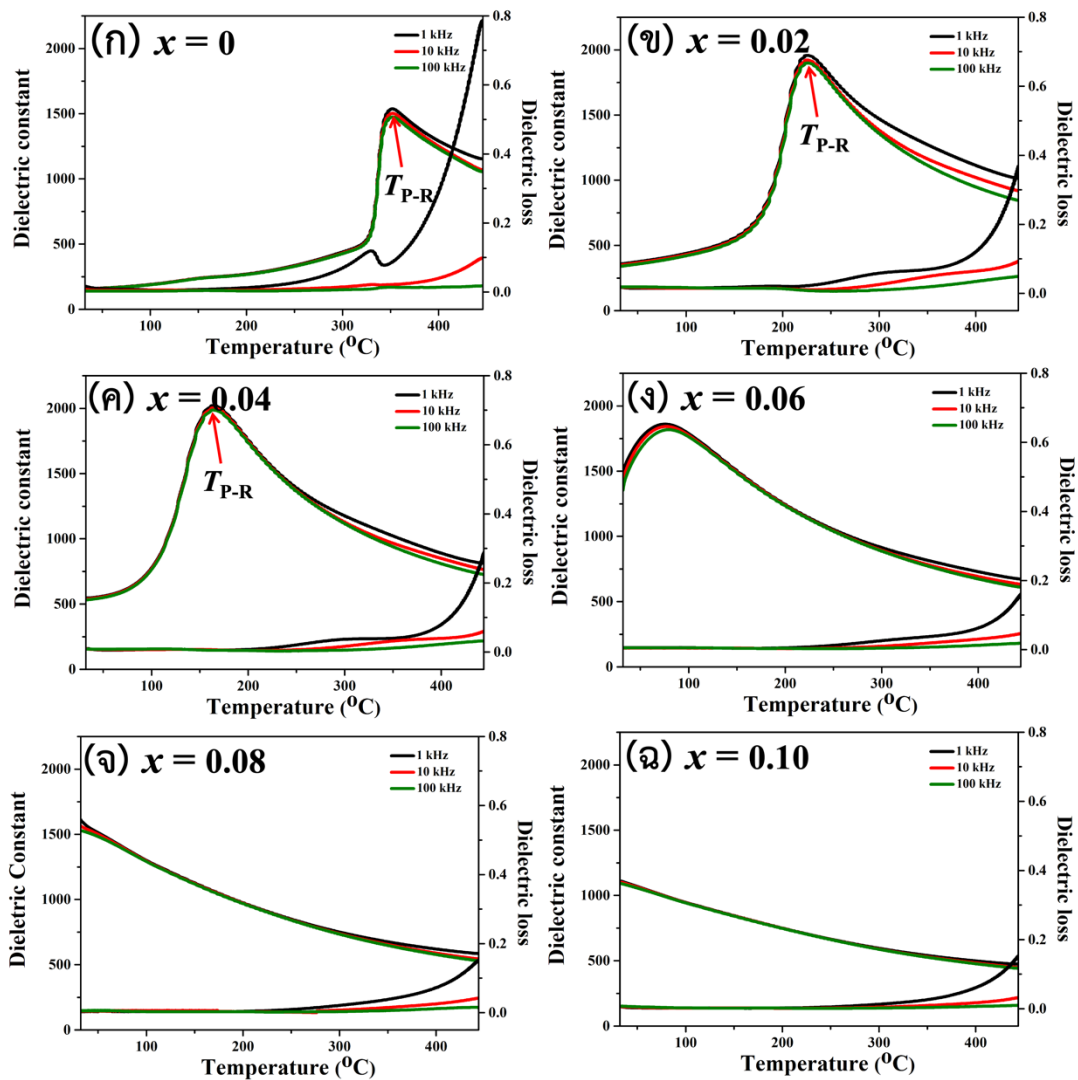


ภาพ 31 (ก)–(ฉ) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ถูกกัดด้วยความร้อนพร้อมส่วนแทรกที่แสดงการกระจายขนาดเกรน

4.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก xBLH

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan \delta$) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30–450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz แสดงดังในภาพ 32(ก)–(ฉ) สำหรับเซรามิก NaNbO_3 ที่บริสุทธิ์ แสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (dielectric maxima) ที่อุณหภูมิประมาณ 362 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมินี้แสดงถึงอุณหภูมิที่เซรามิกเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก P (antiferroelectric P phase) ไปยังเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R (antiferroelectric R phase) (เรียกโดยย่อว่า T_{P-R}) [48–50] เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.02, 0.04 และ 0.06 พบว่าพิกัด T_{P-R} เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำเป็น 225, 163, และ 75 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 32 (ข)–(ง) และตารางที่ 4 เมื่อพิจารณาที่ $x = 0.06$ พิกัดของ T_{P-R} แสดงพิกัดที่กว้างขึ้นและขึ้นกับความถี่ ดังแสดงในภาพ 32(ง) ซึ่งเป็นคุณสมบัติของรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกโดยทั่วไป [51] และเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.08 และ 0.10 พบว่าพิกัดของ T_{P-R} เลื่อนไปต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพ 32 (จ)–(ฉ) บ่งชี้ว่าเซรามิก xBLH ที่ปริมาณ $x \geq 0.08$ เปลี่ยนเป็นเฟสรีแลกเซอร์แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R อย่างสมบูรณ์ พบปรากฏการณ์ที่คล้ายกันนี้ในเซรามิกระบบ NaNbO_3 อื่นๆ เช่นเดียวกัน [9,52–55]

การที่พิกัด T_{P-R} เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำ อาจเกิดจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างไอออนที่ตำแหน่ง B กับออกซิเจนในโครงสร้างออกตะฮีดรัลลดลง [45,56,57] ซึ่งเป็นผลจากรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ใหญ่กว่าของ $(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})^{3+}$ ($r_{(\text{Li, Hf})} = 0.72 \text{ \AA}$) ที่เข้าไปแทนที่ Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$) ที่เล็กกว่าในเซรามิก NaNbO_3 [48] นอกจากนี้การเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำของพิกัด T_{P-R} ยังทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 172 ที่ปริมาณ $x = 0$ เป็น 1,601 ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ก่อนที่จะลดลงเล็กน้อยเป็น 1,109 ที่ปริมาณ $x = 0.10$ เนื่องจากพิกัด T_{P-R} เลื่อนไปต่ำกว่าอุณหภูมิห้องมาก ดังแสดงในตารางที่ 4 สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (maximum dielectric constant : ϵ_m) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1,552 (สำหรับ $x = 0$) เป็น 2,020 (สำหรับ $x = 0.04$) นอกจากนี้เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น พบว่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิห้องจะค่อยๆ ลดลงจาก 0.019 (สำหรับ $x = 0$) เป็น 0.0058 (สำหรับ $x = 0.10$) ดังแสดงในตารางที่ 4 การลดลงของ $\tan \delta$ มีส่วนช่วยให้ค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการปรับปรุงคุณสมบัติกักเก็บพลังงานของเซรามิก NaNbO_3 [10]



ภาพ 32 (ก)–(ฉ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ที่ไม่ได้ผ่านการโพล ในช่วงอุณหภูมิ ตั้งแต่ 30–450 องศาเซลเซียส และความถี่ 1, 10, และ 100 kHz

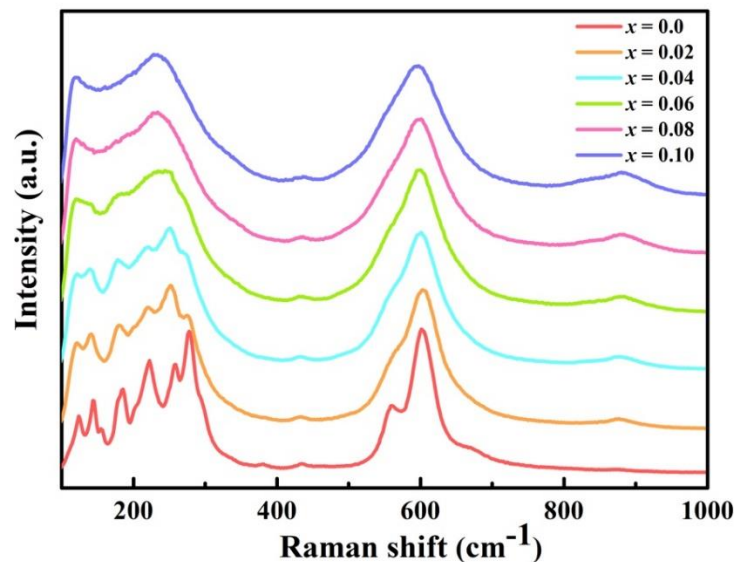
ตาราง 4 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส (T_{P-R}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant : ϵ_r) ค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุด (dielectric maxima: ϵ_m) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss : $\tan\delta$) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)

ปริมาณ (x)	T_{P-R} ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r	$\tan\delta_r$	ϵ_m	$\tan\delta_m$
$x = 0$	362	172	0.0192	1,552	0.1626
$x = 0.02$	225	358	0.0185	1,956	0.0220
$x = 0.04$	163	546	0.0171	2,020	0.0066
$x = 0.06$	75	1,466	0.0135	1,859	0.0061
$x = 0.08$	<25	1,601	0.0094	-	-
$x = 0.10$	<25	1,109	0.0058	-	-

4.2.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (raman spectroscopy) ของเซรามิก xBLH

เพื่อยืนยันการเปลี่ยนแปลงเฟสในเซรามิก xBLH ตามการแปรค่า x เทคนิครามานสเปกโตรสโคปีซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์การบิดเบี้ยวเฉพาะที่ (local distortion) ของโครงสร้างผลึกจึงถูกนำมาใช้ศึกษาเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ในทุกตัวอย่าง โดยสเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องในช่วงเลขคลื่น (wave numbers) ระหว่าง 100 ถึง 1000 cm^{-1} แสดงดังในภาพ 33 จากภาพพบว่าสเปกตรัมรามานที่บริเวณเลขคลื่นต่ำกว่า 300 cm^{-1} ของตัวอย่างที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.04$ แสดงพีครามานจำนวนหลายพีค ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก P ที่เกิดขึ้นจากการบิดเอียง (tilting) ที่ซับซ้อนของออกตะฮีดรัล NbO_6 ร่วมกับการเลื่อนของไอออน Nb จากตำแหน่งสมดุลด้วยขนาดการกระจัดที่มาก ส่งผลให้ความยาวของแต่ละพันธะ Nb-O ในโครงข่ายออกตะฮีดรัล BO_6 มีความแตกต่างกันมาก เมื่อปริมาณ $x = 0.06$ พบว่าพีครามานเหล่านั้นบางส่วนจะค่อยๆ หายไปหรือรวมเข้าด้วยกัน บ่งชี้ถึงการอยู่ร่วมกันระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก P และ R และเมื่อปริมาณ $x \geq 0.08$ พบว่าพีครามานเกิดการซ้อนทับและรวมเข้าด้วยกันอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในภาพ 33 ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างของความยาวพันธะ Nb-O ในโครงสร้างออกตะฮีดรัล NbO_6 ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R มีค่าลดลง ผลลัพธ์เหล่านี้สอดคล้องกับสมบัติของไดอิเล็กทริกที่รายงานในการทดลองก่อนหน้านี้ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ปริมาณ $x \geq 0.08$ เซรามิกถูกรอบครองโดยเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

R อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ความกว้างของพีคที่เพิ่มขึ้นที่บริเวณเลขคลื่นประมาณ 250 cm^{-1} และ 600 cm^{-1} ที่ปริมาณ $x \geq 0.08$ บ่งชี้ถึงพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของเซรามิก NaNbO_3 เมื่อถูกเติมด้วย BLH ซึ่งข้อมูลที่ได้รับนั้นมีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับการศึกษาก่อนหน้านี้ที่เติม $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ [68], และ $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ [72] ในเซรามิก NaNbO_3



ภาพ 33 สเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $x\text{BLH}$ ($x = 0-0.10$)

4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก $x\text{BLH}$

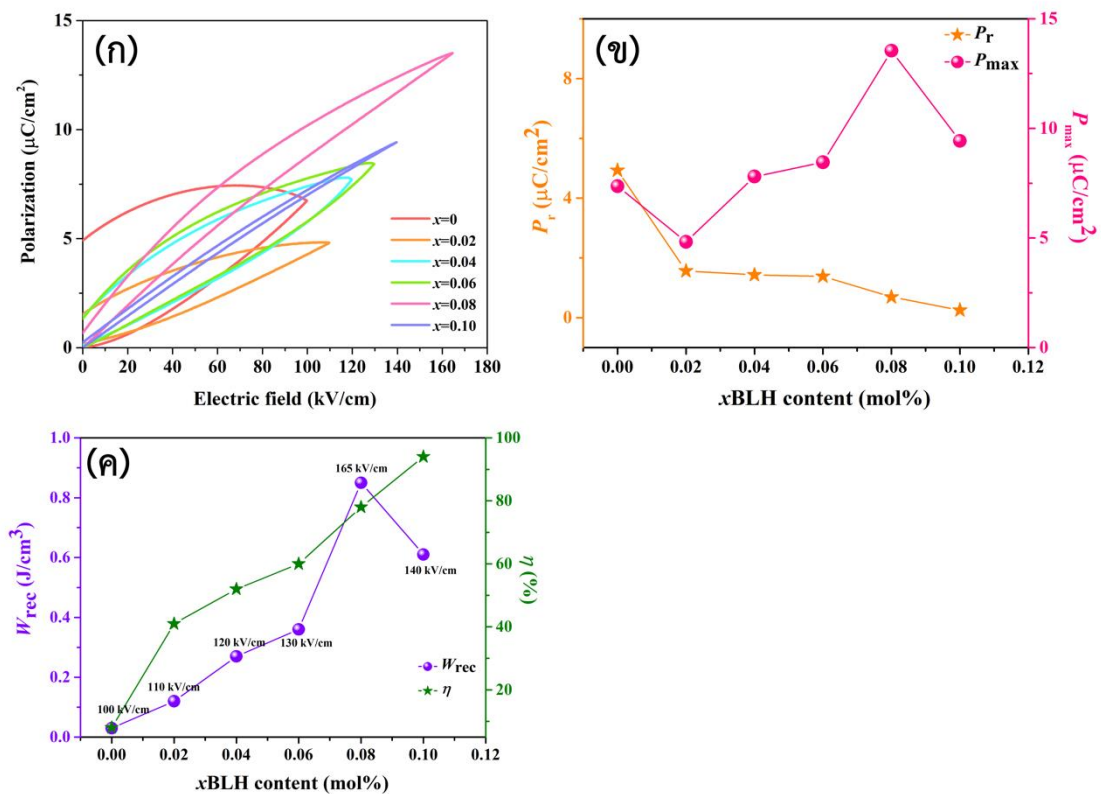
วงวนฮิสเทอรีซิส P - E แบบขั้วเดียว (unipolar P - E loops) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $x\text{BLH}$ ($x = 0-0.10$) ภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงสุดของแต่ละองค์ประกอบ แสดงดังในภาพ 34(ก) พร้อมกับค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ที่สอดคล้องกัน แสดงดังในภาพ 26(ข) สำหรับที่ปริมาณ $x = 0$ พบว่า P_r มีค่าค่อนข้างมากอยู่ที่ประมาณ $4.93\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ P_{max} อยู่ที่ $7.36\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ การที่เซรามิกมี P_r ที่ค่อนข้างมาก ส่งผลให้มีการสูญเสียพลังงาน (W_{loss}) ค่อนข้างสูง และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ต่ำ ดังนั้นเซรามิก NaNbO_3 ที่บริสุทธิ์ จึงยังไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในด้านกรกเก็บพลังงาน เมื่อเซรามิกถูกเติมด้วย BLH ที่ปริมาณ $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของวงวนฮิสเทอรีซิส P - E เป็นแบบบาง พร้อมด้วยการลดลงอย่างมากของ P_r เกือบจะใกล้ศูนย์ที่ปริมาณ $x \geq 0.08$ ดังแสดงในภาพ 34(ข) และตารางที่ 2 ในขณะที่ P_{max} เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจาก $4.83\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.02$) เป็น $13.54\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.08$) ก่อนที่จะลดลงเล็กน้อยเป็น $9.43\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (สำหรับ $x = 0.10$) การลดลงของ P_r และการ

เพิ่มขึ้นของ P_{max} เป็นสิ่งสำคัญที่ช่วยให้สามารถปรับปรุงสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ได้อย่างมีนัยสำคัญ

สำหรับค่าความหนาแน่นของการเก็บพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) แสดงในภาพ 34(ค) และ ตารางที่ 5 จากการวิเคราะห์พบว่าค่า W_{rec} และ η จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจาก 0.03 J/cm^3 และ 8% ที่ 100 kV/cm (สำหรับ $x = 0.0$) เป็น 0.85 J/cm^3 และ 78% ที่ 165 kV/cm (สำหรับ $x = 0.08$) ซึ่งค่า W_{rec} ที่คำนวณได้มีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับทุกปริมาณการเดิมที่ทำการศึกษาดังแสดงในภาพ 34(ค) และตารางที่ 5 และเมื่อปริมาณ $x = 0.10$ พบว่า W_{rec} จะลดลงเหลือ 0.61 J/cm^3 แต่กลับพบว่า η กลับเพิ่มขึ้นเป็น 94% ที่ 140 kV/cm การที่ η เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากค่าความสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (W_{loss}) มีค่าที่ต่ำ จึงส่งผลให้ค่า η เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 5 การที่วงวนฮิสเทอรีซิส $P-E$ แบบชั่วคราวมีลักษณะบางและแคบลง จะส่งผลให้สมบัติการเก็บพลังงานที่ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งบ่งชี้ว่าการเติม BLH ลงในเซรามิก NaNbO_3 สามารถเพิ่มลักษณะการผ่อนคลายของเซรามิกได้ [45,54,59] ผลลัพธ์เหล่านี้สอดคล้องกับสมบัติของไดอิเล็กทริก ซึ่งแสดงความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นสังเกตได้จากการเลื่อนของพีค T_{P-R} ไปที่อุณหภูมิต่ำลงและความกว้างของพีค T_{P-R} ที่เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ BLH เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ เมื่อปริมาณ xBLH เพิ่มขึ้น พบว่าค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) ของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 100 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0$ เป็น 165 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ก่อนที่จะลดลงเป็น 140 kV/cm (สำหรับ $x = 0.10$) ดังแสดงในตารางที่ 5 การที่เซรามิกสามารถทนสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ได้เพิ่มขึ้น หลังจากการเติม BLH มีส่วนเกี่ยวข้องกับขนาดเกรนที่ลดลง ตามที่อธิบายไว้ในหัวข้อการวิเคราะห์เกรน ซึ่งพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างมาก (ประมาณ 10 เท่า หรือ 1 ลำดับขนาด) จาก $7.05 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $0.96 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.08$) ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น $1.36 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.10$) ซึ่งสอดคล้องกับค่า E_b ที่เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 100 kV/cm (สำหรับ $x = 0$) เป็น 165 kV/cm (สำหรับ $x = 0.08$) ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กลงสามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นของความหนาแน่นของขอบเกรน (grain boundary) ในเซรามิก ซึ่งนำไปสู่บริเวณปลอดพาหะที่ใหญ่ขึ้น (depletion regions) สามารถขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุอิสระต่างๆ ดังนั้น เมื่อเทียบกับเซรามิกที่มีเกรนขนาดใหญ่ เซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็ก จะมีค่ากระแสรั่วไหลและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่า และมีค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ที่เพิ่มขึ้น [17,41,60] โดยค่า E_b เพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดเกรนที่ลดลงถูกรายงานอย่างกว้างขวางในการศึกษาก่อนหน้านี้ในเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารประกอบเพอรอฟสไกต์ บิสมัทเชิงซ้อนกลุ่มต่างๆ [45,57,61] ตัวอย่างเช่น Ma และคณะ [41] ได้ทำการศึกษาเซรามิก (1-

x) NaNbO_3 - $x\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ พบว่าขนาดเกรนลดลงจาก $8.64 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $1.14 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.12$) พบว่าทำให้ค่า E_b เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 150 kV/cm (สำหรับ $x = 0$) เป็น 310 kV/cm (สำหรับ $x = 0.12$) ในทำนองเดียวกัน shi และคณะ [73] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ พบว่าขนาดเกรนลดลงจาก $4.82 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $2.12 \mu\text{m}$ (สำหรับ $x = 0.12$) พบว่าทำให้ค่า E_b เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 140 kV/cm (สำหรับ $x = 0$) เป็น 353 kV/cm (สำหรับ $x = 0.12$) นอกจากนี้ยังมีการรายงานผลลัพธ์ที่คล้ายกันในระบบเซรามิก BaTiO_3 - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Hf}_{1/2})\text{O}_3$ [62] ผลลัพธ์ที่ได้เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าทั้งขนาดเกรนที่เล็กลงและความเป็นรีแลกเซอร์ที่เพิ่มขึ้นหลังจากการเติม BLH มีศักยภาพที่ดีในการพัฒนาและปรับปรุงค่า E_b , W_{rec} และ η ในระบบเซรามิก NaNbO_3 [41,45]



ภาพ 34 (ก) วงวนฮีสเทอรีซิส (P - E loop) ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดของแต่ละปริมาณ x (ข) ค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) และค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และ (ค) ค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (W_{rec}) และประสิทธิภาพการเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิก $x\text{BLH}$ ($x = 0-0.10$)

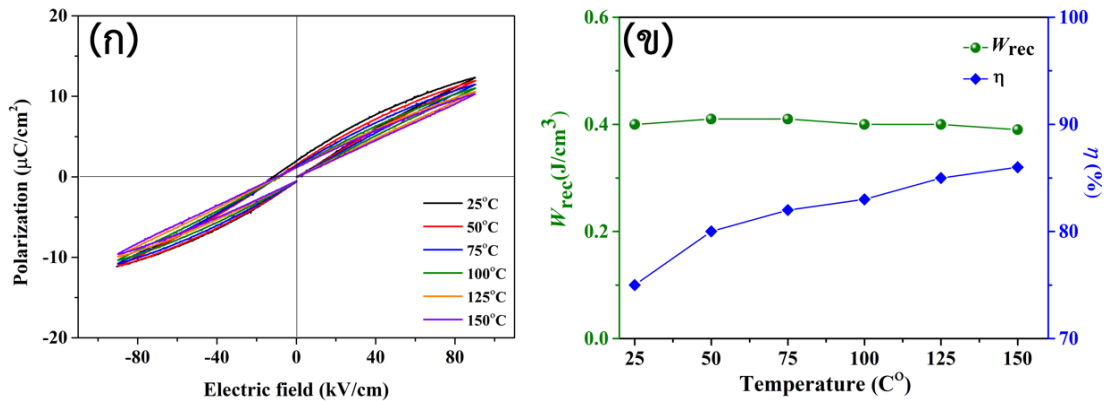
ตาราง 5 พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเก็บพลังงานของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)

ปริมาณ (x)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_{applied} (kV/cm)	W (J/cm^3)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
$x = 0$	4.93	7.36	100	0.39	0.03	0.36	8
$x = 0.02$	1.56	4.82	110	0.29	0.12	0.17	41
$x = 0.04$	1.43	7.80	120	0.52	0.27	0.25	52
$x = 0.06$	1.38	8.45	130	0.60	0.36	0.24	60
$x = 0.08$	0.69	13.54	165	1.08	0.85	0.23	78
$x = 0.10$	0.25	9.43	140	0.65	0.61	0.04	94

4.2.6 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรต่ออุณหภูมิของเซรามิก 0.08BLH

ความเสถียรต่ออุณหภูมิของค่า W_{rec} และ η เป็นคุณลักษณะสำคัญอีกประการหนึ่งที่ต้องพิจารณาเมื่อต้องการนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปใช้สำหรับการกักเก็บพลังงานในทางปฏิบัติ ดังนั้นเซรามิก xBLH ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ซึ่งมีค่า W_{rec} สูงที่สุดและมี η มากกว่า 75 % จึงเป็นตัวเลือกที่ดีที่จะนำมาทดสอบเกี่ยวกับความเสถียรของอุณหภูมิ โดยเซรามิกจะถูกวัดที่อุณหภูมิต่างๆ กันตั้งแต่ 25 ถึง 150 องศาเซลเซียส ภายใต้สนามไฟฟ้า 90 kV/cm ดังแสดงในภาพ 35(ก) ซึ่งจากภาพจะเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น วงวนฮิสเทอรีซิส $P-E$ จะแคบลงโดยค่า P_{\max} จะค่อย ๆ ลดลงจาก 12.31 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ที่ 25 องศาเซลเซียส) เป็น 11.94, 11.46, 10.99, 10.56, และ 10.30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ที่ อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) และ P_r ลดลงอย่างมีนัยสำคัญจาก 1.98 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ที่ 25 องศาเซลเซียส เป็น 1.54, 1.34, 1.21, 1.18, และ 1.14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยค่า W_{rec} และ η ที่คำนวณได้จากวงวนฮิสเทอรีซิส $P-E$ ในแต่ละอุณหภูมิถูกแสดงไว้ในภาพ 35(ข) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่าค่า W_{rec} มีค่าใกล้เคียงกันมากอยู่ที่ประมาณ 0.40 J/cm^3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และ 0.39 J/cm^3 ที่ 150 องศาเซลเซียส ในทางกลับกัน η เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก 75% ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็น 86% ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการลดลงของ P_r ดังแสดงในภาพ 35(ข) ผลการ

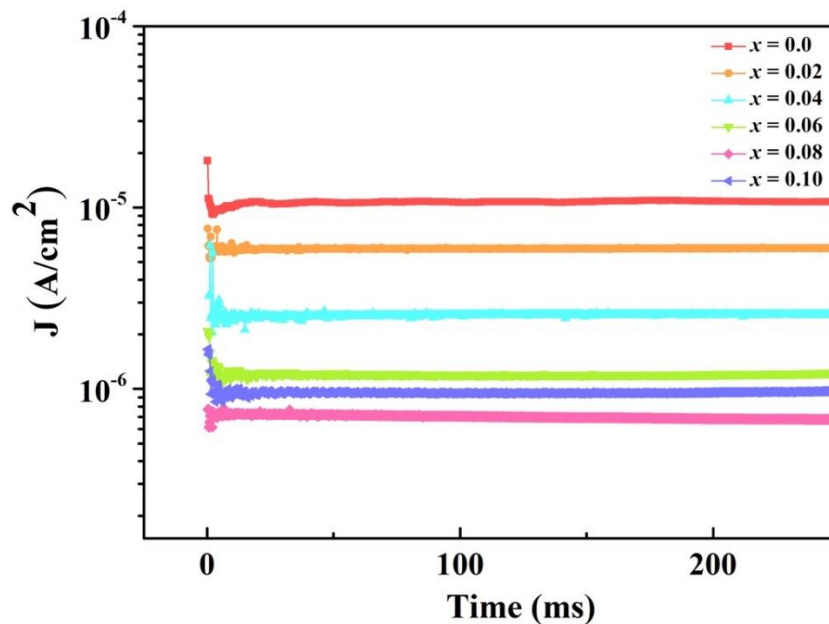
ทดลองนี้บ่งชี้ว่าเซรามิก xBLH แสดงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานที่ค่อนข้างเสถียรกับอุณหภูมิ เหมาะสำหรับใช้เป็นตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกสำหรับการกักเก็บพลังงานที่อุณหภูมิสูง [52,63,64]



ภาพ 35 (ก) วงวนฮิสเทอรีซิส P - E ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 90 kV/cm ที่ช่วงอุณหภูมิ 25–150 องศาเซลเซียส (ข) ค่า W_{rec} และ η ของเซรามิก 0.08BLH ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.7 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (leakage current density) ของเซรามิก xBLH

ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ารั่วไหลมักใช้เป็นตัวชี้วัดประสิทธิภาพของวัสดุไดอิเล็กทริก และวัสดุก็กักเก็บพลังงานเมื่อใช้งานภายใต้สนามไฟฟ้าสูง ความหนาแน่นกระแสรั่วไหลของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ใช้ 60 kV/cm ที่อุณหภูมิห้องดังแสดงในภาพ 36 จากภาพสังเกตได้ว่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลลดลงอย่างต่อเนื่องจาก $x = 0$ ถึง $x = 0.06$ ก่อนถึงจุดต่ำสุดที่ปริมาณ $x = 0.08$ เมื่อปริมาณ BLH เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.10 ความหนาแน่นของกระแสรั่วไหลจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 36 ผลลัพธ์ที่ได้สอดคล้องกับผลลัพธ์ E_b ที่กล่าวถึงข้างต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระแสรั่วไหลที่ลดลงสามารถนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่า E_b ผลลัพธ์ที่ได้ยังชี้ให้เห็นว่าขนาดเกรนที่เล็กส่งผลให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ารั่วไหลลดลง ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มความทนทานของค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) เมื่อเซรามิกอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าสูง [65–67]



ภาพ 36 ความหนาแน่นกระแสรั่วไหลวัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)

4.2.8 ผลการวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าในเซรามิก xBLH โดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Impedance spectroscopy)

เพื่อศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของการเติม BLH ที่มีต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$) จึงทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมโดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 460 ถึง 540 องศาเซลเซียส และความถี่ 20 Hz–1 MHz โดยกราฟอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (impedance complex-plane plot: Z^*) ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์จริง (Z') และค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Z'') พร้อมด้วยส่วนแทรกแสดงกราฟนอร์มาไลส์ Z''/Z'_{\max} ที่เป็นฟังก์ชันกับความถี่ (f) ของเซรามิก xBLH ($x = 0, 0.04$, และ 0.08) แสดงดังในภาพ 37(ก)–(ค) จากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น กราฟอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนในทุกตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเดิมที่แสดงส่วนโค้งของครึ่งวงกลมเพียงบางส่วน (ไม่เต็มวง) กลายเป็นครึ่งวงกลมสมบูรณ์และมีขนาดเล็กลง ลักษณะที่พบสอดคล้องกับกราฟสเปกโทรสโกปี ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พิคเดอบาย (debye peak) เลื่อนตำแหน่งไปที่ความถี่สูงขึ้น ผลลัพธ์ที่สังเกตได้เหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าเซรามิก xBLH มีความต้านทานลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมของตัวต้านทานประเภทค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิเชิงลบ (negative temperature coefficient of resistance: NTCR) ที่พบได้ทั่วไปในสารกึ่งตัวนำ โดย

ความต้านทานที่ลดลงเกิดจากการที่พาหะประจุไฟฟ้า (charge carrier) ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจึงนำไฟฟ้าได้มากขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น [74]

เมื่อพิจารณาผลของการเติม BLH พบว่าที่ปริมาณ $x = 0$ กราฟอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมที่ไม่สมมาตร สอดคล้องกับลักษณะของพีคเดอบายที่มีค่าความกว้างที่ครึ่งของความสูงพีค (Full width half maximum: FWHM) ค่อนข้างกว้าง (ภาพ 37(ก)) บ่งชี้ว่าโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าเป็นแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous electrical microstructure) ที่มีหลายองค์ประกอบอยู่ร่วมกัน เมื่อปริมาณ BLH เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 และ 0.08 พบว่ากราฟอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมเดี่ยวที่มีความสมมาตรมากขึ้น และมีพีคเดอบายมีค่า FWHM ลดลง (ภาพ 37(ข)–(ค)) บ่งชี้ว่าการเติมด้วย BLH สามารถทำให้เซรามิกที่มีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันทางไฟฟ้า (electrically heterogeneous microstructure) มีความเป็นเนื้อเดียวกันทางไฟฟ้า (electrically homogeneous microstructure) เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ การเติมด้วย BLH ที่ปริมาณ $x = 0.04$ ส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามักมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยในทุกอุณหภูมิเมื่อเทียบกับที่ปริมาณ $x = 0$ แต่เมื่อปริมาณ $x = 0.08$ พบว่าค่าสภาพต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก $6.72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $1.31 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ (ประมาณ 2 เท่า) ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตาราง 6 ซึ่งมีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการศึกษาก่อนหน้านี้ของเซรามิก NaNbO_3 [54,68,75,76]

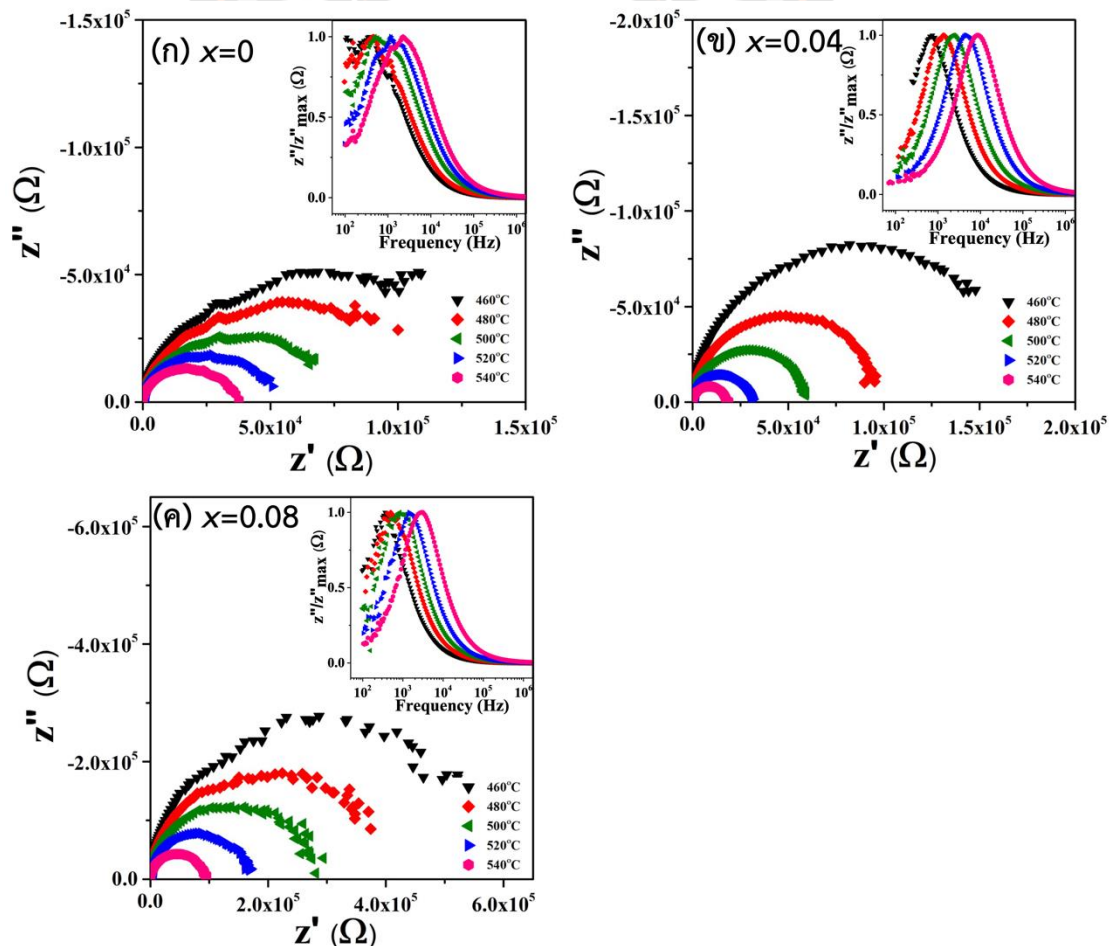
พลังงานกระตุ้น (activation energy : E_a) สามารถคำนวณค่าได้โดยใช้กฎของ Arrhenius ในการเขียนกราฟอุณหภูมิผกผัน ($1000/T$) เทียบกับลอการิทึมธรรมชาติของการนำไฟฟ้า ($\ln \sigma$) [77,78] ดังแสดงในภาพที่ 37(ข)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

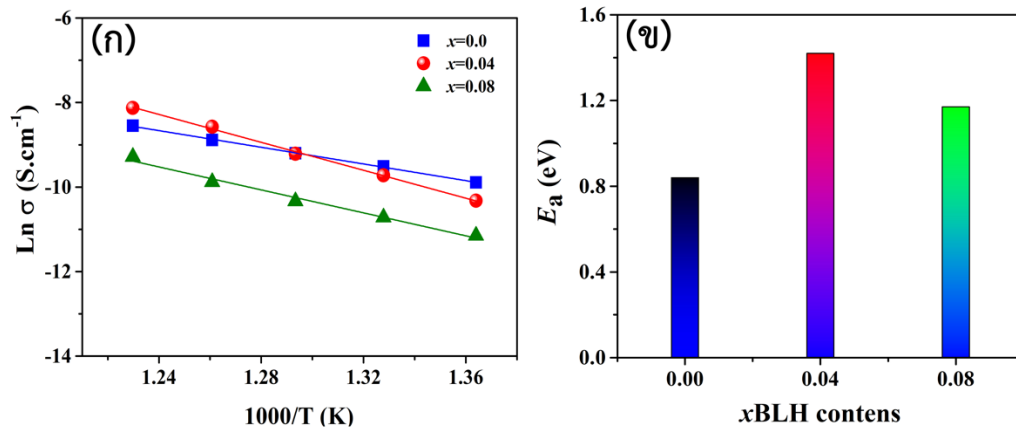
โดยที่ σ_0 คือค่า pre-exponential factor E_a คือค่าพลังงานกระตุ้น T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน และ k_B คือค่าคงที่ของโบลท์มานซ์ จากการคำนวณพลังงานกระตุ้นของเซรามิก $x\text{BLH}$ ($x = 0-0.10$) โดยใช้สมการ (4.1) พบว่าที่ปริมาณ $x = 0$ มีค่า E_a คือ 0.85 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการศึกษาหน้าของเซรามิก NaNbO_3 [79] และเมื่อปริมาณ $x = 0.04$ พบว่าค่า E_a มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเป็น 1.42 eV ก่อนที่จะลดลงเล็กน้อยเป็น 1.17 eV เมื่อ $x = 0.08$ ดังแสดงในภาพ 38(ก)–(ข) และตาราง 6 โดยจะสังเกตได้ว่าเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกเติมด้วย BLH จะมีค่าพลังงานกระตุ้นสูงกว่าเซรามิก NaNbO_3 ที่ไม่ถูกเติม ซึ่งค่า E_a ที่ได้อยู่ในช่วง 0.5–2 eV บ่งชี้ว่าประจุพาหะส่วนใหญ่ที่นำไฟฟ้าในเซรามิก $x\text{BLH}$ คือช่องว่างออกซิเจน ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) การเติม BLH ในเซรามิก NN อาจมีบทบาทใน

การช่วยลดความเข้มข้นของช่องว่างของออกซิเจนและการเคลื่อนที่ของพาหะประจุไฟฟ้า (charge carrier) [80] จึงส่งผลให้ค่า E_a เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

อย่างไรก็ตาม แม้ว่าเซรามิก 0.04BLH จะแสดงค่า E_a สูงที่สุด แต่ค่า E_b ที่วัดได้นั้นยังคงต่ำกว่าเซรามิก xBLH อื่นๆ เนื่องจากมีปัจจัยอื่นที่มีอิทธิพลร่วมด้วย เช่น การสูญเสียไดโพลเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง >200 องศาเซลเซียส ที่มีค่าสูง ($\tan\delta_{445^\circ\text{C}} \sim 0.2957$) และโครงสร้างจุลภาคที่ส่งผลเชิงลบ เช่น เกรนขนาดใหญ่ ฯลฯ ทำให้ค่า E_b ยังคงต่ำเมื่อเทียบกับเซรามิก xBLH อื่นๆ ในทางกลับกันเซรามิก 0.08BLH มีค่า E_a ปานกลาง แต่หว่าค่าการสูญเสียไดโพลเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง (>200 องศาเซลเซียส) ค่อนข้างต่ำ ($\tan\delta_{445^\circ\text{C}} \sim 0.1451$) และโครงสร้างจุลภาคแสดงขนาดเกรนที่เล็กซึ่งล้วนแต่เป็นปัจจัยส่งเสริมต่อค่า E_b จึงนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่า E_b ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เดิม $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3$ [81] ในระบบเซรามิก NaNbO_3



ภาพ 37 (ก)–(ค) กราฟอิมพีแดนซ์จำนวนเชิงซ้อน (Z^*) และกราฟสเปกโทรสโกปิกของเซรามิก xBLH ($x = 0, 0.04$, และ 0.08) ที่อุณหภูมิ 460-540 องศาเซลเซียส และความถี่ 20 Hz – 10 MHz



ภาพ 38 (ก) แผนภาพ Arrhenius ของเซรามิก xBLH ($x = 0, 0.04$, และ 0.08) และ (ข) การเปลี่ยนแปลงของค่า E_a เมื่อปริมาณ xBLH เพิ่มขึ้น

ตาราง 6 ค่าสภาพความต้านทาน (ρ) ณ อุณหภูมิ 460, 480, 500, 520 และ 540 องศาเซลเซียส และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของเซรามิก xBLH ($x = 0-0.10$)

ปริมาณ (x)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)					E_a (eV)
	460°C	480°C	500°C	520°C	540°C	
$x = 0$	2.51×10^6	3.24×10^6	1.64×10^6	1.06×10^6	6.72×10^5	0.85
$x = 0.04$	3.03×10^6	1.80×10^6	1.09×10^6	5.76×10^5	3.49×10^5	1.42
$x = 0.08$	8.10×10^6	6.33×10^6	3.87×10^6	2.46×10^6	1.35×10^6	1.17

บทที่ 5

บทสรุป

งานวิจัยนี้ ศึกษาผลของการเติมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างตำแหน่ง B ชั้นซ้อนกลุ่ม $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ และ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติการกักเก็บพลังงาน สมบัติการนำไฟฟ้า และความเสถียรต่ออุณหภูมิของเซรามิก NaNbO_3

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$

เซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Sn}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0-0.10$ ถูกเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1315–1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.08$ และที่ปริมาณ $x = 0.10$ พบเฟสแปลกปลอมปรากฏ นอกจากนี้ ที่ปริมาณ $x \geq 0.06$ พบว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นโครงสร้างซูโดคิวบิก ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค แสดงลักษณะเกรนที่มีความหนาแน่น ไม่มีรูพรุน และขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก $7.05 \mu\text{m}$ ($x = 0.0$) จนมีค่าต่ำสุด $0.78 \mu\text{m}$ ($x = 0.04$) ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น $1.03 \mu\text{m}$ และ $1.43 \mu\text{m}$ เมื่อ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.06 และ 0.08 ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณ BLS ส่งผลให้พิกัด T_{P-R} เลื่อนลงไปยังอุณหภูมิที่ต่ำลงและพิกัดมีลักษณะกว้างขึ้น ซึ่งบ่งชี้ถึงพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้วงวนฮีสเทอรีซิส $P-E$ มีลักษณะแบบบาง ซึ่งนำไปสู่คุณสมบัติการกักเก็บพลังงานที่ดีขึ้น โดยมีค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม BLS ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุด ($W_{\text{rec}} = 0.56 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 74 \%$) ภายใต้สนามไฟฟ้า 120 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0.06$ และที่ปริมาณ $x = 0.06$ ยังแสดงความเสถียรของอุณหภูมิในช่วงตั้งแต่ 25–100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเติม BLS ส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กลง โดยพบขนาด

เกรนเฉลี่ยที่เล็กที่สุดที่ปริมาณ $x = 0.04$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของกระแสรั่วไหลลดลงมากที่สุดและค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) สูงที่สุดในทุกปริมาณการเจือ (130 kV/cm)

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/2}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$

เซรามิก $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}^+, \text{Hf}_{2/3}^{4+})\text{O}_3$ เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เริ่มจากการเตรียมผงผลึก xBLH ที่ปริมาณ $x = 0-0.12$ โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิขึ้น-ลงระหว่าง 1315–1250 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และเผาแช่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเพอโรสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.10$ และที่ปริมาณ $x = 0.12$ พบเฟสแปลกปลอมปรากฏ นอกจากนี้ ที่ปริมาณ $x \geq 0.04$ พบว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นโครงสร้างซูโดคิวบิก ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค แสดงลักษณะเกรนที่มีความหนาแน่น ไม่มีรูพรุน และขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก $7.05 \mu\text{m}$ ($x = 0.0$) เป็น $0.96 \mu\text{m}$ ($x = 0.08$) โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ 96% ในทุกตัวอย่าง เมื่อเพิ่มปริมาณ BLH พบว่าพิก T_{P-R} เลื่อนไปยังอุณหภูมิที่ต่ำ และพิกมีลักษณะกว้างขึ้น ซึ่งบ่งชี้ถึงพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.08 และ 0.10 พบว่าพิกของ T_{P-R} จะเลื่อนลงไปที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง บ่งชี้ว่าที่ $x \geq 0.08$ ถูกเปลี่ยนเป็นเฟสรีแลกเซอร์แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R อย่างสมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลรามานสเปกโทรสโกปีที่มีปริมาณ xBLH เพิ่มขึ้น เซรามิกจะถูกเปลี่ยนเป็นเฟสรีแลกเซอร์แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก R อย่างสมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้วงวนฮีสเทอรีซิส $P-E$ มีลักษณะแบบบาง นำไปสู่การปรับปรุงค่าสนามไฟฟ้าเบรกดาวน์ (E_b) ที่เพิ่มขึ้นพร้อมกับค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลลดลง ส่งผลให้ปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน โดยมีค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (W_{rec}) สูงถึง 0.85 J/cm^3 และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (η) 78% ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ใช้ 165 kV/cm ที่ปริมาณ $x = 0.08$ และเซรามิก 0.08BLH ยังแสดงความเสถียรของอุณหภูมิตั้งแต่ 25–150 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของเซรามิก xBLH บ่งชี้ว่าการเติม BLH ส่งผลให้เซรามิกมีโครงสร้างจุลภาคเชิงไฟฟ้าที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น และมีค่าสภาพต้านทาน (ρ) ที่อุณหภูมิสูง (540 องศาเซลเซียส) เพิ่มขึ้นอย่างมี

นัยสำคัญจาก $6.72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ (สำหรับ $x = 0$) เป็น $1.31 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ (ประมาณ 2 เท่า) ที่ปริมาณ $x = 0.08$ ที่ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) เพิ่มขึ้นจาก 0.85 eV (สำหรับ $x = 0$) เป็น 1.42 eV ($x = 0.04$) ก่อนที่จะลดลงเล็กน้อยเป็น 1.17 eV (สำหรับ $x = 0.08$)

ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าเซรามิก NaNbO_3 ที่ถูกเติมด้วย BLS และ BLH สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงาน สำหรับพลังงานทางเลือก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ หรืออุปกรณ์ทางการแพทย์ต่างๆ เป็นต้น

ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม



บรรณานุกรม



- [1] H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 41 (1958) 494–498.
- [2] D. Berlincourt, C. Cmolik, H. Jaffe, Piezoelectric properties of polycrystalline lead titanate zirconate compositions, *Proceedings of the IRE*. 48 (1960) 220–229.
- [3] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 797–818.
- [4] K.J. Puttlitz, G.T. Galyon, Impact of the ROHS directive on high-performance electronic systems, in: *Lead-Free Electronic Solders*, Springer, 2006: pp. 347–365.
- [5] K. Zou, Y. Dan, H. Xu, Q. Zhang, Y. Lu, H. Huang, Y. He, Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage, *Materials Research Bulletin*. 113 (2019) 190–201.
- [6] X. Qiao, F. Zhang, D. Wu, B. Chen, X. Zhao, Z. Peng, X. Ren, P. Liang, X. Chao, Z. Yang, Superior comprehensive energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics, *Chemical Engineering Journal*. 388 (2020) 124158.
- [7] R. Shi, Y. Pu, W. Wang, X. Guo, J. Li, M. Yang, S. Zhou, A novel lead-free NaNbO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics system for energy storage application with excellent stability, *Journal of Alloys and Compounds*. 815 (2020) 152356.
- [8] Y. Huang, C. Zhao, B. Wu, J. Wu, Multifunctional BaTiO_3 -based relaxor ferroelectrics toward excellent energy storage performance and electrostrictive strain benefiting from crossover region, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12 (2020) 23885–23895.
- [9] M. Zhou, R. Liang, Z. Zhou, X. Dong, Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO_3 -based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained via a Bi_2O_3 substitution strategy, *Journal of Materials Chemistry A*. 6 (2018) 17896–17904.
- [10] L. Yang, X. Kong, F. Li, H. Hao, Z. Cheng, H. Liu, J.-F. Li, S. Zhang, Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications, *Progress in Materials Science*. 102 (2019) 72–108.

- [11] B. Luo, X. Wang, E. Tian, H. Song, H. Wang, L. Li, Enhanced energy-storage density and high efficiency of lead-free $\text{CaTiO}_3\text{-BiScO}_3$ linear dielectric ceramics, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 19963–19972.
- [12] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Qm. Zhang, A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed, *Science*. 313 (2006) 334–336.
- [13] X. Hao, A review on the dielectric materials for high energy-storage application, *Journal of Advanced Dielectrics*. 3 (2013) 1330001.
- [14] X. Liu, Y. Li, X. Hao, Ultra-high energy-storage density and fast discharge speed of $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics prepared via the tape-casting method, *Journal of Materials Chemistry A*. 7 (2019) 11858–11866.
- [15] P. Gao, Z. Liu, N. Zhang, H. Wu, A.A. Bokov, W. Ren, Z.-G. Ye, New antiferroelectric perovskite system with ultrahigh energy-storage performance at low electric field, *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 979–990.
- [16] I. Reaney, J. Petzelt, V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, B-site order and infrared reflectivity in $\text{A}(\text{B}'\text{B}')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *Journal of Applied Physics*. 76 (1994) 2086–2092.
- [17] J. Ye, G. Wang, M. Zhou, N. Liu, X. Chen, S. Li, F. Cao, X. Dong, Excellent comprehensive energy storage properties of novel lead-free NaNbO_3 -based ceramics for dielectric capacitor applications, *Journal of Materials Chemistry C*. 7 (2019) 5639–5645.
- [18] J. Shi, X. Chen, C. Sun, F. Pang, H. Chen, X. Dong, X. Zhou, K. Wang, H. Zhou, Superior thermal and frequency stability and decent fatigue endurance of high energy storage properties in NaNbO_3 -based lead-free ceramics, *Ceramics International*. 46 (2020) 25731–25737.
- [19] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2483–2498.
- [20] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4245–4270.

- [21] G. Wang, Z. Lu, Y. Li, L. Li, H. Ji, A. Feteira, D. Zhou, D. Wang, S. Zhang, I.M. Reaney, Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives, *Chemical Reviews*. 121 (2021) 6124–6172.
- [22] T. Shao, H. Du, H. Ma, S. Qu, J. Wang, J. Wang, X. Wei, Z. Xu, Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials, *Journal of Materials Chemistry A*. 5 (2017) 554–563.
- [23] H. Palneedi, M. Peddigari, A. Upadhyay, J.P. Silva, G.-T. Hwang, J. Ryu, Lead-based and lead-free ferroelectric ceramic capacitors for electrical energy storage, in: *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*, Elsevier, 2021: pp. 279–356.
- [24] น. วิทยากร, วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์., 2556.
- [25] Y. Long, A-site ordered quadruple perovskite oxides, *Chinese Physics B*. 25 (2016) 078108.
- [26] P. Davies, H. Wu, A. Borisevich, I. Molodetsky, L. Farber, Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 369–401.
- [27] J. Herbert, *Ceramic dielectrics and capacitors*, CRC Press, 1985.
- [28] Z. Liu, J. Hu, H. Yang, H. Mao, R. Hemley, High-pressure synchrotron X-ray diffraction and infrared microspectroscopy: applications to dense hydrous phases, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14 (2002) 10641.
- [29] A.B. Spierings, M. u Schneider, R. Eggenberger, Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts, *Rapid Prototyping Journal*. 17 (2011) 380–386.
- [30] H. Seiler, Secondary electron emission in the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics*. 54 (1983) R1–R18.
- [31] C. Kornphom, The Study of Local Atomic Structure and Phase Transition with Effecting on Piezoelectric Property of (1-x)BNT-xBCST Ceramics by Using Synchrotron and Raman Spectroscopy Technique, *Burapha Science Journal*. (2022) 261–273.
- [32] Y. Ozaki, S. Šašić, Introduction to Raman spectroscopy, *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*. (2008) 1–28.

- [33] Z. Li, M.J. Deen, S. Kumar, P.R. Selvaganapathy, Raman spectroscopy for in-line water quality monitoring—Instrumentation and potential, *Sensors*. 14 (2014) 17275–17303.
- [34] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*. 20 (1992) 289–305.
- [35] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, B. Garbarz-Glos, W. Bąk, Modelling of dielectric properties of BiNbO₄-based microwave ceramics, *Archives of Metallurgy and Materials*. 65 (2020) 1177–1181.
- [36] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, 2022.
- [37] S.R. James, *Introduction to the principles of ceramic processing*, John Wiley and Sons Inc, New York. (1988).
- [38] J. Halloran, Calcination, *ASM International, Engineered Materials Handbook*. 4 (1991) 109–114.
- [39] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, CRC press, 2017.
- [40] L.-M. Wang, Q.-X. Liu, D. Zhou, Dielectric and energy storage properties of the (1-x)BaTiO₃-xBi(Li_{1/3}Hf_{2/3})O₃ (0.08 ≤ x ≤ 0.14) ceramics, *Materials Letters*. 283 (2021) 128823.
- [41] J. Ma, Y. Lin, H. Yang, J. Tian, Achieved high energy storage property and power density in NaNbO₃-Bi(Sn_{0.5}Ni_{0.5})O₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 868 (2021) 159206.
- [42] F. Si, B. Tang, Z. Fang, H. Li, S. Zhang, Enhanced energy storage and fast charge-discharge properties of (1-x)BaTiO₃-xBi(Ni_{1/2}Sn_{1/2})O₃ relaxor ferroelectric ceramics, *Ceramics International*. 45 (2019) 17580–17590.
- [43] F. Pang, X. Chen, C. Sun, J. Shi, X. Li, H. Chen, X. Dong, H. Zhou, Ultrahigh energy storage characteristics of sodium niobate-based ceramics by introducing a local random field, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8 (2020) 14985–14995.
- [44] W.-B. Li, D. Zhou, R. Xu, L.-X. Pang, I.M. Reaney, BaTiO₃-Bi(Li_{0.5}Ta_{0.5})O₃, lead-free ceramics, and multilayers with high energy storage density and efficiency, *ACS Applied Energy Materials*. 1 (2018) 5016–5023.
- [45] F. Pang, X. Chen, J. Shi, C. Sun, H. Chen, X. Dong, H. Zhou, Bi (Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃-Doped NaNbO₃ lead-free ceramics achieve excellent energy-storage and

- charge/discharge performances, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 9 (2021) 4863–4871.
- [46] N. Qu, H. Du, X. Hao, A new strategy to realize high comprehensive energy storage properties in lead-free bulk ceramics, *Journal of Materials Chemistry C*. 7 (2019) 7993–8002.
- [47] Z. Song, H. Liu, S. Zhang, Z. Wang, Y. Shi, H. Hao, M. Cao, Z. Yao, Z. Yu, Effect of grain size on the energy storage properties of $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$ paraelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 1209–1217.
- [48] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$, *Physical Review*. 96 (1954) 581.
- [49] L. Chao, Y. Hou, M. Zheng, M. Zhu, High dense structure boosts stability of antiferroelectric phase of NaNbO_3 polycrystalline ceramics, *Applied Physics Letters*. 108 (2016) 212902.
- [50] H.D. Megaw, The seven phases of sodium niobate, *Ferroelectrics*. 7 (1974) 87–89.
- [51] X. Dong, X. Li, X. Chen, H. Chen, C. Sun, J. Shi, F. Pang, H. Zhou, High energy storage and ultrafast discharge in NaNbO_3 -based lead-free dielectric capacitors via a relaxor strategy, *Ceramics International*. 47 (2021) 3079–3088.
- [52] H. Qi, R. Zuo, A. Xie, A. Tian, J. Fu, Y. Zhang, S. Zhang, Ultrahigh energy-storage density in NaNbO_3 -based lead-free relaxor antiferroelectric ceramics with nanoscale domains, *Advanced Functional Materials*. 29 (2019) 1903877.
- [53] P. Fan, S.-T. Zhang, J. Xu, J. Zang, C. Samart, T. Zhang, H. Tan, D. Salamon, H. Zhang, G. Liu, Relaxor/antiferroelectric composites: a solution to achieve high energy storage performance in lead-free dielectric ceramics, *Journal of Materials Chemistry C*. 8 (2020) 5681–5691.
- [54] A. Tian, R. Zuo, H. Qi, M. Shi, Large energy-storage density in transition-metal oxide modified NaNbO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free ceramics through regulating the antiferroelectric phase structure, *Journal of Materials Chemistry A*. 8 (2020) 8352–8359.

- [55] J. Ye, G. Wang, X. Chen, X. Dong, Effect of rare-earth doping on the dielectric property and polarization behavior of antiferroelectric sodium niobate-based ceramics, *Journal of Materiomics*. 7 (2021) 339–346.
- [56] Q. Hu, Y. Tian, Q. Zhu, J. Bian, L. Jin, H. Du, D. Alikin, V.Y. Shur, Y. Feng, Z. Xu, Achieve ultrahigh energy storage performance in $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics via nano-scale polarization mismatch and reconstruction, *Nano Energy*. 67 (2020) 104264.
- [57] X. Dong, X. Li, X. Chen, H. Chen, C. Sun, J. Shi, F. Pang, H. Zhou, High energy storage density and power density achieved simultaneously in NaNbO_3 -based lead-free ceramics via antiferroelectricity enhancement, *Journal of Materiomics*. 7 (2021) 629–639.
- [58] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 32 (1976) 751–767.
- [59] Z. Yang, F. Gao, H. Du, L. Jin, L. Yan, Q. Hu, Y. Yu, S. Qu, X. Wei, Z. Xu, Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties, *Nano Energy*. 58 (2019) 768–777.
- [60] H. Qi, R. Zuo, A. Xie, J. Fu, D. Zhang, Excellent energy-storage properties of NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric orthorhombic P-phase (*Pbma*) ceramics with repeatable double polarization-field loops, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 3703–3709.
- [61] S. Li, P. Shi, X. Zhu, B. Yang, X. Zhang, R. Kang, Q. Liu, Y. Gao, H. Sun, X. Lou, Enhanced energy storage properties in lead-free $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3\text{-BaSnO}_3$ ternary ceramic, *Journal of Materials Science*. 56 (2021) 11922–11931.
- [62] Z.-G. Liu, M.-D. Li, Z.-H. Tang, X.-G. Tang, Enhanced energy storage density and efficiency in lead-free $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Hf}_{1/2})\text{O}_3$ -modified BaTiO_3 ceramics, *Chemical Engineering Journal*. 418 (2021) 129379.
- [63] T. Wei, K. Liu, P. Fan, D. Lu, B. Ye, C. Zhou, H. Yang, H. Tan, D. Salamon, B. Nan, Novel $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free dielectric ceramics with excellent energy storage properties, *Ceramics International*. 47 (2021) 3713–3719.

- [64] X. Cheng, X. Chen, P. Fan, Excellent energy storage performance in NaNbO_3 -based relaxor antiferroelectric ceramics under a low electric field, *Journal of Electroceramics*. (2022) 1–9.
- [65] J. Wang, L. Zhu, Y. Jin, X. Peng, F. Peng, L. Jiang, Y. Yao, W. Liu, Effective strategy to optimize energy storage properties in lead-free $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{TiO}_3$ ceramics by the suppression of leakage current, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 10726–10733.
- [66] Y. Pu, L. Zhang, M. Chen, T. Wei, X. Peng, Novel $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ based, lead-free energy storage ceramics with high power and energy density and excellent high temperature stability, *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123154.
- [67] X. Chen, X. Li, J. Sun, C. Sun, J. Shi, F. Pang, H. Zhou, Simultaneously achieving ultrahigh energy storage density and energy efficiency in barium titanate based ceramics, *Ceramics International*. 46 (2020) 2764–2771.
- [68] S. Zhang, W. Li, Y. Zhang, X. Tang, Y. Jiang, X. Guo, Large energy density and high efficiency achieved simultaneously in $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ -modified NaNbO_3 ceramics, *Results in Physics*. 44 (2023) 106194.
- [69] J. Shi, X. Chen, X. Li, J. Sun, C. Sun, F. Pang, H. Zhou, Realizing ultrahigh recoverable energy density and superior charge–discharge performance in NaNbO_3 -based lead-free ceramics via a local random field strategy, *Journal of Materials Chemistry C*. 8 (2020) 3784–3794.
- [70] S. Lanfredi, M. Lente, J. Eiras, Phase transition at low temperature in NaNbO_3 ceramic, *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 2731–2733.
- [71] J. Wang, H. Fan, M. Wang, P. Fan, Significantly enhanced energy storage performance in Sm-doped $0.88\text{NaNbO}_3\text{-}0.12\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Ceramics International*. 47 (2021) 17964–17970.
- [72] J. Ma, Y. Lin, H. Yang, J. Tian, Achieved high energy storage property and power density in $\text{NaNbO}_3\text{-Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 868 (2021) 159206.
- [73] J. Shi, X. Chen, X. Li, J. Sun, C. Sun, F. Pang, H. Zhou, Realizing ultrahigh recoverable energy density and superior charge–discharge performance in

- NaNbO₃-based lead-free ceramics via a local random field strategy, *Journal of Materials Chemistry C*. 8 (2020) 3784–3794.
- [74] M. Rawat, K. Yadav, Compositional effects on structural, dielectric, ferroelectric and transport properties of Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Li_{0.5})_xTiO₃ ceramics, *Materials Chemistry and Physics*. 148 (2014) 655–663.
- [75] X. Dong, X. Li, X. Chen, H. Chen, C. Sun, J. Shi, F. Pang, H. Zhou, High energy storage density and power density achieved simultaneously in NaNbO₃-based lead-free ceramics via antiferroelectricity enhancement, *Journal of Materiomics*. 7 (2021) 629–639.
- [76] Z. Liu, J. Lu, Y. Mao, P. Ren, H. Fan, Energy storage properties of NaNbO₃-CaZrO₃ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 4939–4945.
- [77] L. Wu, X. Wang, L. Li, Lead-free BaTiO₃-Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃ weakly coupled relaxor ferroelectric materials for energy storage, *RSC Advances*. 6 (2016) 14273–14282.
- [78] J. Bian, M. Otonicar, M. Spreitzer, D. Vengust, D. Suvorov, Structural evolution, dielectric and energy storage properties of Na(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ ceramics prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 2339–2347.
- [79] F. Ye, X. Jiang, X. Huang, R. Zeng, C. Chen, X. Nie, H. Cheng, The effect of B-site acceptor doping on the microstructure and electric properties of NaNbO₃ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 33 (2022) 4497–4509.
- [80] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.-J. Kim, M.-H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 682 (2016) 302–310.
- [81] Z. Yang, H. Du, L. Jin, Q. Hu, H. Wang, Y. Li, J. Wang, F. Gao, S. Qu, Realizing high comprehensive energy storage performance in lead-free bulk ceramics via designing an unmatched temperature range, *Journal of Materials Chemistry A*. 7 (2019) 27256–27266.