



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบัติและการเปลี่ยนวัฏภาคของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก
และสารที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจในปัจจุบัน

“Properties and Phase transitions of current
interesting ferroelectric and related materials”

โดย ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล

กันยายน 2559

สัญญาเลขที่ BRG5680002

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบัติและการเปลี่ยนวัฏภาคของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก
และสารที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจในปัจจุบัน

“Properties and Phase transitions of current
interesting ferroelectric and related materials”

โดย

ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของนักวิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนให้ทุนการวิจัยในโครงการวิจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารที่เกี่ยวข้อง “Factors effect on phase transitions in ferroelectric and related materials” โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยทุนสนับสนุนและความร่วมมือจากหลายฝ่าย ทั้งอาจารย์ นักวิจัย และนักศึกษา ทำให้เกิดผลงานวิจัยดังที่ปรากฏ

ขอขอบคุณ Dr. David P. Cann (Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, USA) Prof. Dr. Luiz F. Cotica (Department of Physics, State University of Maringa, Maringa, 87020-900, Brazil) Prof. Dr. Ruyan Guo รวมทั้ง Prof. Dr. Amar S. Bhalla (Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at San Antonio, TX 78249, USA) Prof. Dr. Pulickel M. Ajayan (Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice University, Houston, Texas, USA) ที่ได้อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวัดค่าสมบัติต่างๆ

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัฑ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขุม อิศเสงี่ยม ที่ได้ให้ความร่วมมือด้านการวิจัยและเครื่องมือต่างๆ และ ขอขอบคุณ คุณดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่ได้อำนวยความสะดวกด้านธุรการต่างๆ

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันฉศิริ ที่ได้สนับสนุนในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสนับสนุนค่าใช้จ่ายบางส่วนในโครงการ รวมทั้งให้ข้อคิด ข้อเสนอแนะต่างๆ

ศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล

Abstract

This research project is aimed to search new ceramic materials with high electrical performance, for electronic applications. Many materials characterization methods were employed in order to investigate the properties of samples such as phase formation, phase transition behavior, microstructure, electrical and magnetic properties. The important characterization methods included X-ray diffraction technique, thermal analysis, electron microscopy, magnetic and electrical measurements. Three main research topics were carried out. Firstly, new lead-free piezoceramics from $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ and $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ based systems were prefabricated and their properties were investigated. The obtained results showed that the ceramics presented very high piezoelectric properties as expected. Secondly, high dielectric ceramics were fabricated including, $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, and $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ based ceramics. Some of the high dielectric constant ceramics were synthesis by a molten salt technique. The obtained ceramics presented very high dielectric constant such as $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ had extremely high dielectric constant ($\epsilon_r > 199,000$ for temperatures $> 200^\circ\text{C}$). The dielectric behavior of the studied ceramics was interpreted in terms of Maxwell–Wagner polarization mechanism. Finally, properties of the multiferroic materials including BiFeO_3 doped Bi_2O_3 , and $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}/x\text{NiO}$ were investigated. The obtained data showed the multiferroic materials had many interesting properties. Based on the obtained results and investigation, at least 15 papers were published in international publications. This project also produced more than 7 graduate students and made good connection with 15 researchers (inside and outside Thailand).

Keyword: dielectric, piezoelectric, ferroelectric, multiferroic

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อค้นหาวัสดุเซรามิกใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงไฟฟ้าสำหรับการใช้งานอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ วิธีการหาลักษณะเฉพาะแบบต่างๆได้ถูกใช้เพื่อตรวจสอบสมบัติของเซรามิกตัวอย่าง ซึ่งสมบัติเหล่านี้ได้แก่ การก่อตัววัฏภาคพหุติกรรม การเปลี่ยนวัฏภาค โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติเชิงแม่เหล็ก และสมบัติเชิงไฟฟ้า วิธีการหาลักษณะเฉพาะที่สำคัญได้แก่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิควิเคราะห์เชิงความร้อน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การวัดสมบัติแม่เหล็กไฟฟ้า และการวัดสมบัติเชิงไฟฟ้า ซึ่งงานวิจัยสามารถแบ่งเป็นสามส่วนดังนี้คือ ส่วนแรกได้ทำการวิจัยวัสดุเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากเซรามิกที่มี $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ และ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ เป็นฐาน ผลการศึกษาที่ได้แสดงให้เห็นว่า วัสดุเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วดังกล่าวมีสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกที่สูงมากดังที่คาดการณ์ไว้ ในส่วนที่สองได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริกค่าสูง อันได้แก่เซรามิกที่มี $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, และ $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ เป็นฐาน โดยเซรามิกบางส่วนได้ทำการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว พบว่าเซรามิกที่ได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอย่างมากเช่น $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 199,000 สำหรับอุณหภูมิ $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยพฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงนี้สามารถอธิบายโดยกลไกโพลาริเซชันของแมกเวลล์-วากเนอร์ ในส่วนสุดท้ายได้ศึกษาสมบัติของวัสดุหมัลติเฟรโรอิกอันได้แก่ BiFeO_3 เจือ Bi_2O_3 และ $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}/x\text{NiO}$ ได้ถูกตรวจสอบข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุหมัลติเฟรโรอิกมีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย จากงานวิจัยในครั้งนี้ได้ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับนานาชาติจำนวนไม่น้อยกว่า 15 เรื่อง ได้ผลิตบัณฑิตศึกษาไม่น้อยกว่า 7 ท่าน และได้สร้างความสัมพันธ์กับนักวิทยาศาสตร์ทั้งในและต่างประเทศ จำนวน 12 ท่าน

Keyword: ไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เฟรโรอิเล็กทริก หมัลติเฟรโรอิก

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
Abstract	ข
บทคัดย่อ	ค
Executive summary	จ
ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	ช
การค้นคว้าวรรณกรรม	ณ
วัตถุประสงค์ของโครงการ	ณ
ระเบียบวิธีวิจัย	ณ
การดำเนินงานที่ผ่านมา	1
ภาคผนวก	133
ผลลัพธ์ของโครงการ	
ผลงานอื่น	

Executive summary

ได้ทำการศึกษา ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุไฟฟ้าชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติดี และเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบัน โดยเน้นกลุ่มวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เพียโรอิเล็กทริก ซึ่งรวมถึงวัสดุผลึกเพียโรอิก ซึ่งได้ทำการตรวจสอบสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เพียโรอิเล็กทริก แม่เหล็ก และพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค นอกจากนี้ยังเน้นการสังเคราะห์ไฟฟ้าวัสดุชนิดใหม่ๆ ที่น่าสนใจในปัจจุบันด้วยเทคนิคใหม่ๆ เช่น เทคนิคเกลือหลอมเหลว ซึ่งได้ดำเนินการวิจัยตามหัวข้อดังนี้

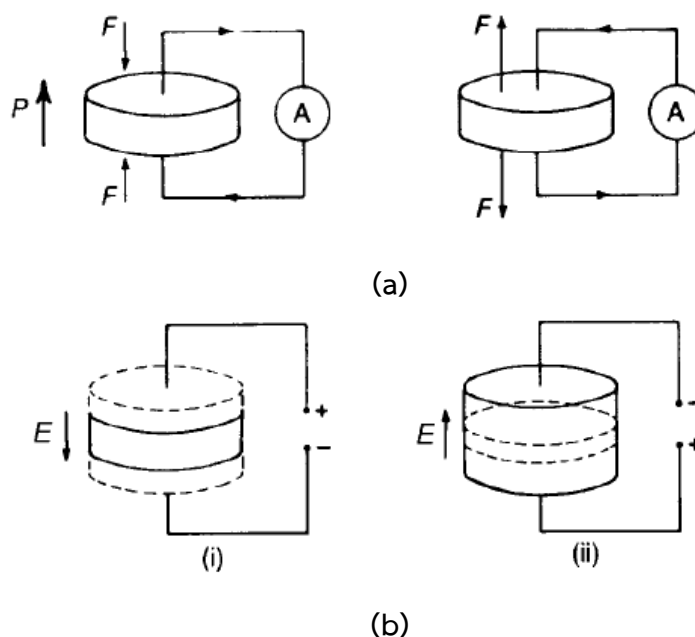
1. การปรับปรุงสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ โดยวิธีการอบอ่อน
2. สมบัติไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ เซรามิก
3. ผลกระทบของอนุภาคนาโน NiO ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน
4. พฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$
5. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Ca และเตรียมโดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
6. ผลของพารามิเตอร์กระบวนการเตรียมและการเจือ Bi_2O_3 ส่วนเกินที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BiFeO_3
7. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโอโซอิเล็กทริกค่าสูงในเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ผ่านการอบอ่อน
8. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมโอออนโนโอเบตที่เจือด้วย Ga_2O_3 (BFGN)
9. การวัดไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$
10. โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$
11. การสำรวจสมบัติไดอิเล็กทริกค่าสูงมากของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว
12. สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตและมัลไลต์
13. การเพิ่มสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ใกล้ขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก
14. อิทธิพลของการรวมตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ขนาดนาโน ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$
15. สมบัติไดอิเล็กทริกและผลของข้อผิดพลาดของเซรามิก $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

นอกจากนี้ ยังได้ทบทวนงานวิจัยท่านอื่นๆ จนได้มีผลงานร่วมอีก 27 เรื่อง ได้ผลิตนักศึกษา ระดับปริญญาเอกจำนวน 4 ท่าน และระดับปริญญาโท จำนวน 3 ท่าน โดยได้สร้างความสัมพันธ์กับนักวิทยาศาสตร์ทั้งในและต่างประเทศ จำนวน 12 ท่าน

โดยสิ่งที่ได้ค้นพบคือวัสดุที่มีสมบัติสูง อาทิเช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ มีค่าความเครียดสูงมาก เหมาะสำหรับงานแอคชูเอเตอร์ สำหรับวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงได้แก่ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, $(1-x)\text{BZT}07$ - $x\text{BNW}$ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFGN) $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ โดยได้ใช้เทคนิคสเปคโตรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน และทฤษฎีโพลาริเซชันของแมกเวลล์-วากเนอร์ ในการอธิบายปรากฏการณ์ไดอิเล็กทริก ซึ่งคิดผลปัจจัยที่กระทบต่อค่าไดอิเล็กทริกที่ครอบคลุมในทุกๆด้านซึ่งนักวิจัยโดยจะทั่วไป รายงานผลกระทบเฉพาะด้าน นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม NiO ลงในเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแบบสมบัติที่คล้ายคล้ายแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีลักษณะวงฮิสเตอร์ิซิสที่เป็นแบบตีบ ซึ่งน่าจะเหมาะนำมาใช้งานเป็นวัสดุเก็บกักพลังงานความหนาแน่นสูง และพบว่าการใส่ NiO ในเซรามิกดังกล่าว ทำให้วัสดุนี้สามารถปรับเปลี่ยนค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างมาก ซึ่งน่าจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ หรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็ก

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ไพโซอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ปฏิสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลหรือในทางกลับกัน ผลนี้สามารถสังเกตได้ในผลึกไม่ใช่ศูนย์กลางหรือโครงสร้างที่คล้ายกัน ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกเป็นสองลักษณะ คือผลแบบตรง (direct effect) และแบบตรงข้าม (indirect effect) อ้อมดังแสดงในรูปที่ 1

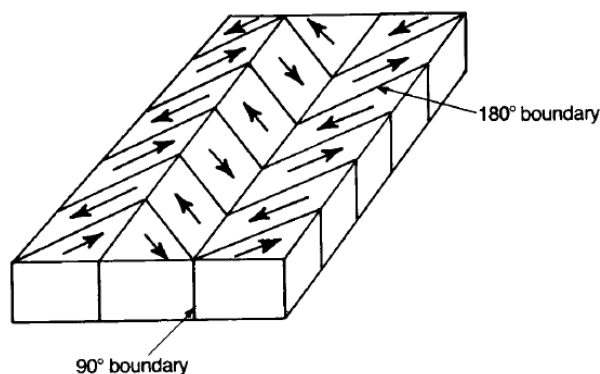


รูปที่ 1 (a) ไพโซอิเล็กทริกแบบตรงและ (b) ไพโซอิเล็กทริกแบบตรงข้าม [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993]

โดยไพโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเกิดได้เมื่อวัสดุเกิดโพลาไรเซชันไฟฟ้าภายใต้ความเครียดอันเกิดจากแรงกระทำ (รูปที่ 1 (a)) ในกรณีไพโซอิเล็กทริกแบบตรงข้ามนั้นวัสดุจะเปลี่ยนรูปร่างเมื่อถูกสนามไฟฟ้าภายนอกกระทำ (รูปที่ 1 (b)) จากผลดังกล่าวนี้ทำให้วัสดุไพโซอิเล็กทริกสามารถนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายเช่น เซนเซอร์ ตัวกระตุ้น เครื่องกำเนิดไฟ ชิ้นส่วนของระบบอัลตราซาวนด์ ฯลฯ และการที่วัสดุไพโซอิเล็กทริกสามารถแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ จะมีบทบาทที่สำคัญสำหรับการแก้ไขปัญหาพลังงานของโลกในขณะนี้



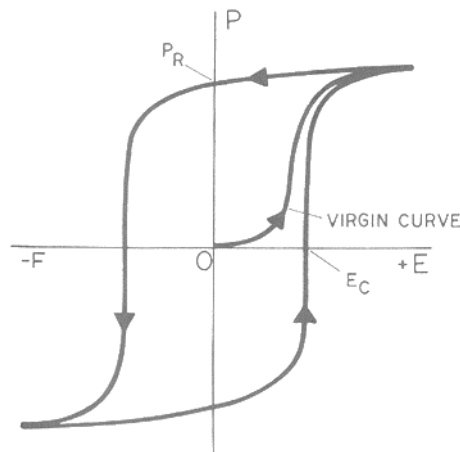
(a)



(b)

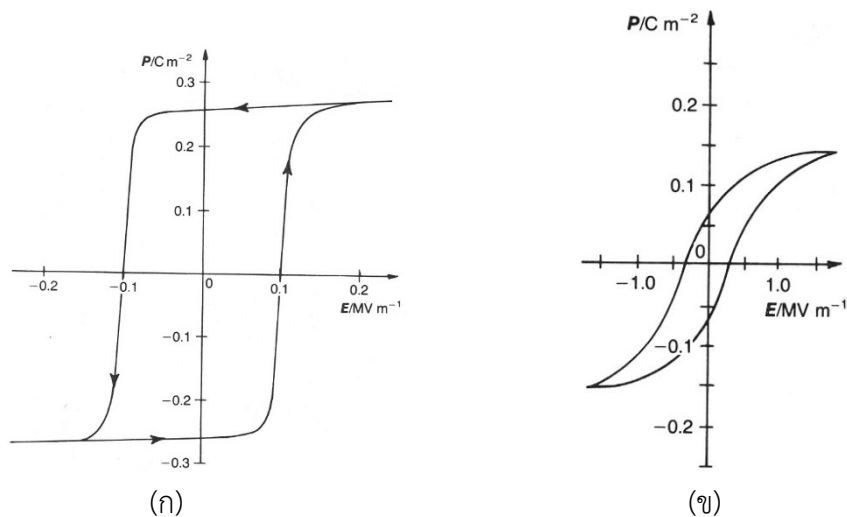
รูปที่ 2 (a) พื้นผิวของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) โดเมนแบบ 180° และ 90° ในแบเรียมไททาเนต [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993]

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น พบว่าจะมีโดเมน (Domain) ที่มีขั้วอยู่ และจะวางตัวในทิศทางเป็นแบบสลับ (รูปที่ 2) แต่เมื่อใดที่มีสนามไฟฟ้าภายนอกที่มีความแรงมากพอ มากระทำกับสารจะทำให้โดเมนเหล่านั้นตอบสนองไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งพลังงานที่จะนำมาใช้ในการเปลี่ยนทิศทางหรือการหมุนของโดเมนจะหาได้จากการศึกษาวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) (รูปที่ 3) ซึ่งปริมาณที่สำคัญในวงวนฮิสเทอรีซิส ได้แก่ โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารนั้นๆ นอกจากนั้นแล้วค่าสนามบีบบังคับ (coercive field, E_c) จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนได้ และยังเกี่ยวข้องกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้กับสารที่เป็นเซรามิกอีกด้วย ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการหมุนทิศทางของโดเมนจะหาได้จากพื้นที่ของวงวนฮิสเทอรีซิส



รูปที่ 3 วงวนฮิสเตอร์ซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Processing, Properties and Application, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1986.]

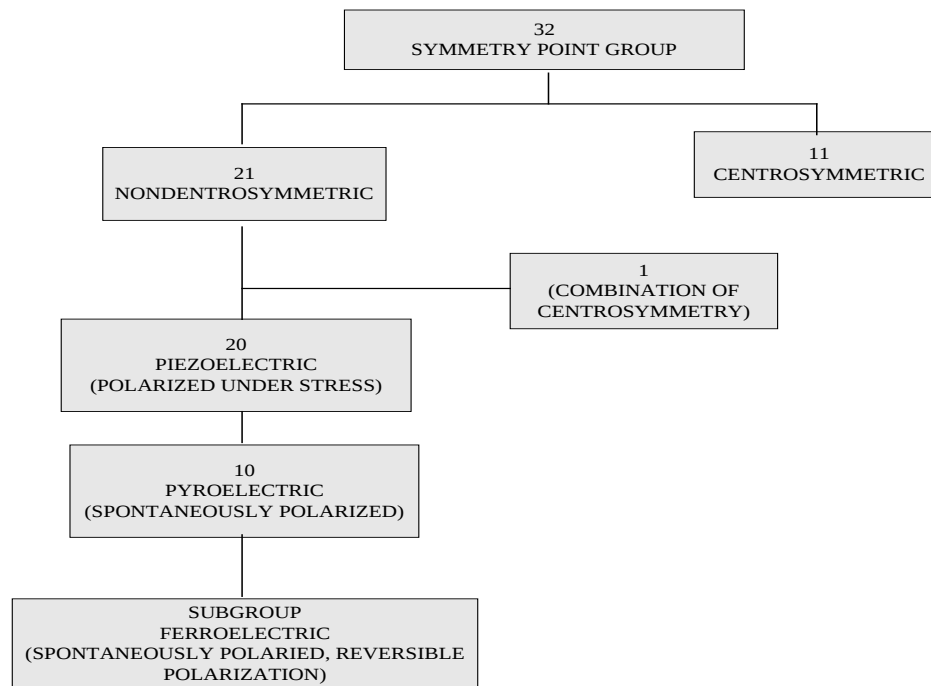
โดยทั่วไปแล้วในเซรามิกจะมีวงวนฮิสเตอร์ซิสที่มีลักษณะโค้งเอียงมากกว่าในกรณีผลึกเชิงเดี่ยว ทั้งนี้เพราะผลึกเชิงเดี่ยวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ในทันทีที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป เนื่องจากมีโดเมนจำนวนน้อย และโดเมนมีขนาดใหญ่ จึงเกิดการเรียงตัวได้เร็วกว่าของกรณีที่โดเมนมีขนาดเล็ก และมีจำนวนมากอย่างในเซรามิก ซึ่งทำให้รูปร่างของวงวนฮิสเตอร์ซิสของผลึกเดี่ยวออกมาเป็นสี่เหลี่ยมมากกว่า (รูปที่ 4)



รูปที่ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง P และ E ของ (ก) ผลึกเชิงเดี่ยวของ BaTiO₃ (ข) เซรามิก BaTiO₃ [A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจัดเป็นสารไพโอโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง โดยสารไพโอโซอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถแสดงสมบัติทางไพโอโซอิเล็กทริกได้ ซึ่งสมบัตินี้เป็นสมบัติที่อธิบายจากปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (electric polarization) ซึ่งเกิดจากความเครียดเชิงกล

(mechanical strain) หรือในทางกลับกัน สมบัติชนิดนี้จะเกิดขึ้นกับสารเพียงบางกลุ่ม และเมื่อพิจารณาการแบ่งชนิดสมมาตรของผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม หรือ 32 point group พบว่ามีสารที่มีหน่วยเซลล์ไม่สมมาตรกับจุดศูนย์กลางเซลล์ (non-centrosymmetric) อยู่ 21 กลุ่ม ใน 21 กลุ่มนี้จะมีเพียง 20 กลุ่มที่มีสมบัติไพโซอิเล็กทริก ส่วนอีก 1 กลุ่มที่เหลือจะไม่สามารถแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากมีสมมาตรอย่างอื่นมาเกี่ยวข้อง ทำให้ปริมาณการจัดทางไฟฟ้าหักล้างกันหมด และสามารถแสดงการจำแนกสารออกเป็นกลุ่มต่างๆ ได้ดังรูปที่ 5.



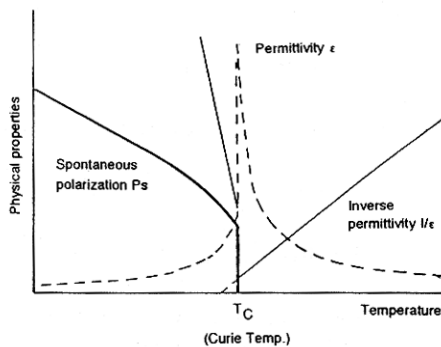
รูปที่ 5 การจำแนกสารโดยอาศัยสมมาตรของผลึกเพื่ออธิบายการเกิดสารไพโซอิเล็กทริก

สมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญต่อการศึกษาสารเฟร์โรอิเล็กทริกคือ อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารสถานะที่ไม่มีขั้ว (paraelectric) มาเป็นสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งอุณหภูมิ ณ จุดเปลี่ยนวิภูภาคนี้เรียกว่า จุดคูรี (Curie point, T_C) สำหรับในสารพวกเฟร์โรอิเล็กทริกธรรมดาจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ทำให้พิกที่ได้เป็นลักษณะยอดแหลม (sharp peak) ซึ่งจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าอุณหภูมิของสารเฟร์โรอิเล็กทริก พบว่าที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดคูรี สารจะมีสภาพพาราอิเล็กทริก โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_C (รูปที่ 6) จะเกิดสภาพเฟร์โรอิเล็กทริก ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จะเป็นไปตามกฎสมการของ Curie-Weiss law ดังนี้

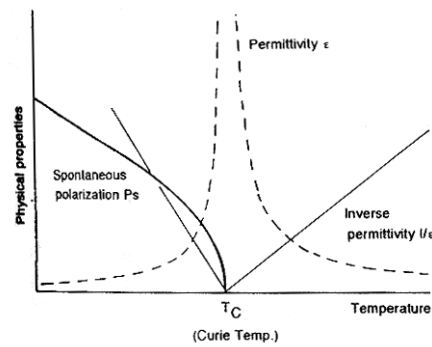
$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{(T - T_0)}{C} \quad (1)$$

เมื่อ C คือ ค่าคงที่ของ Curie- Weiss
 T_C คือ จุดคูรี
 T_0 คือ อุณหภูมิ Curie- Weiss

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



(ก)



(ข)

รูปที่ 6 แสดงการเปลี่ยนวัฏภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดย (ก) การเปลี่ยนวัฏภาคอันดับ 1 (ข) การเปลี่ยนวัฏภาคอันดับ 2 [Uchino, K., Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors, Kluwer Academic Publishers, 1996.]

ซึ่งอุณหภูมิคูรีเป็นอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริง และอุณหภูมิ Curie- Weiss จะหาได้จากสมการที่ (1) และจะมีค่าน้อยกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริงหรืออุณหภูมิคูรี ในการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคลำดับที่หนึ่ง (first-order) จะให้ค่าน้อยกว่าประมาณ 10 เท่า และจะเท่ากันในการเปลี่ยนวัฏภาคลำดับที่สอง (second-order) ซึ่งการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนวัฏภาคถือว่าเป็นสิ่งสำคัญอย่างหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งหากเข้าใจและควบคุมพฤติกรรมของการเปลี่ยนวัฏภาคได้ จะสามารถนำไปสู่การประยุกต์ที่กว้างขวางและได้รับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ดีขึ้นได้

นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดาแล้ว ยังได้มีการค้นพบสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย (Relaxor Ferroelectric) ซึ่งสารนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเมื่อปี 1950 โดย Smolenskii และเป็นสารที่มีลักษณะเฉพาะคือ พีกของ ϵ_r ที่บริเวณอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่ได้จากการวัดค่าความสัมพันธ์ของ ϵ_r กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จะไม่เป็นแบบยอดแหลม แต่จะเป็นแบบบวมเป็นเนิน (ซึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป นั้นจะมีลักษณะที่เป็นยอดแหลม) นอกจากนั้นแล้วการเปลี่ยนแปลงแบบกระจายเป็นเนิน (รูปที่ 7) แต่จะค่อยๆ เปลี่ยนแปลง จึงไม่ใช้การเปลี่ยนแปลงแบบที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี (Curie point) และเรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคนี้นี้ว่า เป็น อุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด หรือ T_m โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m สารจะมีสถานะพาราอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคหรือ T_m นี้ สารจะมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และจากการศึกษาสารชนิดนี้ยังพบอีกว่า ค่าความถี่ที่ให้นิยามสำหรับการวัดมีผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก โดยเมื่อเพิ่มค่าความถี่มากขึ้น จะทำให้ค่า T_m ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้น ซึ่งก็เป็นลักษณะเฉพาะอีกอย่างหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย (ดูรูปที่ 6)

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{\max}} + \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{2\delta^2 \epsilon_{\max}} \quad (2)$$

โดย γ คือ critical exponent

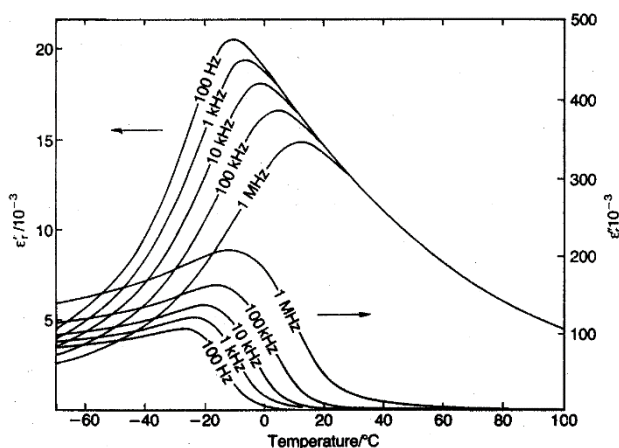
ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

$\epsilon_{\max}$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด

γ คือ diffuseness parameter

T_m คือ อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด

โดยปริมาณของ γ จะเริ่มจากค่าเท่ากับ 1 สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่บริสุทธิ์ทั่วไปจนถึงเท่ากับ 2 ในกรณีเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย โดยปริมาณ γ จะเป็นตัวบ่งบอกความกว้างการเปลี่ยนวัฏภาคได้อีกด้วย



รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารกลุ่มนี้พบว่า ณ จุดเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าสมบัติทางไฟฟ้าค่อนข้างสูงมาก ได้มีผู้นำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง ณ จุดเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (เปลี่ยนจากวัฏภาคเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นวัฏภาคพาราอิเล็กทริก) ดังนั้นความเข้าใจในปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารกลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์พัฒนาปรับปรุงในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ให้ดีขึ้นได้ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคในสารนี้ได้แก่ สัดส่วนองค์ประกอบของสาร ความดัน อุณหภูมิ ปริมาณสารเจือ ขนาดเกรน ขนาดอนุภาค เป็นต้น

ในปัจจุบันนี้การเตรียมสารในลักษณะสารละลายของแข็งสองระบบ(binary) หรือสามระบบ(ternary) ซึ่งเป็นการรวมเอาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดาที่มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีตรอล กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทอร์โกนอลเข้าด้วยกัน จะทำให้ได้สารที่มีสมบัติที่ดีทางเฟอร์โรอิเล็กทริก เพื่อนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ นอกจากนั้นแล้วจากผลงานของผู้เสนอโครงการที่ผ่านมาพบว่า สารในระบบ $x\text{PZN} - (1-x)\text{PZT}$ สมบัติโพซิอิเล็กทริกดีมาก โดยให้ค่าสัมประสิทธิ์โพซิอิเล็กทริก (d_{33}) ที่มีค่ามากกว่า 600 pc/N และค่า k_p ประมาณ 0.7 ซึ่งเป็นค่าที่สูงอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วในสารระบบ $x\text{PNN} - (1-x)\text{PZT}$ ที่ x เท่ากับ 0.2 จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 30,000 ซึ่งจะเห็นได้ว่าสารในชุดที่มี PZT ผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลายชนิดอื่น จะทำให้ได้สารผสมที่มีสมบัติทางไฟฟ้าดีมาก ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะค้นคว้าและเตรียมสารชนิดใหม่ๆ ที่มีค่าทางไฟฟ้าสูงโดยอาศัยสารเหล่านี้เป็นฐาน อีกทั้งการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของสารในกลุ่มนี้

หลายปัจจัยยังมีการศึกษาที่ไม่กว้างขวาง เช่นผลของการเตรียมสาร ผลของกระบวนการทางความร้อน อาทิ การบดอัด และผลของขนาดอนุภาค และสารเจือต่างๆ เป็นต้น

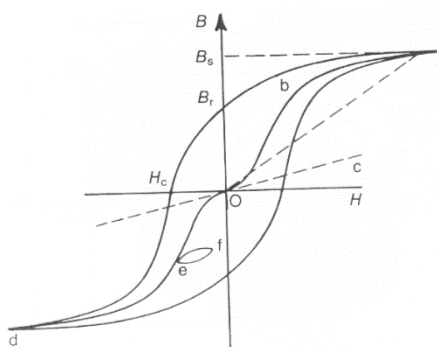
ที่ผ่านมามีวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่สารตะกั่วเป็นฐาน ได้รับความน่าสนใจอย่างมากเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีดังกล่าวข้างต้น แต่จากความกังวลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมในความเป็นพิษของตะกั่วของวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่ใช้ปกติกันอย่างแพร่หลาย โดยมลพิษของตะกั่วนี้มักปนเปื้อน หรือเกิดในระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นจึงทำให้วัสดุไพโรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเข้ามาได้รับความสนใจอย่างมาก โดยเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BZT) เป็นหนึ่งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงของมัน โดยวัสดุนี้สามารถสร้างได้จากการเติมไอออนของ Zr ที่ตำแหน่งของ Ti ในผลึก BaTiO_3 ซึ่งสารนี้มีสมบัติที่ดีหลายอย่างเช่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี เป็นฉนวนสูง นอกจากนี้ มันยังมีความเครียดสูงและสมบัติไพโรอิเล็กทริกที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม เป็นเรื่องยากที่จะได้ประสิทธิภาพของ BZT ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เทียบเคียงกับที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการเสนอวิธีการต่างๆ ที่จะนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT โดยบางงานวิจัยเมื่อเร็วๆ นี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติของเซรามิกไพโรอิเล็กทริก BZT อาจจะดีขึ้นโดยการเติม B_2O_3 และบางงานวิจัยเสนอว่าสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถปรับปรุงได้โดยวิธีบดอัด ดังนั้นจึงเป็นที่คาดว่าวิธีการนี้น่าจะส่งผลกระทบในเชิงบวกต่อการปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้าของเซรามิก BZT

นอกจาก BZT แล้ว สารบิสมาทโทแทสเซียมไททาเนต $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) ก็ถือว่าเป็นหนึ่งในวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดี ซึ่งมันมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่เสถียร ซึ่งมีสมมาตรแบบเททรากอนอลที่อุณหภูมิห้อง และมันมีอุณหภูมิคูรีที่สูง (T_c) ในช่วง 380 - 420 °C และยังพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงไปสู่วัฏภาคแบบ pseudo-cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C และมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคไปสู่คิวบิกที่อุณหภูมิ 410 °C แต่อย่างไรก็ตามมันเป็นเรื่องยากที่จะเตรียมเซรามิก BKT ที่มีหนาแน่นสูงได้ เนื่องจากความจริงที่ว่าพบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในระหว่างขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีเซรามิกไร้สารตะกั่วอีกหลายชนิดที่ได้รับการศึกษาเช่น โซเดียมบิสมาทโทแทสเซต $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) โดยเมื่อเร็วๆ นี้มีการคาดการณ์ว่า BNT มีแนวโน้มที่จะเข้ามาแทนที่วัสดุเซรามิกที่มีสารตะกั่วที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องจากมันมีโพลาไรเซชันในระดับสูงที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามมันก็มีค่าคงที่ของสนามกลับที่สูงด้วย ทำให้เซรามิก BNT ยากที่จะทำขึ้น และเป็นผลให้มันมีสมบัติไพโรอิเล็กทริกที่ต่ำ ดังนั้นจึงมีการประดิษฐ์สารละลายของแข็งที่มี BNTเป็นฐาน เพื่อให้ได้สมบัติไพโรอิเล็กทริกสูง โดยในการที่จะเพิ่มสมบัติไพโรอิเล็กทริกของเซรามิก BKT หรือ BNT เพื่อตอบสนองความต้องการสำหรับการใช้งาน จึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาวัสดุใหม่ โดยมี BKT หรือ BNT เป็นฐาน นอกจากนี้การค้นหาลักษณะที่อยู่ที่ใกล้เคียงกับ morphotropic (MPB) ระหว่างวัฏภาคของวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน เป็นกลยุทธ์อันหนึ่งที่พบบ่อยสำหรับการปรับปรุงสมบัติไพโรอิเล็กทริกของวัสดุไพโรอิเล็กทริกภายในขอบเขต MPB ซึ่งการที่ได้โพลาไรเซชันสูงสุดจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติไฟฟ้า โดยการปรับปรุงสมบัติไพโรอิเล็กทริกนี้สามารถทำได้โดยการเตรียมสารละลายของแข็งทั้งแบบสองระบบหรือ สามระบบเพื่อให้ได้ขอบเขตแดน MPB ดังนั้นการเตรียมสารละลายของแข็งของ BKT หรือ BNT หรือวัสดุอื่นที่เกี่ยวข้องกับสารชนิดอื่นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

เมื่อไม่นานมานี้วัสดุไบเอนต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้ความสนใจอย่างมาก โดยเฉพาะสารในกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}'_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ เนื่องจากมันมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่สูงมาก และจากการศึกษาการเตรียมสารนี้โดยวิธีไมโครเวฟโดยผู้วิจัยนี้ พบว่าสาร

ที่เตรียมได้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมากๆ อีกทั้งยังมีช่วงกว้างของค่าไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างนิ่ง เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ จึงทำให้สารดังกล่าวนี้มีศักยภาพที่จะนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุที่อุณหภูมิช่วงกว้างอย่างมาก อย่างไรก็ตามผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อการเปลี่ยนวิวัฒนาการของสารชนิดนี้ ยังไม่เป็นที่เข้าใจ นอกจากนี้กลไกการอธิบายสมบัติไดอิเล็กทริกยังมีการเสนอกันไปคนละทิศทาง ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนวิวัฒนาการของสารนี้ หรือกลไกการอธิบายสมบัติไดอิเล็กทริกของสารนี้ หรือระบบใกล้เคียงกันเช่น $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ หรือ $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ โดยอาจทำการเจือสารเจือต่างๆ เช่น Al, Ba, Ca หรือการทำสารละลายของแข็งของสารดังกล่าวกับสารอื่นๆ เพื่อเพิ่มสมบัติต่างๆ ทั้งนี้ควรทำการเตรียมสารดังกล่าวจากวิธีอื่นด้วยเช่น เทคนิคเกลือหลอมเหลว เป็นต้น

เมื่อเรารู้ได้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นถึงสถานะแม่เหล็กที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุ โดยสามารถทำให้เกิดสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกควบคู่กันได้ สารที่มีองค์ประกอบวิวัฒนาการเดี่ยวซึ่งสามารถแสดงปรากฏการณ์ควบคู่กันระหว่างสมบัติแม่เหล็ก และสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกเรียกว่า มัลติเฟอร์โรอิก (multiferroic) และจากเหตุผลที่สารมัลติเฟอร์โรอิกสามารถแสดงปรากฏการณ์ทั้งทางแม่เหล็กและทางไฟฟ้าได้นั้น จึงเป็นสารที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง โดยสามารถปรับเปลี่ยนและควบคุมสมบัติทางไฟฟ้า (โพลาริเซชันทางไฟฟ้า) ได้จากการควบคุมสนามแม่เหล็ก ในทางตรงกันข้ามสามารถทำการควบคุมสมบัติทางแม่เหล็ก (แรงแม่เหล็ก) ได้จากการควบคุมสนามไฟฟ้า ซึ่งวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกจะสามารถแสดงสมบัติได้ทั้งโพลาริเซชันทางไฟฟ้า (ดูจากวงวนฮีสเทอรีซิส P-E) และโพลาริเซชันทางแม่เหล็กพร้อมกันได้ (รูปที่ 8)



รูปที่ 8 วงวนฮีสเทอรีซิสของแม่เหล็ก [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceraamics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

สำหรับตัวอย่างของวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกที่มีสมบัติทั้งทางด้านไฟฟ้า และแม่เหล็กที่ดีนี้ได้แก่ สารในกลุ่มบิสมัทเฟอร์ไรท์ (Bismuth ferrite: BiFeO_3) เป็นต้น และจากการที่วัสดุชนิดนี้สามารถแสดงสมบัติควบคู่กัน วัสดุชนิดนี้จึงสามารถนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์ขั้นสูงได้ตัวอย่างเช่น วงจรรวม อุปกรณ์บันทึกข้อมูลด้วยแม่เหล็ก เฟอร์โรอิเล็กทริกแรม (ferroelectric random access memory: FeRAM) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกซึ่งแสดงทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็กสูงนั้นหาได้ยาก ทั้งนี้เป็นเพราะวัสดุแม่เหล็กต้องมียุคประกอบธาตุโลหะที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ในระดับชั้นพลังงาน 3d ในขณะที่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมียุคประกอบธาตุโลหะที่มีอิเล็กตรอนครบคู่ในระดับชั้นพลังงาน 3d ดังนั้นการค้นหามัลติเฟอร์โรอิกซึ่งแสดงทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็กสูงพร้อมกันจึงเป็นเรื่องท้าทาย อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กสูงถูกพบในวัสดุผสม เช่น BaTiO_3

ผสมกับวัสดุแม่เหล็ก CoFe_2O_4 หรือในเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) ผสมกับนิกเกิลเพอร์ไรท์ แต่วัสดุผสมนาโนซึ่งแสดงสมบัติแม่เหล็กยังไม่ได้รับการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้ผู้วิจัยนี้ได้ศึกษาและรายงานไว้ว่า วัสดุผสมนาโนแสดงสมบัติที่น่าสนใจอื่นๆ เมื่อเทียบกับวัสดุผสมทั่วไปเช่น วัสดุผสมนาโนของ $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนั้นจึงควรจะศึกษาวัสดุผสมนาโนชนิดใหม่โดยเติมอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดนาโนลงในสารเพอร์ไรท์เล็กทริกข้างต้น

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมวัสดุโพซิโออิเล็กทริกชนิดต่างๆ ที่ดี โดยเน้นที่เซรามิกที่มี BZT, BKT, BNT วัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เป็นฐาน จะมีการเพิ่มสมบัติไดอิเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริก ฯลฯ และการศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคด้วยเทคนิคการเจือสารเจือ การสร้างสารละลายของแข็ง และใช้ทฤษฎีต่างๆ ในการอธิบายผล นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของการเตรียมด้วยเทคนิคใหม่ๆ และผลของกระบวนการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของวัสดุ

2. การค้นคว้าวรรณกรรม

เพื่อความทันสมัยและสอดคล้องกับเนื้อหาของการวิจัยแต่ละตอน โปรดดูในส่วนขอบทนำในส่วนผลงานแต่ละผลงานของแต่ละปี

3. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 3.1 ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกใหม่ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีโพซิโออิเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริกสูง โดยการสังเคราะห์สารละลายของแข็ง หรือการเจือสารเจือชนิดต่างๆ
- 3.2 ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกใหม่เช่น วัสดุผสมนาโนที่มีสมบัติเพอร์ไรท์เล็กทริก และแม่เหล็กสูง
- 3.3 การสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่น่าสนใจในปัจจุบัน และ/หรือวัสดุที่เกี่ยวข้องใหม่โดยการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว หรือเทคนิคใหม่ ๆ
- 3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุที่ได้ เช่น โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติ ไดอิเล็กทริก โพซิโออิเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริก สมบัติเป็นความเป็นฉนวน และพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของวัสดุ
- 3.6 ศึกษาผลของพารามิเตอร์การประมวลผลเช่น พารามิเตอร์การเผาและการรักษาความร้อนกับการก่อวัฏภาค พฤติกรรมเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติไฟฟ้า ความหนาแน่น และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกของวัสดุที่ได้
- 3.7 ศึกษาค้นหาความรู้ใหม่สำหรับวัสดุข้างต้น
- 3.8 การตีพิมพ์การค้นพบในวารสารนานาชาติที่เป็นที่ยอมรับในวงการ
- 3.9 เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา(โทและเอก)
- 3.10 เพื่อให้การเชื่อมความร่วมมือกับนักวิจัยอื่น ๆ

4. ระเบียบวิธีวิจัย

- 4.1 ศึกษาเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง อันได้แก่ ตำรา และวารสารต่างๆ
- 4.2 การสังเคราะห์สารเซรามิกเพอร์ไรท์เล็กทริกชนิดใหม่ๆ โดยเน้นที่ BZT, BKT, BNT เป็นฐาน และวัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เป็นฐาน โดยจะมีการ

เพิ่มหรือปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริก เพรโรอิเล็กทริก ฯลฯ ด้วยการเจือสารเจือเช่น Ba, Ca, Al การสร้างสารละลายของแข็ง

- 4.3 การสังเคราะห์สารมัลติเฟรโรอิกชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติมัลติเฟรโรอิกสูง เช่นเซรามิก BiFeO_3 และวัสดุผสมนาโนระหว่าง BZT และอนุภาคนาโนของสารแม่เหล็ก และ/หรือ เซรามิกที่น่าสนใจที่เกี่ยวข้อง
- 4.4 การสังเคราะห์วัสดุที่น่าสนใจในปัจจุบันโดยการเทคนิคเกลือหลอมเหลว หรือเทคนิคใหม่ๆ
- 4.5 ศึกษาผลของพารามิเตอร์ในการประมวลผลเกี่ยวกับการก่อวัฏภาค การเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติทางไฟฟ้า และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่ได้
- 4.6 ตรวจสอบลักษณะสมบัติของเซรามิกที่ได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ
- 4.7 วิเคราะห์ผลโดยใช้ทฤษฎีต่างๆ ในการอธิบายผล
- 4.8 เขียนผลงานเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
- 4.9 เขียนรายงานเสนอ สกว.

การดำเนินงานที่ผ่านมา ผลการวิจัยในโครงการ

ได้ทำการวิจัยในหลายเรื่องด้วยกัน ซึ่งผลงานวิจัยที่ได้สามารถสรุปและมีรายละเอียดพอสังเขป ดังนี้

ผลการวิจัยในปีที่ 1

1. การปรับปรุงสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ โดยวิธีการอบอ่อน

1.1 บทนำ

เมื่อเร็วๆ นี้ได้มีความสนใจอย่างมากที่จะนำไพโอโซเซรามิกที่ไร้สารตะกั่วไปใช้งานอันเนื่องจากความกังวลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมในความเป็นพิษของตะกั่วในวัสดุไพโอโซอิเล็กทริกที่ใช้ปกติกันอย่างแพร่หลาย[1-4] ซึ่งเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BZTs) เป็นหนึ่งในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงของและเป็นสารปราศจากผลของมลพิษของตะกั่ว ซึ่งสารตะกั่วมักปนเปื้อน หรือเกิดในระหว่างกระบวนการผลิต[5-7] โดยวัสดุนี้สามารถสร้างจากการเติมไอออนของ Zr ที่ตำแหน่งของ Ti ในผลึก BaTiO_3 [8] ซึ่งสารนี้มีสมบัติที่ดีหลายอย่าง เช่นมี tunability ที่ดี เป็นฉนวนสูง นอกจากนี้ มันยังมีความเครียดสูงและสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกที่ดี[5] แต่อย่างไรก็ตาม ก็เป็นเรื่องยากที่จะได้ประติสัมพันธ์ BZT ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เทียบเคียงกับที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการเสนอวิธีการต่างๆ ที่จะนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT [6,7,9] โดยบางงานวิจัยเมื่อเร็วๆ นี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติของเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริก BZT อาจจะได้ขึ้นโดยการเติม B_2O_3 [10] และบางงานวิจัยเสนอว่าสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกสามารถปรับปรุงได้โดยวิธีอบอ่อน[11-12] ดังนั้นจึงเป็นที่คาดว่าวิธีการนี้น่าจะส่งผลในเชิงบวกผลกระทบต่อ การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT

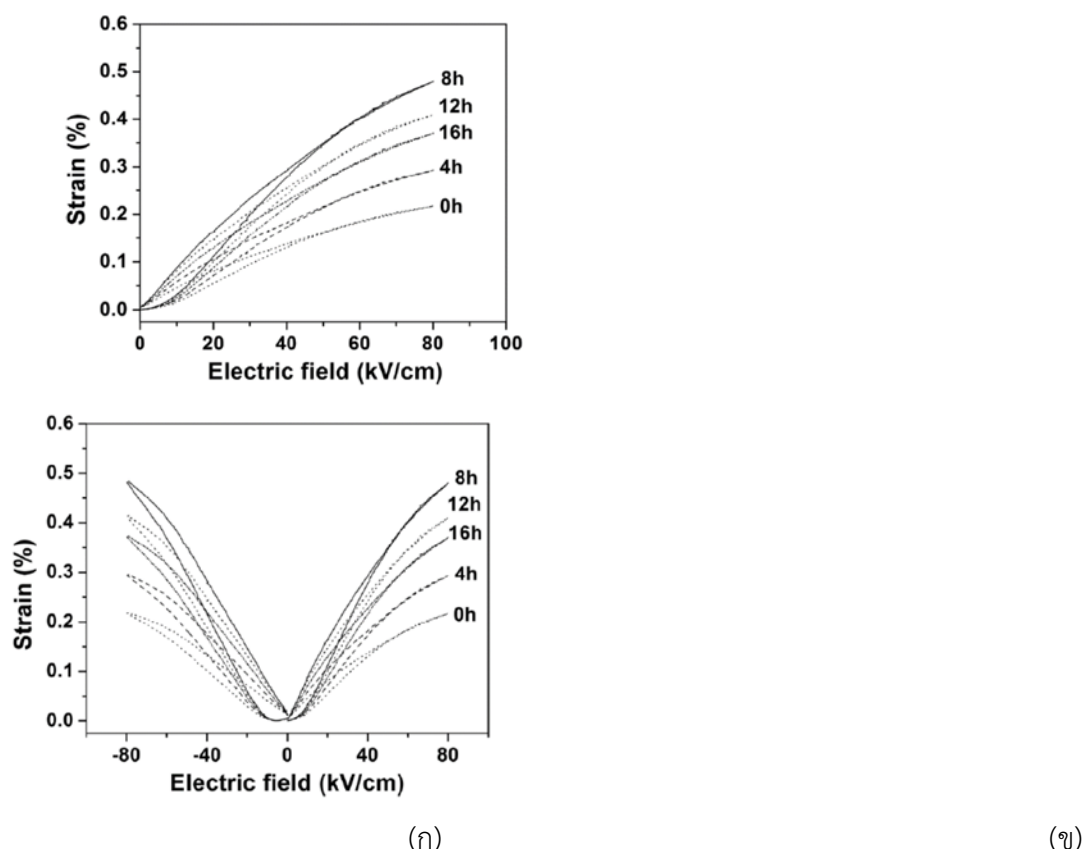
1.2 ขั้นตอนการทดลอง

โดยในงานนี้ จะได้ศึกษาผลกระทบของเวลาการอบอ่อนที่มีต่อพฤติกรรมความเครียด ความหนาแน่น และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ (BZT07) ที่เติมด้วย B_2O_3 (2% โดยน้ำหนัก) เซรามิก ถูกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และเผาผนึกเซรามิกที่ 1150-1275 °C เป็นเวลา 2 h โดยนำวัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ BaCO_3 , ZrO_2 , และ TiO_2 มาชั่งตามอัตราส่วนตามทฤษฎีของสารประกอบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ แล้วบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงที่ได้นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลานาน 2 h และเติมด้วย B_2O_3 (2% โดยน้ำหนัก) เพื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์ หลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญ ต่อมาทำการอบชิ้นงานด้วยความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 h เพื่อกำจัดตัวเชื่อมประสาน หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150-1275 °C เป็นเวลานาน 2 h ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะครีมิตีส หลังจากนั้นนำเซรามิกที่มี

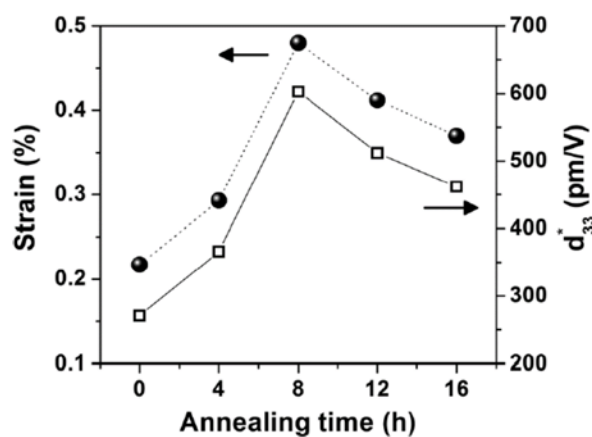
ความหนาแน่นมากที่สุด (เผาที่ 1250 °C) มาทำการอบอ่อนเซรามิกที่ 1000 °C เป็นเวลา 4-16 h การระบุลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของผงและชิ้นงานเซรามิก วัดโดยการใช้การเลี้ยวเบนทางแสง การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดถูกใช้เพื่อให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบ พื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และควบคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผาจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 300 °C และเทียบกับความถี่ต่างๆ จาก 1-1000 kHz ระบบการวัดเฟรโรอิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวังวนฮิสเทอรีซิสลูป ($P-E$) โดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ 20 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz การศึกษาสมบัติโพโซอิเล็กทริก ทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่สัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริก ความเครียดสนามไฟฟ้า ($S-E$) ข้อมูลที่ได้รับใช้ออปติคอลเซนเซอร์ (Fotonic Sensor, MTI-2100) รวมกับระบบการทดสอบ Radiant ferroelectric

1.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

พบว่าหลังการอบอ่อนมีการเพิ่มขึ้นของระดับความเครียดทั้งการวัดแบบชั่วเดียวและสองชั่ว และค่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริก โดยมีระดับความเครียดสูงถึง 0.48% (รูปที่ 1.1 และ 1.2) ซึ่งสูงกว่าค่าที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเช่น PZT [13] ซึ่งระดับความเครียดทั้งการวัดแบบชั่วเดียวและสองชั่วมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับเซรามิกไร้สารตะกั่วโดยทั่วไป[14,15] และค่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริก (d^*_{33}) ที่ 603 pm/V (รูปที่ 1.2) สำหรับการอบอ่อน 8 h โดยการเปลี่ยนแปลงในสมบัติโพโซอิเล็กทริกจะมีการนำมาสัมพันธ์กับความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาค ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกของเซรามิกหลังการอบอ่อนนี้มีค่าสูงมากสำหรับเซรามิกไร้สารตะกั่วโพโซอิเล็กทริก



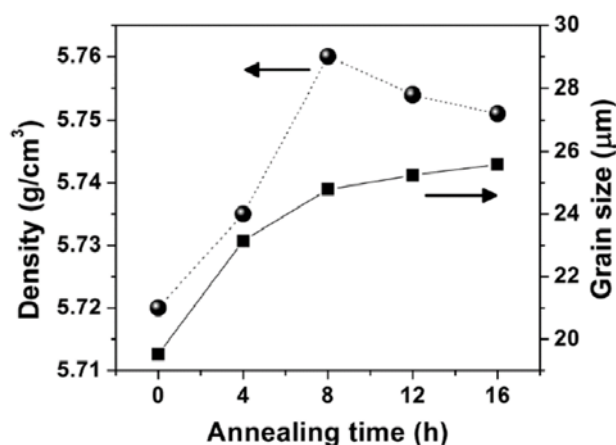
รูปที่ 1.1 เส้นโค้งความเครียด (ก) ขั้วเดียว(ข) สองขั้วของเซรามิก BZT07 ที่เจือด้วย B_2O_3 โดยอบอ่อนที่เวลาต่างๆ



รูปที่ 1.2 ความเครียด และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) เมื่อเทียบกับเวลาที่อบอ่อนต่างๆ

โดยทั่วไปแล้วการปรับปรุงในสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นในเซรามิกเกี่ยวข้องกับปัจจัยหลายปัจจัย เช่นค่าความหนาแน่นโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก และองค์ประกอบทางเคมี ฯลฯ ซึ่งในกรณีสารที่ยังไม่ได้อบอ่อนอาจมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นสูงสุดที่สารมี แต่การอบอ่อนจะช่วยให้ความหนาแน่นเพิ่มจนถึงหรือเข้าใกล้ความหนาแน่นสูงสุด[16] ซึ่งจากการหาค่าความหนาแน่นและการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่า ความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างจุลภาคส่งผล

ให้ระดับความ เกรียดและค่าโพธิโอเล็กทริก (รูปที่ 1.3) ซึ่งขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้นหลังการอบอ่อนก็มีส่วนสำคัญต่อค่าดังกล่าว



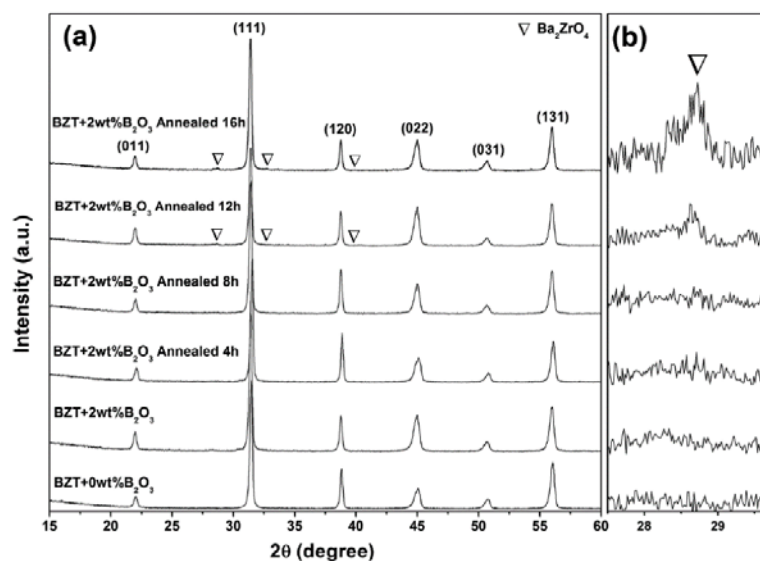
รูปที่ 1.3 การเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นและขนาดเกรนเมื่อเทียบกับเวลาการอบอ่อนของ BZT07 เซรามิกที่เจือด้วย B_2O_3

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าทุกสารตัวอย่างเป็นวัฏภาคบริสุทธิ์ ยกเว้นการอบอ่อนที่มากกว่า 8 h และเมื่อทำการขยายพีคของรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 29 องศา พบว่ามีวัฏภาคปลอมปน Ba_2ZrO_4 (ตามแฟ้ม ICDD เลขที่ 01-077-0944) โดยสารตัวอย่างส่วนใหญ่แสดงวัฏภาคของ BZT (ตามแฟ้ม ICDD เลขที่ 01-081-2198) โดยมีสมมาตรแบบ orthorhombic ซึ่งจากรายงานที่ผ่านมาสารในระบบนี้อาจมีโครงสร้างหลายแบบ[17-19] ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของ

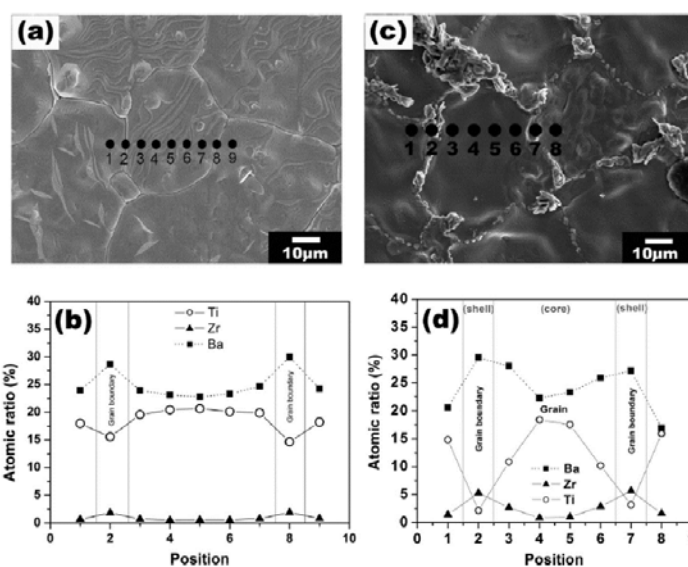
พารามิเตอร์ของผลึกจาก $a = 4.0032, b = 4.0257$, and $c = 4.0285 \text{ \AA}$ สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนไปเป็น $a = 4.0063, b = 4.0281$, and $c = 4.0312 \text{ \AA}$ สำหรับสารตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 16 h

แสดงให้เห็นว่าหน่วยเซลล์ของกลุ่มตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งน่าอาจจะเป็นเพราะบางอออนของโบรอนได้แพร่เข้าสู่ผลึกของ BZT07 [20] แต่สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่อบอ่อนมากกว่า 8 h พบว่า มีการลดของระดับความเครียดและค่าโพธิโอเล็กทริก โดยสามารถเชื่อมโยงกับการปรากฏของวัฏภาค

ปลอมปน Ba_2ZrO_4 และสามารถยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (รูปที่ 1.5) และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS) รูปที่ 1.5 โดยค่าเฉลี่ยขนาดเกรนของกลุ่มตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นจาก $19 \mu\text{m}$ สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนไปเป็นกลุ่มตัวอย่างถึง $26 \mu\text{m}$ สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่อบอ่อน 16 h ซึ่งช่วงขนาดของเกรนของกลุ่มตัวอย่างในงานนี้มี ความสอดคล้องกับก่อนรายงานอื่นๆ ก่อนหน้านี้[21] โดยการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนอาจจะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าโพธิโอเล็กทริก[22-23]



รูปที่ 1.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BZT07 ที่เจือด้วย B_2O_3 เซรามิกที่อบอ่อนสำหรับเวลาที่ต่างๆ กัน (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างที่มุม $2\theta = 27.50-29.75$ ซึ่งปรากฏวิวัฒนาการเปลี่ยนแปลงขึ้นหลังการอบอ่อนนานๆ



รูปที่ 1.5 (a,c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของ BZT07 เซรามิกที่เจือด้วย B_2O_3 อบอ่อนที่ 8 และ 16 h ตามลำดับ และ (b,d) ผลการวิเคราะห์ EDS ที่สอดคล้องกับภาพ SEM โดยอบอ่อนที่ 8 และ 16 h ตามลำดับ

และจากการศึกษา การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบอย่างมากหลังการอบอ่อนด้วยการวิเคราะห์ผล EDS ในกรณีของตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 8 h พบว่าที่ขอบเกรนมี Zr และ B สูงขึ้นเล็กน้อยเทียบกับในเกรน และมีความเข้มข้นของ Ti ลดลงเล็กน้อย (เทียบกับในเกรน) ลักษณะนี้ก็พบในกลุ่มตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อน และในตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 16 h ซึ่งจะมีการเพิ่มขึ้นของ Zr ที่ขอบเกรนอย่างชัดเจน นอกจากนี้ภายในเกรนจะมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Ti อย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่อบอ่อน 8 h ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นนี้อาจจะเกิดจากกระบวนการแพร่ที่

เกิดขึ้นในระหว่างการอบอ่อนและอาจจะทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีภายในสารตัวอย่างหลังจากการอบอ่อน

1.4 สรุป

จากข้อมูลการทดลองที่ได้ การเปลี่ยนแปลงในสมบัติของไพโซอิเล็กทริกในเซรามิก สามารถอธิบายได้ในแง่ของการความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างทางจุลภาค โดยความหนาแน่นสูงขึ้นจะส่งผลให้ระดับความเครียดและค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้ขนาดของเกรนยังอาจมีผลต่อพฤติกรรมความเครียดของกลุ่มตัวอย่าง อย่างไรก็ตามวัฏภาคกรองที่เกิดจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของสมบัติในเซรามิก โดยในเวลาที่เหมาะสมสำหรับการอบที่สามารถปรับปรุงสมบัติในเซรามิก คือเป็น 8 h

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 1)

1.5 เอกสารอ้างอิง

1. T. Takenaka and H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2693–2700 (2005).
2. D. Lin, K. W. Kwok, and H. W. L. Chan, Appl. Phys. Lett. 91, 143513 (2007).
3. P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 8, 253 (2008).
4. K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, J. Electroceram. 16, 301 (2006).
5. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92, 1489 (2002).
6. Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, Ceram. Int. 28, 657–661 (2002).
7. W. Cao, J. Xiong, and J. Sun, Mater. Chem. Phys. 106, 338–342 (2007).
8. R. Liang, X. Dong, Y. Chen, F. Cao, and Y. Wang, Ceram. Int. 33, 957–961 (2007).
9. S. K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, and T. P. Sinha, Appl. Phys. A 91, 101–106 (2008).
10. P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 10, 557–560 (2010).
11. G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and S. Nabunmee, Ferroelectrics 384, 68–72 (2009).
12. E. R. Leite, A. M. Scotch, A. Khan, T. Li, H. M. Chan, M. P. Harmer, S.-F. Liu, and S.-E. Park, J. Am. Ceram. Soc. 85, 3018–3024 (2002).
13. S. E. Park and T. R. Shrout, J. Appl. Phys. 82, 1804 (1997).
14. S. T. Zhang, A. B. Kouna, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, and D. Damjanovic, Adv. Mater. 21, 4716–4720 (2009).
15. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, Sens. Actuators A 158, 84–89 (2010).
16. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3009–3013 (2000).
17. P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 89, 8085 (2001).

18. P. Julphunthonga, S. Chootina, and T. Bongkarn, *Ceram. Int.* 39, S415 (2013).
19. S. Sen and R. N. P. Choudhary, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 15, 671 (2004).
20. J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, and L. T. Li, *J. Appl. Phys.* 96, 6937 (2004).
21. N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* 34, 779–782 (2008).
22. M. Chen, X. Yao, and L. Zhang, *Ceram. Int.* 28, 201–207 (2002).
23. L. Dong, D. S. Stone, and R. S. Lakes, *J. Appl. Phys.* 111, 084107 (2012).

2. สมบัติไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ เซรามิก

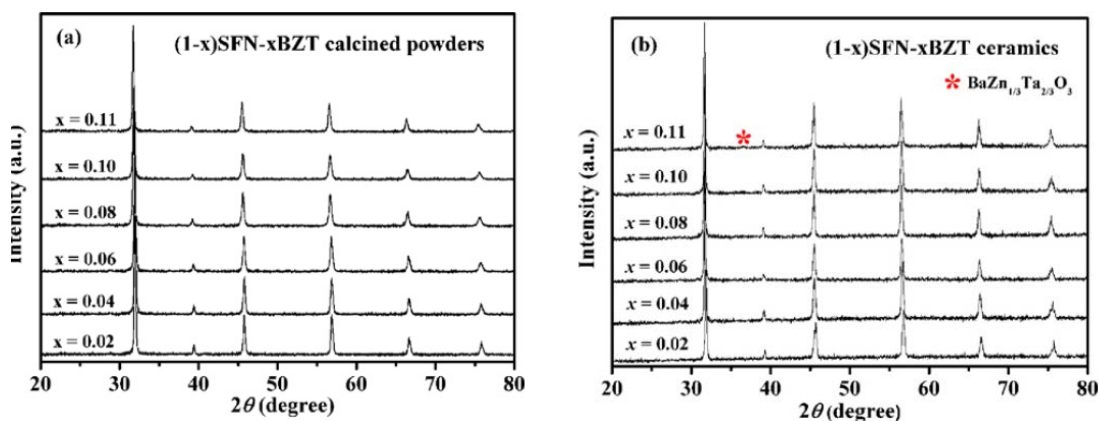
2.1 บทนำ

จากการค้นคว้าที่ผ่านมา เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่พบในระบบ $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ โดย $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ และ $B = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวาง [1,2] ซึ่งพบว่า $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ($\epsilon_r \approx 1,000 - 10,000$) ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [3] วัสดุนี้มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ และแสดงพฤติกรรมคล้ายคลึงวัสดุแบบพอนคลาย [4] นอกจากนี้การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ สารนี้ยังมีพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจายที่โดดเด่นด้วย ซึ่งสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารนี้ได้รับการตรวจสอบโดย Tezuka และคณะ [5] ซึ่งแม้ว่า SFN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง แต่มันก็ยังมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ยังอยู่ในระดับสูงเมื่อเทียบกับที่อื่นๆ เช่น แบเรียมไททานเตเซอร์โคเนียม [6] ซึ่งทำให้เซรามิกเหล่านี้ไม่พร้อมสำหรับการใช้งานทั้งในอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งนักวิจัยหลายท่านได้ศึกษาพฤติกรรมการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารนี้ ซึ่งทำโดยสร้างสารละลายของแข็งระหว่าง SFN และวัสดุอื่นๆ [7,8] เมื่อเร็วๆ นี้สารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ซับซ้อนในระบบ $A(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ ได้รับการศึกษาโดยนักวิจัยหลายท่าน [9,10] ในบรรดาวัสดุเหล่านี้ เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) เป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากมันมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำมาก [11,12] ดังนั้นจึงจะนำสารนี้มาสร้างสารละลายของแข็งกับ SFN ในงานนี้ จึงได้เตรียมและการตรวจสอบเซรามิกของ SFN-BZT นี้ขึ้น

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

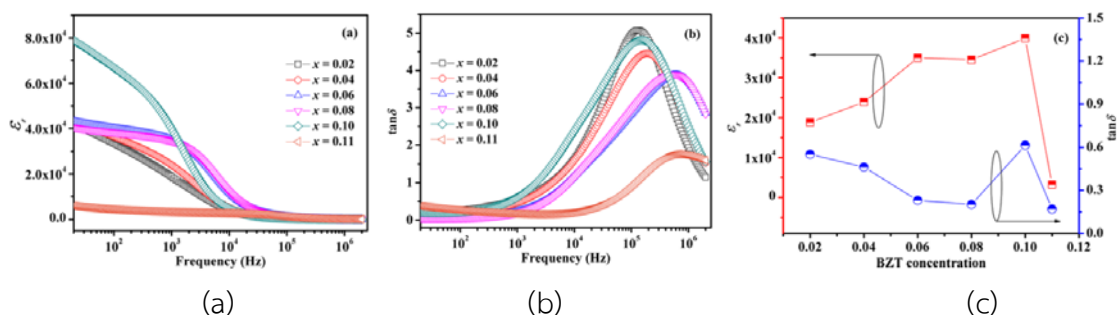
โดยเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3(1-x)\text{SFN}-x\text{BZT}$ โดย $0.02 \leq x \leq 0.11$ ถูกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งผงโลหะออกไซด์เริ่มต้น (SrCO_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZnO , Ta_2O_5 , BaCO_3 , TiO_2) ถูกผสมเอทานอลเป็นเวลา 24 h โดยใช้ลูกเซอร์โคเนียมเป็นตัวบด หลังจากนั้นทำการอบแห้งผงที่ผสมแล้วเผาที่ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 h นำผงที่เผาแล้วมาผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์และบดเป็นเวลา 24 h ผงที่ได้นำขึ้นรูปเป็นแผ่นเหรียญแล้วเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ $1,350^\circ\text{C}$ ถึง $1,500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 h จึงนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ โดยการวิเคราะห์วัฏภาคทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เซรามิกจะถูกทำซ้ำด้วยกาวยาเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 15 min และวัดโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (HP 4284A)

ซึ่งผลการวิเคราะห์หัตถ์ภาพทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ากลุ่มตัวอย่างที่เป็นผง และผ่านการแคลไซน์แล้วแสดงหัตถ์ภาพบริสุทธิ์ทุกองค์ประกอบ แต่กลุ่มตัวอย่างที่เป็นเซรามิกแสดง โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์บางตัวอย่าง โดยหัตถ์ภาพบริสุทธิ์พบเมื่อ $x \leq 0.10$ ซึ่งให้แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการละลายของ $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ใน $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ มีขีดจำกัดในระดับที่ต่ำมาก (รูปที่ 2.1)



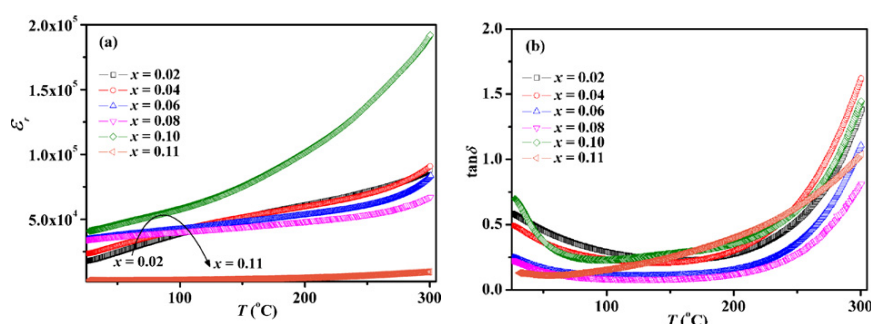
รูปที่ 2.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (1-x) SFN-xBZT (ก) ตัวอย่างผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว และ (ข) ตัวอย่างเซรามิกโดย “*” แสดงหัตถ์ภาพแปลกปลอมตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน เลขที่ 00-018-0201

ข้อมูลของตัวอย่างยังแสดงให้เห็นถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นที่ความถี่ต่ำ อันเนื่องจากการปรากฏตัวของโพลาริเซชันประเภทต่างๆ พร้อมกันทั้งหมด อาทิ โพลาริเซชันที่รอยต่อ , ไดโพล, อะตอม, และอิเล็กตรอนอิสระในวัสดุ. [13-16] โดยการเพิ่ม BZT ใน SFN จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และทำให้มีการลดลงของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่า ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ($> 40,000$) สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.10$ และพบว่ากลุ่มสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกแบบพ่อนคลาย (ซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบพ่อนคลาย)



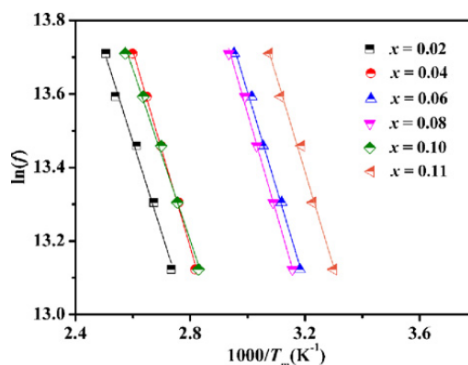
รูปที่ 2.2 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) การสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่เป็นฟังก์ชันความถี่ และ (c) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ BZT โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง และที่ 1 kHz สำหรับ (1-x) เซรามิก SFN-xBZT

และเมื่อทำการวัดค่าคงที่ไดโพลีทริกเทียบกับอุณหภูมิ (รูปที่ 2.3) พบว่า เซรามิกแสดงสมบัติ
 ใจแอนท์ไดโพลีทริก[4,17] ซึ่งค่าคงที่ไดโพลีทริกเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้น BZT โดยกลุ่มตัวอย่างที่
 $0.04 \leq x \leq 0.08$ จะมีความเสถียรทางอุณหภูมิมากกว่าเมื่อเทียบกับที่สารตัวอย่างที่ $x=0.1$ อย่างไรก็ตาม
 กลุ่มตัวอย่างที่ $x=0.11$ มีค่าคงที่ไดโพลีทริกที่ค่อนข้างต่ำ (<2,900) ซึ่งอาจจะเป็นเพราะการปรากฏตัว
 ของ BZT ที่แยกตัวออกมา (รูปที่ 2.1)



รูปที่ 2.3 (a) ค่าคงที่ไดโพลีทริกและ (b) การสูญเสียไดโพลีทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก
 (1-x) SFN-xBZT

ซึ่งเมื่อคำนวณหาพลังงานกระตุ้นสำหรับการผ่อนคลายจากความสัมพันธ์ Arrhenius
 $(f = f_0 \exp(\frac{E_a}{k_B T}))$ ในกราฟรูปที่ 2.4 จะได้ค่าดังตารางที่ 2.1 พบว่าได้ค่าใกล้เคียงกับรายงานของนักวิจัย
 กลุ่มอื่นๆ[18] สำหรับปรากฏการณ์การผ่อนคลายดังกล่าว



รูปที่ 2.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log f$ และ $1000/T$ ของเซรามิก SFN-xBZT

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าพลังงาน (E_a) ของเซรามิก (1-x) SFN-xBZT

x	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.11
E _a (eV)	0.212	0.230	0.224	0.233	0.201	0.226

2.4 สรุป

ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิก (1-x) SFN-xBZT โดยเซรามิกดังกล่าวสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยา
 ของแข็ง และถูกตรวจสอบสมบัติเป็นครั้งแรก พบว่าขีดจำกัดการละลายของ BZT ใน SFN มีค่าไม่มาก

($0.02 \leq x \leq 0.08$) พบว่าการเติม BZT จะเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก รวมทั้งลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้เซรามิกยังมีแสดงพฤติกรรมคล้ายคลึงวัสดุแบบพ้องนคลาย

2.5 เอกสารอ้างอิง

1. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
2. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, J. Appl. Phys. 76, 2086 (1994).
3. S. Saha and T. P. Sinha, J. Appl. Phys. 99, 014109 (2006).
4. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Appl. Phys. Lett. 90, 192905 (2007).
5. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, J. Solid. State. Chem. 154, 591 (2000).
6. F. Moura, A. Z. Simoes, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghet, E. Longo, and J. A. Varela, J. Alloy. Compd. 462, 129 (2008).
7. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, J. Alloy. Compd. 471, 539 (2009).
8. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, A. N. Chobot, O. S. Mantytskaya, N. V. Pushkarev, and R. Szymczak, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 107, 245 (2008).
9. F. Roulland, R. Terras, G. Allainmat, M. Pollet, and S. Marinell, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 1019 (2004).
10. R. L. Moreira and A. Dias, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2843 (2005).
11. H. Wu and P. K. Davies, J. Am. Ceram. Soc. 89, 2250 (2006).
12. I. M. Reaney, I. Qazi, and W. E. Lee, J. Appl. Phys. 88, 6708 (2000).
13. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10, 21 (2010).
14. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 7, 287 (2011).
15. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, Electron. Mater. Lett. 7, 337 (2011).
16. T. Prakash, B. S. Murty, A. R. Kaskhedikar, and P. D. Peshwe, Electron. Mater. Lett. 9, 59 (2013).
17. S. Ke and H. Huang, J. Appl. Phys. 108, 064104 (2011).
18. S. Ke, S. Fan, and H. Huang, J. Electroceram. 22, 252 (2009).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 2)

3. ผลกระทบของอนุภาคนาโน NiO ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน

3.1 บทนำ

จากความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมเกี่ยวกับปัญหาสารตะกั่วตกค้างในการผลิตเซรามิกที่มีสารตะกั่ว จึงทำให้เซรามิกไร้สารตะกั่วหลายชนิดได้รับการศึกษา เช่น โซเดียมบิสมาทไททาเนต ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT) แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 , BT) และโพแทสเซียมบิสมาทไททาเนต ($(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, KBT)[1-7]

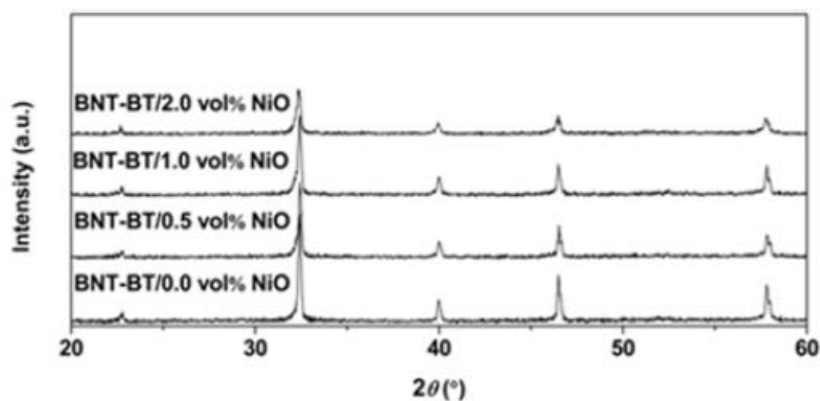
พบว่า BNT เป็นเซรามิกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจ โดยมันมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่มีไอออนของ Bi^{3+} และ Na^+ ที่ตำแหน่ง A ของผลึกแบบ ABO_3 ที่มีสมมาตรแบบบรอมโบอีตรอล [3] เมื่อเร็วๆ นี้ พบว่า BNT มีแนวโน้มที่จะเข้ามาแทนที่วัสดุเซรามิกที่มีสารตะกั่วที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย อันเนื่องมาจากมันมีโพลาไรเซชันในระดับสูงที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตาม มันมีก๊สนามบีบบังคับ (coercive field) ที่สูงด้วย ทำให้เซรามิก BNT ยากที่จะทำขึ้น และเป็นผลให้มันมีสมบัติโพอ์โซอิเล็กทริกที่ต่ำ เพื่อที่จะเอาชนะปัญหานี้สารละลายของแข็งที่มี BNT เป็นฐาน จึงได้รับการประดิษฐ์เพื่อปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ ซึ่งพบว่า สารละลายของแข็ง $(1-Y) \text{BNT-yBaTiO}_3$ (BNT-BT) เซรามิกได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยหลังจากการรายงานของ Xu และคณะ พบว่าเซรามิก BNT-BT มีวัฏภาคเขตแดนแบบ morphotropic (MPB) ที่ $0.06 < Y < 0.10$ โดยที่ $Y = 0.06$ จะแสดงสมบัติโพอ์โซอิเล็กทริกสูงมาก [8] ซึ่งเมื่อเร็วๆ นี้ สมบัติ Magnetoelectric (ME) ในเซรามิก ได้รับความสนใจอย่างมาก โดยปรากฏการณ์นี้มีผลกระทบต่อการใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติของ ME เกิดจากแนวความคิดที่จะให้มีการทำงานร่วมกันระหว่างโพลาไรเซชันเชิงไฟฟ้า และไดโพลเชิงแม่เหล็ก แต่น่าเสียดายเท่าที่ผ่านมามีวัสดุวัฏภาคเดียวที่แสดงสมบัติ ME ค่าสูงที่อุณหภูมิห้องนั้นหายากมาก ดังนั้นการวิจัยวัสดุที่มีสมบัติ ME สูงจึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจในหลายปีที่ผ่านมา โดยเมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุที่มีสมบัติ ME สูงถูกพบในวัสดุผสมเช่น BT ผสม CoFe_2O_4 และเลดเซอร์โคเนตไพทาเนต (PZT) ผสมนิกเกิลเฟอร์ไรต์ [9,10] อย่างไรก็ตาม วัสดุผสมนาโนซึ่งแสดงสมบัติ ME ยังไม่ได้รับการศึกษากันอย่างแพร่หลาย นอกจากนี้มีผู้รายงานว่า วัสดุผสมนาโนยังแสดงสมบัติที่น่าสนใจอื่นๆ เมื่อเทียบกับวัสดุผสมทั่วไป เช่นวัสดุผสมนาโนของ PZT / Al_2O_3 มีสมบัติเชิงกลที่ดี [11] ในงานนี้จึงได้ศึกษาวัสดุผสมนาโนชนิดใหม่ในระบบ BNT-BT / xNiO (ที่องค์ประกอบของ $Y = 0.06$) โดย NiO มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิกนาโนชนิดใหม่ในระบบ BNT-BT / xNiO (ที่องค์ประกอบของ $Y = 0.06$ และ NiO ($x = 0.5, 1.0$ and 2.0 vol. %) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงโลหะออกไซด์ของสารตั้งต้นมาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวน ในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ผสมกับเกลือมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800-900^\circ\text{C}$ หนึ่งเป็นเวลา 2 h แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 h การเกิดวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Radiant Technologies Inc.)

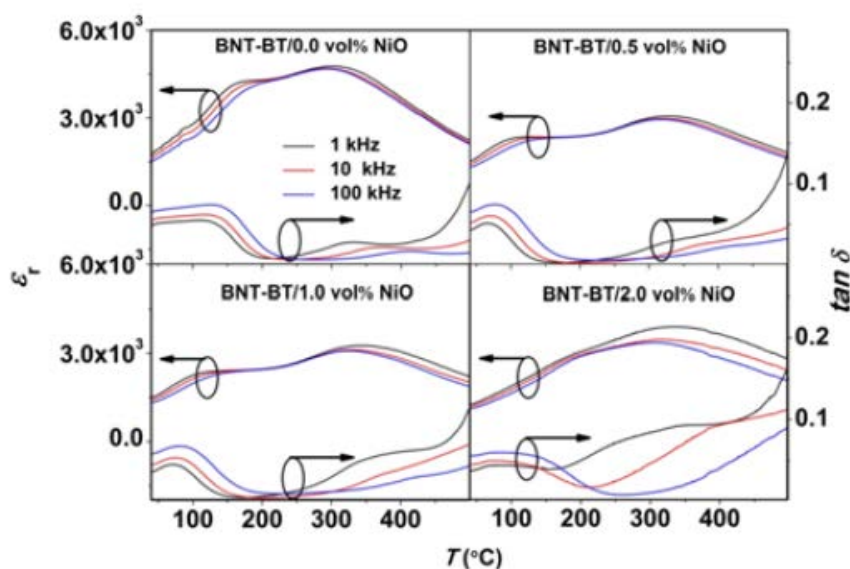
3.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการตรวจสอบวัฏภาคของสารโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะได้ผลดังรูปที่ 3.1 พบว่า ทุกตัวอย่างได้วัฏภาคบริสุทธิ์ที่มีสมมาตรเป็นแบบบรอมโบอีตรอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่น [12] โดยไม่พบวัฏภาคเจือปนใดๆ รวมทั้งวัฏภาค NiO นอกจากนี้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลดลงเมื่อเพิ่ม NiO ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ว่าสารเติมแต่ง NiO ทำให้ระดับความเป็นผลึกที่ต่ำลง และน่าจะเกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีในสารซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารทั้งสอง [13,14]

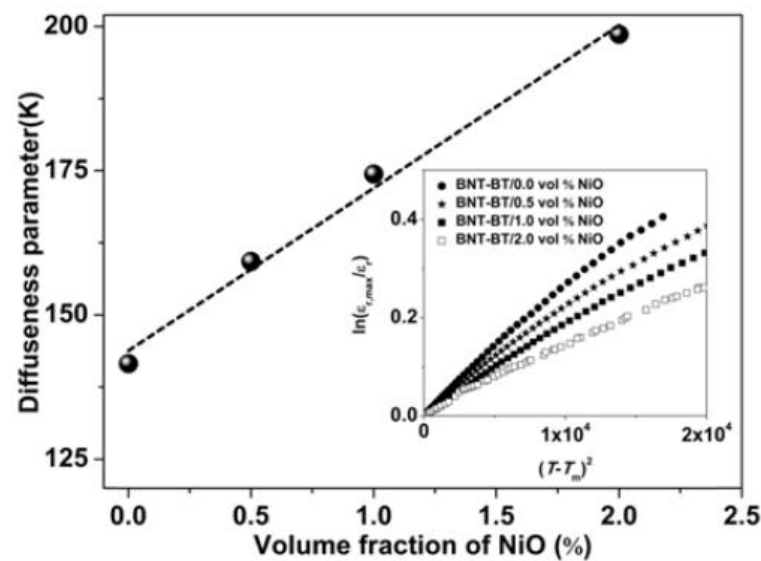


รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผสมนาโน BNT-BT /xNiO

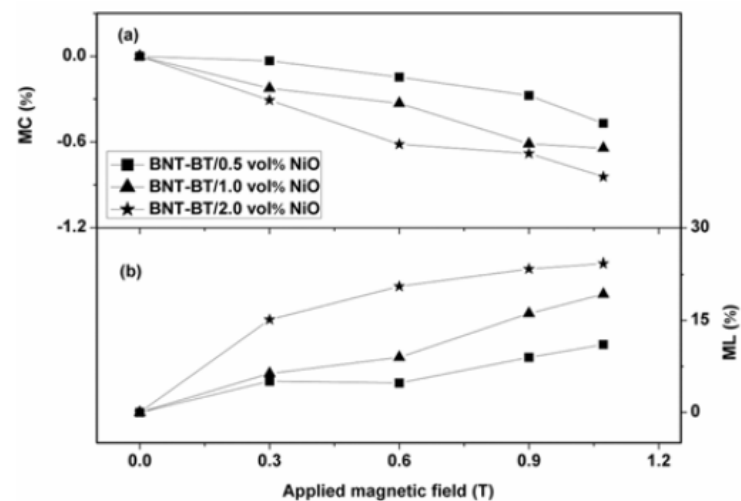
นอกจากนี้ การเติม NiO ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของตัวอย่าง (รูปที่ 3.2) โดยพบว่า BNT-BT ที่ไม่มีการเจือจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคที่ 100-180 °C และที่ 300-340 °C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่น[8] แต่เมื่อเจือแล้ว พบว่า กราฟไดอิเล็กทริกมีลักษณะบวมและอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคทั้งสองเคลื่อนเข้าหากัน ซึ่งน่าจะเกิดจากองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันหลังจากการเจือ หรือมีการทำปฏิกิริยากันระหว่างเซรามิกและ NiO โดยเมื่อคำนวณหาพารามิเตอร์การกระจาย (δ) จากสมการ[15] $\frac{\epsilon_{r,max}}{\epsilon_r} = \exp\left(\frac{(T-T_m)^2}{2\delta^2}\right)$ (รูปที่ 3.3) พบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคอย่างชัดเจนหลังการเจือ



รูปที่ 3.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุผสมนาโน BNT-BT /xNiO

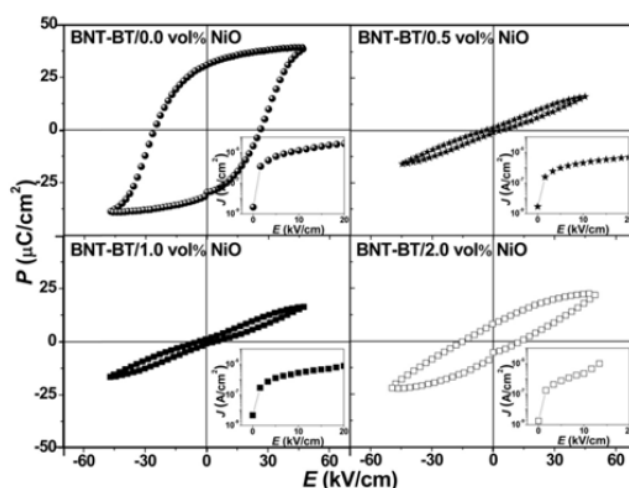


รูปที่ 3.3 ตัวแปรการกระจายเทียบกับความเข้มข้นของนิกเกิลออกไซด์ กราฟข้างในแสดง $\ln(\epsilon_{r,max}/\epsilon_r)$ เทียบกับ $(T-T_m)^2$ ของตัวอย่าง



รูปที่ 3.4 ค่าการเปลี่ยนแปลง (MC) ความจุของแม่เหล็กและค่าการเปลี่ยนแปลงการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ML) ภายใต้สนามแม่เหล็กของตัวอย่าง

และได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก (รูปที่ 3.4) พบว่า หลังจากการเติม NiO ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกเพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสามารถควบคุมได้ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก จึงน่าจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ หรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 3.5 โพลาริเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของตัวอย่าง รูปข้างในแสดงความหนาแน่นของกระแสเทียบกับสนามแม่เหล็ก

และจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 3.5) โดยการวัดวงฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า พบว่า จะมีการเปลี่ยนจากวงฮิสเทอรีซิสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา สำหรับเซรามิกที่ไม่ถูกดัดแปลงไปเป็นวงแบบตีบสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.5$ และที่ตัวอย่างที่ $x = 1.0$ ร้อยละโดยปริมาตร โดยน่าจะเกิดจาก Defect ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง อันเนื่องมาจากการแพร่บางส่วนที่รอยต่อของ BNT-BT และ NiO [14] โดย Defect เหล่านี้อาจทำหน้าที่เป็นจุดตรึงสำหรับการกลับของโดเมนซึ่งมีผลทำให้เกิดโพลาริซ์ที่มีค่าต่ำ [14,16,17] นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าการก่อตัวของ Defect สามารถลดค่า coercive field เมื่อเทียบกับกรณีไม่มี Defect [14,18] สำหรับเซรามิกที่ $x = 2.0$ ร้อยละโดยปริมาตร นั้นพบว่าวงฮิสเทอรีซิสเปลี่ยนไปเป็นวงฮิสเทอรีซิสของตัวเก็บประจุแบบมีการสูญเสียสูง ผลลัพธ์ทั้งหมดบ่งชี้ให้เห็นว่า อนุภาคนาโน निकเกิลออกไซด์มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆ

3.4 สรุป

ในงานนี้วัสดุผสมนาโนไร้สารตะกั่ว ในระบบ BNT-BT / x NiO ถูกประดิษฐ์ขึ้นเป็นครั้งแรก การเติมสาร NiO มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริก การเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด ในแง่สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริก NiO มีอิทธิพลอย่างมาก เช่นกัน และยังพบการเปลี่ยนแปลงอย่างมากในค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ภายใต้การใช้สนามแม่เหล็ก ชี้ให้เห็นว่า ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของวัสดุนี้สามารถปรับค่าได้ตามสนามแม่เหล็ก จากข้อมูลเหล่านี้วัสดุผสมนาโนในระบบ BNT-BT/ x NiO แสดงพฤติกรรมที่น่าสนใจมากมาย เมื่อเทียบกับเซรามิก บริสุทธิ์ในระบบ BNT-BT

3.5 เอกสารอ้างอิง

1. H. E. Kim, S. M. Choi, S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 9, 325 (2013).

2. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, *Electron. Mater. Lett.* 7, 337 (2011).
3. G. A. Smolenski and A. I. Aganovskaya, *J. Sov. Phys. Solid Stat.* 2, 2651 (1961).
4. J. Kim, D. Kim, J. Kim, Y. N. Kim, K. N. Hui, and H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* 7, 155 (2011).
5. J. B. Lim, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Electron. Mater. Lett.* 7, 71 (2011).
6. C. C. Diao, C. F. Yang, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechno.* 11, 10562 (2011).
7. G. Rujijanagul and C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* 9, 455 (2013).
8. C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, *Solid State Sci.* 10, 934 (2008).
9. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, *Phys. Rev. B* 65, 134402 (2002).
10. C. W. Nan, *Phys. Rev. B* 50, 6082 (1994).
11. C. Puchmark, G. Rujijanagul, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, N. Vittayakorn, T. Comyn, and S. J. Milne, *Curr. Appl. Phys.* 6, 323 (2006).
12. B. H. Kim, S. J. Han, J. H. Kim, J. H. Lee, B. K. Ahn, and Q. Xu, *Ceram. Int.* 33, 447 (2007).
13. C. Puchmark, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, *Phase Transit.* 83, 868 (2010).
14. W. Bai, X. Meng, J. Yang, T. Lin, Q. Zhang, J. Ma, J. Sun, and J. Chu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 145008 (2009).
15. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3122 (1990).
16. M. H. Lente and J. A. Eiras, *J. Phys.:Condens. Matter.* 12, 5939 (2000).
17. S. Takahashi, *Ferroelectrics* 41, 143 (1982).
18. R. Ahluwalia and W. Cao, *Phys. Rev. B* 63, 012103 (2001).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 3)

4. พฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ (1-x)BZT07-xBNWT

4.1 บทนำ

สารประกอบออกไซด์เพอร์รอฟสไกต์ในระบบ ABO_3 มีสารที่มีความสำคัญและน่าสนใจ โดยมันมีสมบัติที่หลากหลายเช่น สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก relaxor และไพโซอิเล็กทริก ซึ่งสารนี้บางตัวยังมีคุณลักษณะที่โดดเด่น เช่น มีความเป็นฉนวนสูงทำให้เหมาะสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ เป็นต้น สำหรับการใช้งานด้านวัสดุไดอิเล็กทริก พบว่าวัสดุเซรามิกไจแอนต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวางในช่วงหลายปีที่ผ่านมา [1-3] ซึ่งพบว่า สารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในระบบ $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ (โดย $A = Ba, Sr$ และ Ca ; และ B

, B' = Fe, Nb, Ta และ Sb) มีการตอบสนองของค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ซึ่งคล้ายกับสารในระบบ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). [4,5] โดยวัสดุในระบบนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (1,000 - 100,000) ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และยังแสดงการตอบสนองกับความถี่อีกด้วย นอกจากนี้เมื่อเร็วๆ นี้ Zhao และคณะ [6] รายงานว่า เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BNWT) ก็แสดงสมบัติโจแอนท์ไดอิเล็กทริก โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง $\sim 10,000$ ที่อุณหภูมิในช่วง 200 - 450 °C นอกจากนี้จากการศึกษาของนักวิจัยหลายคนได้มุ่งเน้นไปที่สารที่มี $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZTs) เป็นฐาน เนื่องจากสารนี้เป็นวัสดุที่เป็นฉนวนสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและโพไซอิเล็กทริกสูง [7] ซึ่งสมบัติของ BZTs จะขึ้นอยู่กับปริมาณ Zr ในโครงสร้างของ ABO_3 และยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่อุณหภูมิต่างๆ ของ BZTs เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรอมโบฮีดรอลไปสู่ออร์โธโรมบิกที่ T_1 และจากออร์โธโรมบิกเป็นเทตระโกนอลที่ T_2 และเทตระโกนอลเป็นลูกบาศก์ ที่ T_c ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Zr[8]. ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงถึง $\sim 14,000$ ในเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ (BZT07) ที่ T_c ของ ~ 105 °C นอกจากนี้ เซรามิก BZT07 ยังแสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำในช่วงกว้างของอุณหภูมิ ซึ่งดีสำหรับการประยุกต์ใช้งานป้อนตัวเก็บประจุ และจากการที่เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมโจแอนท์

ไดอิเล็กทริกและ BZT07 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ การสร้างเซรามิกสารละลายของแข็งของ $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ และ BZT07 อาจได้เซรามิกที่มีสมบัติที่ดีขึ้น และเป็นเซรามิกไร้สารตะกั่ว ซึ่งสมบัติของเซรามิก BZTs-BNWT ยังไม่มีผู้ศึกษา ในงานนี้จึงได้ทำการประดิษฐ์เซรามิก BZTs-BNWT และตรวจสอบสมบัติต่างๆ

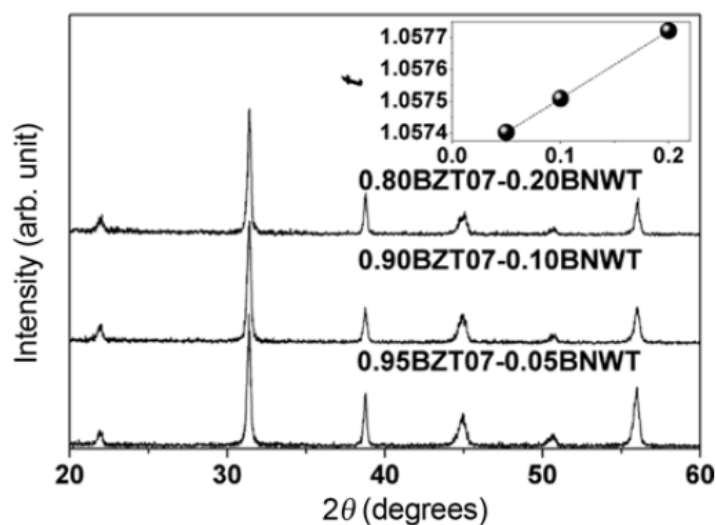
4.1 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}$ ($x=0.05, 0.1$, และ 0.2) ถูกสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งผงบริสุทธิ์ของ BaCO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 และ NiO ได้ถูกผสมเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนของสมการเคมี $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}$ ผงของสารเคมีดังกล่าวจะถูกผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย นาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ถูกทำให้แห้งแล้ว มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C แห้งเป็นเวลา 2 h จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความเข้มข้น 3.0 % และอัดให้เป็นเม็ด โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm จากนั้นนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 4 h การเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์(XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เซรามิกจะถูกทำขั้วด้วยกาวเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 15 min และวัดโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (HP 4284A)

4.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

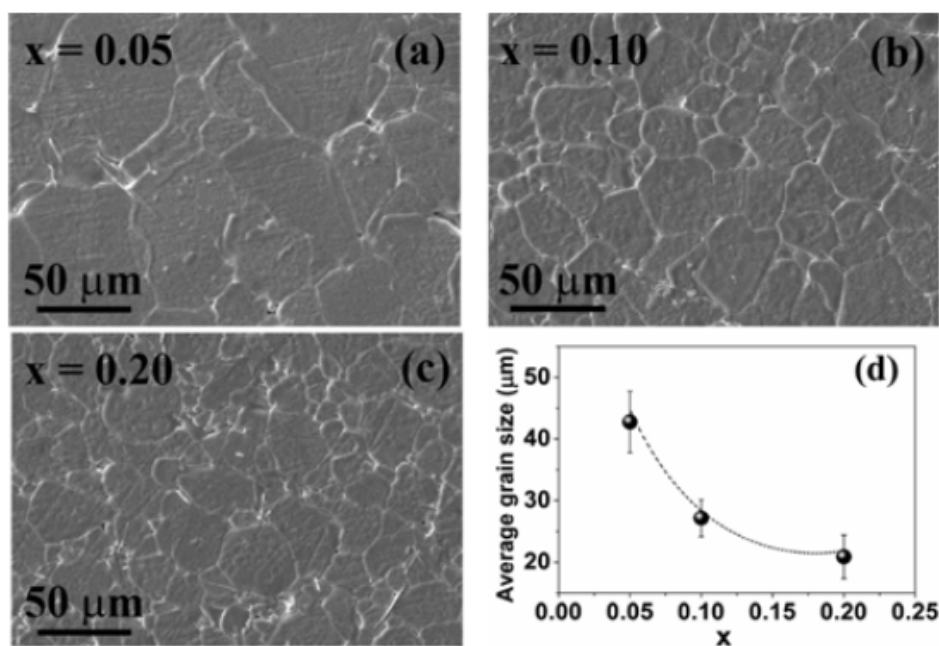
จากการตรวจสอบด้วยเทคนิครังสีเอกซ์เซรามิก สารละลายของแข็ง $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{BZT07}-x\text{BNWT}$) ซึ่ง $0.05 \leq x \leq 0.2$ ได้ถูกเตรียมผ่านกระบวนการผลิตด้วยเทคนิคปฏิกิริยาของแข็ง (รูปที่ 4.1) พบว่า สารตัวอย่างทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างของวัฏภาคเป็นแบบ

เพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ และเมื่อคำนวณค่า tolerance factor พบว่ามีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยตาม BNWT และอยู่ในช่วง 1.057 - 1.058 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึกมีการบิดเบี้ยวเล็กน้อยหลังการเติม BNWT

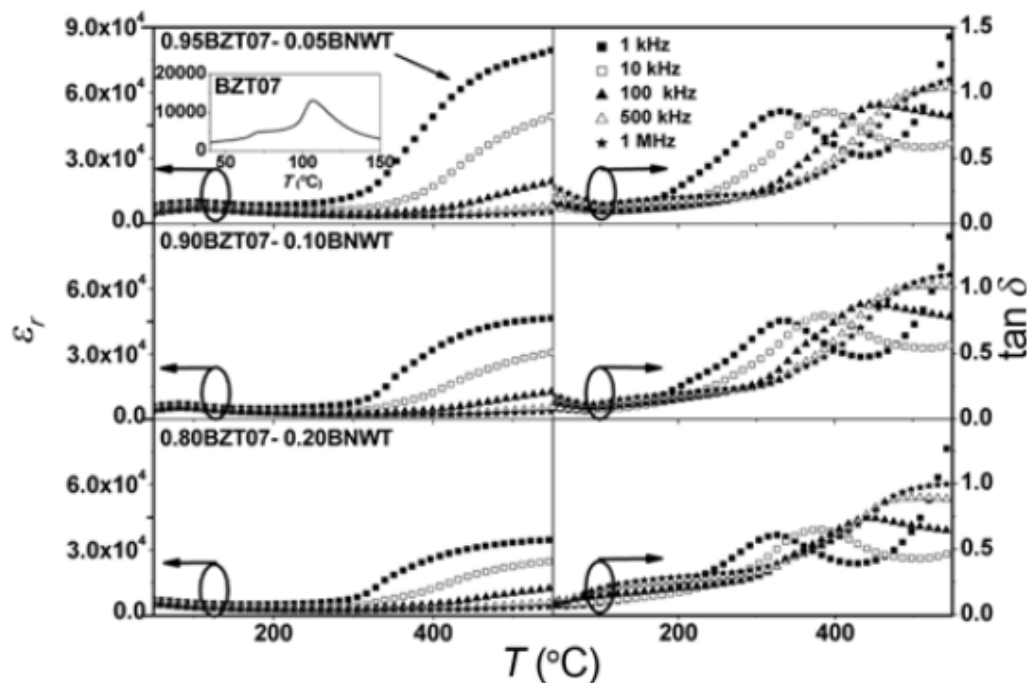


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ รูปเล็กแสดงค่า tolerance factor ที่เป็นฟังก์ชันของ BNWT

ทำการตรวจผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกที่ได้จากการดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 4-2 และขนาดเกรนที่คำนวณจากวิธีลากเส้นตัดผ่านแสดงในรูปที่ 4.2(d) พบว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของชิ้นงานแสดงการลดลงของเกรนจาก ประมาณ $42.8\ \mu\text{m}$ ในตัวอย่างที่ $x = 0.05$ ไปสู่ $20.9\ \mu\text{m}$ ในตัวอย่างที่ $x = 0.2$ เชื่อได้ว่าการลดลงของเกรนของชิ้นงานอาจเป็นผลมาจากสารที่เติมไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน น่าจะเกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีในสารขึ้นเมื่อมีการเติมมากขึ้น



รูปที่ 4.2 (a-c) ภาพ SEM ของผิวเซรามิกและ (d) แสดงขนาดเกรนที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ x สำหรับ เซรามิก $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$



รูปที่ 4.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$

นอกจากนี้พบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.05$ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ($>60,000$) ที่อุณหภูมิมากกว่า $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่สารตัวอย่างที่ $x = 0.20$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 4.3) ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BNWT และ BZT07 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากนี้น่าจะเกิดจากมีออกซิเจนที่ไม่สมดุลในผลึก และหรือไอออนบวกไม่สมดุลในสารตัวอย่าง และพบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.20$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่างจากค่าที่อุณหภูมิห้องน้อยกว่า 10% โดยคิดจากที่อุณหภูมิห้องถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า เซรามิกยังแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกแบบพออนคลาย และตำแหน่งพีคเลื่อนขึ้นในทิศที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น [10] น่าสังเกตว่าพีคการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลที่ได้บ่งชี้ว่าที่ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการกระตุ้นด้วยความร้อน [11] โดยพีคของการสูญเสียไดอิเล็กทริกในความถี่ต่างๆ เป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius โดยพลังงานกระตุ้นจากการคำนวณตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius มีค่า เท่ากับ 1.15, 1.25, 1.26 สำหรับสารตัวอย่างที่ $x = 0.05, 0.1$ และ 0.2 ตามลำดับ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม BNWT ซึ่งอาจจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงในพฤติกรรมทางขนส่งที่ทำให้ต้านทานสูงขึ้น[9] ซึ่งอาจเกิดจากการเพิ่มขึ้นของความต้านทานที่ขอบเกรน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณของ BNWT มีผลอย่างมากต่อสมบัติของเซรามิกระบบนี้

4.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาสมบัติเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ $0.05 \leq x \leq 0.2$ เป็นครั้งแรก พบว่าสารที่ได้มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ และมีวัฏภาคบริสุทธิ์ทั้งหมดทุกองค์ประกอบ ตัวอย่างทั้งหมดมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก โดยตัวอย่าง $x = 0.05$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด และตัวอย่างที่ $x = 0.20$ แสดงความมีเสถียรภาพ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่สูงขึ้น การเติม BNWT ในระบบการทำให้สารตัวอย่างทั้งหมดแสดงพฤติกรรมเหมือนแบบผ่อนคลาย และการเติม BNWT ทำให้ลดค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ผลที่ได้บ่งชี้ว่า สารละลายของแข็ง BZT07-BNWT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดีกว่า ทั้ง BZT07 และ BNWT เซรามิก

4.5 เอกสารอ้างอิง

1. S. H. Lee, H. J. Kim, and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 8, 289 (2012).
2. D. H. Lee, S. H. Lee, E. S. Choi, S. C. Lee, and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 7, 201 (2011).
3. S. H. Lee and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 7, 205 (2011).
4. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
5. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 7, 287 (2011).
6. F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, and L. Li, Appl. Phys. Lett. 91, 052903 (2007).
7. W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009).
8. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Mater. Lett. 61, 326 (2007).
9. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Patterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, Mater. Lett. 62, 633 (2008).
10. W. Z. Yang, X. Q. Liu, Y. Q. Lin, and X. M. Chen, J. Appl. Phys. 111, 084106 (2012).
11. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21 (2010).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 4)

5. สมบัติไดอิเล็กทริกของของเซรามิก $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Ca และเตรียมโดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

5.1 บทนำ

เซรามิกเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนที่มีสูตรโครงสร้างแบบ $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายและใช้งานอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เช่น อุปกรณ์ไมโครเวฟ เครื่องตรวจจับ ตัวขับเร็ว ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น เป็นต้น [1] จากรายงานที่ผ่านมาพบว่าวัสดุเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบเช่น $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ เมื่อ A เป็น Ba, Sr, Ca; และ B เป็น Nb, Ta, Sb) จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [2,3] ซึ่งคล้ายกับเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [4-11] วัสดุเซรามิก

สทอนเนียมไอรอนไนโอเบต ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; SFN) ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนชนิดหนึ่งที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10^3 - 10^4 ในช่วงความถี่และอุณหภูมิที่กว้าง [12] วัสดุนี้มีสมมาตรแบบ P6mm(62) ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้เซรามิก SFN ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น ก่อนหน้า

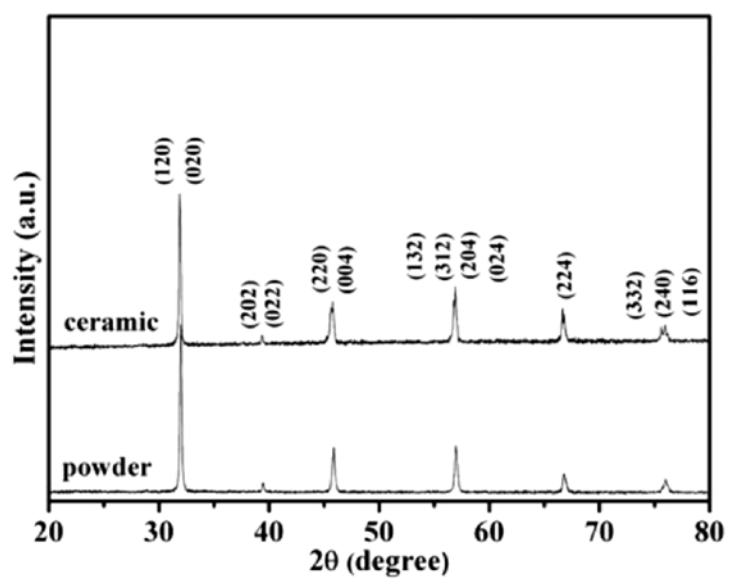
นี้ Raevaki และคณะได้รายงานเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN พบว่าพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่สูงนั้นสามารถอธิบายได้โดยกลไกของ Maxwell-Wagner [3,12] นอกจากนี้ Tezuka และคณะ[14] ยังได้รายงานถึงความเป็นสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก SFN ที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย อีกทั้งยังพบว่าเซรามิก SFN นั้นสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสาร $PbTiO_3$ กับ MnO_2 หรือ Li_2CO_3 [15] อีกด้วย อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก SFN โดยการเติมธาตุต่างๆ เช่น Ca ยังไม่ได้รับความสนใจมากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมเซรามิก $(Sr_{0.9}Ca_{0.1})Fe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งพร้อมศึกษาสมบัติของเซรามิกที่เตรียม

5.2 ขั้นตอนการทดลอง

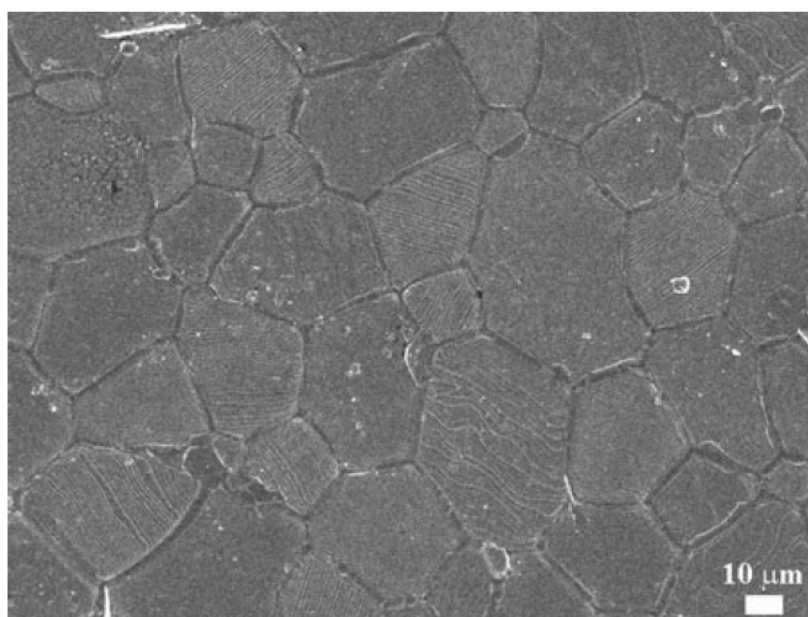
เซรามิก $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN) ที่เจือด้วย Sr ถูกสังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยผงของสาร $SrCO_3$, Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ถูกผสมเข้าด้วยกันโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางและบดผสมโดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบดเป็นเวลา 24 h และอบที่ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 h สารตั้งต้นที่ผ่านการผสมแล้วจะถูกเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 h แล้วถูกนำมาผสมกับ PVA (3%) และอัดเม็ดขึ้นรูป จากนั้นนำเม็ดดังกล่าวไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 h สำหรับการเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างขนาดจุลภาคถูกตรวจสอบโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้เครื่อง LCR

5.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

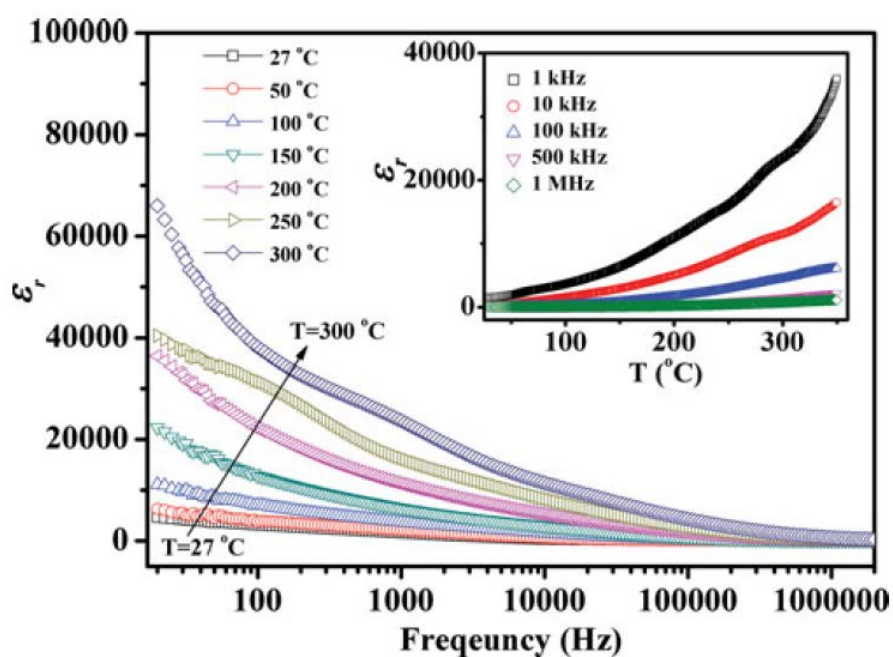
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่า (รูปที่ 5.1) พบว่าทั้งผงและเซรามิกของ $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ และมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ด้วยสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่นศึกษาในระบบที่คล้ายกัน [12-13] โดยพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ $2\theta \sim 75\text{--}77^{\circ}$ ยืนยันว่าสารที่ได้มีผลึกแบบออร์โธโรมบิก นอกจากนี้ ผลการตรวจสอบด้วยภาพ SEM พบว่าสารที่ได้มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ $3.941\text{ }\mu\text{m}$ ไมโครเมตร (รูปที่ 5.2) โดยเซลล์หน่วยมีปริมาตร $248.11\text{ }\text{\AA}^3$ (ซึ่ง $a = 5.60\text{ }\text{\AA}$, $b = 7.94\text{ }\text{\AA}$ and $c = 5.58\text{ }\text{\AA}$) ซึ่งต่ำกว่าที่เซรามิก SFN ที่ไม่ได้เจือในงานวิจัยก่อนหน้านี้ (ปริมาตรเซลล์หน่วย = $250.96\text{ }\text{\AA}^3$ [16] การลดลงของขนาดเซลล์หน่วยน่าจะเกิดจากขนาดของ Ca^{2+} ที่เล็กกว่า Sr^{2+} รูปที่ 5.2 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่า $39.41 \pm 9.72\text{ }\mu\text{m}$ ไมโครเมตร



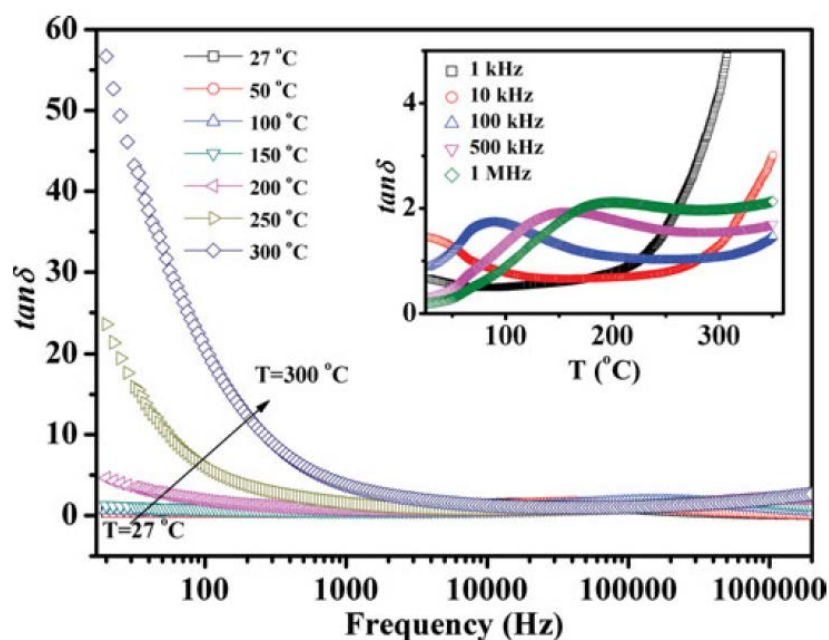
รูปที่ 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สำหรับผงและเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$



รูปที่ 5.2 ภาพจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$



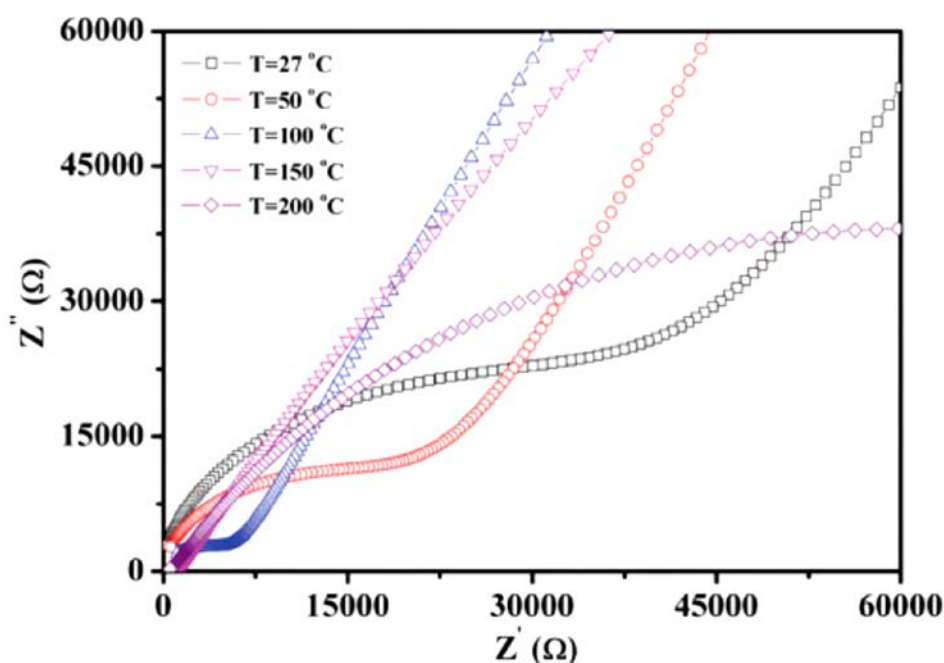
รูปที่ 5.3 การตอบสนองต่อความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ กราฟข้างในแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ



รูปที่ 5.4 การตอบสนองต่อความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ กราฟข้างในแสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ

จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เทียบกับความถี่ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับโพลาไรเซชันแบบต่างๆ ที่ปรากฏในสาร แต่ที่ความถี่สูงโพลาไรเซชันบางชนิดเช่น โพลาไรเซชันที่เกี่ยวข้องกับรอยต่อโลหะและเซรามิก ฯลฯ อาจไม่แสดงการตอบสนองจึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง [17] อย่างไรก็ตาม เซรามิกมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ที่สูง (รูปที่ 5.3) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง (23500) ซึ่งเมื่อเทียบกับสารที่ถูกเจือ (10000) ค่านี้จะสูงมาก นอกจากนี้ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และขึ้นกับความถี่ด้วย (รูปที่ 5.4) ซึ่งน่าจะเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของตัวนำประจุที่ไม่คงที่[17]



รูปที่ 5.5 ความต้านทานเชิงซ้อนของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

และทำการศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน (impedance spectroscopy) ดังรูปที่ 5.5 พบว่า ทุกๆ สารตัวอย่างจะแสดงวงของอิมพีแดนซ์ 2 วง ซึ่งวงที่มีความถี่สูงจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของตัวเกรน ในขณะที่วงที่มีความถี่ต่ำจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของขอบเกรน[17] โดยพบว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าความต้านทานของขอบเกรนจะลดลง (ซึ่งรัศมีของวงที่ลดลงบางครั้งอาจเกี่ยวข้องกับ space charges)[20] ดังนั้นการที่เซรามิกแสดงไดอิเล็กทริกที่สูงน่าจะมากจากผลอันนี้

5.4 สรุป

ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิก SCFN สังเคราะห์ด้วยวิธีการปฏิกิริยาของแข็งโดยวัฏภาคที่เกิดถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งบ่งชี้ว่าเซรามิก SCFN มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ที่มีความสมมาตรผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยสารนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากพิเศษสำหรับที่มีอุณหภูมิสูง ผลการศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อความต้านทานที่เกรนและขอบเกรนของเซรามิกที่ศึกษา

5.5 เอกสารอ้างอิง

1. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **76**, 2086 (1994).

2. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 190 (2010).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
4. S. Ke, H. Huang, and H. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182904 (2006).
5. S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **99**, 084106 (2006).
6. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022910 (2007).
7. J. L. Zhang, P. Zheng, S. F. Shao, W. B. Su, and C. L. Wang, *Ferroelectrics*. **356**, 85 (2007).
8. H. Ohwa, A. Nakada, K. Naitou, N. Yasuda, M. Iwata, and Y. Ishibashi, *Ferroelectrics*. **301**, 185 (2004).
9. M. Sasaki, T. Tashiro, K. Abiko, Y. Kamimura, M. Takesada, and A. Onodera, *Ferroelectrics*. **415**, 94 (2011).
10. K. Kawatani, M. Takesada, M. Fukunaga, M. Oda, M. Ido, and A. Onodera, *Ferroelectrics*. **402**, 200 (2010).
11. A. Onodera and M. Takesada, *Ferroelectrics*. **379**, 15 (2009).
12. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
13. S. Ke, H. Fan, and H. Haung, *J. Electroceram.* **22**, 252 (2009).
14. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
15. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, *J. Alloys Comp.* **471**, 539 (2009).
16. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, and M. S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
17. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* **10**, 21 (2010).
18. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Paterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, *Mater. Lett.* **62**, 633 (2008).
19. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **98**, 084101 (2005).
20. M. Pastor, Synthesis, structural, *J. Alloys Comp.* **463**, 323 (2008).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 5)

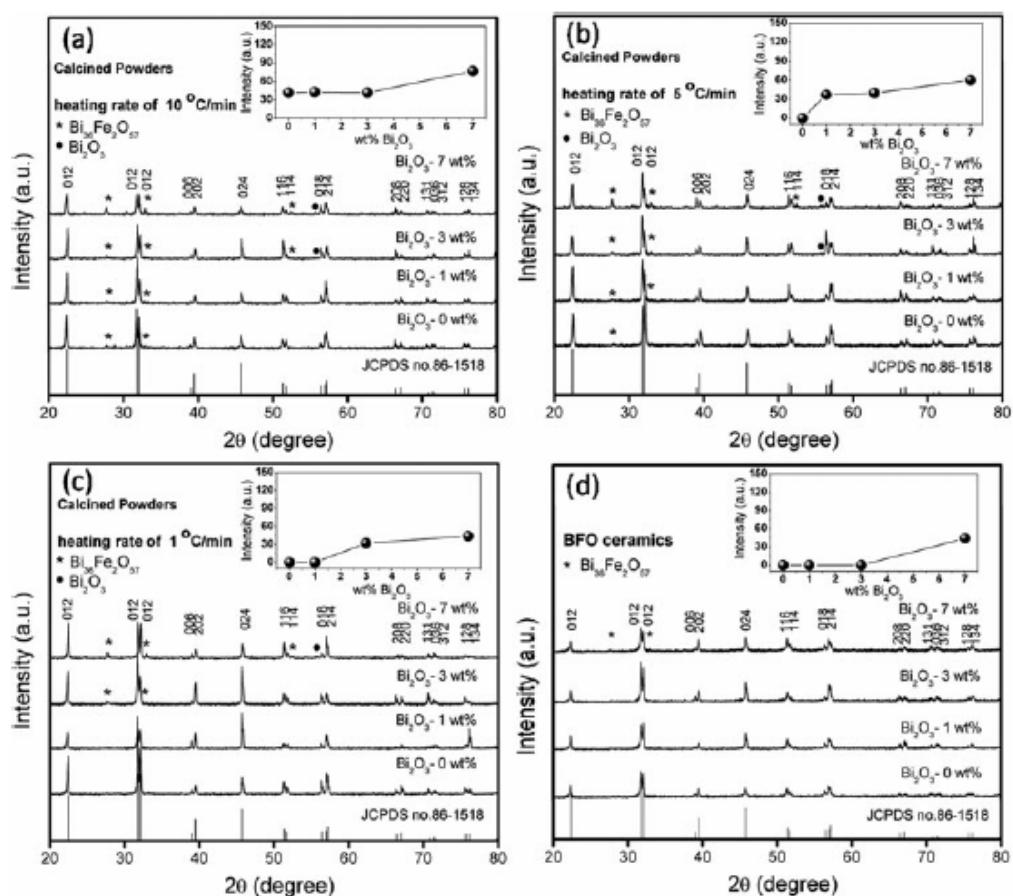
6. ผลของพารามิเตอร์กระบวนการเตรียมและการเจือ Bi_2O_3 ส่วนเกินที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ เซรามิก BiFeO_3

6.1 บทนำ

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์เป็นวัสดุที่แสดงทั้งสมบัติแม่เหล็กและสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อยในวัฏภาคเดียวกัน และยังถือว่าเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงในการใช้สำหรับบันทึกข้อมูลความหนาแน่นสูงและง่ายต่อการกระทำทางข้อมูล[1-4] วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์จึงได้รับความสนใจอย่างมากในกลุ่มของนักวิจัย โดยบิสมาทเฟอร์ไรต์ (BiFeO_3 ; BFO) ก็เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ชนิดหนึ่งซึ่งถูกมองว่าเป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ที่มีศักยภาพสูงในการใช้สำหรับบันทึกข้อมูลความหนาแน่นสูง เนื่องจากมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบอีดรัล อีกทั้งยังแสดงความเป็นแอนติเฟอร์โรที่อุณหภูมิอุณหภูมินีล (Neel Temperature) ประมาณ 370°C และแสดงความเป็นเฟอร์ไรต์เล็กน้อยที่อุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ประมาณ 830°C [5-6] ในการสังเคราะห์เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์นั้นมีหลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น โซล-เจล ไฮโดรเทอร์มอล และวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งนั้นเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านจึงใช้วิธีนี้ในการสังเคราะห์เซรามิก[7-9] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิสูงซึ่งอาจทำให้เกิดการระเหยของบิสมาทในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ และที่อุณหภูมิสูงนั้นยังทำให้เกิดความพรุนและสิ่งเจือปน เช่น $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ และ $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ [10] ในเซรามิกที่เตรียมได้อีกด้วย ดังนั้นการควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศของออกซิเจนจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการสังเคราะห์บิสมาทเฟอร์ไรต์บริสุทธิ์[11] นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมสารบิสมาทออกไซด์ในสารบิสมาทเฟอร์ไรต์ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์เช่นกัน[12-13] จะเห็นได้ว่าผลของการเติมบิสมาทออกไซด์และอัตราการเผาของเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์นั้นยังไม่เคยมีการศึกษาวิจัยมาก่อนหน้านี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งเพื่อศึกษาผลของการเติมบิสมาทออกไซด์และอัตราการเผาที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์ไรต์เล็กน้อยของเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์

6.2 ขั้นตอนการทดลอง

เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์ (BiFeO_3) เจือด้วย Bi_2O_3 (ร้อยละ 1–7 โดยน้ำหนัก) ถูกเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยสารตั้งต้นจะได้รับการชั่งน้ำหนักเพื่อให้องค์ประกอบของความต้องการ แล้วผสมในเอทานอลในเครื่องผสมเป็นเวลา 24 h โดยใช้เซอร์โคเนียเป็นสื่อขัดในการบด โดยได้มีการเจือ Bi_2O_3 ก่อนที่จะมีการเผาแคลไซน์เพื่อชดเชยบิสมาทออกไซด์ที่มีการระเหยหายไปจากตัวอย่างที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ในการทดลองนี้ได้ปรับให้อัตราการให้ความร้อนอยู่ในช่วง $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ และทำการวิเคราะห์โครงสร้างวัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 6.1 การตรวจสอบวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สมบัติไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR สมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อยทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวัดสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อย (Radiant Technologies Inc.)

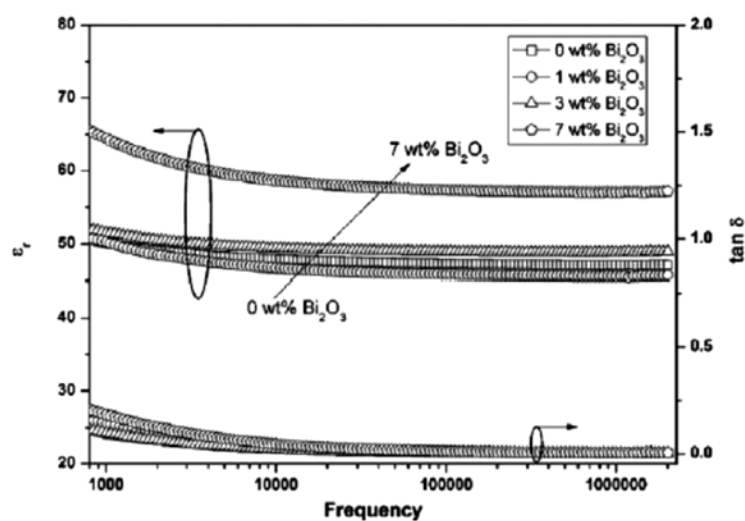


รูปที่ 6.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BiFeO₃ เจือด้วย Bi₂O₃ ที่ปริมาณต่างๆ โดย (a-c) เผาด้วยอัตรา 10, 5, 1 °C/min ตามลำดับ และ (d) แสดงผลที่ได้ในการฉีกของเซรามิก โดยรูปภายในทุกรูปแสดงความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของวัฏภาคแปลกปลอมที่เกิดขึ้น

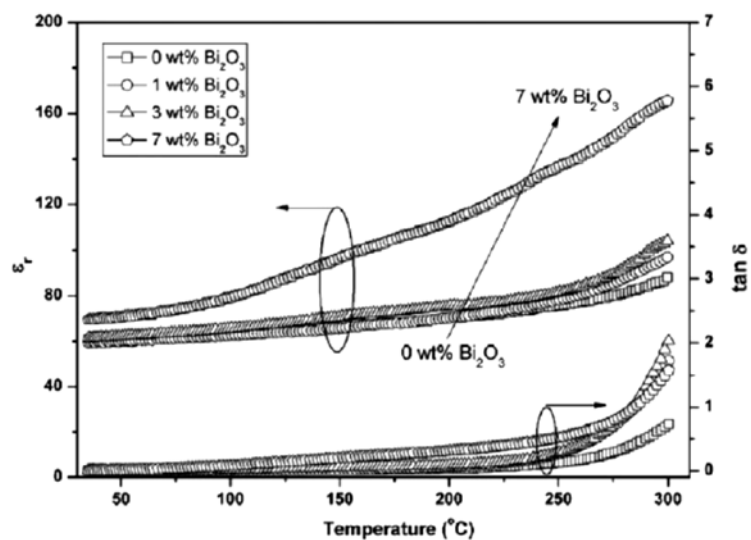
6.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการฉีกแผ่นเคลือบ พบว่าวัฏภาคหลักของสารคือ BiFeO₃ ตัวอย่างมีสมมาตรแบบบรอมโบอีตรอลตามไฟล์มาตรฐานเลขที่ 86-1518 โดยมีวัฏภาคเจือปนคือ Bi₃₆Fe₂O₅₇ ซึ่งปริมาณของ Bi₃₆Fe₂O₅₇ จะเพิ่มขึ้นเมื่อ Bi₂O₃ เพิ่มขึ้นในแต่ละอัตราการเผา ซึ่งวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BiFeO₃ จะพบเมื่อมีการให้ความร้อนด้วยอัตรา 1 °C/min และมีการเจือ Bi₂O₃ น้อยกว่า 3 % โดยน้ำหนัก ในการฉีกของเซรามิก พบว่าวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BiFeO₃ พบได้เมื่อมีการเจือน้อยกว่า 7 % โดยน้ำหนัก

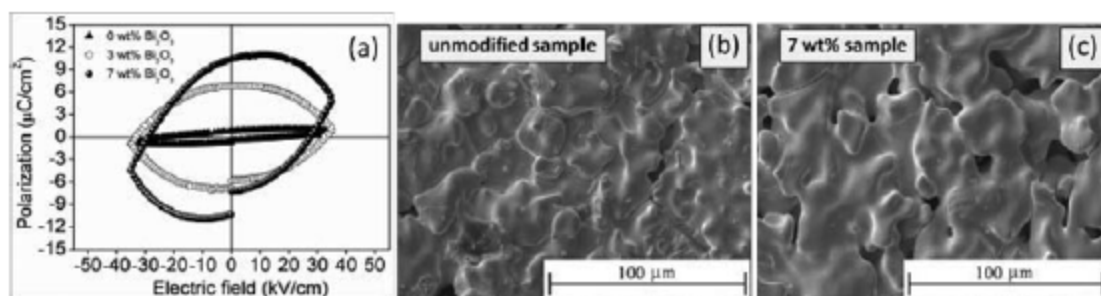
และเมื่อทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก จะได้ดังรูปที่ 6.2 และ 6.3 ผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานของนักวิจัยท่านอื่น[14,15] โดยการเจือ Bi₂O₃ มีแนวโน้มทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณการเจือมากขึ้นซึ่งน่าจะเป็นเพราะมีการเจือมากเกินไป ทำให้มีการระเหยของบิสมาทเป็นปริมาณมากจึงทำให้เกิดรูพรุน โดยยืนยันได้จากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 6.4 (b และ c)



รูปที่ 6.2 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่



รูปที่ 6.3 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ



รูปที่ 6.4 (a) P-E ฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่าง (b,c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของเซรามิก BiFeO₃ ที่เจือด้วย Bi₂O₃ เป็นปริมาณ 0.0 และ 7.0 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

นอกจากนี้ จากการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า สมบัตินี้สามารถถูกปรับปรุงได้จากการเจือ Bi_2O_3 ดังรูปที่ 6.4 (a) แต่ยังมีลักษณะของการเป็นตัวนำอยู่ โดยผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานของนักวิจัยท่านอื่น[16,17] ซึ่งน่าจะเกิดจาก Bi_2O_3 ส่วนเกินที่เติม ซึ่งอาจทำให้เกิดวัฏภาคของเหลวในระหว่างการเผา ในกรณีที่เติม Bi_2O_3 เป็นจำนวนมาก สารเติมจะสามารถชดเชยปิสัมที่สูญเสีย อย่างไรก็ตาม มันจะทำให้เกิดรูพรุน ซึ่งไม่สามารถกำจัดหลังจากการเผา ซึ่งจะก่อให้เกิดโครงสร้างรูพรุนและเป็นผลให้สารตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าสูง [18]

6.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาผลกระทบจากการเติม Bi_2O_3 ส่วนเกินและอัตราการให้ความร้อน ในการรักษาเสถียรภาพของวัฏภาค BFO พบว่าอัตราการให้ความร้อนเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ สำหรับการเกิดวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BFO โดยสารตัวอย่างที่ใช้เติม Bi_2O_3 ที่แตกต่างกัน จะถูกเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม พบว่าสำหรับตัวอย่างเซรามิกที่เติม 0-3wt% ส่วนเกิน มีทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของตัวอย่างเซรามิกยังได้รับการปรับปรุงโดยเติม Bi_2O_3 ส่วนเกิน

6.5 เอกสารอ้างอิง

1. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **67**, 180401 (2003).
2. W. M. Zhu, and Z. G. Ye, *Ceram. Int.* **30**, 1435–1442 (2004).
3. G. Cheng, M. Xiangjian, S. Jinglan, M. Jianhua, L. Tie, and C. Junhao, *Ferroelectrics*. **406**, 137–142 (2010).
4. Y. H. Chu, L. W. Martin, Q. Zhan, P. L. Yang, M. P. Cruz, K. Lee, M. Barry, S. Y. Yang, and R. Ramesh, *Ferroelectrics*. 2007; **354**: 167–177.
5. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*. **299**, 1719–1722 (2003).
6. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, *Phys. Rev.* **71**, 014113 (2005).
7. J. K. Kim, S. S. Kim, and W. J. Kim, *Mater. Lett.* **59**, 4006–4009 (2005).
8. X. Yan, J. Chen, Y. Qi, J. Cheng, and Z. Meng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 265–269 (2010).
9. A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 2005.
10. D. Rout, K. Moon, and S. L. Kang, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 618–626 (2009).
11. J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **4**, 1182–1185 (2012).

12. A. Z. Simões, G. C. C. da Costa, M. A. Ramirez, J. A. Varela, and E. Longo, *Mater. Lett.* **59**, 656–661 (2005).
13. N. J. Seong, J. H. Park, and S. G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072904 (2007).
14. M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2764–2766 (2000).
15. M. Kumar, and K. L. Yadav, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242901 (2007).
16. X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1071–1075 (2005).
17. L. Jung-Kun, P. Byungwoo, and H. Kug-Sun, *J. Appl. Phys.* **88**, 2825 (2000).
18. J. P. Stuart, M. A. Neil, T. Alan, W. Xiaoru, X. Meisheng, R. Michael, and S. Kevin, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1885–88 (1997).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 6)

7. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกค่าสูงในเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ผ่านการอบอ่อน

7.1 บทนำ

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ หรือ PZT เป็นที่รู้จักกันดีในกลุ่มวัสดุไพโซอิเล็กทริก โดยมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางตั้งแต่มีการค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1950 [1,2] เนื่องจากว่าเซรามิกในกลุ่มนี้มีสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่ดี รวมถึงมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($>350^\circ\text{C}$)

เซรามิก PZT และเซรามิกที่มีองค์ประกอบของ PZT กับตัวรับ (acceptors) และตัวให้ (donors) นั้น มีความสำคัญอย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ตัวตรวจจับ (detectors) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์-ออปติก (electro-optics) รวมถึงค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้น โดยมีการรายงานว่าวัสดุ PZT นั้นจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่สูง เมื่อมีส่วนประกอบที่อยู่ในบริเวณรอยต่อวัฏภาค (Morphotropic Phase Boundary : MPB) โดยมีอัตราส่วน Zr ต่อ Ti เป็น 52 กับ 48 ที่อุณหภูมิห้อง สารในกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกเชิงอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีการออกแบบให้มีความใกล้เคียงกับ MPB[2,3] โดยอาศัยการเจือเพื่อเพิ่มสมบัติของสาร อาทิเช่น การเจือสารในกลุ่มโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth metal) เช่น Sr^{2+} Ca^{2+} และ Ba^{2+} ที่นิยมใช้ในการเจือในตำแหน่งของ Pb^{2+} โดย Zheng และคณะ[4] ได้รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของ PZT โดยการเจือ Sr พบว่ามีการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของ PZT ได้ ซึ่งในการเจือ Sr ใน PZT นั้นพบว่ามีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนจาก MPB ไปเป็นเทอร์โกโนลมากขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าสูงสุดสำหรับองค์ประกอบที่มีความเป็นเทอร์โกโนลที่ไม่ใช่ที่ MPB โดยตรง

ถึงแม้ว่าสมบัติทางไฟฟ้าที่แข็งแกร่งของเซรามิกที่มี PZT เป็นองค์ประกอบนั้นจะมีการรายงานโดยทั่วไป แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติที่ดีของวัสดุนี้ยังมีผลมาจากกระบวนการเตรียม ซึ่งได้มีการเสนอว่าเทคนิคการเผาแบบต่างๆ สามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิก โดยพบว่าวิธีการอบอ่อน (annealing) หลังการเผาผนึก (sintering) ได้ถูกนำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก จำพวกไพโซอิเล็กทริก[5.6] ที่มีโครงสร้างซับซ้อน ซึ่งการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าหลังจากการอบอ่อนของเซรามิกบางระบบนั้นจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาคและความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบของสาร[6] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะได้ทำการศึกษาวิธีการอบอ่อนหลังจากการเผาผนึกกับเซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ และทำการวิเคราะห์สมบัติของเซรามิกดังกล่าวโดยใช้เทคนิคต่างๆ รวมถึงอธิบายผลของ ค่าความหนาแน่น การเปลี่ยนองค์ประกอบวัฏภาค โครงสร้างทางจุลภาค และความเป็นเนื้อเดียวกันของเซรามิกดังกล่าว

7.2 การทดลอง

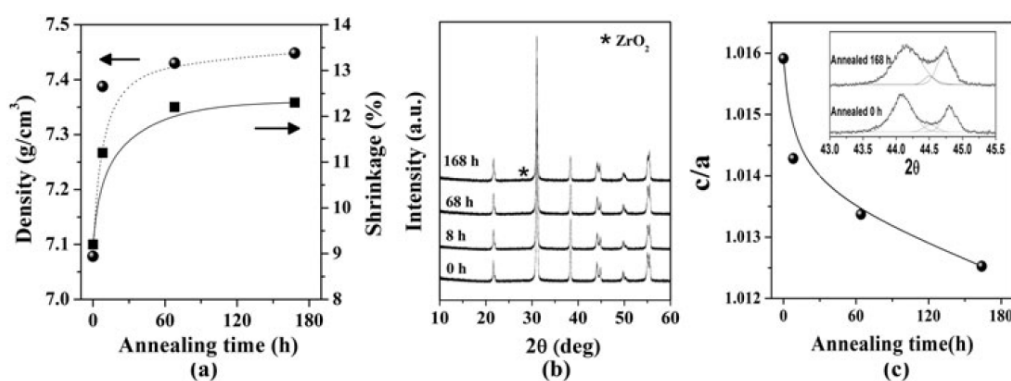
ในงานนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก เพรโรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ได้จากการอบอ่อน หลังจากผ่านการเตรียมด้วยวิธีแบบปฏิกิริยาของแข็ง นำวัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ PbO , ZrO_2 , SrCO_3 , Sb_2O_3 and TiO_2 มาชั่งตามแล้วบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงที่ได้นำไปเผาที่อุณหภูมิ 925 °C เป็นเวลานาน 4 h หลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญ หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100-1275 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min เพื่อที่จะลดการสูญเสียของตะกั่วเนื่องจากการระเหยของ PbO บรรยากาศ จะมีการใช้สาร PbZrO_3 (PZ) เป็นผงกลบในการเผาทำการอบอ่อนที่ 900 °C เป็นเวลาต่างๆ ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะคริมีดิส หลังจากนั้นนำเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุด มาทำการระบุลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของผงและชิ้นงานเซรามิกวัดโดยการใช้การเลี้ยวเบนทางแสง การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดถูกใช้ เพื่อทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบ พื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และความคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผา ระบบการวัดเพอร์โร

อิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวังวนฮิสเทอรีซิสลูป ($P-E$) สำหรับการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกนั้น ทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่จะนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่องวัด d_{33}

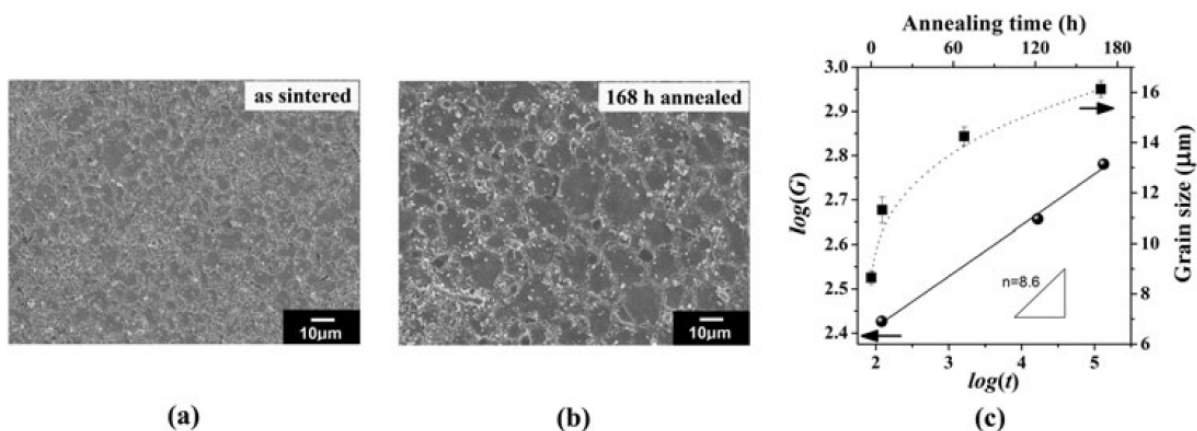
7.3 ผลการทดลอง

พบว่า ความหนาแน่นและการหดตัวของสารจะเพิ่มขึ้นตามเวลาการอบอ่อน (รูปที่ 7.1) นอกจากนี้ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นำสังเกตว่ามีการหดตัวของสาร โดยมีการหดตัวเล็กน้อยเมื่อเวลาการอบอ่อนมากขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่ากระบวนการเผาผนึกเกือบเสร็จสมบูรณ์เมื่อตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 1250°C สำหรับ 2 h ซึ่งการอบอ่อนจะทำให้ความหนาแน่นใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นที่สูงสุดของสารนั้น[4,7]

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ทุกสารตัวอย่างเป็นวัฏภาคบริสุทธิ์ ยกเว้นการอบอ่อนที่ 168 h (รูปที่ 7.1 (b)) วัฏภาคแปลกปลอมคือ ZrO_2 ตามข้อมูลไฟล์เลขที่ 005-0543 ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการระเหยของ PbO ในกระบวนการความร้อน[8] และเมื่อทำการขยายพีคของรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 45 องศา พบว่า กรณีที่ไม่มีการอบอ่อนจะมีการแยกพีคอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นถึง วัฏภาคเทอร์โกนอลที่มีปริมาณมาก แต่หลังจากการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h พีคที่แยกดังกล่าวกลับรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีวัฏภาครอมโบอีตรอลปรากฏมากขึ้น (รูปด้านในของรูปที่ 7.1 (c))

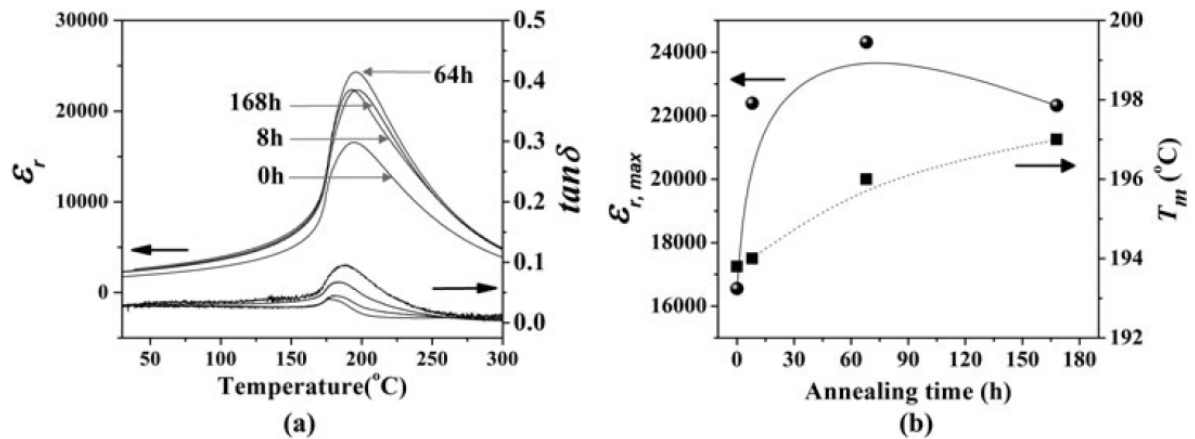


รูปที่ 7.1 (a) ความหนาแน่นและการหดตัวที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาอบอ่อน (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ศึกษา และ (c) ค่า c/a ของเซรามิกที่ศึกษา โดยรูปด้านในรูป (c)แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสารตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อน และผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h ที่มุม 2θ ประมาณ 45 องศา



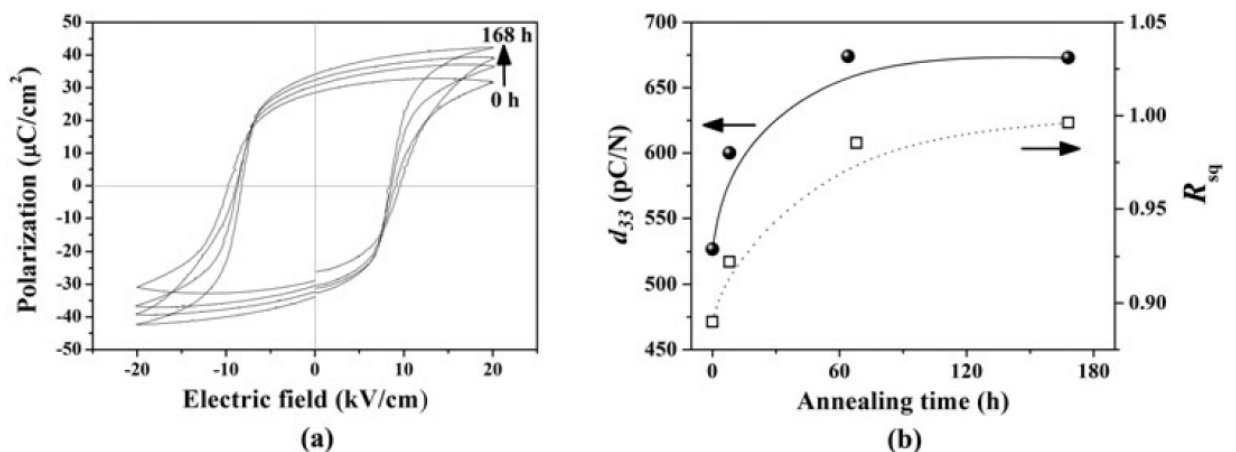
รูปที่ 7.2 (a, b) แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อน และอบอ่อนที่ 168 h (c) แสดงขนาดเกรนและ $\log$ (ขนาดเกรน) ที่เป็นฟังก์ชันของ $\log$ (เวลาการอบอ่อน)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยภาพ SEM พบว่า ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นตามเวลาการอบอ่อน โดย (รูปที่ 7.2 (c)) โดยเมื่อคำนวณหาพารามิเตอร์ของการเติบโตของเกรนจากสมการ[9] $G^n - G_0^n = kt$ (โดยที่ G เป็นเกรน t เป็นเวลาการเผา, G_0 เป็นขนาดของเมล็ดข้าวเริ่มต้น k เป็นค่าคงที่ และ n เป็นพารามิเตอร์ของการเติบโตของเกรน พบว่า คำนี้อาจคำนวณได้เท่ากับ 8.6 (รูปที่ 7.2 (c)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนมีอัตราการเติบโตที่ช้า



รูปที่ 7.3 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ และ (b) ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาค (T_m) ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาการอบอ่อน

จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสาร (รูปที่ 7.3) พบว่า กระบวนการอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงจากเฟสโรอิเล็กทริกไปสู่อุณหภูมิของพาราอิเล็กทริก (T_m) โดยค่าที่สูงที่สุดมีค่ามากกว่า 24,300 ที่ T_m ซึ่งพบในสารตัวอย่างที่ใช้เวลาการอบอ่อนที่ 64 h โดยมีค่ามากกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อน 52 % นอกจากนี้ อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาสดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการอบอ่อนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 7.4 (a) วงฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลาต่างๆ และ (b) ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก และค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงฮิสเทอรีซิส

ผลการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพซิโวลีติก พบว่า ระยะเวลาการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 7.4 (a)) และสัมประสิทธิ์โพซิโวลีติก (d_{33}) เพิ่มขึ้น โดยวงฮิสเทอรีซิสที่มีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกสูงสุดพบได้ในสารตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h ซึ่งการวัดความเป็นสี่เหลี่ยมของวงฮิสเทอรีซิส (R_{sq})
$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{Pr_{1.1}E_c}{P_r}$$
 โดยที่ P_s เป็นโพลาริซิมตัวและ $P_{1.1}E_c$ เป็นโพลาริซิมที่สนามไฟฟ้าที่เท่าเทียมกัน 1.1 เท่าของสนามบิบบังคับ (E_c)[11] ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการอบอ่อนมากขึ้น (รูปที่ 7.4 การศึกษาก่อนหน้านี้ได้นำเสนอว่าโดเมนในเกรนมีขนาดใหญ่จะเปลี่ยนทิศได้ง่ายภายใต้สนามไฟฟ้าเมื่อเทียบกับเกรนที่มีขนาดเล็ก ซึ่งส่งผลให้ค่าโพลาริซิมคงค้าง (P_r) สูงและสนามไฟฟ้าบิบบังคับ (E_c) ต่ำ[10] ดังนั้นการเพิ่มของ P_r สูง น่าจะเกี่ยวข้องกับขนาดเกรน

ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีติกของตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนมีค่าเท่ากับ 527 pC/N ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่มีการรายงานของกลุ่มวิจัยอื่น[12] อย่างไรก็ตาม ค่าโพซิโวลีติกที่มีค่าสูงสุดจะมีค่า 670 pC/N ซึ่งพบในตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อน 64 h (รูปที่ 7.4 (b)) โดยค่าที่สูงนี้สามารถอธิบายได้จากค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น และการปรากฏของวัฏภาค 2 วัฏภาค อันได้แก่ วัฏภาคเทตระโกนอล และรอมโบอีตรอล ในสารที่ผ่านการอบอ่อนมากขึ้นนอกจากนี้ความเป็นเนื้อเดียวกันหลังการอบอ่อนก็น่าจะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติข้างต้น

นอกจากนั้นแล้วค่า E_c ที่พบได้จากตัวอย่างที่มีการอบอ่อนอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีติกเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารสามารถทำให้เกิดขั้วง่ายขึ้น [13]

7.4 สรุป

วิธีการอบอ่อนถูกนำไปใช้กับเซรามิก PZT_{Sr_{0.5}sb} เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้า ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าที่วิธีอบอ่อน 68 h เป็นเวลาที่ดีที่สุด เพื่อได้รับอิเล็กทริกที่ดีที่สุดที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้า โดยการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับ ความหนาแน่น โครงสร้างทางจุลภาค เปลี่ยนแปลงวัฏภาคและความสม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีของกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา

7.5 เอกสารอ้างอิง

1. N. Mizutani, N.Wakiya, K. Shinozaki, and N. Ishizawa, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1121–1131 (1995).
2. A. J. Moulson, and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, (1990).
3. K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, (2000).
4. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371–1375 (2001).
5. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, Sirisoonthorn, and K. Pengpat, *Ferroelectric* **416**, 158–167 (2011).
6. G. Rujijanagul, S. Nabunmee, P. Jarupoom, and T. Tunkasiri. *Ferroelectric* **416**, 16–21 (2011).
7. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3009–13 (2000).

8. N.Vittayakorn, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* **18**, 2882–2889 (2003).
9. M. C. Chaturvedi, S. Banerjee, and A. K. Jena, *Scripta Materialia*. **36**, 265–361 (1997).
10. I. Coondoo, and A. K. Jha, *Mater. Lett.* **63**, 48–50 (2010).
11. G. H. Haertling, and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).
12. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2337–2344 (2002).
13. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, *Mater. Lett.* **59**, 2437–2441 (2005).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 7)

8. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เจือด้วย Ga_2O_3 (BFGN)

8.1 บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีนักวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุ เพื่อให้ได้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นเก็บประจุ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์[1-4] โดยวัสดุจำพวกแบเรียมไอออนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ หรือ BFN) เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกโดย Saha และ Sinha [4] ในปี ค.ศ. 2002 โดยอาศัยกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบแข็ง พบว่า เซรามิก BFN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 10^3 ถึง 10^5 ครอบคลุมช่วงอุณหภูมิที่กว้างโดยมีลักษณะคล้ายวัสดุในกลุ่มรีแลกเซอร์ (relaxor) [5] โดยพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์นี้สามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักการของแมกเวล-วากเนอร์ โพลาริเซชัน (Maxwell-Wagner polarization) ซึ่งหลักการดังกล่าวจะถูกใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริกที่หลากหลายได้ ในบางกรณีอาจจะเกิดความบกพร่องขึ้นในเซรามิก ส่งผลให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันเกิดขึ้น ส่งผลให้มีความแตกต่างของระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ของบริเวณแถบนำไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น กำแพงศักย์แบบชอตกี (Schottky) สามารถเกิดจากความแตกต่างของความต้านทานที่บริเวณขอบเกรนและบริเวณเกรนของชั้นกึ่งตัวนำ โดยจะส่งผลให้เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง นอกจากนี้กำแพงศักย์แบบชอตกี ยังสามารถเกิดขึ้นระหว่างผิวของชั้นงานกับขั้วไฟฟ้า ซึ่งในกรณีของการเชื่อมต่อระหว่างเซรามิกกับโลหะก็มีหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้วโลหะกับชั้นงาน[11,12] ซึ่งกระบวนการทำขั้วโลหะมีผลต่อกำแพงศักย์นี้ และบางกรณีกำแพงศักย์นี้ยังเกี่ยวเนื่องกับการเกิดพันธะ ความบกพร่องพื้นผิว การซึมซับออกซิเจนและการปนเปื้อนของชั้นงานได้อีกด้วย[11]

นับตั้งแต่เซรามิก BFN ได้แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจอย่างหลากหลาย ได้มีการนำเสนอกระบวนการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของ BFN อย่างหลากหลาย อาทิเช่น กระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง[13] โซล-เจล[14] และเทคนิคไมโครเวฟ[15] เป็นต้น รวมถึงการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง BFN กับวัสดุอื่นๆ อาทิเช่น $(1-x)\text{BFN}-x\text{SrTiO}_3$ และ $(1-x)\text{BFN}-x\text{BaTiO}_3$ [16,17] อีกทั้งยังได้มีการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกจากการเจือแลนทานัม (La) และโซเดียม (Na) ในตำแหน่ง A ของ

โครงสร้าง ABO_3 ของเซรามิก BFN[18,19] อย่างไรก็ตามการศึกษาการตอบสนองของไดอิเล็กทริกจากการเจือในตำแหน่ง B ของ BFN นั้น ยังไม่มีการรายงานกันอย่างกว้างขวางนัก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของการเจือตำแหน่ง B ของเซรามิก BFN ในระบบเซรามิก $Ba(Fe_{1-x})Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFGN) โดยมีองค์ประกอบ $0.0 \leq x \leq 0.4$ โดยคาดว่าผลของงานวิจัยนี้สามารถพัฒนาเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง

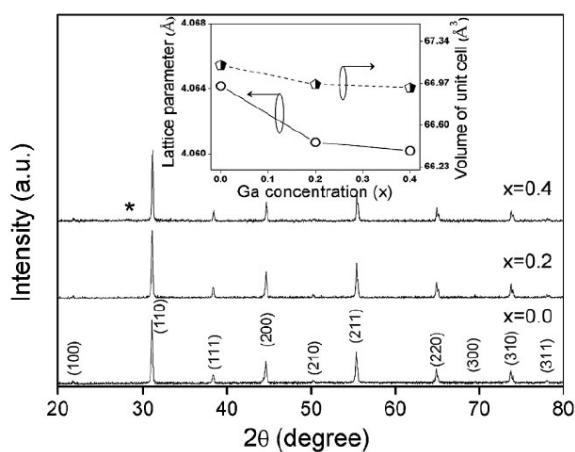
8.2 การทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $Ba(Fe_{1-x})Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ โดยที่ $x = 0.0-0.4$ ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงของ $BaCO_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ Ga_2CO_3 มาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวน ในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 12 h แล้วนำผงที่ได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1250^\circ C$ เป็นเวลา 4 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น $5^\circ C/min$ และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ C/min$ และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 4 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (Agilent E4980A)

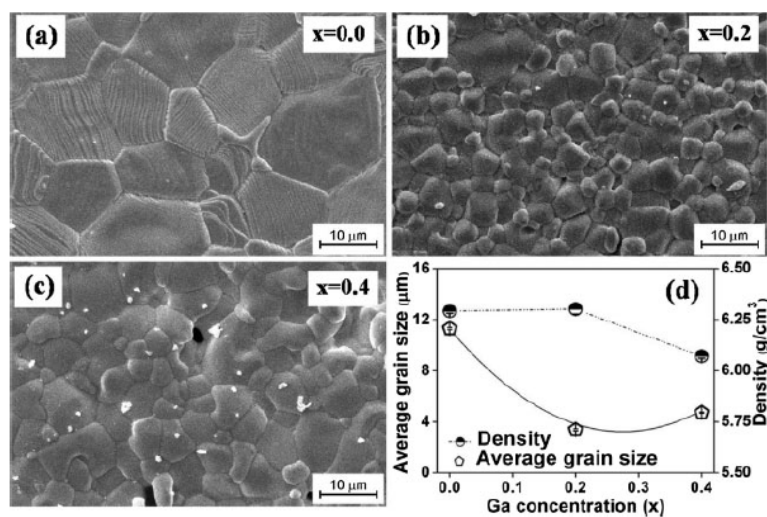
8.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์วัฏภาคโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิกแสดงโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเพอร์รอฟสไกต์ (ตามแฟ้มข้อมูล เลขที่ 01-089-2967) อย่างไรก็ตาม ได้มีการเสนอว่าโครงสร้างของ BFN อาจเป็นลักษณะอื่น [20,21] อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ เช่นกัน [15] สำหรับงานวิจัยนี้พบว่า ปริมาณการเจือแกเลียมออกไซด์ได้มากที่สุดอยู่ที่ $x=0.2$ (รูปที่ 8.1) โดยจะเกิด

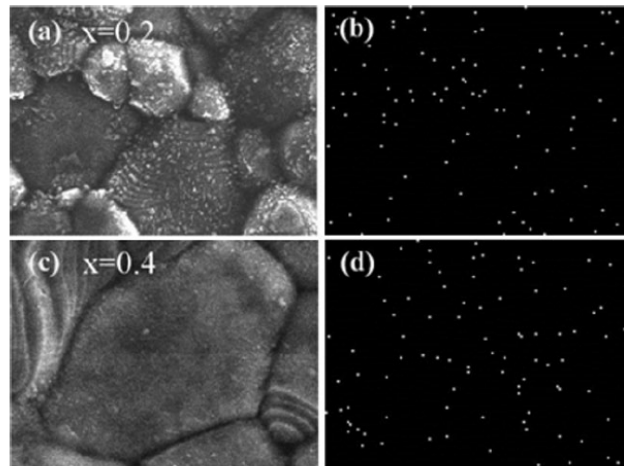
วัฏภาคแปลกปลอม ($BaGa_2O_4$) ตามแฟ้มข้อมูลเลขที่ 01-073-0276) ที่สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงในหน่วยเซลล์ (รูปในของรูปที่ 8.1) หลังการเจือแสดงให้เห็นว่ามีไอออนของ Ga แพร่เข้าไปในผลึก BFN



รูปที่ 8.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BFGN รูปภายในแสดงแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Ga โดย “*” แสดงถึงวัฏภาคแปลกปลอม (BaGa_2O_4 ตามแฟ้มข้อมูลเลขที่ 01-073-0276)

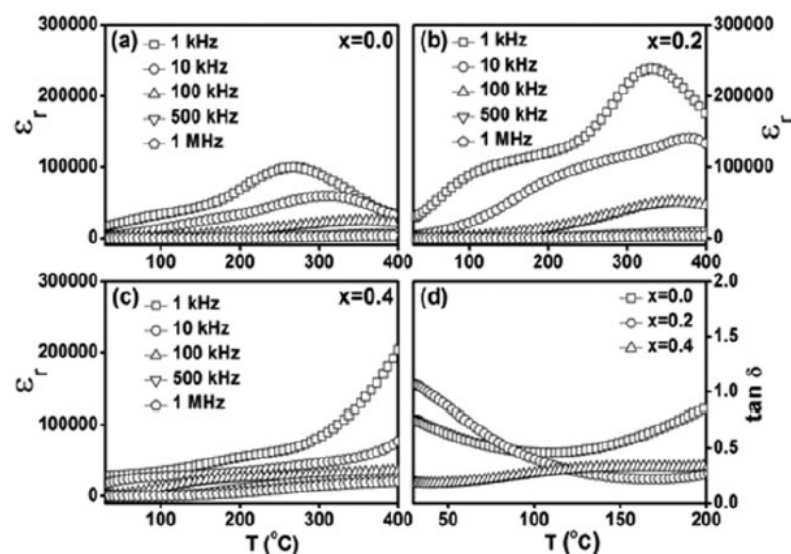


รูปที่ 8.2 (a-c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของเซรามิก BFGN และ (d) ความหนาแน่นและขนาดเกรนที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Ga



รูปที่ 8.3 ภาพ SEM ของพื้นผิว (a) และ (b) และผลการวิเคราะห์ EDS ที่สอดคล้องกับภาพ SEM (c) และ (d) ของสารตัวอย่างที่ $x=0.2$ และ 0.4 ตามลำดับ

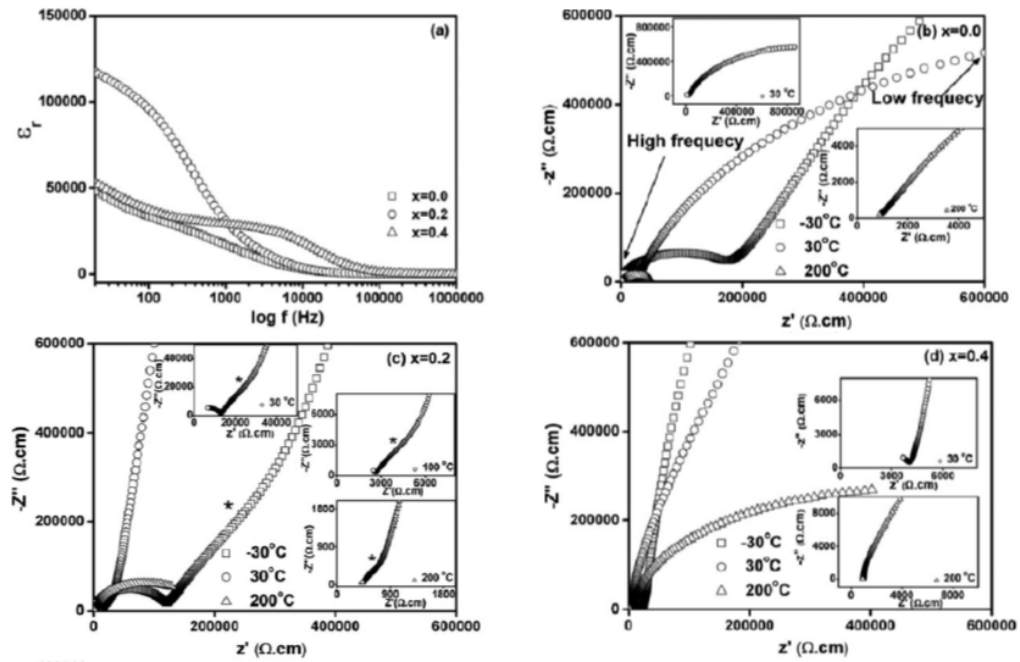
จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (รูปที่ 8.2) พบว่าค่าเฉลี่ยขนาดเกรน ลดลงหลังการเจือสาร ซึ่งแสดงว่า Ga จะลดการเติบโตของเกรน กราฟของความหนาแน่นเทียบกับความเข้มข้นของ Ga จะแสดงในรูป 8.2 (d) สารตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด โดยค่าความหนาแน่นมากสอดคล้องกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเช่น สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ มีความพรุนสูง ได้ทำการวิเคราะห์เชิงเคมีโดยเทคนิค energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ซึ่งผลจาก SEM และ EDS ที่เกี่ยวข้อง พบว่า จุดสีขาวในการทำแผนที่ EDS ระบุถึง Ga ในกรณีตัวอย่างที่ $x=0.2$, Ga จะอยู่ที่ขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ ลักษณะคล้ายกันนี้จะพบในสารตัวอย่างที่ $x=0.4$ แต่จำนวนจุดสีขาวจะมากขึ้นภายในเกรน เมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่ $x = 0.2$ ซึ่งการเจือ Ga นี้จะทำให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีในสาร ซึ่งอาจจะเกิดสารประกอบของ Ga ขึ้น โดยบางครั้งไม่อาจตรวจพบได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [22]



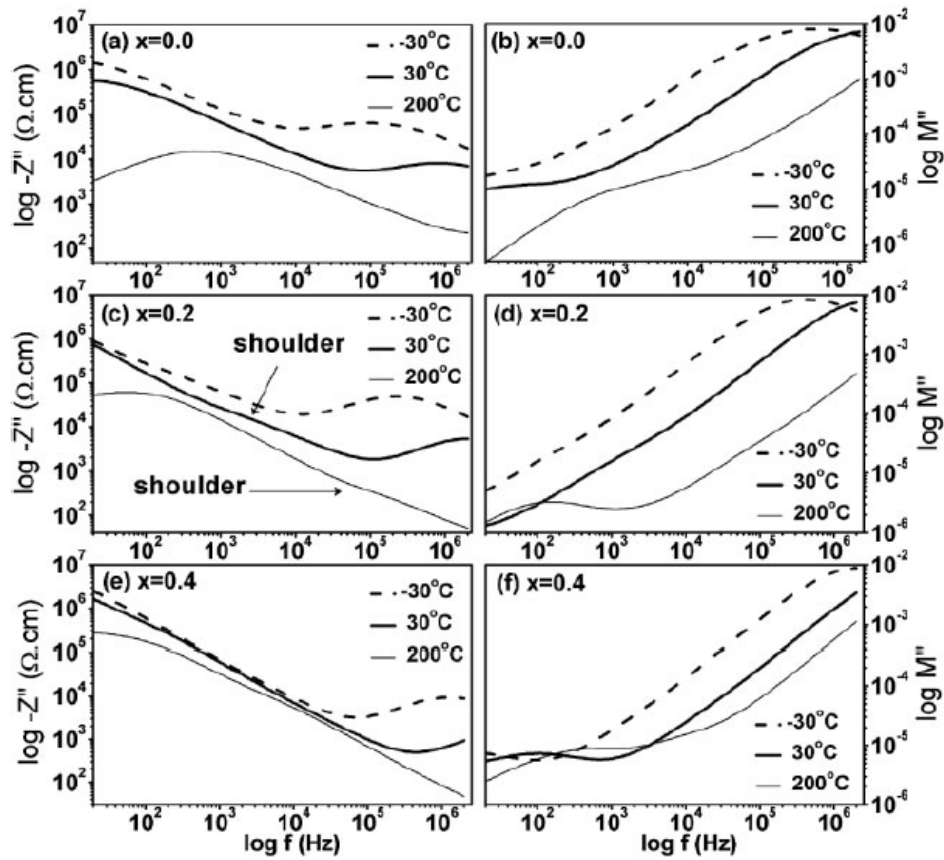
รูปที่ 8.4 (a-c) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (d) การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก BFGN

จากนั้นตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกที่ $x=0.0$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ[5,23] อย่างไรก็ตาม เซรามิกที่เจือแกกลีเทียมออกไซด์ที่ $x=0.2$ เซรามิกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก โดยให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 240,000 ที่ความถี่เท่ากับ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งสูงมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ ขณะที่เซรามิกที่เจือแกกลีเทียมออกไซด์ที่ $x=0.4$ นั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิ จากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 20,000 (ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์) เมื่อเทียบกับตัวอื่น และได้ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก การสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่เป็นฟังก์ชันความถี่ (รูปที่ 8.5(a)) พบว่าเส้นโค้งไดอิเล็กทริกมีลักษณะลดลงเป็นขั้นบันได ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของตัวเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 รูปที่ 8.4(d) แสดงค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ พบว่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.4$ ที่ 1 kHz อยู่ในช่วง 0.17-0.27 จากอุณหภูมิห้องจนถึง 100 °C ในขณะที่งานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นก่อนหน้ามีค่า 0.96-4.29 ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน [24]

ดังนั้นจึงทำการศึกษาคู่ด้วยโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน[11,25] ดังรูปที่ 8.5(b-d) พบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.0$ และ 0.4 ปรากฏวง 2 วง ในกราฟ Z^* (กราฟ $-Z''$ และ Z') โดยวงที่มีความถี่สูงจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของเกรน [11] และวงที่มีความถี่ต่ำจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของขอบเกรน[11] ซึ่งบ่งถึงการตอบสนองของตัวเกรนและขอบเกรน แต่สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$ ปรากฏ 2 วง เช่นเดียวกัน แต่ปรากฏมีวงแทรกระหว่าง 2 วงดังกล่าว ซึ่งกรณีนี้น่าจะเกิดขึ้นจากการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 (ที่ความถี่ปานกลาง) และเมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $\log Z''$ และ $\log M''$ เทียบกับความถี่ พบว่าได้ผลสอดคล้องกับกราฟ Z^* โดยเมื่อทำการหาพลังงานกระตุ้น จากกราฟ $\log Z''$ และ $\log M''$ โดยใช้สมการ $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ [26] โดยที่ σ คือสภาพการนำไฟฟ้า และ $\sigma=R^{-1}$) พบว่าได้ค่าดังตารางที่ 8.1 ซึ่งผลสอดคล้องกับปรากฏการณ์ของการตอบสนองของเกรน[27,28] ที่เกี่ยวข้องกับกลไกของเกิดโพลารอนอันเนื่องจากการมี Fe^{2+}/Fe^{3+} ในสารตัวอย่าง[29] และขอบเกรน [27] ในตัวอย่างที่ $x = 0.0$ และ 0.4 และการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 ในตัวอย่างที่ $x = 0.2$ ซึ่งได้มีการรายงานก่อนหน้านี้มีพลังงานกระตุ้นของอิเล็กตรอนสำหรับการนำของตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจนแทนอยู่ในช่วง 0.8-1.0 eV [5, 30, 31] ซึ่งใกล้เคียงกับการตอบสนองของข้อ 4 ไฟฟ้า จึงมีความเชื่อว่า ช่องว่างของออกซิเจนอาจมีส่วนร่วมสำหรับการตอบสนองของข้อ 4 ไฟฟ้าในกลุ่มตัวอย่างที่ $x=0.2$



รูปที่ 8.5 (a) กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ (b-d) กราฟ $-Z''$ และ Z' ของสารตัวอย่างที่ $x = 0.0-0.4$ ตามลำดับ



รูปที่ 8.6 แสดงกราฟ $\log -Z''$ และความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ -30 , 30 , และ 200°C

จากผลทั้งหมดพบว่าค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถอธิบายในเทอมของกลไกของแม็กเวล-วากเนอร์ โพลาริเซชัน โดยเกิดจากเกรน ขอบเกรนสำหรับตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.4 นอกจากนี้เกิดผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$

ตารางที่ 8.1 ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และขั้ว

x	ค่าพลังงานกระตุ้น		
	เกรน	ขอบเกรน	ขั้ว
0.0	0.19	0.73	—*
0.2	0.18	—*	0.91
0.4	0.16	0.66	—*

หมายเหตุ * ไม่สามารถหาค่าได้

8.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาผลของการเจือ Ga ที่มีต่อสมบัติของเซรามิก BFN พบว่าขีดจำกัดการละลายของ Ga ใน BFN จะอยู่ที่ $x = 0.2$ โดยการเจือ Ga จะชะลอการเจริญเติบโตของเกรน สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ แสดงค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่าเซรามิกตัวอื่นๆ ทั้งหมด สารตัวอย่างทุกตัวแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงใน ขณะที่ตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก สำหรับตัวอย่าง $x = 0.4$ นั้นแสดงเสถียรภาพของค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับความร้อนที่ดี ในช่วงจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 100°C ซึ่งดีกว่าทุกสารตัวอย่าง จากการวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กทริกโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกโพลาริเซชันของแม็กเวล-วากเนอร์ ที่เกี่ยวข้องกับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่า การตอบสนองไดอิเล็กทริกของตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.4 จะเกี่ยวข้องกับเกรน และขอบเกรน แต่สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$ จะเกี่ยวข้องกับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้ตัวอย่างที่ $x=0.2$ แสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก และยังมีการตอบสนองกับความถี่ที่สูงมากด้วย

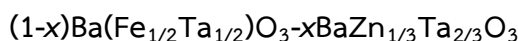
8.5 เอกสารอ้างอิง

1. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93, 190 (2010).
2. F. M. Li, B. C. Bayer, S. Hofmann, S. P. Speakman, C. Ducati, W. I. Milne, and A. J. Flewitt, Phys. Status Solidi B 250, 957 (2013).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
4. S. Saha and T. P. Sinha, Phys. Rev. B 65, 134103 (2002).
5. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90, 022904 (2007).
6. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21 (2010).
7. C. C. Wang and S. X. Dou, Solid. State Commun. 149, 2017 (2009).

8. G. Catalan, D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3078 (2000).
 9. S. Krohns and P. Lunkenheimer, *J. Appl. Phys.* 103, 084107 (2008).
 10. M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 109, 084106 (2011).
 11. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 105, 114109 (2009).
 12. W. Li and R. W. Schwartz, *Phys. Rev. B* 75, 012104 (2007).
 13. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S, S121 (2012).
 14. C. Y. Chung, Y. H. Changa, G. J. Chen, and Y. L. Chai, *J. Cryst. Growth.* 284, 100 (2005).
 15. N. Charoenthai, R. Traiphol, and G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* 62, 4446 (2008).
 16. N. K. Singh, P. Kumar, and R. Rai, *J. Alloys. Compd.* 509, 2957 (2011).
 17. H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, and F. Wang, *Ceram. Int.* 38, 1745 (2012).
 18. C. Y. Chung, Y. H. Chang, and G. J. Chen, *J. Appl. Phys.* 96, 6694 (2004).
 19. K. F. Liao, Y. S. Chang, Y. L. Chai, Y. Y. Tsai, and H. L. Chen, *Mater. Sci. Eng. B* 172, 300 (2010).
 20. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross, and M. S. RamachandraRao, *J. Appl. Phys.* 95, 7528 (2004).
 21. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 249 (2002).
 22. [22] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T. P. Comyn, J. Y. He, and S. J. Milne, *Mater. Res. Bull.* 42, 1269 (2007).
 23. S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* 9, 993 (2009).
 24. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, R. Gua, and A. S. Bhalla, *Mater. Res. Bull.* 47, 2867 (2012).
 25. D. C. Sinclair and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 66, 3850 (1989).
 26. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 86, 6355 (1999).
 27. A. Feteira, D. C. Sinclair, and M. T. Lanagan, *J. Appl. Phys.* 101, 064110 (2007).
 28. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 98, 084101 (2005).
 29. W. Xia, C. C. Wang, P. Liu, J. L. Ye, and W. Ni, *Curr. Appl. Phys.* 13, 1743 (2013).
 30. S. Ke, H. Fan, and H. Huang, *J. Electroceram.* 22, 252 (2009).
 31. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90, 192905 (2007).
 32. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal, *J. Alloys Compd.* 509, 1800 (2011).
 33. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav, *J. Alloys Compd.* 591, 224 (2014).
- (โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 8)

ผลการวิจัยในปีที่ 2

9. การวัดไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของของเซรามิก



9.1 บทนำ

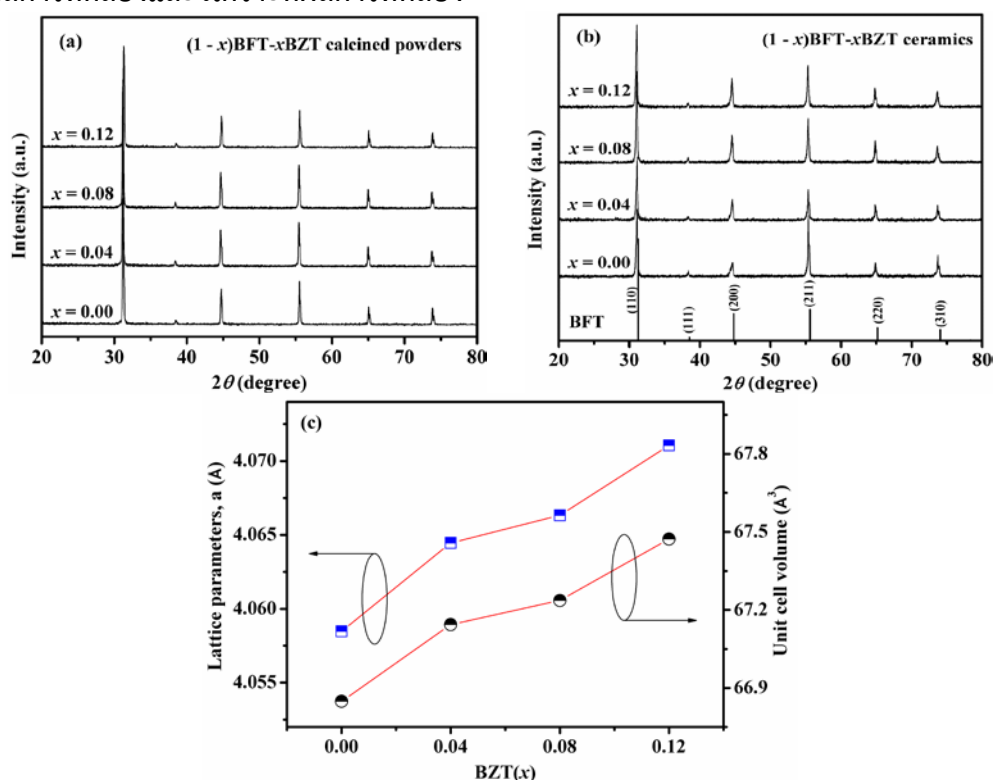
วัสดุค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบ $A(B'B'')\text{O}_3$ ได้ถูกพัฒนาอย่างกว้างขวางด้วยศักยภาพของมันที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุ[1,2] สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีสูตรทางเคมีเป็น $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ โดยที่ A คือ Sr, Ca, Ba และ B คือ Nb, Ta, and Sb มีความโดดเด่นน่าสนใจ ด้วยที่มันแสดงสมบัติโจแอนต์ไดอิเล็กทริก[3-8] โดยเฉพาะอย่างยิ่งหนึ่งในวัสดุโจแอนต์ไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจคือ $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (BFT) BFT ถูกสังเคราะห์ครั้งแรกโดย Galasso และคณะ[9,10] ต่อมา Jung และคณะ [11] ได้ยืนยันว่า BFT มีโครงสร้างแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง สมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT ได้ถูกรายงานไว้โดย Wang และคณะ[12] BFT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 1000-100000 ตลอดช่วงอุณหภูมิและความถี่ที่กว้างพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของ BFT สามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์[5,12] เซรามิก BFT ยังมีพฤติกรรมคล้ายกับรีแลกเซอร์ ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวคล้ายกับโจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ และ $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [13-15] Wang และคณะ[16] ได้รายงานไว้ว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือด้วย Al_2O_3 อย่างไรก็ตามสารละลายของแข็งระหว่าง BFT กับสารตัวอื่นๆ ยังไม่ได้มีการศึกษาที่กว้างขวางมากนัก เมื่อไม่นานมานี้วัสดุในกลุ่มไมโครเวฟได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อใช้ในงานทางด้านไมโครเวฟ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) คือหนึ่งในวัสดุกลุ่มไมโครเวฟที่น่าสนใจ ด้วยเหตุผลที่ว่ามันมีค่าการสูญเสียที่ต่ำมาก จากการค้นคว้าที่ผ่านมา ยังไม่มีใครทำการประดิษฐ์เซรามิกระหว่าง BFT กับ BZT เข้าด้วยกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษาผลของการเติม BZT ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT โดยที่ผงของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความถี่และอุณหภูมิจะถูกวัดเพื่อพิสูจน์ว่าการเติม BZT ช่วยปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT

9.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, ($x=0.00, 0.04, 0.08$ และ 0.12) ถูกสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผงบริสุทธิ์ของ BaCO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 และ ZnO ได้ถูกผสมเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนของสมการเคมี $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ผงของสารเคมีดังกล่าวจะถูกผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ถูกทำให้แห้งแล้วมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C แห่เป็นเวลา 6 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 100°C/h และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น 300°C/h จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความ

เข้มข้น 3.0 % และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm จากนั้นนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 4 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวิฤภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของเซรามิกนั้น เซรามิกจะถูกทำขั้วด้วยกาวเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 15 min ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับถูกตรวจสอบ โดยใช้เครื่องมือวัด HP 4284A LCR ซึ่งใช้เครื่อง cryostat (Sumitomo cryogenics) และ Lake Shore 331 temperature controller เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ

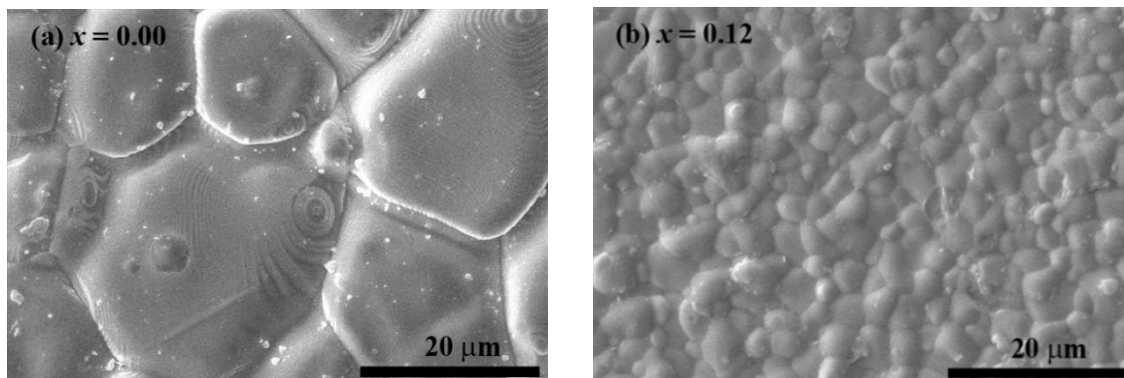
9.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง



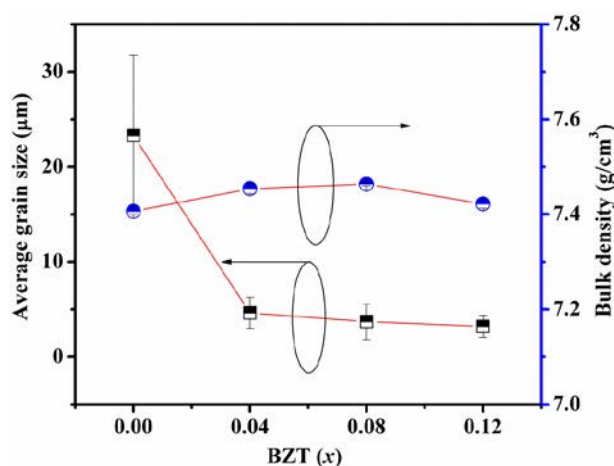
รูปที่ 9.1 รูปแบบ XRD ของ (1-x)BFT-xBZT (a) ผง (b) เซรามิก และ (c) ตัวแปรแลตทิซและปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ x

รูปที่ 9.1(a) แสดงรูปแบบ XRD ผงของ (1-x)BFT-xBZT จากการวิเคราะห์ทาง XRD แสดงให้เห็นว่าผงตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่เป็นเซรามิกแสดงในรูปที่ 9.1(b) ผล XRD แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์และมีสมมาตรแบบคิวบิก ผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Galasso และคณะ [9,10] Jung และคณะ [11], Wang และคณะ [12] และยังสอดคล้องกับไฟล์ ICSD หมายเลข 01-089-2966 ปริมาตรหน่วยเซลล์ของตัวอย่างซึ่งคำนวณจากสมมาตรคิวบิก พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 66.84 Å³ สำหรับตัวอย่าง x = 0.00 ไปเป็น 67.47 Å³ สำหรับตัวอย่าง x = 0.12 ปริมาตรหน่วยเซลล์ที่คำนวณได้นั้นสอดคล้องกับ

งานวิจัยของ Dotta และคณะ[17] ซึ่งเคยรายงานไว้ว่า BFT มีปริมาตรหน่วยเซลล์เท่ากับ $66.78 \text{ \AA}^3$ การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรหน่วยเซลล์ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของ BFT มีการบิดเบี้ยว

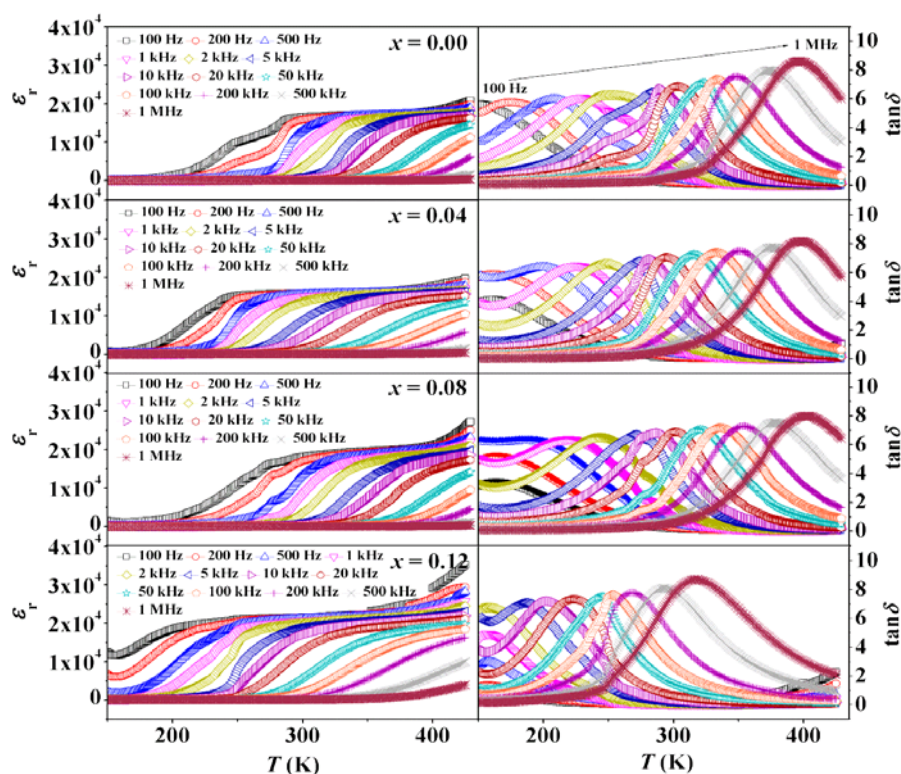


รูปที่ 9.2 ภาพ SEM ของเซรามิก (1-x)BFT-xBZT (a) $x = 0.00$ (b) $x = 0.12$



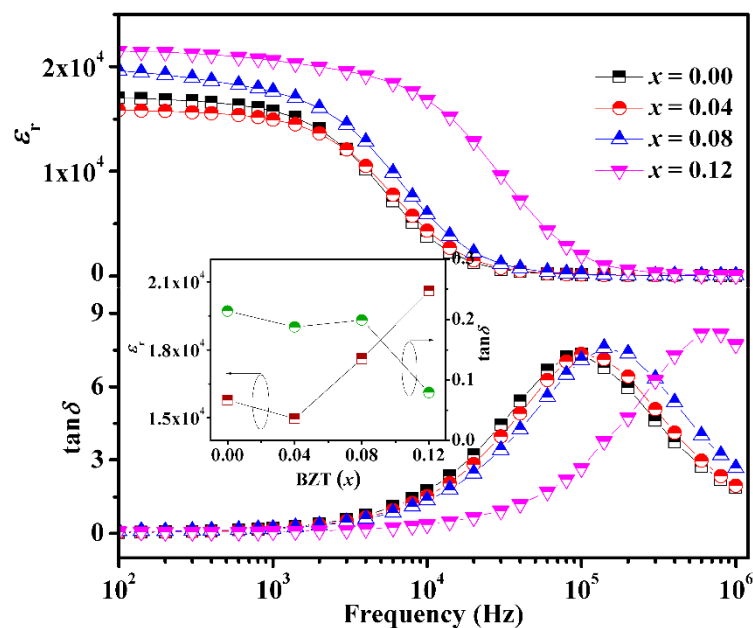
รูปที่ 9.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นเทียบกับ x ของเซรามิก (1-x)BFT-xBZT

รูปที่ 9.2 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก เซรามิกทุกตัวแสดงการแน่นตัวของโครงสร้างจุลภาค การวิเคราะห์ทางโครงสร้างจุลภาคแสดงให้เห็นว่าการเติม BZT ทำให้ขนาดของเกรนลดลง รูปที่ 9.3 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ BZT ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่าลดลงอย่างมาก จาก 23.29 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 4.70 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.04$ แต่หลังจากนั้นลดลงเพียงเล็กน้อยเป็น 3.21 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ การลดลงของขนาดเกรนแสดงให้เห็นว่า BZT ขัดขวางการเติบโตของเกรน ซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายคลึงกับสารละลายของแข็งของ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-SrTiO}_3$ [18] และ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ [19] การขัดขวางการเติบโตของเกรน อาจจะเป็นผลมาจากความเครียดซึ่งเกิดการฟอร์มตัวแบบสารละลายของแข็ง ความเครียดนี้สามารถขัดขวางไม่ให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการเผาผลาญ ซึ่งมีผลทำให้ขนาดเกรนลดลง[20] กราฟความหนาแน่นเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ BZT แสดงในรูปที่ 9.3 ความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามตัวอย่าง $x = 0.08$ มีความหนาแน่นสูงที่สุด



รูปที่ 9.4 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$

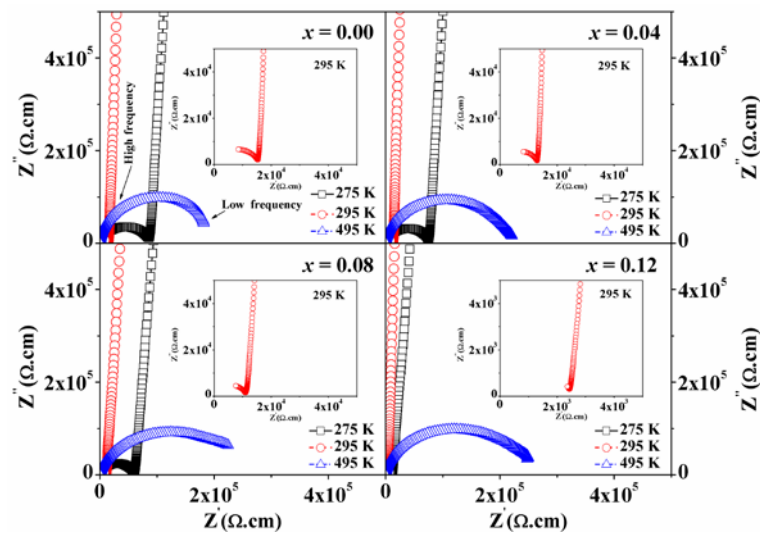
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ แสดงในรูปที่ 9.4 กราฟ ϵ_r -T ของทุกตัวอย่างแสดงใจแอนต์ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่ต่ำ พฤติกรรมนี้คล้ายคลึงกับสมบัติของเซรามิก BFT และ SFN [12,15] ในงานวิจัยนี้ทุกตัวอย่าง แสดงการกระจายตัวของค่าไดอิเล็กทริกต่อความถี่ค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตามที่ความถี่สูงเซรามิกแสดงความเสถียรต่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นค่า ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BZT สูงขึ้น และสังเกตได้ว่าตัวอย่าง $x = 0.12$ แสดงค่า ϵ_r สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ($\epsilon_r > 20600$ ที่อุณหภูมิ > 200 K (1 kHz)) รูปที่ 9.4 ยังแสดงค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นของ BZT ต่างๆ ที่ความถี่ต่ำพีคของ $\tan\delta$ มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น การเลื่อนของพีค $\tan\delta$ ไปที่อุณหภูมิต่ำถูกวัดได้โดยเฉพาะที่ตัวอย่าง $x = 0.12$ สิ่งนี้อาจจะสอดคล้องกับ Zn^{2+} จาก BZT ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนในเซรามิก ซึ่งทำให้การเคลื่อนที่ของประจุทำได้ง่ายภายใต้สนามไฟฟ้าและกระบวนการกระตุ้นทางความร้อน การเลื่อนของพีค $\tan\delta$ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่ต่ำ) ไปที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้ส่งผลให้ค่า $\tan\delta$ ต่ำลงในช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนี้สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ แสดงค่า $\tan\delta$ ต่ำสุด (1 kHz) เมื่อเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ($\tan\delta \leq 0.09$ ในอุณหภูมิช่วง 287-361 K)



รูปที่ 9.5 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ (ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับ x ณ อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz)

รูปที่ 9.5 แสดง ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง ϵ_r ของเซรามิกทุกตัวลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Wang และคณะ ผู้ที่ศึกษาสมบัติของเซรามิก BFT[12] นอกจากนี้พบว่า ϵ_r ที่ 1 kHz เพิ่มขึ้นจาก 15,700 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 20,600 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ (ในรูปที่ 9.5) พิกของ $\tan\delta$ เลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้น และเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญในขนาดของมัน ดังนั้นที่ 1 kHz ค่า $\tan\delta$ ของทุกตัวอย่างมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น (ในรูปที่ 9.5) สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.12$ มีค่า $\tan\delta$ ($\tan\delta \sim 0.07$) ต่ำสุดเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งบอกไว้ว่าเซรามิก BFT มีค่า $\tan\delta \sim 0.6$ ณ ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง [12] นอกจากนี้จากรูปที่ 9.5 ชี้ให้เห็นว่า ϵ_r เทียบกับความถี่แสดงมีลักษณะเป็นลำดับขั้นบันได ซึ่งน่าจะสัมพันธ์กับอิทธิพลของเกรนและขอบเกรนของเซรามิกที่ศึกษา [21] เพื่อพิสูจน์พฤติกรรมนี้เทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้กราฟ Z^* ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 9.6 ซึ่งเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนบ่อยครั้งได้นำมาใช้วิเคราะห์การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนของเซรามิก ซึ่งสามารถอธิบายในเชิงกลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ในหลายกรณีกำแพงศักย์แบบขอตส์ก็สามารถเกิดขึ้นในเซรามิก ซึ่งทำให้มีการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน และทำให้เกิดกลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ซึ่งสอดคล้องกับความแตกต่างของลำดับชั้นเฟร์มีระหว่างส่วนของการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน[22-24] หลายๆ งานวิจัยก่อนหน้านี้ [24,25] ได้รายงานไว้ว่าพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสัมพันธ์การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด และสามารถหาได้จากวงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่ แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกัน ผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z^* ในการทดลองนี้มีเพียงสองเส้นโค้งเท่านั้นที่วัดได้ในทุกตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำและกลาง (เช่น 275 และ 295 K ตามลำดับ) กราฟ Z^* แสดงเส้นโค้งขนาดเล็กที่ความถี่สูงและแสดงเส้นโค้งใหญ่กว่าที่ความถี่ต่ำ เส้นโค้งที่ความถี่สูงหมายถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขณะที่ความถี่ต่ำหมายถึงการตอบสนอง

ทางไฟฟ้าของขอบเกรน[25] และสังเกตได้ว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นโค้งที่ความถี่สูงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าของเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ ซึ่งสามารถบอกได้ว่าความต้านทานของเกรน (R_b) มีค่าต่ำกว่าความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) เส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนที่ลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าค่า R_b ลดลงเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นเส้นผ่านศูนย์กลางของทั้งเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและสูงลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงค่า R_b และ R_{gb} ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิสูง (เช่น 495 K) พบแต่เพียงเส้นโค้งของขอบเกรนซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก ข้อจำกัดของเครื่องมือวัด [26] นอกจากนี้แล้วเส้นผ่านศูนย์กลางของโค้งของขอบเกรนยังเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ของ BZT เพิ่มขึ้น สิ่งนี้บ่งบอกได้ว่าค่า R_{gb} เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น



รูปที่ 9.6 กราฟ Z'' ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อที่จะอธิบายพฤติกรรมของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาวิเคราะห์ตามหลักการของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [27] รูปที่ 9.7 แสดงกราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าพีกของกราฟ Z'' และ M'' สอดคล้องกับกราฟของ Z^* ในรูปที่ 9.6 พีกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง หมายถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าของขอบเกรน และเกรนตามลำดับ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนคำนวณจากสมการดังนี้[28]

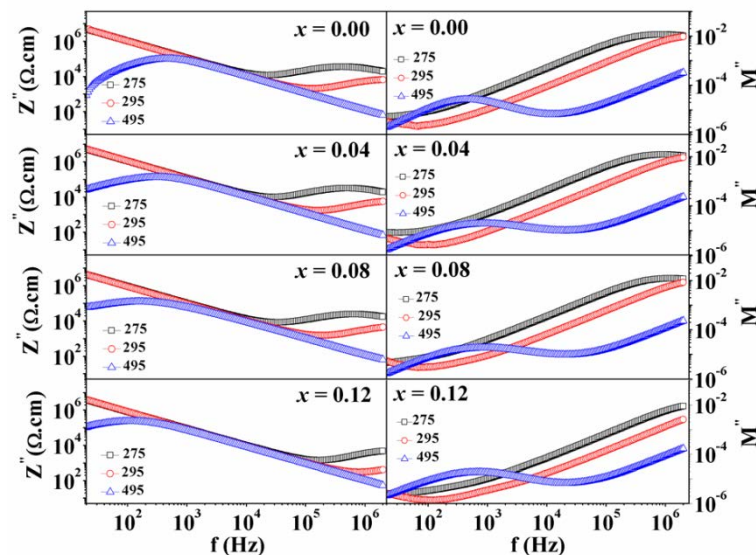
$$\sigma = R^{-1} \quad (9.1)$$

และ

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (9.2)$$

ซึ่ง σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และค่า R หาได้จากกราฟ Z'' ($R=Z/2$)[29] การเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จะได้ความชัน สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนถูกแสดงไว้ดังตารางที่ 9.1 อย่างไรก็ตาม ค่าพลังงานกระตุ้นของเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.21-0.23 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้สำหรับพลังงานกระตุ้นของเกรน[25,30] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับการเกิด polaron[21]

ค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.62-0.69 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ สำหรับพลังงานกระตุ้นของขอบเกรน [12,25]



รูปที่ 9.7 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากข้อมูลของเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีค่า ϵ_r ที่กระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกแบบแมกเวลล์-วากเนอร์ สอดคล้องกับการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนมากไปกว่านั้น ค่า ϵ_r ที่สูงขึ้น ที่ถูกวัดได้ที่ตัวอย่างที่มีปริมาณความเข้มข้นของ BZT สูงนั้น อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงในการเคลื่อนที่ของประจุหลังจากการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลให้ค่าความต้านทาน R_b ลดลง (การนำไฟฟ้าของเกรนเพิ่มขึ้น) และอีกทางหนึ่งที่จะอธิบายการสูงขึ้นของค่า ϵ_r ได้อาจจะเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกหลังจากการเติม BZT ซึ่งทำให้เกิดการโพลาไรซ์เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นแล้วบ่อยครั้งที่เดียวที่ความหนาแน่นใช้อธิบายความสัมพันธ์ของค่า ϵ_r อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ ค่าความหนาแน่นมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และความหนาแน่นสูงสุดวัดได้ที่ตัวอย่างที่ $x = 0.08$ ขณะที่ค่า ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ BZT สูงขึ้น ดังนั้นความหนาแน่นอาจจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกที่ศึกษานี้ นอกจากนี้ขนาดของเกรนยังมีผลต่อค่า ϵ_r ของพวกโจแอนต์ไดอิเล็กทริกอีกด้วย เช่น BFN นักวิจัยหลายๆ คนได้รายงานไว้ว่าค่า ϵ_r ของ BFN เกี่ยวข้องกับขนาดเกรนของตัวเอง[31,32] ในกรณีของ BFT เซรามิก Dutta และ Sinha [17] ได้รายงานไว้ว่า BFT มีเกรนเฉลี่ย $4.6 \mu\text{m}$ ขณะที่ Wang และคณะรายงานว่า BFT เจือด้วย Al มีขนาดเกรนเฉลี่ยน้อยกว่า $2.0 \mu\text{m}$ และแสดงค่า ϵ_r ต่ำกว่า BFT บริสุทธิ์[16] อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานที่เป็นมาตรฐานในการศึกษาอิทธิพลของขนาดเกรนบนสมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT และน่าจะ ถูกศึกษาในอนาคต

ตารางที่ 9.1 พลังงานกระตุ้นของเกรน (Bulk grain) และขอบเกรน (Grain boundary) ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$

x	Activation Energy (eV)
-----	------------------------

	Bulk grain	Grain boundary
0.00	0.23	0.69
0.04	0.23	0.69
0.08	0.23	0.68
0.12	0.21	0.62

9.4 สรุป

เซรามิก $((1-x)\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3)$, $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ถูกเตรียมได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โครงสร้างทางจุลภาคและการเกิดวัฏภาคของผงและเซรามิกของ $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM และ XRD การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าเซรามิกทุกตัวมีวัฏภาคเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความต้านทานเชิงซ้อนยังได้ถูกพิสูจน์ เซรามิก $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ แสดงการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่อความถี่เป็นอย่างดี นอกจากนั้นแล้วการเติม BZT ยังทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และช่วยลดค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกอีกด้วย นอกจากนั้นผลการศึกษาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนยังแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่สอดคล้องการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ของเซรามิก $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ และ BZT มีอิทธิพลอย่างมากต่อความต้านทานของเกรนและขอบเกรน จากผลลัพธ์ทั้งหมดนี้จึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับนำ BZT ไปประยุกต์ใช้กับไอออนต์ไดอิเล็ก-ทริกตัวอื่นๆ เพื่อพัฒนาให้ได้ไอออนต์ไดอิเล็กทริกตัวใหม่

9.5 เอกสารอ้างอิง

1. R. R. Vedantam, V. Subramanian, V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy, Mater. Sci. Eng. B 113 (2004) 136-142.
2. O. Raymond, R. Font, N. S. Almodovar, J. Portelles, J. M. Siqueiros, J. Appl. Phys. 97 (2005) 084107.
3. I.M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
4. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, A. R. Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 190-196.
5. I.P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.
6. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, J. Appl. Phys. 96 (2004) 6624-6628.
7. S. Ke, P. Lin, H. Fan, H. Huang, X. Zeng, J. Appl. Phys. 114 (2013) 104106.
8. M. Ganguly, S. Parida, E. Sinha, S. K. Rout, A. K. Simanshu, A. Hussain, I. W. Kim, Mater. Chem. Phys. 131 (2011) 535-539.
9. F. Galasso, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 820-823.
10. F. Galasso, W. Darby, J. Phys. Chem. 66 (1962) 131-132.

11. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, S. H. Cho, Mater. Lett. 56 (2002) 334-338.
12. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
13. S. Saha, T. P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002) 134103.
14. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262904.
15. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, , Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905.
16. Z. Wang, X. M. Chen, X. Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
17. A. Dutta, T. P. Sinha, Mat. Res. Bull. 46 (2011) 518-524.
18. N. K. Singh, P. Kumar, R. Rai, J. Alloys. Compd. 509 (2011) 2957-2963.
19. H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, F. Wang, Ceram. Inter. 38 (2012) 1745-1749.
20. J. C. Shaw, K. S. Liu, I. N. Lin, J. Mater. Sci. 28 (1993) 5534-5539.
21. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, Cryts. Growth. 284 (2005) 100-107.
22. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10 (2010) 21-25.
23. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
24. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
25. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
26. B. R. Murias, M. S. Andujar, J. Rivas, M. A. S. Rodriguez, Mater. Chem. Phys. 120 (2010) 576-581.
27. D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3850-3856.
28. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
29. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
30. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
31. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, C. J. J. Alloy. Compd. 509 (2011) 1800-1808.
32. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, A. K. Yadav, J. Alloy. Compd. 591 (2014) 224-229.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 9)

10. โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$

10.1 บทนำ

วัสดุเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบ $A(B'B'')\text{O}_3$ ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางด้วยศักยภาพของมันที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ได้ ยกตัวอย่างเช่น ตัวตรวจวัดและตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น[1-3] นอกจากนี้วัสดุดังกล่าวอาจนำไปทำเป็นวัสดุผสมสำหรับการป้องกัน คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ งานที่น่าสนใจต่างๆ [4,5] ในกลุ่มวัสดุที่กล่าวมาข้างต้น วัสดุที่มีสูตรทางเคมีแบบ $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; B = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก[2,3] โดยเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) คือหนึ่งในวัสดุดังกล่าวที่มีความน่าสนใจด้วยที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ได้ถูกศึกษาแล้วจากนักวิจัยหลายๆ ท่าน [3,6,7] และได้รายงานว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ SFN มีค่าอยู่ในช่วง 10^3 - 10^4 เซรามิก[3,6] SFN ยังแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกโดยกระจายตัวต่อความถี่ ซึ่งคล้ายกับวัสดุเฟอร์ไรต์

ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ และ $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ เป็นต้น[8,9] สมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก SFN ที่อุณหภูมิต่ำ (100 K) ได้ถูกรายงานโดย Tezuka และคณะ[10] ใจแอนต์ไดอิเล็กทริกและการกระจายตัวต่อความถี่ในเซรามิก SFN และใจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ สามารถอธิบายได้ในแง่ของการโพลาริแบบแมกเวลล์-วากเนอร์[6,11-14] เนื่องจากเซรามิกแสดงสมบัติที่น่าสนใจหลายๆ อย่าง ดังนั้นงานวิจัยที่จะปรับปรุงสมบัติของวัสดุนี้ยังเป็นที่น่าสนใจอยู่ BaTiO_3 (BT) คือวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกที่รู้จักกันดีซึ่งถูกใช้เป็นประจำในอุปกรณ์ทางไฟฟ้าหลายประเภทเช่น ตัวตรวจวัดและตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น [15-19] ผลึก BT มีสมมาตรแบบเททรากอนอลที่อุณหภูมิห้อง อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากวัฏภาคเฟอร์โรอิเล็กทริก (เททรากอนอล) ไปเป็นวัฏภาคพาราอิเล็กทริก (คิวบิก) ของวัสดุนี้อยู่ที่ราวๆ 120-130 °C พบว่างานวิจัยต่างๆ ได้มุ่งเน้นการดัดแปลง BT หรือ ผสม BT กับวัสดุตัวอื่นๆ ซึ่งทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติโพซิโวลีตริกและสมบัติไดอิเล็กทริก ยกตัวอย่างเช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ เจือด้วย B_2O_3 แสดงค่าความเครียดทางไฟฟ้าสูงมาก[20] $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ -($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) TiO_3 [21] แสดงค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีตริกสูงมาก และ $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BiScO_3 - BaTiO_3 แสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำมากในช่วงอุณหภูมิที่กว้างด้วย [22] ในกรณีของเซรามิกที่มี SFN และ BT เป็นหลักนั้น นักวิจัยหลายคนได้มีการประดิษฐ์เซรามิกดังกล่าวด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งบ่อยครั้งต้องใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ซึ่งส่งผลให้อนุภาคของเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์มีความหยาบและจับตัวกันเป็นก้อน ยิ่งไปกว่านั้นการที่ใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิตยังส่งผลให้มีต้นทุนสูงอีกด้วย ดังนั้นกระบวนการผลิตอื่นๆ ทางเคมี จึงถูกนำมาใช้เพื่อผลิตผงของวัสดุทางไฟฟ้าประเภทต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น วิธีแบบโซล-เจล[23] วิธีแบบไฮโดรเทอร์มอล[24] และเทคนิคทางไมโครเวฟ[25] แต่น่าเสียดายที่ราคาของวัตถุดิบของกระบวนการทางเคมีค่อนข้างสูง นอกจากนี้แล้ว กระบวนการทางเคมียังให้ผลผลิตต่ำ ดังนั้นจึงยากถ้าหากเราต้องการผลผลิตในปริมาณมากๆ อย่างไรก็ตาม เมื่อเร็วๆ นี้มีการรายงานวาทะเทคนิคเกลือหลอมเหลวเป็นเทคนิคการเตรียมผงที่ใช้ต้นทุนต่ำ ใช้งานได้จริง และเป็นเทคนิคที่เตรียมง่าย [26,27] และมีรายงานบอกว่าสมบัติต่างๆ ของเซรามิกทางไฟฟ้าที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิคเกลือหลอมเหลว แสดงสมบัติที่ดีเยี่ยม[28,29] ด้วยเหตุผลที่ SFN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างและ BT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก และไดอิเล็กทริกที่มีค่าการสูญเสียที่ต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะผสม SFN กับ BT เข้าด้วยกัน เพื่อปรับปรุงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของ SFN ในงานวิจัยนี้ สมบัติของเซรามิก SFN-BT ได้ถูกตรวจสอบ เซรามิกได้ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้เทคนิคเกลือหลอมเหลว ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิในระหว่างกระบวนการต่ำ

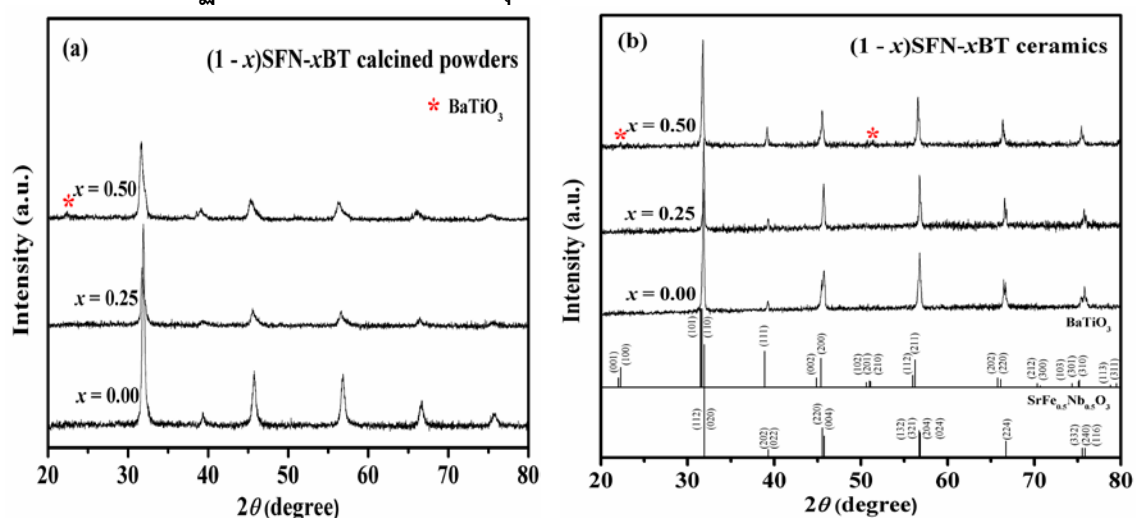
10.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0.0$ - 0.5 ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยนำผงของ SrCO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , BaCO_3 และ TiO_2 มาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 h และนำสารที่ได้มาผสมกับเกลือ NaCl (99.5%, Fluka) และ KCl (99.5%, Riedel de Haen) ในอัตรา 1:1 โดยการบดด้วยมือเป็นเวลา 30 min จากนั้นนำผงที่ผสมกับเกลือ มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C แช่เป็นเวลา 3 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 100 °C/h และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น 300 °C/h จากนั้นนำสารที่ผ่านการแคลไซน์มาล้างเอาไอออนของเกลือออกด้วยน้ำร้อน (DI-water) และทำตรวจสอบการคงเหลือของไอออน โดยใช้ AgNO_3

จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความเข้มข้น 3.0% และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 3 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวิฤภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR

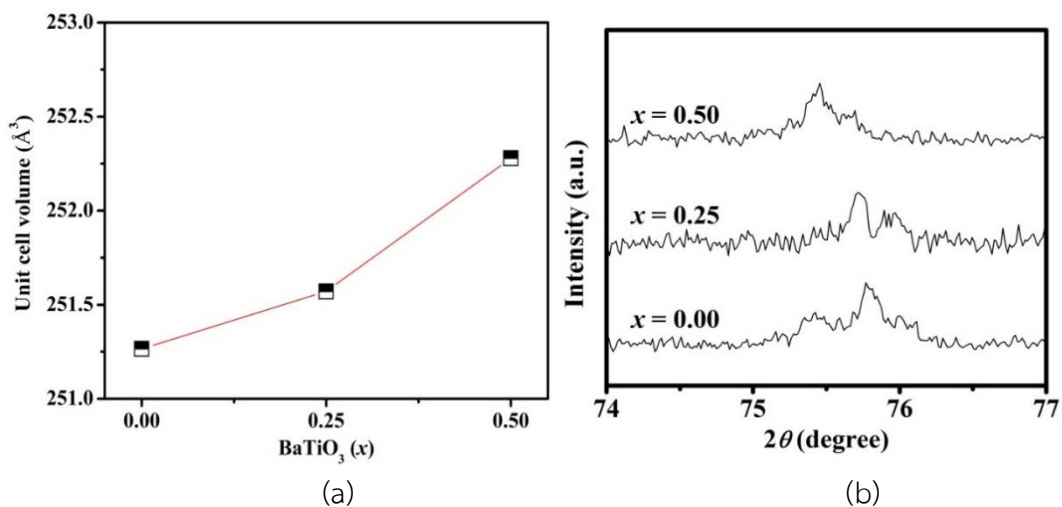
10.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

10.3.1 การเกิดวิฤภาคและโครงสร้างขนาดจุลภาค



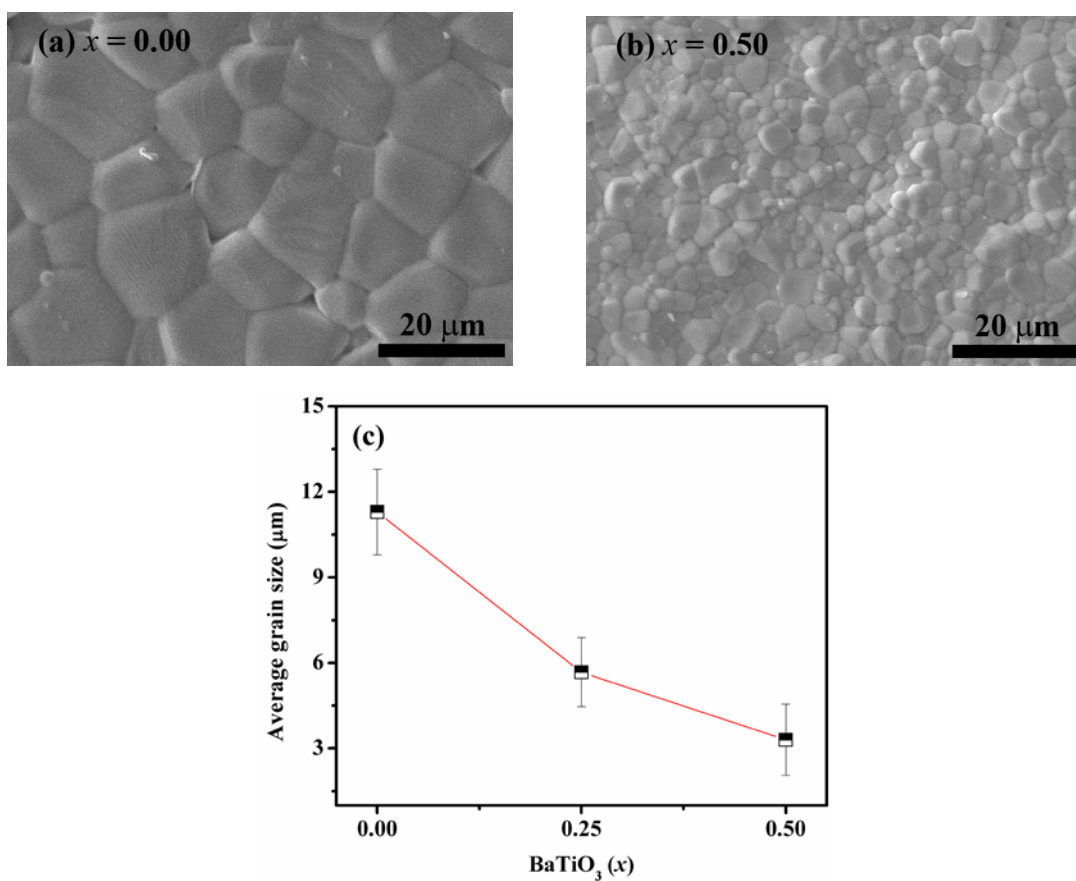
รูปที่ 10.1 แสดงรูปแบบ XRD ของ (1-x)SFN-xBT, (a) ผง (b) เซรามิก

รูปที่ 10.1 (a) แสดงรูปแบบ XRD ผงที่ผ่านการแคลไซน์ของ (1-x)SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃-xBaTiO₃ โดยที่ x = 0.0-0.5 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ สำหรับเซรามิก SFN[6] เป็นที่น่าสังเกตว่าโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ได้มาด้วยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (800 °C) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคแบบดั้งเดิม (ที่เผาที่ 1200 °C)[6] อย่างไรก็ตาม พิกเซลปลอมถูกวัดได้ที่ตัวอย่าง x = 0.5 (ซึ่งได้ทำเครื่องหมาย * ไว้ที่ 2θ~22.26°) วิฤภาคปลอมนี้ถูกระบุว่าเป็น BT ซึ่งสอดคล้องกับไฟล์ ICSD หมายเลข 00-005-0626 ภายหลังจากการเผาผนึกเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม พิกเซลของ BT ได้เกิดขึ้นที่ 2θ~22.26° และ 2θ~51.42° ในลวดลาย XRD ของ x = 0.5 เซรามิก พิกเซลที่พบในตัวอย่าง x = 0.5 ได้ยืนยันการเกิดวิฤภาค BT ในขั้นตอนการแคลไซน์ ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการละลายของ BT ใน SFN นั้นมีขีดจำกัด ยิ่งไปกว่านั้น รูปแบบ XRD ยังแสดงสามพิกเซลหลักที่ 2θ~75-77° ประกอบด้วยระนาบ (332) (240) และ (116) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก อย่างไรก็ตาม สามพิกเซลหลักนั้นได้เคลื่อนและรวมตัวกันเมื่อปริมาณ BT สูงขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 10.2) สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าแลตทิซพารามิเตอร์มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาตรหน่วยเซลล์ซึ่งคำนวณจากสมมาตรออร์โธโรมบิก พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 251.27 ลูกบาศก์อังสตรอม สำหรับตัวอย่าง x = 0.00 ไปเป็น 252.29 ลูกบาศก์อังสตรอม สำหรับตัวอย่าง x = 0.50 (แสดงในรูปที่ 10.2)



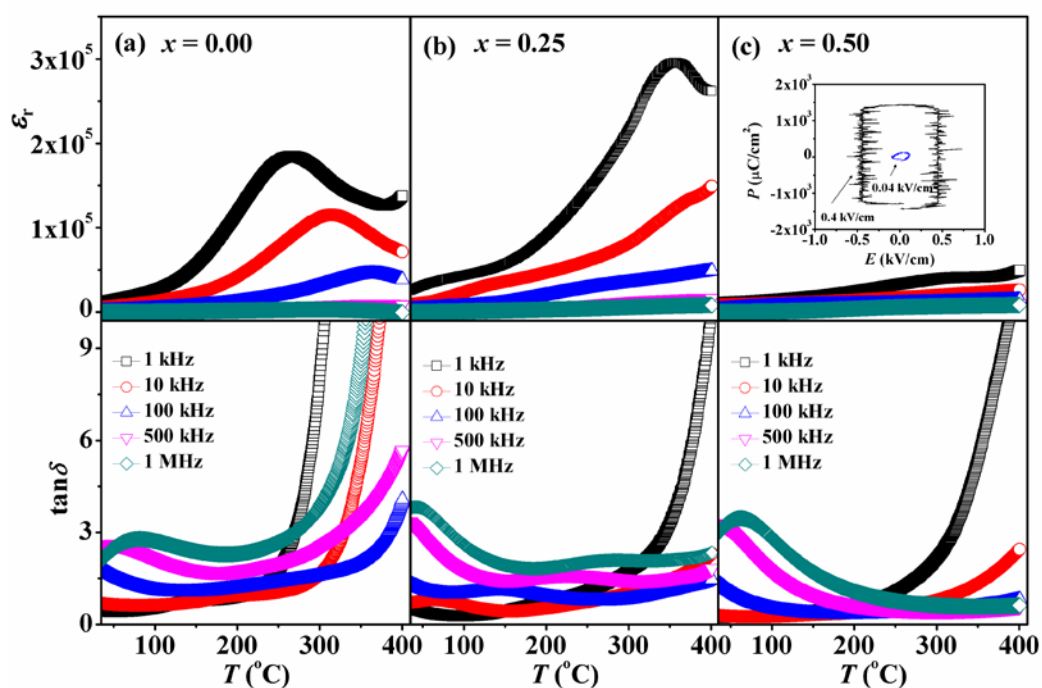
รูปที่ 10.2 (a) ปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ BT และ(b) รูปแบบ XRD ของเซรามิกที่มุม $2\theta \sim 74-77^\circ$

รูปที่ 10.3(a, b) แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ทุกตัวอย่างแสดงขนาดเกรนที่สม่ำเสมอ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวอย่างที่มี BT ในปริมาณสูง การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคชี้ให้เห็นว่า BT มีผลทำให้ขนาดเกรนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่าลดลงจาก 11.29 ไมโครเมตรสำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 3.30 ไมโครเมตรสำหรับตัวอย่าง $x = 0.5$ (รูปที่ 10.3(c)) สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่า BT ยับยั้งการเติบโตของเกรน การขัดขวางการเติบโตของเกรนอาจจะเป็นผลมาจากความเครียดซึ่งเกิดการฟอร์มตัวแบบสารละลายของแข็ง ความเครียดนี้สามารถขัดขวางไม่ให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการเผาผนึกซึ่งมีผลทำให้ขนาดเกรนลดลง [30] ยิ่งไปกว่านั้น จากข้อมูลของภูมิภาคแปลกปลอมในตัวอย่างที่ $x = 0.50$ ซึ่งบางทีอาจจะรวมตัวกันที่ขอบเกรน ซึ่งสิ่งนี้จะสามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนได้ในขั้นตอนการเผาผนึกได้[31]



รูปที่ 10.3 (a ,b) ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ ตามลำดับ (c) ขนาดเกรนเฉลี่ยเทียบกับ BT

10.3.2 การศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริก สมบัติไดอิเล็กทริก

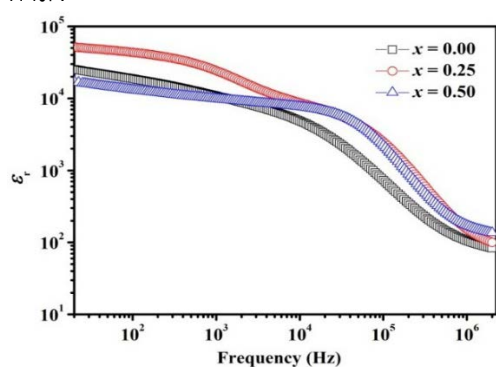


รูปที่ 10.4 แสดง ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิ

ตารางที่ 10.1 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)SFN-xBT เทียบกับไบแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ

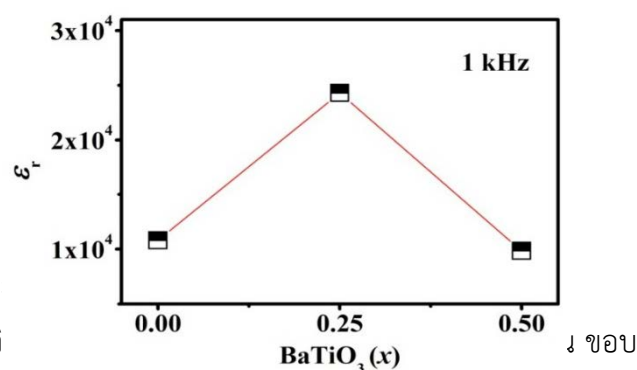
Materials	Sample	RT (10 kHz) 100 °C (10 kHz)					
		ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$
SrFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	SFN [*]	5.20×10^3	0.7	1.2×10^4	0.6	1.2×10^5	2.2
	0.75SFN - 0.25BT [*]	8.80×10^3	0.6	2.3×10^4	0.6	1.3×10^5	1.4
	SFN [6]	3.0×10^2	0.9	2.0×10^3	2	8.0×10^3	10
	SFN [9]	2.0×10^3	-	2.5×10^3	-	5.0×10^3	-
CaFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	CFN [9]	1.0×10^2	-	1.5×10^3	-	2.0×10^3	-
BaFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	BFN [9]	4.0×10^3	0.2	5.0×10^3	0.3	1.0×10^4	4
	BFN [12]	2.0×10^3	2.5	1.0×10^4	1.0	3.0×10^4	1.5
	BFN [36]	7.0×10^3	0.4	1.0×10^4	0.6	1.5×10^4	-
	BFN [49]	5.0×10^3	-	7.0×10^3	-	2.3×10^4	-
BaFe _{0.5} Ta _{0.5} O ₃ -Based	BFT [43]	1.0×10^4	0.5	2.5×10^4	1.1	1.0×10^5	2.5
	BFT-Al [48]	9.0×10^3	0.2	2.0×10^4	0.7	4.0×10^5	5

รูปที่ 10.4 แสดงกราฟสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของ BT ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz แสดงพีกที่อุณหภูมิประมาณ 265°C ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 185000 สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.25$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเป็น 296000 (1 kHz) และ 130000 (10 kHz) ที่อุณหภูมิ 350°C และ 360°C ตามลำดับซึ่งสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างตัวอื่นๆ ในกรณีของตัวอย่าง $x = 0.50$ เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่สูงๆ สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างที่ $x = 0.50$ มีค่าที่ไดอิเล็กทริกที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามเส้นกราฟไดอิเล็กทริกของตัวอย่างนี้ มีค่าต่ำสุดเมื่อเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง $x = 0.50$ ยังคงมีค่าสูงอยู่ (41200 (1 kHz) ที่อุณหภูมิ 340°C สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริก [9,10,32] (สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กทริกบางตัวที่น่าสนใจได้ถูกรายงานไว้ในตารางที่ 10.1) และเป็นที่สังเกตว่าเซรามิกทุกตัวแสดงการกระจายตัวต่อความถี่สูงมาก พฤติกรรมนี้คล้ายกับพฤติกรรมรีแลกเซอร์ซึ่งจะพบได้ในวัสดุพอลิเมอร์รีแลกเซอร์[33] เพื่อยืนยันข้อสันนิษฐานนี้ได้ทำการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดวงวนฮิสเทอรีซิส สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง $x = 0.50$ แสดงในรูปที่ 10.4(c) วงวนฮิสเทอรีซิสได้มาจากการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกแต่ละตัว พบว่าแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่เป็นแบบตัวเก็บประจุแบบสูญเสีย ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกเหล่านี้จึงไม่เหมือนกันกับพฤติกรรมของรีแลกเซอร์ที่เป็นมาตรฐาน[34,35] กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของ BT ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 10.4 กราฟการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกแสดงการขึ้นกับความถี่ที่มีลักษณะเฉพาะตัว ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ BT เพิ่มขึ้น พฤติกรรมนี้อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างขนาดจุลภาคภายหลังจากการเจือ ยิ่งไปกว่านั้นการแยกวัฏภาคของ BT อาจจะเป็นผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำลงเพราะว่าค่าการสูญเสีย โดยทั่วไปของ BT มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับของ SFN ผลลัพธ์เหล่านี้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสาร ซึ่งหลังจากการเติม BT แล้วจะมีส่วนทำให้การนำไฟฟ้าลดต่ำลง



(a)

รูปที่ 10.5 (a) แสดง ϵ_r เทียบกับความ
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดได้ในงานวิ

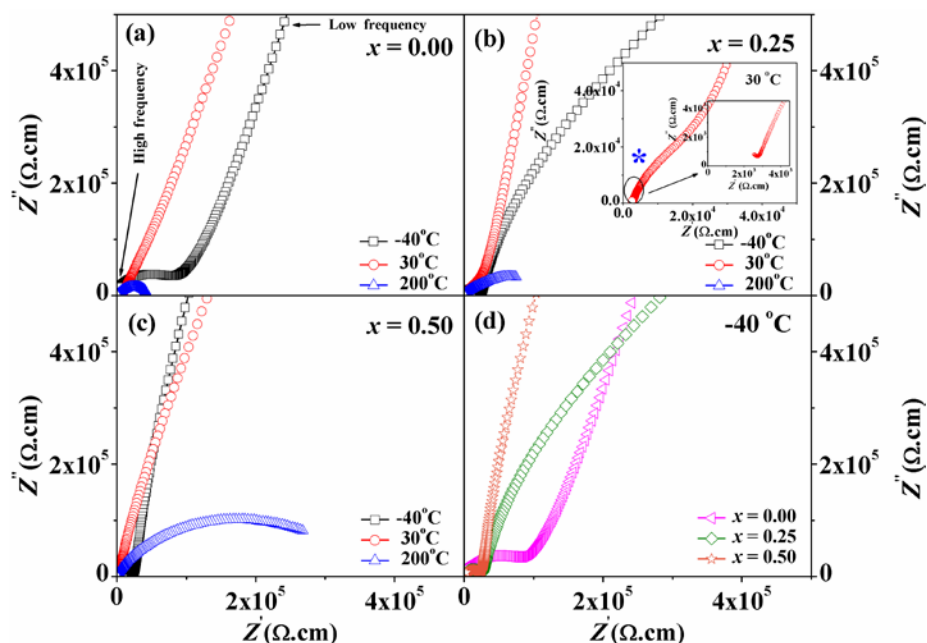


จร ขอบ

เกรน และอิเล็กโทรด [36] เพื่อตรวจสอบความเบบเบบแทน ที่พึ่งพาอุณหภูมิของเซรามิกแสดงในรูปที่ 10.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทุกตัวแสดงการขึ้นกับความถี่และมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น พฤติกรรมนี้คล้ายกับการค้นพบของ Liu และคณะ [6] ในที่นี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับอุณหภูมิห้องมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 10800 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 24300 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ และลดลงเป็น 9800 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ นอกจากนั้น เซรามิกทุกตัวแสดงลำดับส่วนของเส้นโค้งไดอิเล็กทริก ซึ่งตัวอย่างที่ $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ แสดงเส้นโค้งไดอิเล็กทริกเป็นสองส่วน ในขณะที่ $x = 0.25$ แสดงกราฟไดอิเล็กทริกเป็นสามส่วน ข้อมูลที่พบชี้ให้เห็นว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าแต่ละบริเวณที่แตกต่างกันและพฤติกรรมไดอิเล็กทริกจากการนำไฟฟ้าเหล่านั้นมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด [36]

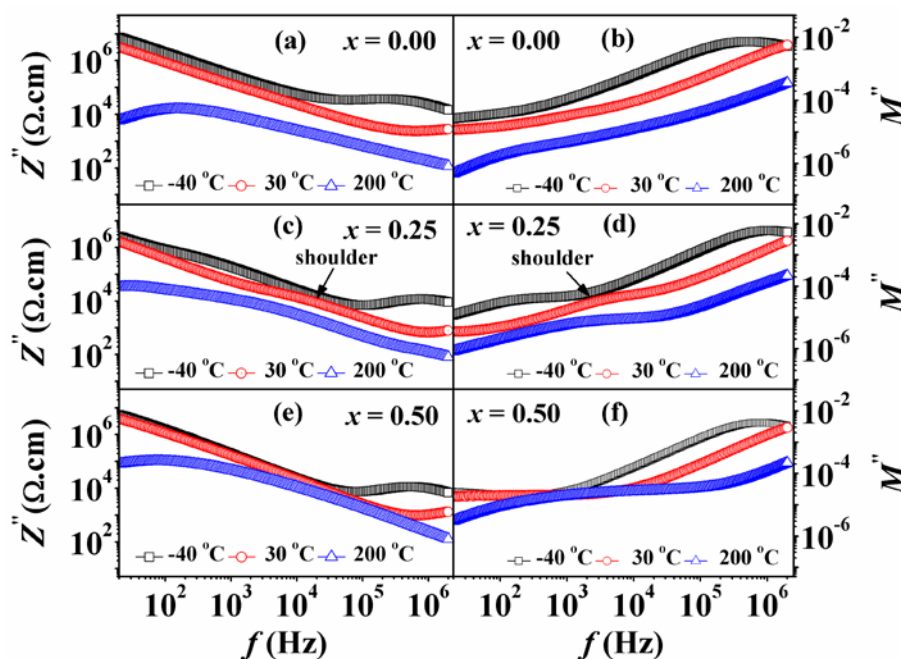
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน



รูปที่ 10.6 (a-c) กราฟ Z'' ของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ และ (d) กราฟ Z' เปรียบเทียบกันของเซรามิกแต่ละตัวที่อุณหภูมิ -40°C

เพื่อการวิเคราะห์ที่ลึกซึ้งของพฤติกรรมไดอิเล็กทริก เทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 10.6 ซึ่งเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนนี้ถูกนำมาใช้บ่อยครั้งในการวิเคราะห์การตอบสนองของเกรนและขอบเกรนในเซรามิกต่างๆ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับกลไกการไหลไรซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ กลไกนี้บ่อยครั้งสัมพันธ์กับการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของลำดับชั้นเฟอร์มิระหว่างบริเวณต่างๆ ที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน [37] ซึ่งมันได้มีการเสนอไว้แล้วในงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่า พฤติกรรมไดอิเล็กทริก [37,38] ของเซรามิกมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดซึ่งสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้วงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับ ตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกันผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z'' กราฟของ Z'' สำหรับเซรามิกทุกตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 10.6 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ เส้นกราฟ Z'' แต่ละตัวอย่างแสดงวงเส้นโค้งสองส่วนที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง อย่างไรก็ตามพบว่าเพียงวงเส้นโค้งเดียวที่อุณหภูมิสูง (เช่น 200°C) ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากขีดจำกัดของการวัดเส้นโค้งวงขนาดเล็ก ที่ความถี่สูงสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน และเส้นโค้งขนาดใหญ่ที่ความถี่ต่ำสัมพันธ์กับ

การตอบสนองของขอบเกรน [39] ซึ่งสังเกตได้ว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นโค้งที่ความถี่สูงน้อยกว่าเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ บ่งบอกถึงความต้านทานของเกรน (R_g) น้อยกว่าความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) ยิ่งไปกว่านั้นเส้นผ่าศูนย์กลางของวงทั้งคู่ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายความว่าความต้านทานของเกรนกับขอบเกรน ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ ส่วนของเส้นโค้งที่พบที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงยังคงมีอยู่ และยังพบเส้นโค้งเพิ่มที่ความถี่ตรงกลาง (ระบุด้วยเครื่องหมาย * ภายในรูปที่ 10.6(b)) เส้นโค้งนี้ยังซ้อนทับกับเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ(ตัวอย่างเช่นที่ 30°C) สำหรับในกรณีนี้ ที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงจะหมายถึงการตอบสนองของเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ ขณะเดียวกันเส้นโค้งที่ความถี่กลางจะหมายถึงการตอบสนองของขอบเกรน



รูปที่ 10.7 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อที่จะอธิบายลักษณะพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้า ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาเขียนกราฟซึ่งแสดงในรูปที่ 10.7 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ พิกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูงตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่าแต่ละพิกขยับไปที่ความถี่สูงกว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อพิจารณาไปพร้อมกับ ข้อมูลจากกราฟ Z^* (รูปที่ 10.6(a, c)) พิกที่ความถี่สูงและความถี่ต่ำมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน และขอบเกรนตามลำดับ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.25$ กราฟของ Z'' และ M'' แสดงพิกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงอย่างไรก็ตาม กราฟของ Z'' และ M'' แสดงพิกที่ความถี่กลางอีกด้วย ดังนั้นพิกที่ความถี่สูง กลาง และต่ำ จึงหมายถึงการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ ผลลัพธ์เหล่านี้ยืนยันว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

พลังงานกระตุ้นของแต่ละการตอบสนองต่อการนำไฟฟ้าของ เกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรด หาได้จากสมการดังนี้[40]

$$\sigma = R^{-1} \quad (10.1)$$

และ

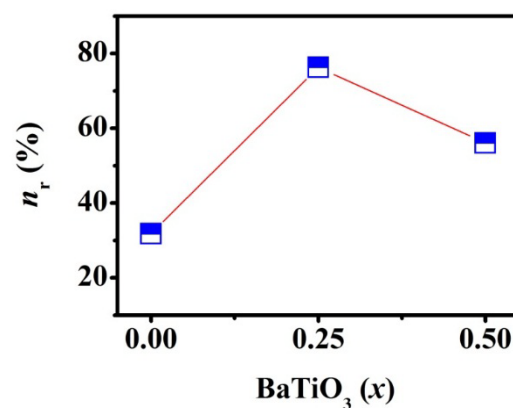
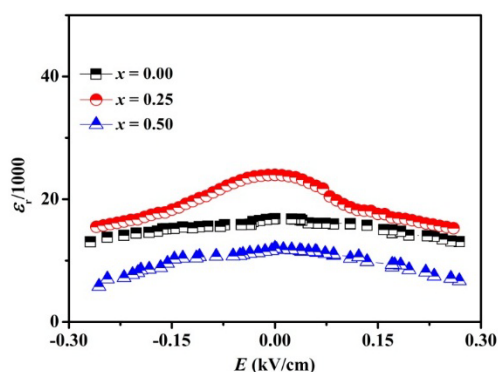
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (10.2)$$

ซึ่ง σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และ ค่า R หาได้จากกราฟ Z'' [41] การเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จากสมการที่ 10.2 โดยความชันสามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของกันนำไฟฟ้าแต่ละส่วนถูกรวมไว้ดังแสดงในตารางที่ 10.2 ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าของเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.18-0.22 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [38,42] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับกลไกของการกระโดดข้ามชั้นของ polaron [12] ค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.64-0.70 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้แล้วก่อนหน้านี้ [38,43] และค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรดมีค่าเป็น 0.85 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรดที่ถูกรายงานไว้ว่ามีค่าอยู่ในช่วง 0.80-0.10 eV [6,9,44] จากข้อมูลที่ได้มา พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ถูกศึกษาสามารถอธิบายโดยใช้กลไกการโพลาริซ แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ด้วยเหตุที่ว่าเซรามิกแสดงการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ นั้น พฤติกรรมการนำไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของสองส่วนคือ การตอบสนองของเกรน และขอบเกรน สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ พบว่ามีการตอบสนองอยู่สามส่วนที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริก ประกอบด้วย การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด โดยเฉพาะการตอบสนองของอิเล็กโทรดมีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก ดังนั้นจึงทำให้ตัวอย่าง $x = 0.25$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ แสดงการแยกวัฏภาคของ BT ซึ่งถูกตรวจพบในข้อมูล XRD ซึ่งอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง มากไปกว่านั้นส่วนประกอบที่แตกต่างกัน อาจเกิดขึ้นในตัวอย่าง $x = 0.50$ ซึ่งสิ่งนี้อาจมีผลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกก็เป็นได้

ตารางที่ 10.2 พลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$

x	Activation Energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.00	0.22	0.70	-
0.25	0.19	0.66	0.85
0.50	0.18	0.64	-

ความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไดอิเล็กทริก



(a)

(b)

รูปที่ 10.8 (a) ε_r เทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)SFN-xBT ที่อุณหภูมิห้อง และ(b) ค่า n_r เทียบกับปริมาณ BT

เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไดอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะถูกวัดภายใต้การให้สนามไฟฟ้า รูปที่ 10.8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิกที่ความเข้มข้นของ BT ในปริมาณต่างๆ โดยทั่วไปแล้วค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนนี้สามารถคำนวณได้จากสมการ ดังนี้ [45]

$$n_r(\%) = ((\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(E)) / \varepsilon_r(0)) * 100 \quad (10.3)$$

ซึ่ง $\varepsilon_r(0)$ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในกรณีไม่มีสนามไฟฟ้า และ $\varepsilon_r(E)$ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในกรณีที่ให้ สนามไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้ ค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้าถูกวัดภายใต้สนามไฟฟ้า 0-26 kV/cm ในรูปที่ 10.8 แสดงค่า n_r ของเซรามิกที่อุณหภูมิห้อง ค่า n_r ของเซรามิกเพิ่มขึ้นจาก 31.76% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 76.32% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ และลดลงเป็น 43.90% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ ซึ่งเคยมีรายงานไว้ว่า การเปลี่ยนแปลงในค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอาจจะเป็นเพราะแนวเบริเออร์แบบขดตักี่รอยของ อิเล็กโทรด[46,47] ดังนั้นความสามารถในการปรับเปลี่ยนที่สูงที่วัดได้ในตัวอย่าง $x = 0.25$ อาจจะสัมพันธ์กับ อิทธิพลของรอยต่อของอิเล็กโทรดกับเซรามิก และที่เซรามิกถูกศึกษานี้ อาจจะนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีความ สามารถในการปรับเปลี่ยนได้

10.4 สรุป

ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลว ผงที่บริสุทธิ์ของ (1-x)SFN-xBT โดยที่ $x < 0.5$ ได้มาโดย ใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ต่ำ เซรามิก (1-x)SFN-xBT ถูกประดิษฐ์จากผงที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 800 °C ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ BT สูงขึ้น การวัดทางไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ $x = 0.25$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเซรามิกยังแสดงการกระจายตัวของไดอิเล็กทริกต่อความถี่โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวอย่างที่ $x < 0.5$ พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกการโพลาไรซ์ แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ยิ่งไปกว่านั้นเซรามิก $x = 0.25$ แสดงค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้า สัมพัทธ์สูงที่สุด

10.5 เอกสารอ้างอิง

1. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
2. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, A. R.Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 190-196.
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.

4. L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, S. Matitsine, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 203-259.
5. X. Yin, L. Kong, L. Zhang, L. Cheng, N. Travitzky, P. Greil, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 326-355.
6. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 192905.
7. S. Saha, T. P. Sinha, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2006) 014109.
8. S. Saha, T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 134103.
9. S. Ke, H. Fan, H. Huang, *J Electroceram.* 22 (2009) 252-256.
10. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 591-597.
11. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, S. H. Cho, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334-338.
12. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* 10 (2010) 21-25.
13. C. C. Wang, Y. J. Yan, L. W. Zhang, M. Y. Cui, G. L. Xie, B. S. Cao, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1501-1504.
14. M. T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1493-1496.
15. T. Yoshimura, N. Fujimura, T. Ito, *J. Cryst. Growth.* 174 (1997) 790-795.
16. L. Zhang, W. Liu, W. Chen, X. Ren, J. Sun, E. A. Gurdal, S. O. Ural, K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 242903.
17. S. G. Lee, C. I. Kim, B. C. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 157-162.
18. H. Zhang, X. Deng, T. Li, W. Zhang, R. Chen, W. Tian, J. Li, X. Wang, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 162913.
19. N. Raengthon, V. J. DeRose, G. L. Brennecke, D. P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 112904.
20. P. Jarupoom, G. Rujijanagul, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 027018.
21. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou, X. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122901.
22. C. C. Huang, D. P. Cann, X. Tan, N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 044103.
23. X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, *J. Alloy. Compd.* 508 (2010) 129-132.
24. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253-3258.
25. F. Bortolani, R. A. Dorey, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2073-2079.
26. H. Ge, Y. Hou, J. Yang, M. Zhu, H. Wang, H. Yan, *Powder Technology.* 246 (2013) 144-147.
27. W. Chen, S. Kume, K. Watari, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3238-3240.
28. Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 282-286.
29. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S (2012) S121-S124.

30. J. C. Shaw, K. S. Liu, I. N. Lin, J. Mater. Sci. 28 (1993) 5534-5539.
31. N. K. Singh, P. Kumar, R. Rai, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2957-2963.
32. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262904.
33. A. J. Moulson, J. M. Herbert, John Wiley & son, England, 2003.
34. R. Pirc, Z. Kutnjak, Phys. Rev. B 89 (2014) 184110.
35. Z. Wang, X. M. Chen, Solid. State. Commun. 151 (2011) 708-711.
36. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, J. Cryts. Growth. 284 (2005) 100-107.
37. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
38. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
39. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
40. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
41. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
42. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
43. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
44. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 022904.
45. J. Venkatesh, V. Sherman, N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 3397-3404.
46. C. H. Li, X. Q. Zhang, Z. H. Cheng, Y. Sun, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182903.
47. N. Biřkup, A. d. Andr s, J. L. Martinez, C. Perca, Phys. Rev. B 72 (2005) 024115.
48. Z. Wang, X. M. Chen, X. Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
49. N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, Mater. Lett. 62 (2008) 4446-4448.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 10)

11. การสำรวจสมบัติไดอิเล็กทริกค่าสูงมากของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

11.1 บทนำ

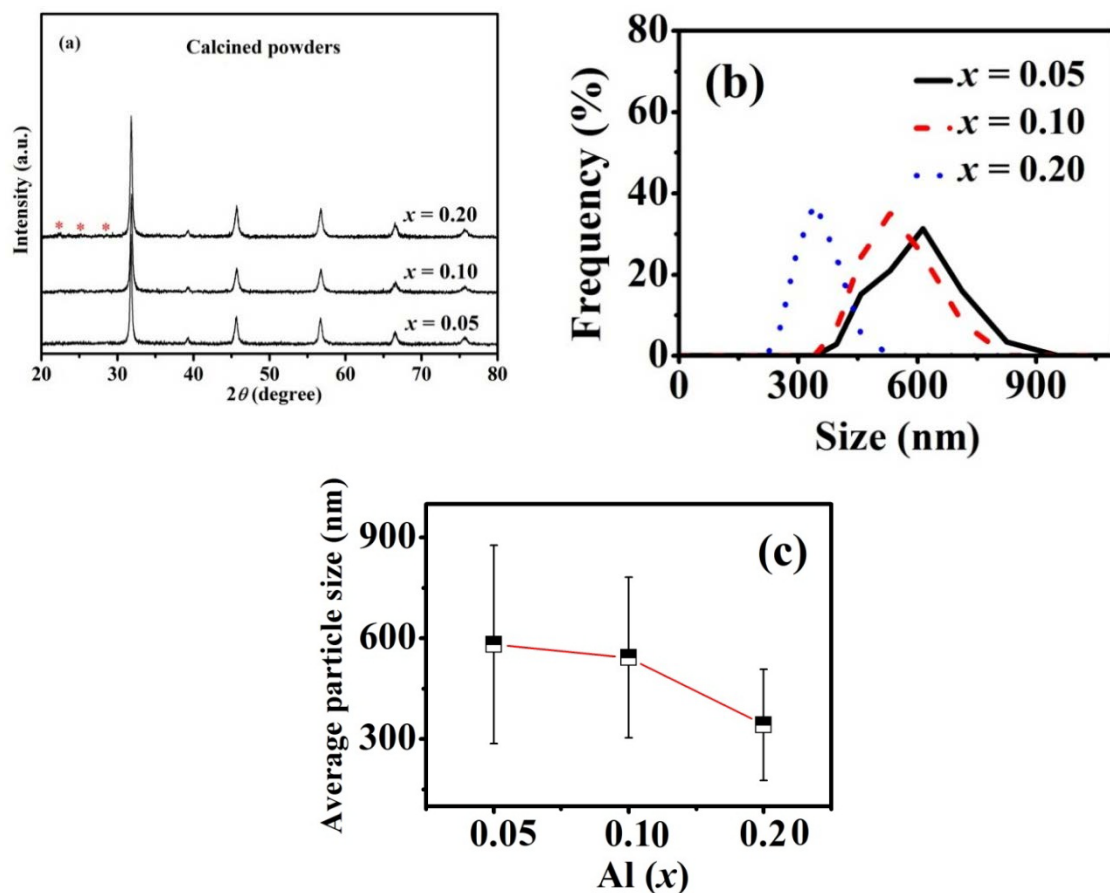
เมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกได้ถูกกล่าวถึงมากที่สุดเพราะว่ามันมีศักยภาพที่จะนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก[1-4] สมบัติต่างๆ ของวัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกได้ถูกพิสูจน์[5,6] หนึ่งในวัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกคือ $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) SFN แสดงสมมาตรผลึกแบบออร์โธโรมบิกด้วยกลุ่ม Pbnm(62) ที่อุณหภูมิห้อง[6-9] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุนี้มีค่าตั้งแต่ 1000-100000 ตลอดช่วงของอุณหภูมิที่กว้างมาก[6-9] เซรามิก SFN ยังแสดงการกระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการโพลาไรซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์[6,8,9] SFN และเจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ บ่อยครั้งถูกเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้มีการให้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ยกตัวอย่างการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง[8,9] โดยทั่วไปแล้วกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้มีอนุภาคหยาบและจับตัวกันเป็นก้อน ส่งผลให้เซรามิกมีการแสดงสมบัติไม่ดี และเมื่อเร็วๆ นี้ได้มีรายงานว่า การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวใช้อุณหภูมิต่ำในกระบวนการผลิต และทำให้เซรามิกมีสมบัติที่ดี การสังเคราะห์ด้วยเกลือหลอมเหลวยังเป็นวิธีที่ง่ายใช้ได้จริงสำหรับผลิตเซรามิกทางไฟฟ้าต่างๆ ขณะที่การสังเคราะห์ทางเคมีอื่นๆ เช่นโซลเจล ไฮโดรเทอร์มอล และอื่นๆ มีต้นทุนในการผลิต

สูง[10,11] ดังนั้นเทคนิคเกลือหลอมเหลวจึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับนำไปสังเคราะห์เซรามิกไบแอคทีฟไดอิเล็กทริก และเซรามิกทางไฟฟ้าตัวอื่นๆ ถึงแม้ว่าเซรามิก SFN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแต่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของมันยังสูงอยู่เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุไบแอคทีฟไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ[12,13] จึงทำให้มันไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้ใอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้มีรายงานไว้ว่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มี Fe เป็นส่วนผสมมีความสัมพันธ์กับกลไกการเกิด polaron ซึ่งสัมพันธ์กับการมีอยู่ของ Fe^{2+}/Fe^{3+} ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเหล่านั้น[1,2] เพื่อลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ประจุ นำจะมีการเจืออะตอมเดี่ยว (เช่น Al^{3+}) จะที่จะถูกนำเข้าไปใน B-site ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ SFN พบว่าสมบัติต่างๆของ SFN ที่ถูกเจือด้วย Al ยังไม่มีการตรวจสอบ (ที่เราทราบ) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ สมบัติของ SFN เจือด้วย Al ได้ถูกตรวจสอบ นอกจากนี้เพื่อเป็นการลดอุณหภูมิในกระบวนการผลิต เซรามิกที่ทำการศึกษาจะถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว

11.2 ขั้นตอนการทดลอง

$Sr(Fe_{1-x}Al_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFAN, $x = 0.05, 0.10$ และ 0.20) ถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยผงของสาร $SrCO_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ Al_2O_3 ถูกผสมเข้าด้วยกันโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางและบดผสมโดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบดเป็นเวลา 24 h จากนั้นเกลือ NaCl และ KCl ถูกผสมเข้าด้วยกันในอัตรา 1 ต่อ 1 ของโมล หลังจากนั้นสารตั้งต้นและเกลือถูกผสมเข้าด้วยกันในอัตรา 1 ต่อ 1 ของน้ำหนัก สารตั้งต้นที่ผ่านการผสมกับเกลือแล้วจะถูกเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 700-900 °C เป็นเวลา 3 h ผงที่ผ่านการแคลไซน์ถูกนำมาล้างเอาไอออนของเกลือออกด้วยน้ำ DI จากนั้นทดสอบการคงเหลือของไอออนด้วย $AgNO_3$ ผงที่ผ่านการตรวจสอบการคงเหลือของไอออนเสร็จแล้วถูกนำมาผสมกับ PVA (3%) และอัดเม็ดขึ้นรูป จากนั้นนำเม็ดดังกล่าวไปเผาผนึกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1300-1400 °C เป็นเวลา 3 h สำหรับการเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างขนาดจุลภาคถูกตรวจสอบ โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้เครื่อง LCR

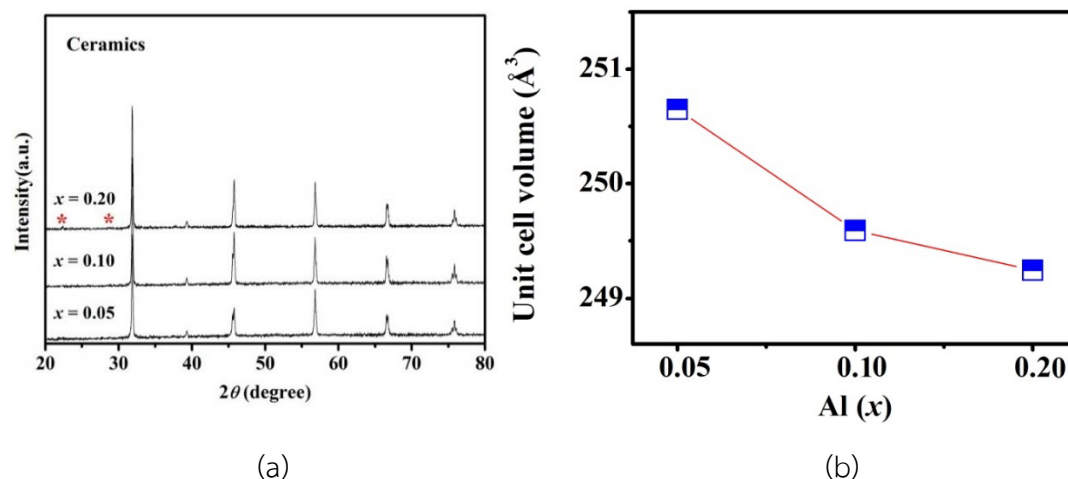
11.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 11.1 (a) รูปแบบ XRD ผงของ SFAN (b) การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (c) ขนาดอนุภาคและช่วงของขนาดอนุภาคเทียบกับ x

รูปที่ 11.1(a) แสดงรูปแบบ XRD (ที่อุณหภูมิห้อง) ของผงที่ถูกแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 800°C ผลการ XRD ชี้ให้เห็นว่าทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ ยกเว้นตัวอย่างที่ $x > 0.10$ พบพีกแปลกปลอมที่มุม $2\theta \sim 22.521^\circ$ และ 28.511° ซึ่งถูกระบุว่าเป็นพีกของ AlFeO_3 (ตรงกับไฟล์ ICSD หมายเลข 00-018-0633) นอกจากนี้แล้ว พีกแปลกปลอมที่มุม $2\theta \sim 25.57^\circ$ ถูกระบุว่าเป็นพีกของ Al_2O_3 (ตรงกับไฟล์ ICSD หมายเลข 00-061-1296) การเกิดขึ้นของวัฏภาคแปลกปลอมนี้ในตัวอย่างที่ $x = 0.20$ แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการละลายของ Al เข้าไปใน SFN ทำได้น้อยมาก นอกจากนี้การใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นใช้อุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้ SFN มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ (1200°C) [8,9] ดังนั้นการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลวช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์อย่างน้อย 400°C สำหรับการกระจายตัวของอนุภาคของผงยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิควัดทางการกระเจิงของแสงเลเซอร์ รูปที่ 11.1(b) ซึ่งแสดงการกระจายตัวของอนุภาคของผงที่ผ่านการแคลไซน์ มันเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการกระจายตัวของอนุภาคแสดงการกระจายตัวแบบอัสระ ซึ่งสังเกตได้จากการที่มันไม่จับตัวกันเป็นก้อน นอกจากนี้แล้ว การเจือด้วย Al ยังช่วยทำให้ขนาดอนุภาคลดลง จากการสังเกตขนาดของอนุภาคแสดงในรูปที่ 11.1(c) พบว่าขนาดของอนุภาคน้อยลงและช่วงของขนาดอนุภาคลดลงจาก 582 nm และ $342\text{--}916$

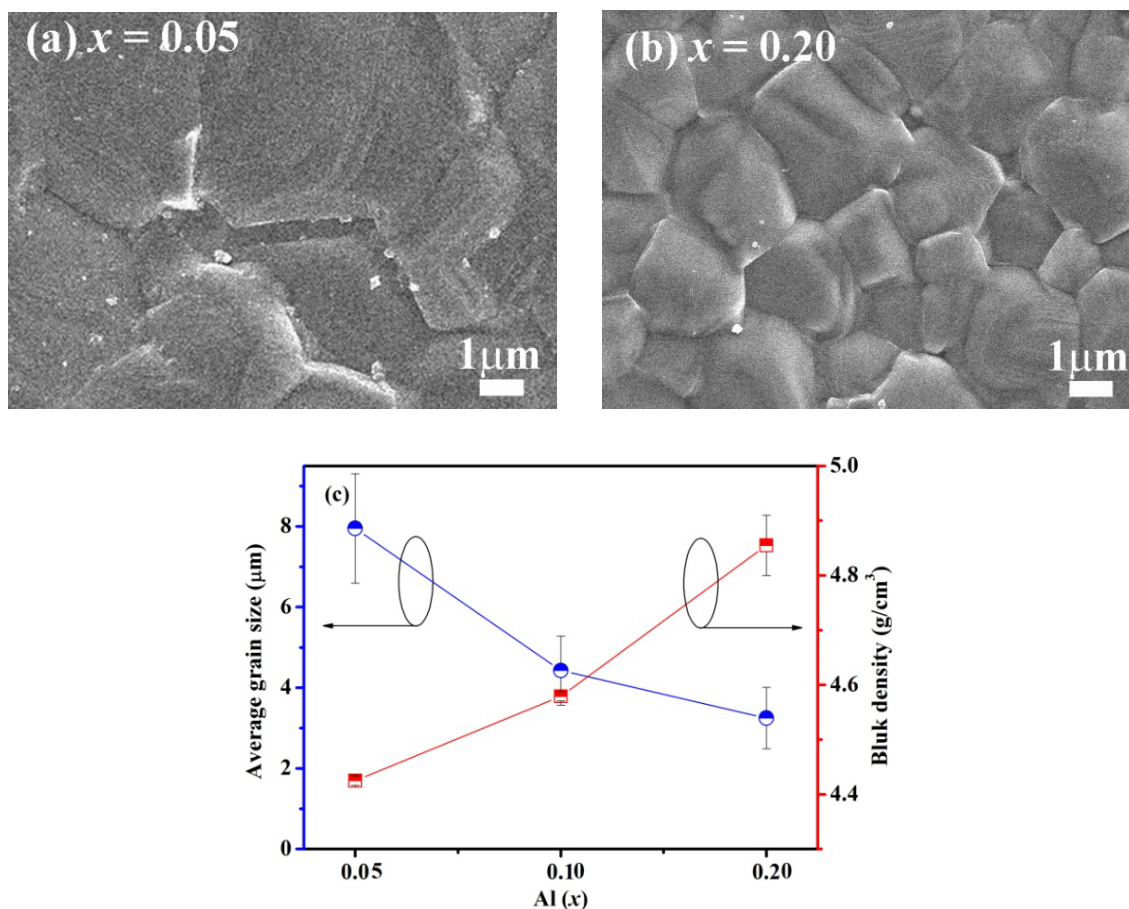
nm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.05$ ไปเป็น 343 nm และ 255–531nm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ ตามลำดับ ผลลัพธ์ชี้ให้เห็นว่าเทคนิคเกลือหลอมเหลวสามารถผลิตผงได้ระดับหน่วยย่อยของไมโครเมตร



รูปที่ 11.2 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SFAN และ(b)ปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ x

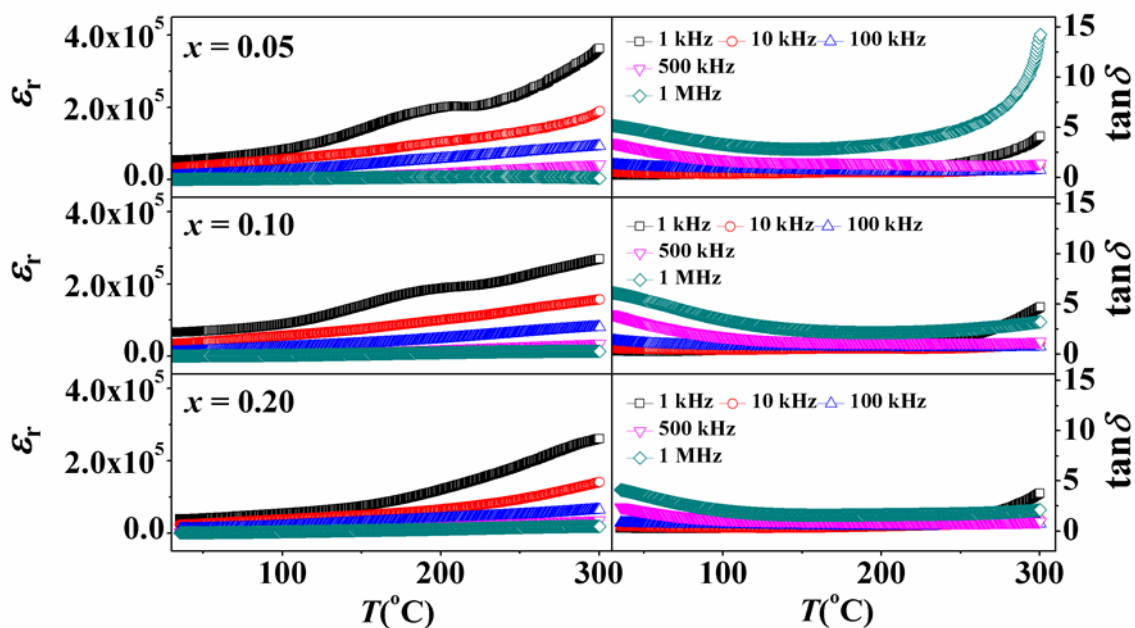
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่อุณหภูมิห้องแสดงในรูปที่ 11.2 ตัวอย่างที่ $x < 0.20$ แสดงวัฏภาคเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ พิกแผลมปลอมที่มุม $2\theta \sim 25.571$ (Al_2O_3) ที่ถูกพบในขั้นตอนการแคลไซน์ได้หายไปหลังจากการเผาผนึก ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกว่า อุณหภูมิการเผาผนึกมีผลต่อการเกิด

วัฏภาคของเซรามิกในระบบนี้ ซึ่งสอดคล้องกับอัตราการแพร่ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเผาผนึกสูงสุดในงานวิจัยนี้เท่ากับ 1350°C ซึ่งหมายความว่า การใช้ผงแคลไซน์ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว ทำให้ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกลดลงด้วย ซึ่งสำหรับ SFN นั้นโดยทั่วไปจะใช้ อุณหภูมิเผาผนึกสำหรับ SFN มีค่า 1450°C [8,9] สำหรับขนาดของแลตทิซและปริมาตรหน่วยเซลล์ซึ่งคำนวณจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้โครงสร้างออร์โธโรมบิกเป็นฐานพบว่า หลังจากการเจือด้วย Al ปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเล็กน้อยจาก $250.65\text{\AA}^3$ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.05$ ไปเป็น $249.24\text{\AA}^3$ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ ซึ่งมันเป็นไปได้ว่าบางไอออนของ Al^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Fe^{3+} ในแลตทิซ[14] อย่างไรก็ตามการลดลงของปริมาตรหน่วยเซลล์เป็นการยืนยันว่าความสามารถในการละลาย Al ใน SFN นั้นทำได้น้อยมาก



รูปที่ 11.3 (a,b) ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก SFAN $x = 0.05$ และ $x = 0.20$ ตามลำดับและ (c) ความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยเทียบกับ x

รูปที่ 11.3(a,b) แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าของเซรามิกพบว่าเซรามิกแสดงการแน่นตัวเป็นอย่างดี ยิ่งไปกว่านั้นความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Al สูงขึ้น รูปที่ 11.3(c) ยังแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ Al การตรวจสอบโครงสร้างขนาดจุลภาคแสดงให้เห็นว่าการเจือ Al ทำให้ขนาดของเกรนลดลง ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนถูกคำนวณด้วยวิธีจุดตัดเชิงเส้น พบว่าลดลงจาก 7.9 μm สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ ไปเป็น 3.3 μm สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.20$ การลดลงของขนาดเกรนอาจจะเป็นผลมาจากการเจือ ซึ่งการเกิดขึ้นของวัฏภาคแปลกปลอมมีผลมาจากการปริมาณการเจือ Al สูงขึ้น มันจะยับยั้งการเติบโตของเกรน สิ่งนี้อาจจะสัมพันธ์กับขีดจำกัดของความสามารถในการละลายของ Al ใน SFN

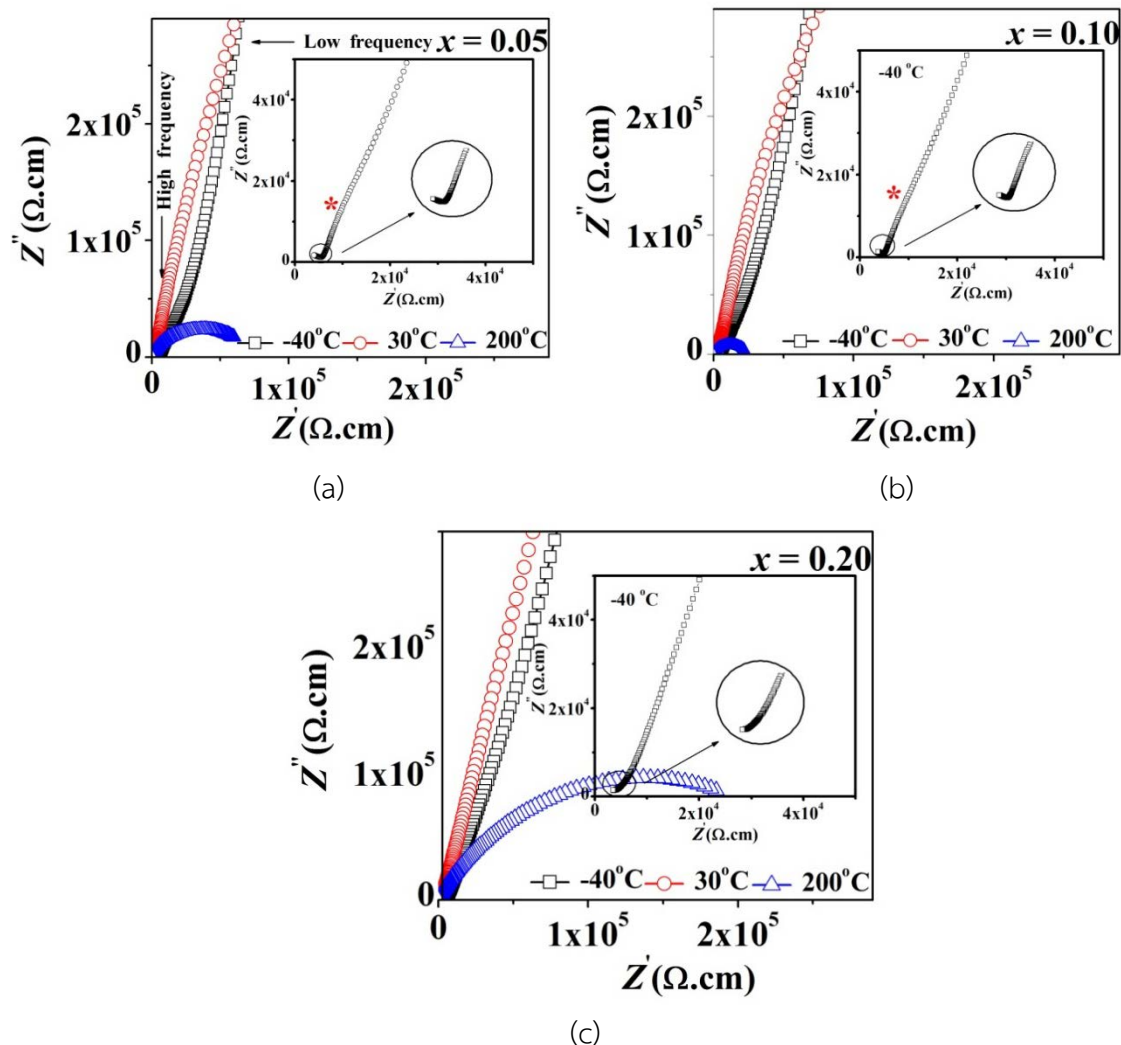


รูปที่ 11.4 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก SFAN

กราฟของ ϵ_r เทียบกับอุณหภูมิของแต่ละความเข้มข้นของ Al และที่ความถี่ต่างๆ แสดงในรูปที่ 11.4 ค่าของ ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในทุกตัวอย่าง พฤติกรรมนี้คล้ายคลึงกับงานวิจัยที่เคยรายงานไว้ก่อนหน้านี้แล้วสำหรับ SFN และ BFN[8,15] ยิ่งไปกว่านั้นตัวอย่างที่ $x = 0.05$ แสดงค่า ϵ_r สูงที่สุดโดย $\epsilon_r > 82,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$ และ $\epsilon_r > 199,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 200^\circ\text{C}$ (1kHz) ค่า ϵ_r เหล่านี้สูงกว่าเมื่อเทียบกับ SFN ($\epsilon_r > 6000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$ และ $\epsilon_r > 40000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 200^\circ\text{C}$ (1kHz)) และยังสูงกว่าโจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ อีกด้วย[8,9] สำหรับที่ความถี่สูงทุกตัวอย่างแสดงการเสถียรต่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ในงานวิจัยนี้ การเจือ Al พบว่าช่วยให้สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ดีขึ้น โดยค่า ϵ_r ของเซรามิกทุกตัวมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ Al เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่า ϵ_r สำหรับในกรณีที่มีการเจือ Al ปริมาณสูงนั้น เช่นที่ตัวอย่างที่ $x = 0.20$ ยังถือว่าเป็นสมบัติเป็นโจแอนต์ไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r > 54,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$) ซึ่งการเกิดขึ้นของวัฏภาคแลกเปลี่ยน (AlFeO₃) อาจจะมีผลต่อการลดลงของค่า ϵ_r ของเซรามิก เนื่องจากมันมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ($\epsilon_r \sim 1,000$ สำหรับอุณหภูมิ $\sim 150^\circ\text{C}$)[16] รูปที่ 11.4 ยังแสดงค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นของ Al ต่างๆ ค่า $\tan\delta$ มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ Al เพิ่มขึ้น การเกิดวัฏภาคแลกเปลี่ยนในเซรามิกอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่า $\tan\delta$ ต่ำ สอดคล้องกับความจริงที่ว่า AlFeO₃ มีค่า $\tan\delta$ ต่ำเช่นเดียวกัน ($\tan\delta \sim 0.2$)[16,17] การลดลงของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} หลังจากการเจือ อาจจะเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ค่า $\tan\delta$ ลดลง อย่างไรก็ตามมันอาจจะไม่มากด้วยเหตุที่ว่าความสามารถในการละลายของ Al ใน SFN มีขีดจำกัด เป็นที่สังเกตได้ว่าการพลาสมาไดอิเล็กทริกแสดงการกระจายต่อความถี่คล้ายคลึงกับกราฟของ $\tan\delta$ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ตัวอย่าง $x = 0.05$ เพื่อที่จะศึกษาพฤติกรรมนี้อย่างละเอียด ค่า ϵ_r เทียบกับอุณหภูมิที่อุณหภูมิห้องได้ถูกศึกษาซึ่งเห็นได้ในรูปที่ 11.4 พบว่าค่า ϵ_r ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ค่า ϵ_r ยังแสดงชนิดลำดับชั้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากอิทธิพลของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดของเซรามิกที่ศึกษา ซึ่งอธิบายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ เพราะเซรามิกที่ศึกษานั้นมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน[2] ในการที่จะทำการวิเคราะห์ที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้นของพฤติกรรมไดอิเล็กทริกนี้ เทคนิคการ

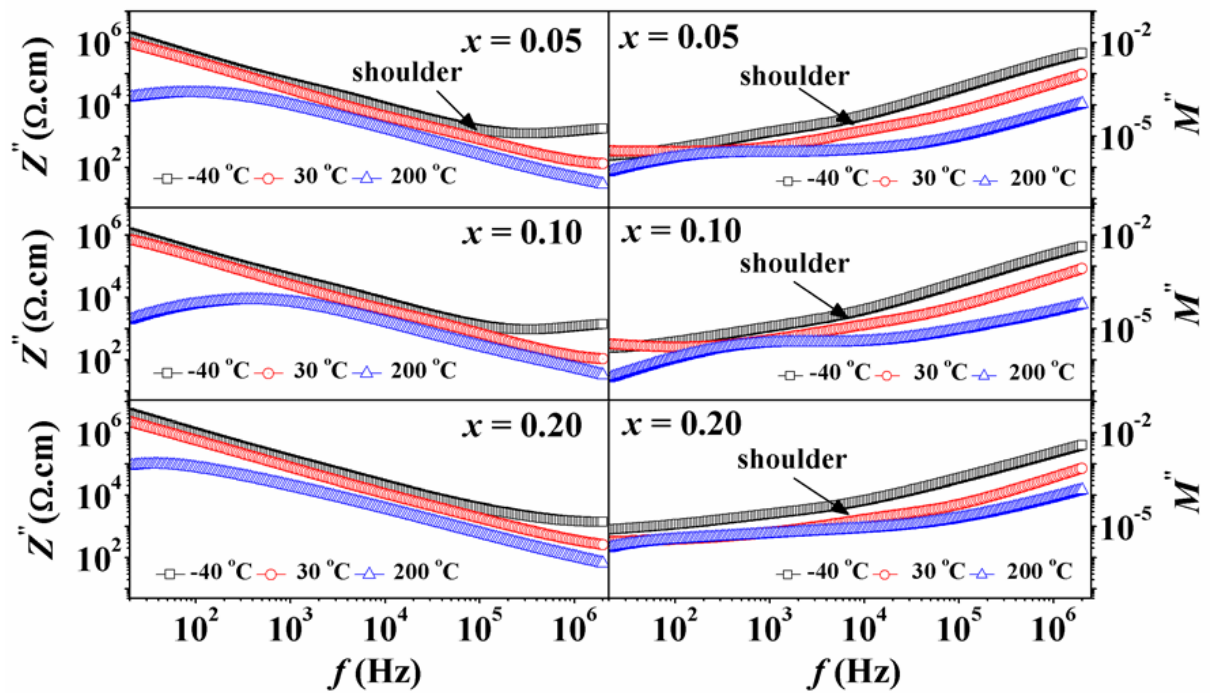
วิเคราะห์สเปกตรัมของความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้ เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมของความต้านทานเชิงซ้อนบ่อยครั้งที่ถูกใช้ในการวิเคราะห์การตอบสนองของเกรน และขอบเกรนในเซรามิกโพลีเอสเตอร์ ไดอิเล็กทริก โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกโพลีเอสเตอร์ไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้วงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกัน ผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z^* [18,19]

กราฟของ Z^* สำหรับเซรามิกทุกตัวแสดงในรูปที่ 11.5 สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ และ $x = 0.10$ เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงของแต่ละตัวอย่างสังเกตได้ชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำ (เช่น -40°C) อย่างไรก็ตามพบว่าแต่ละตัวอย่างมีอีกเส้นโค้งหนึ่งที่มีความถี่ตรงกลางซึ่งซ้อนทับกับเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ (แสดงโดย * ในรูปที่ 11.5) อย่างไรก็ตามมีเพียงเส้นโค้งเดียวที่อุณหภูมิสูง (เช่นที่ 200°C) ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าข้อจำกัดของเครื่องมือวัด เส้นโค้งวงเล็กที่ความถี่สูงสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ที่ความถี่กลางและความถี่ต่ำซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองของขอบเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ [20] สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.20$ เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงเท่านั้นที่ถูกตรวจพบ เส้นโค้งที่ความถี่กลางไม่ถูกตรวจพบ ดังนั้นเส้นโค้งที่ความถี่สูงของตัวอย่าง $x = 0.20$ จึงหมายถึงการตอบสนองของเกรนแต่เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำยังไม่สามารถระบุได้ (โดยการใช้กราฟของ Z^*)



รูปที่ 11.5 กราฟ Z^* ของเซรามิก SFAN ที่อุณหภูมิต่างๆโดย(a) $x=0.5$, (b) $x=0.1$ และ (c) $x=0.2$

ในการอธิบายพฤติกรรมของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาเขียนกราฟซึ่งแสดงในรูปที่ 11.6 พิกัดที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูงในทุกตัวอย่าง เป็นที่สังเกตว่า กราฟ Z'' และ M'' แสดงพิกัดที่ความถี่ตรงกลางของบางตัวอย่าง และหากพิจารณาไปพร้อมกับกราฟ Z^* เส้นโค้งที่ความถี่สูง กลางและต่ำน่าจะหมายถึงการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดตามลำดับ ในงานวิจัยนี้จึงเชื่อได้ว่าการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดเกิดขึ้นในเซรามิกที่ศึกษา โดยใช้กราฟ Z'' และ M'' ซึ่งมันไม่ยากเลยที่จะตรวจสอบการตอบสนองทั้งสามส่วนในแต่ละเงื่อนไขของการวัด



รูปที่ 11.6 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก SFAN ที่อุณหภูมิต่างๆ

พลังงานกระตุ้นของแต่ละเงื่อนไข เช่น การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดได้ถูกคำนวณจากสมการ $\sigma = R^{-1}$ และ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ [21] โดย σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และ ค่า R หาได้จากกราฟ Z'' ($R = Z/2$) [22] โดยการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จะได้ความสัมพันธ์สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าแต่ละส่วนถูกรวมไว้ดังแสดงในตารางที่ 11.1 อย่างไรก็ตามค่าพลังงานกระตุ้นที่ความถี่ปานกลางไม่สามารถวัดได้ด้วยเหตุที่ว่าพิกที่ความถี่ปานกลางมีลักษณะแบนราบมากไป การคำนวณพลังงานกระตุ้นสำหรับพิกที่ความถี่สูงมีค่าอยู่ในช่วง 0.17-0.19 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ สำหรับพลังงานกระตุ้นของการตอบสนองของเกรน [19,23] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับการเกิด polaron [2] ดังนั้นพิกที่ความถี่สูงของกราฟ Z'' และ M'' จึงมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน การคำนวณพลังงานกระตุ้นของพิกที่ความถี่ต่ำได้ค่าอยู่ในช่วง 0.80-1.02 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้แล้วก่อนหน้านี้สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรด [1,8,9] ซึ่งพิกที่ความถี่ต่ำของกราฟ Z'' และ M'' จึงมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของอิเล็กโทรด

จากข้อมูลทั้งหมด พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสามารถอธิบายได้โดยกลไกการโพลาริซแบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ด้วยเหตุที่ว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน กลไกนี้บ่อยครั้งเกิดจากการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ในเซรามิก ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของลำดับชั้นเฟอร์ริระหว่างของบริเวณต่างๆ ที่มีการนำที่แตกต่างกัน [18] สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ และ $x = 0.10$ พฤติกรรมไดอิเล็กทริก (ไจแอนต์ไดอิเล็กทริก) สามารถอธิบายให้สัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด ในกรณีของตัวอย่าง $x = 0.20$ เซรามิกยังแสดงการตอบสนองทั้งสามส่วนแต่การตอบสนองของขอบเกรนแสดงออกน้อยมาก ซึ่งอาจจะเป็นผลของวิฤภาคแปลกปลอมซึ่งส่งผลให้เซรามิกมีส่วนประกอบที่ไม่กลมกลืนกัน

ตารางที่ 11.1 พลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดของเซรามิก SFAN

x	Activation Energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.05	0.18	-	0.85
0.10	0.18	-	0.80
0.20	0.18	-	1.02

11.4 สรุป

สมบัติของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวได้ถูกวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิคนี้ช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิแคลไซน์ที่ใช้ในเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยจะได้ฝังระดับนาโนเมตรจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ อย่างไรก็ตาม วิทยาศาสตร์เพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ได้มาสำหรับตัวอย่างที่ $x < 0.20$ เท่านั้น โดยเซรามิกทุกตัวแสดงใจแอนต์ไดอิเล็กทริกและแสดงการกระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวอย่างที่ $x = 0.05$ นอกจากนี้ การวิเคราะห์ความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิกแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด อย่างไรก็ตาม สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ มีการตอบสนองของขอบเกรนต่ำที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่นๆ

11.5 เอกสารอ้างอิง

1. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
2. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10 (2010) 21-25.
3. S. Ke, H. Huang, H. Fan, H. L. W. Chan, L. M. Zhou, Ceram. Int. 34 (2008) 1059-1062.
4. S. Saha, T. P. Sinha, J. Appl. Phys. 99 (2006) 014109.
5. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
6. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.
7. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, J. Solid. State. Chem. 154 (2000) 591-597.
8. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905.
9. S. Ke, S. Fan, H. Haung, J Electroceram. 22 (2009) 252-256.
10. X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, J. Alloy. Compd. 508 (2010) 129-132.
11. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Ceram. Int. 35 (2009) 3253-3258.
12. S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, C. L. Wang, J. Appl. Phys. 99 (2006) 084106.
13. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 022910.
14. R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767.

15. S. Ke, H. Haung, J. Appl. Phys. 108 (2010) 064104.
16. G. M. Santos, D. M. Silva, V. F. Freitas, G. S. Dias, A. A. Coelho, M. Pal, I. A. Santos, L. F. Cotica, R. Guo, A. S. Bhalla, Ferroelectrics, 460 (2014) 108-116.
17. A. Shireen, R. Saha, P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, J. Mater. Chem. 21 (2011) 57-59.
18. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
19. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
20. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
21. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
22. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
23. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 11)

12. สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตและมัลไลต์

12.1 บทนำ

มัลไลต์ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) เป็นสารที่ได้รับความนิยมทั้งทางเซรามิกอุตสาหกรรมและเซรามิกขั้นสูงเนื่องจากมีการขยายตัวที่ต่ำ [1-3] นำความร้อนสูง [1] ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ต่ำ (ϵ_r , ~6-7 at 1 kHz) มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูง [1] ความต้านทานต่อการคืบสูง [1-4] เสถียรที่อุณหภูมิสูง และทนทานต่อสารเคมี [1,2,5] มัลไลต์มีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแบบออร์โทโรมบิกซึ่งมีขนาดของแลตทิซ $a=7.549\text{ \AA}$, $b=7.680\text{ \AA}$ และ $c=2.884\text{ \AA}$ (ICDD file 01-074-2419) สามารถเตรียมมัลไลต์ได้จากวิธีการทางเคมี เช่น โซล-เจล และการตกตะกอนร่วม [6,7] นอกจากนั้นแล้วยังสามารถสังเคราะห์ได้จาก แร่กาไลไนท์ [2] การทำปฏิกิริยาของแร่กาไลไนท์กับอะลูมินา [3] บอซซีไซด์ [1] จากการควั่นคว่ำที่ผ่านมาพบว่าเมื่อไม่นานมานี้มีการนำมัลไลต์มาประยุกต์ใช้เป็นฉนวนทางไฟฟ้า ผนังเตาเผา เตาไฟฟ้า เหนียวนำความถี่ต่ำ [3,7]

แบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; BZTs) เป็นที่รู้จักกันดีในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกไร้ตะกั่ว สารประกอบนี้เกิดจากการแทนที่ของไอออน Zr ในตำแหน่งของ Ti (B-site) ในสารประกอบแบเรียมไททานต แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตได้รับความสนใจที่สุดในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สมบัติโพซิอิเล็กตริกที่สูง และการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำ แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สำหรับไมโครเวฟ หน่วยความจำ (memory) ตัวเก็บประจุ แอคทูเอเตอร์ โดยสมบัติของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Zr ที่แทนที่ในสารประกอบแบเรียมไททานต (BaTiO_3) เช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.03}\text{Ti}_{0.97})\text{O}_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง ($\epsilon_{r, \text{max}} \sim 12,000$ at $105\text{ }^\circ\text{C}$) และมีสมบัติโพซิอิเล็กตริกที่ดี [11,12] และ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ แสดงค่า tunability ที่สูง (93% at $455\text{ }^\circ\text{C}$)

ซึ่งเมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานถึงผลสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมของดินบางประเภทกับสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กตริก เช่น kaolinite- BaTiO_3 [13,14] kaolinite- SrTiO_3 [15] พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมถูกปรับปรุงจากการเติมวัสดุประเภทโพซิอิเล็กตริก ทำให้มีสมบัติที่ดีขึ้นตามไปด้วย ถึงอย่างไรก็ตามการรายงานสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกและโพซิอิเล็กตริกที่มีการรายงานมาก่อน

หน้านี้ยังมีข้อมูลไม่เพียงพอ (ไม่มีการรายงาน) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอการประดิษฐ์ และศึกษาสมบัติของวัสดุผสมแบบ 0-3 ระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตและทำการศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริก ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์มัลไลต์จากแร่แคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงและ สารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ใช้สูตรดังนี้ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$

12.2 ขั้นตอนวิธีการทดลอง

มัลไลต์ที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์จากแร่แคลไซต์จากกระเบื้อง ประเทศไทย ที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 h ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ส่วนปริมาณธาตุพบว่ามีปริมาณดังแสดงในตารางที่ 12.1 ผงแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์วิธีแบบดั้งเดิม โดยมีอัตราส่วนตามสูตรโมเลกุล $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ ซึ่งประกอบด้วยสารตั้งต้น คือ BaCO_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ทำการผสมด้วยกันหลังจากนั้นแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1300 °C นาน 2 h สำหรับวัสดุผสม ทำการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในอัตราส่วนร้อยละ 20-80 โดยปริมาตร และบดผสมแบบหมุนวนนาน 24 h ขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการกดอัดแบบแกนเดียว และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200-1500 °C นาน 2 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างทำการทดสอบด้วยวิธีการของอะคลิมิติส ลักษณะวัฏภาคศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเตรียมชิ้นงานโดยทำชิ้นงานทั้ง 2 ด้านของชิ้นงานและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C นาน 15 min ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องทำการทดสอบโดยใช้เครื่องมือ LCR meter (Model E4980A, Agilent Technologies) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกทำการทดสอบโดยใช้เครื่อง Sawyer Tower circuit สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) การทดสอบโดยใช้เครื่อง piezometer หลังจากทำการโพลชิ้นงานที่ ความต่างศักย์ 2 kV/mm นาน 30 min

12.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ตารางที่ 12.1 ผลการวิเคราะห์ส่วนปริมาณธาตุในมัลไลต์

Element	wt%
SiO ₂	47.87
TiO ₂	0.04
Al ₂ O ₃	36.66
Fe ₂ O ₃	0.93
CaO	0.05
MgO	0.11
K ₂ O	1.78
Na ₂ O	0.05
LOI	12.82

LOI: weight loss during the analysis

ในการทดลองนี้ชิ้นงานวัสดุผสมที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงในรูปที่ 12.1 อุณหภูมิการเผาสูงสุดตามอัตราส่วนของแบเรียมเซอร์โคเนต พบว่าปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตมีอิทธิพลต่ออุณหภูมิการเผาและความหนาแน่นของชิ้นงาน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแบเรียมเซอร์โคเนตไท

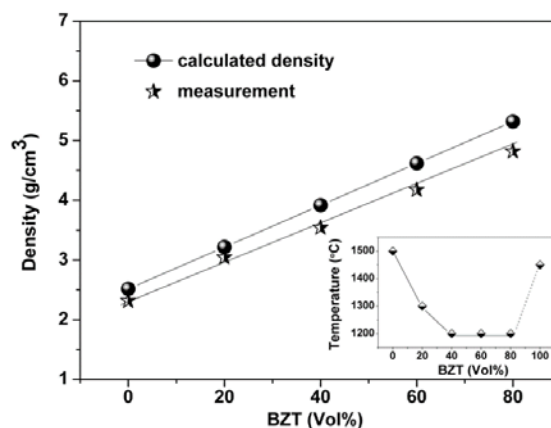
หาผลต่ออุณหภูมิการเผาไหม้ของวัสดุผสมนี้ [14] การทดสอบความหนาแน่นที่อัตราส่วนต่างๆ ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตแสดงดัง รูปที่ 12.1 พบว่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต เนื่องจาก แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตมีความหนาแน่นที่สูง (6.02 g/cm^3) มากกว่าทิลไลต์ (2.52 g/cm^3) โดยทั่วไปแล้ว ความหนาแน่นของวัสดุผสมสามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 12.1

$$\rho = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V} \quad (12.1)$$

เมื่อ V_i คือ ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตในแต่ละเงื่อนไข ซึ่งในงานวิจัยนี้คำนวณความหนาแน่น ดังสมการที่ 12.2

$$\rho_c = \rho_{\text{Mullite}}(1 - V_{\text{BZT}}) + \rho_{\text{BZT}}V_{\text{BZT}} \quad (12.2)$$

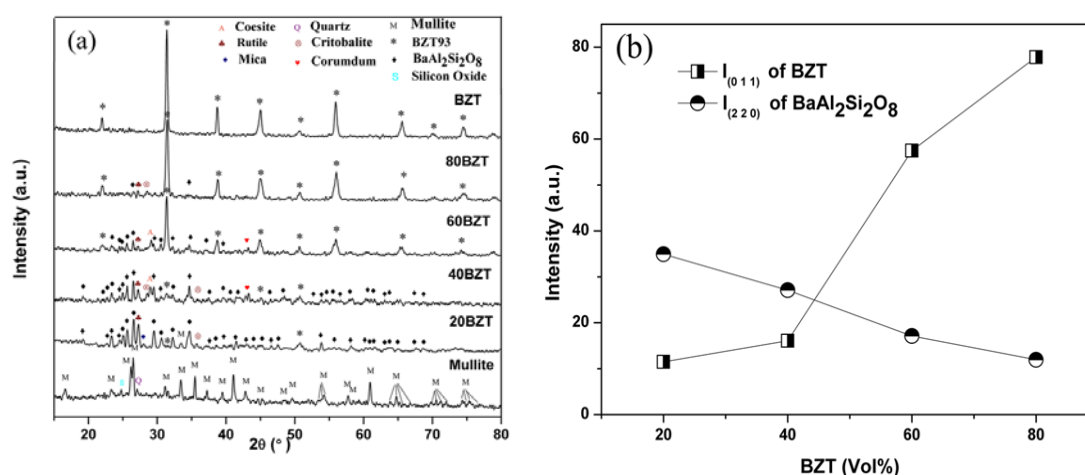
เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของวัสดุผสม ρ_{mullite} ความหนาแน่นของมัลไลต์ ρ_{BZT} ความหนาแน่นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต V_{BZT} ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต พบว่าแนวโน้มของความหนาแน่นจากการคำนวณ มีแนวโน้มแบบเดียวกับความหนาแน่นจากการทดลอง (รูปที่ 12.1)



รูปที่ 12.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตของวัสดุผสมระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ส่วนเสริมภายในรูป ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาไหม้ที่สูงที่สุดกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการทดลองแสดงในรูปที่ 12.2 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของมัลไลต์ประกอบไปด้วยหลายวัฏภาคด้วยกันซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของสารประกอบ SiO_2 (คริสโตแบไลต์, ควอทซ์, coesite, ซิลิกอนออกไซด์) และสารประกอบอะลูมินา (คอร์ันดัม) ในทางกลับกันแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต แสดงแต่วัฏภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตเพียงอย่างเดียว ถึงแม้ว่าทั้งมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตจะแสดงในเซรามิกวัสดุผสมแล้วยังแสดงวัฏภาคอื่นๆ ด้วย เช่น แบเรียมเฟลด์สปาร์ รูไทต์ คริสโตแบไลต์ ควอทซ์ coesite ซิลิกอนออกไซด์ คอร์ันดัม และไมก้า จะพบว่าแบเรียมเฟลด์สปาร์จะเป็นวัฏภาคหลักของชิ้นงานที่มีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตร้อยละ 20 และ 40 โดยปริมาตร ซึ่งคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [13,14] ที่ทำการทดลองระหว่างมัลไลต์และแบเรียมไททานต การเกิดวัฏภาคของ แบเรียมเฟลด์สปาร์อาจเนื่องมาจากการเกิดการทำปฏิกิริยา

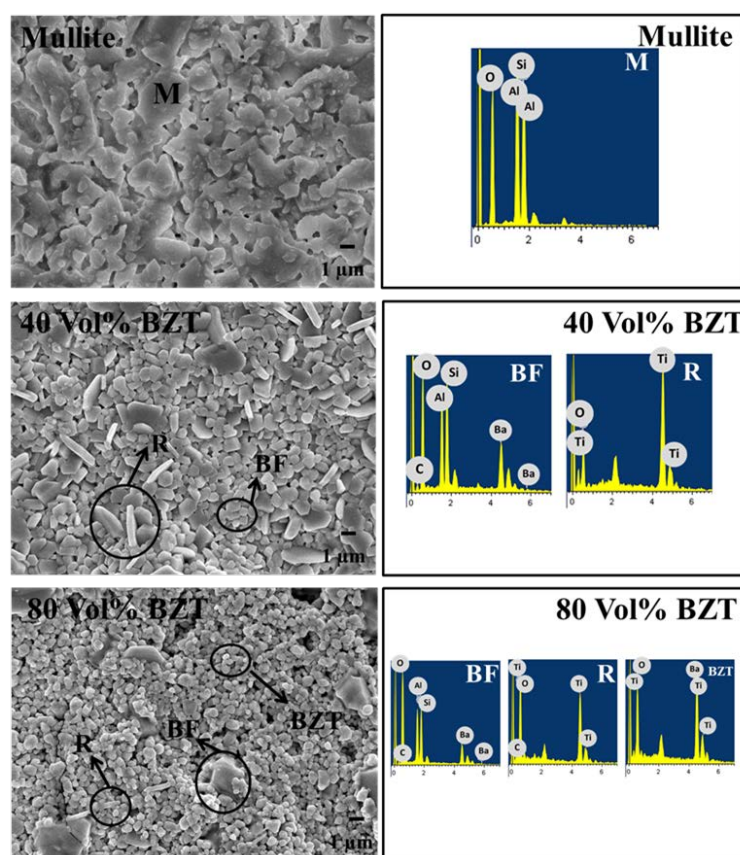
ของมัลไลต์และแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิสูง [13,14] ซึ่งในงานวิจัยนี้อาจเป็นไปได้ว่าจะเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในระหว่างกระบวนการเผาผนึก อย่างไรก็ตาม ปริมาณของ แบเรียม เฟลด์สปาร์ และวัฏภาคอื่นๆ จะลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต และจะปรากฏวัฏภาคที่เด่นชัดของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เมื่อมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 60 โดยปริมาตร ความเข้มของวัฏภาค แบเรียม เฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ตำแหน่ง 26 และ 31 องศาตามลำดับ ที่อัตราส่วนต่างๆ แสดงในรูปที่ 12.2(b) เนื่องจากวัสดุผสมในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยหลายๆ วัฏภาค ดังนั้นสมการที่ 12.2 จึงไม่ได้สะท้อนให้เห็นถึงลักษณะที่แท้จริงของวัสดุผสมนี้ อย่างไรก็ตามการสอดคล้องกันตามแนวโน้มระหว่างค่าการคำนวณและที่วัดได้จากการทดลองดังนำเสนอในส่วนก่อนหน้า อาจเนื่องจากยังคงมีวัฏภาคของมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตยังอยู่ในระหว่างการก่อตัว



รูปที่ 12.2 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุผสมมัลไลต์กับแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต
(b) ความเข้มของพีคเอกซเรย์ของแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณแสดงตามรูปที่ 12.3 สำหรับชิ้นงานมัลไลต์เซรามิก เมื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่าประกอบด้วยธาตุหลักคือ Si Al และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในมัลไลต์ สำหรับชิ้นงานที่ประกอบด้วยร้อยละ 40 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตพบว่าประกอบด้วยธาตุ 2 กลุ่มหลัก อาทิเช่น Ba Si Al และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในแบเรียมเฟลด์สปาร์ และอีกกลุ่มหนึ่ง คือ Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในคอร์รันดัม (TiO₂) สำหรับชิ้นงานที่ประกอบด้วยร้อยละ 80 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตพบว่าประกอบไปด้วยส่วนประกอบของสารประกอบแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (ประกอบด้วยธาตุ Ba, Ti, Zr, และ O) วัฏภาคของแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตได้รับการระบุจากการ SEM ดังแสดงตามรูปที่ 12.3 ผล EDS ยืนยันร้อยละของวัฏภาคหลักที่พบจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ร้อยละ 20 และ 40 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตแสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าชิ้นงานในกลุ่มอื่นๆ และอาจจะเนื่องมาจากสารประกอบหลายๆ วัฏภาคในชิ้นงานเดียวกัน และจากการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจะมีผลทำให้ขนาดเกรนมีขนาดที่เล็กลง โดยทำให้ขนาดเกรนลดลงจาก 3 μm ของชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต จนมีขนาด 0.8 μm สำหรับชิ้นงานที่เติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 80 % โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โค

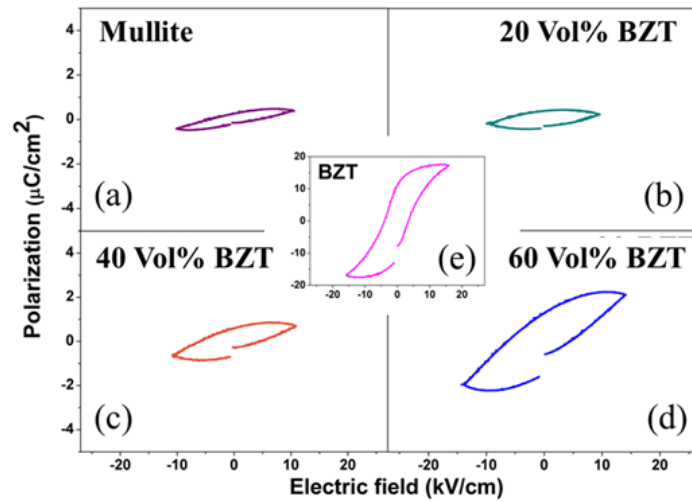
เน็ตไททาเนต การมีขนาดเกรนที่เล็กลงอาจจะเนื่องมาจากการประกอบด้วยหลายๆ วัฏภาคเข้าด้วยกัน ทำให้อุณหภูมิสูงสุดของการเผาขึ้นลดลงและยังส่งผลทำให้มีการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนได้ ยิ่งไปกว่านั้นอุณหภูมิการเผาขึ้นที่ต่ำลงเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในปริมาณที่มากขึ้นก็ส่งผลกระทบด้วย ดังนั้นปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตมีผลเป็นอย่างมากต่อรูปแบบของวัฏภาค และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค



รูปที่ 12.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและปริมาณธาตุ (M คือ มัลไลต์, BF คือ แบเรียมเฟลด์สปาร์, F คือ รูไทด์)

วงวนฮิสเตอร์ิซิสที่อุณหภูมิห้องได้แสดงในรูปที่ 12.4 มัลไลต์เซรามิกแสดงลักษณะของลูปที่บางและแคบในขณะที่แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกแสดงลักษณะของลูปที่เป็นแบบปกติของสารประกอบในกลุ่มเพอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ประมาณ $11.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ค่าสนามบีบบังคับ (E_c) มีค่าประมาณ $3.47 \text{ kV}/\text{cm}$ ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [11] ในส่วนของวัสดุผสมที่มีการเติมสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าการปรับปรุงพฤติกรรมทางเพอร์โรอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับมัลไลต์เซรามิกดังแสดงตามรูปที่ 12.5 พบว่าการเพิ่มขึ้นแบบไม่ต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต จากข้อมูลของร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (V_{BZT}) มีความสัมพันธ์กับ $1/P_r^{0.5}$ ดังแสดงตามสมการต่อไปนี้

$$1/P_r^{0.5} = (-1.8)V_{BZT} + 1.97 \quad (12.3)$$



รูปที่ 12.4 วงวนฮิสเตอร์ิซิสของวัสดุผสมมัลไลต์กับแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (a) mullite, (b) 20, (c) 40, (d) 60 and (e) 100 ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

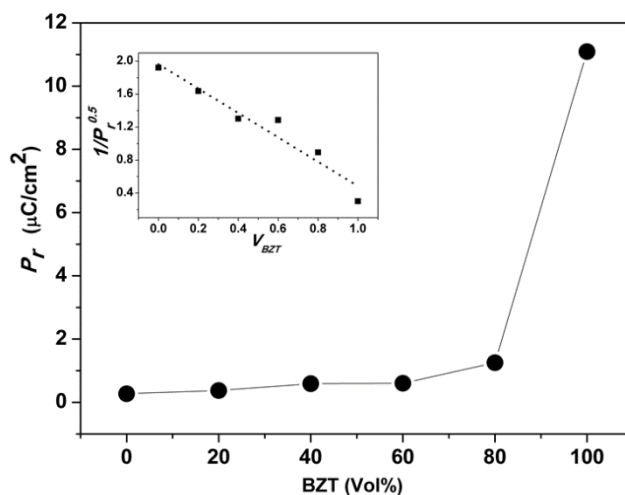
การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_r^{0.5}$ และ V_{BZT} ได้แสดงในรูปที่ 12.5 ซึ่งการปรับปรุงค่าของ P_r ที่เกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เติมลงไปมีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงกว่าวัสดุอื่น ๆ ที่เกิดขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นยังได้มีการเสนอว่าของค่าสนามไฟฟ้า (E_p) ที่กระทำต่ออนุภาคโพธิ์อิเล็กทริกในของผสมในลักษณะ 0-3 สามารถคำนวณได้ตามสมการดังต่อไปนี้ [16,17]

$$E_p = \frac{3(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})}{(1+2(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})) - V_{ferro}(1-\epsilon_{ferro}/\epsilon_{non-ferro})} E_0 \quad (12.4)$$

เมื่อ $\epsilon_{non-ferro}$ และ ϵ_{ferro} คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารประกอบที่ไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ V_{ferro} คือ ร้อยละโดยปริมาตรของสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก และ E_0 สนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งสมการที่ 12.4 สามารถเขียนเป็นแบบง่ายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$E_p = \frac{A}{B-C(V_{ferro})} E_0 \quad (12.5)$$

เมื่อ A , B และ C คือค่าคงที่ จากสมการที่ 12.5 นี้ E_p มีค่าขึ้นอยู่กับร้อยละโดยปริมาตรของสารที่เติมเข้าไปเท่านั้น นอกเหนือจากนั้นเป็นค่าคงที่ทั้งหมด อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ E_p ของวัสดุผสมไม่สามารถกำหนดได้ตามสมการที่ 12.5 แต่สมการสามารถให้ความเข้าใจในการปรับปรุงค่าโพลาไรเซชันเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเข้าไปได้ ดังนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เพิ่มขึ้นสามารถเหนี่ยวนำให้ E_p สูงขึ้นได้ในวัสดุผสม และส่งผลให้ P_r มีค่าสูงขึ้นด้วย

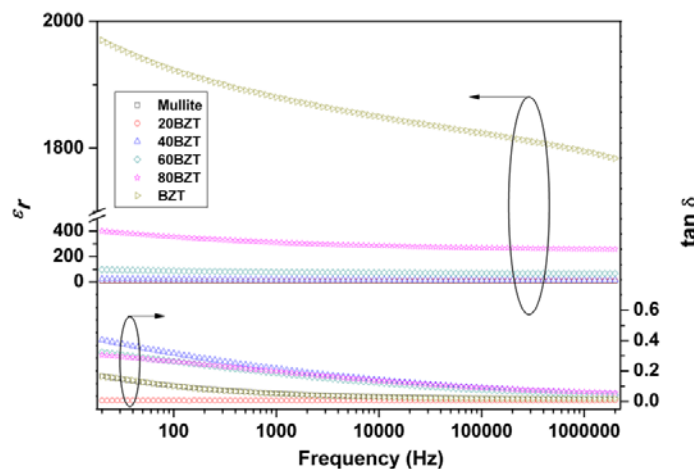


รูปที่ 12.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงเหลือโพลาริเซชันกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตส่วนเสริมในรูปฟังก์ชันของค่าคงเหลือโพลาริเซชันเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับความถี่ ที่อุณหภูมิห้องแสดงตามรูปที่ 12.6 สำหรับชิ้นงานแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [14] สำหรับวัสดุซิลิกอนที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คงที่เมื่อความถี่มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตในวัสดุผสม (รูปที่ 12.7) ปริมาณของ ϵ_r สามารถคำนวณจากโมเดลของวัสดุผสมแบบ 0-3 ยกตัวอย่างเช่น series [18], cube [19] and Furukawa [20] เป็นต้น ซึ่งแสดงในรูปที่ 12.7 ยิ่งไปกว่านั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุผสมในงานวิจัยนี้ไม่สามารถคำนวณตามโมเดลข้างต้นได้ เนื่องจากในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยวัสดุภาคที่มากกว่าสองวัสดุภาคขึ้นไป แต่ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (V_{BZT}) กับรูปแบบฟังก์ชันของ $1/\epsilon_r^{0.25}$ แสดงในรูปที่ 12.7 ซึ่งอธิบายดังสมการต่อไปนี้

$$1/\epsilon_r^{0.25} = (-0.51)V_{BZT} + 0.65 \quad (12.6)$$

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้น่าจะเกิดจากปริมาณที่มากขึ้นของสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (BZT) ที่ส่งผลให้มีค่าโพลาริเซชันรวมที่มากขึ้น [16]



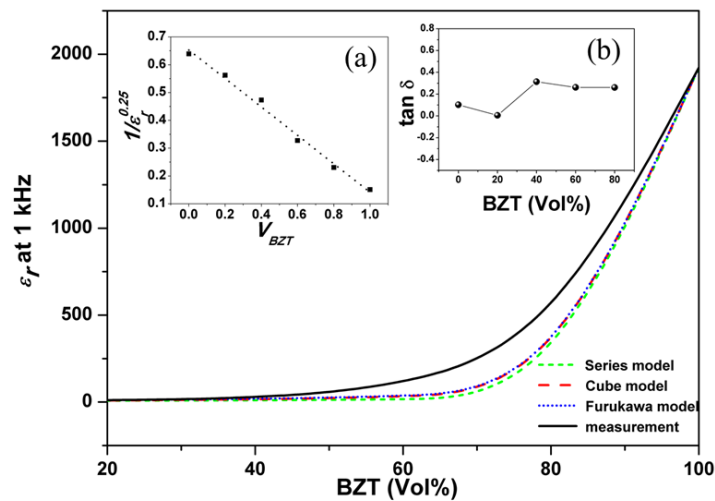
รูปที่ 12.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง

ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่แสดงดังรูปที่ 12.6 ซึ่งปริมาณการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่เปลี่ยนไป โดยทุกชิ้นงานมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่น้อยกว่า 0.39 แต่ที่ร้อยละ 20 ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยปริมาตรพบว่า ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ได้มีค่าต่ำ ประมาณ 0.006 ที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำของสารตัวอย่างที่มีแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ร้อยละ 20 โดยปริมาตร อาจเกิดเนื่องมาจากวัสดุผสมประกอบด้วยหลายวัสดุ ซึ่งแต่ละวัสดุก็มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเฉพาะตัวที่ต่ำ

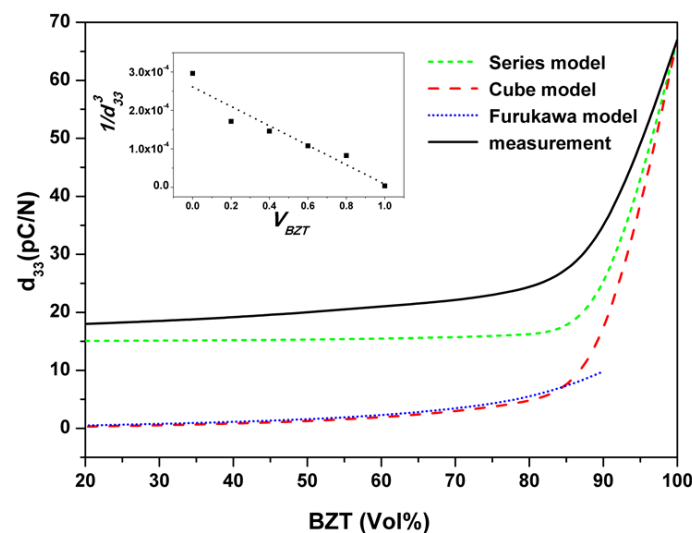
ผลของการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตต่อสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริก (d_{33}) แสดงตามรูปที่ 12.8 พบว่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งสามารถนำมาคำนวณเทียบกับโมเดลต่างๆ ได้ดังแสดงในรูปที่ 12.8 และเป็นอีกครั้งที่ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถเทียบกับโมเดลต่างๆ ได้ แต่สามารถหาฟังก์ชัน $1/d_{33}^3$ เทียบกับ V_{BZT} ซึ่งอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$1/d_{33}^3 = (-2.53) V_{BZT} + 2.61 \quad (12.7)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่าง $1/d_{33}^3$ และ V_{BZT} แสดงในรูปที่ 12.8 พบว่าการเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ในรูปของปริมาณของสนามไฟฟ้า ในสมการที่ 12.5 นั่นคือปริมาณที่เพิ่มขึ้นแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตสามารถทำให้สนามไฟฟ้ามีค่าที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมที่ส่งผลต่อการโพลง ดังนั้นปริมาณที่มากของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตทำให้การโพลงง่ายขึ้น ซึ่งมันสามารถทำให้สัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกมีค่าที่สูงขึ้นตามปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในวัสดุผสม นอกจากผลกระทบจากปริมาณของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้ว ขนาดของอนุภาคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลสมบัติทางไฟฟ้า [21,22] อย่างไรก็ตาม ควรจะต้องมีการตรวจสอบระบบนี้เพิ่มเติมต่อไปอีก



รูปที่ 12.7 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับโมเดลต่างๆ ส่วนเสริมในรูป (a) ฟังก์ชันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (b) การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 12.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ส่วนเสริมในรูป ฟังก์ชันของสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

12.4 สรุป

ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอผลของการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมมลิลท์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต การเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเมื่อเทียบกับมลิลท์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น เช่น ค่าคงเหลือของโพลาริเซชัน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ

สัมประสิทธิ์โพอิลูก์เล็ทริก การปรับปรุงนั้นมีผลมาจากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เติมลงไป ยิ่งไปกว่านั้นการปรับปรุงอาจจะมีผลเกี่ยวเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้าภายในของวัสดุผสมซึ่งอาจจะเกี่ยวเนื่องกับปริมาณของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เติมลงไป

12.5 เอกสารอ้างอิง

1. H.S. Tripathi, A. Dhose, M.K. Halder, B. Mukherjee, H.S. Maiti, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 639–643.
2. B.M. Kim, Y.K. Cho, S.Y. Yoon, R. Stevens, H.C. Park, *Ceram. Int.* 35 (2009) 579–583.
3. C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715–720.
4. M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 403–412.
5. V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, *Ceram. Int.* 29 (2003) 564–571.
6. A. Sedaghat, E.T. Nassaj, G.D. Soraru, T. Ebadzadeh, *Sci. Sin.* 45 (2013) 239–303.
7. J. Anggono, *J. Tek. Mesin* 7 (2005) 1–10.
8. J.W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Yamamoto, *J. Korean Phys. Soc.* 65 (2014) 275–280.
9. J.Q. Qi, B.B. Liu, H.Y. Tian, H. Zou, Z.X. Yue, L.T. Li, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1520–1524.
10. X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163–168.
11. P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D.P. Cann, G. Rujijanagul, *Nano Res. Lett.* 7 (2012) 59.
12. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 489–1493.
13. A. See, J. Hassan, M. Hashim, W.M.D.W. Yusoff, *J. Solid State Sci. Technol.* 16 (2008) 197–204.
14. K. Chen, Y.P. Pu, J.K. Liu, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S101–S104.
15. A. see, J. Hassan, M. Hashim, A.H. Shaari, W.M.D.W. Yusoff, *J. Solid State Sci. Technol.* 17 (2009) 182–188.
16. C. Xin, H. Shifeng, C. Jun, *J. Appl. Phys.* 101(2007)094110.
17. D.J. Mickish, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5923.
18. J.-H. Seol, J.S. Lee, H.-N. Ji, P. Ok, G.P. Kong, K.-S. Kim, C.Y. Kim, W.-P. Tai, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S263–S266.
19. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2325–2327.
20. T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, *J. Appl. Phys.* (1979) 4904.
21. G. Rujijanagul, S. Boonyakul, T. Tunkasiri, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1943.
22. G. Rujijanagul, S. Jompruan, A. Chaipanich, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 359–362.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 12)

ผลการวิจัยในปีที่ 3

13. การเพิ่มสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ใกล้ขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก

13.1 บทนำ

สาร $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) ได้รับการยอมรับสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวกระตุ้นและทรานสดิวเซอร์ประสิทธิภาพสูง เนื่องจากมีสมบัติไพโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าทางกล ที่ดีเยี่ยม [1] แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก จึงมีความเสี่ยงเปรียบทางด้านสภาพแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ จึงมีงานวิจัยต่างๆ เกิดขึ้น โดยได้มุ่งเน้นไปที่การแสวงหาวัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอื่นๆ ที่สามารถทดแทนหรือแทนที่วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักในปัจจุบัน [2-4]

เมื่อเร็วๆ นี้วัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้รับความสนใจอย่างมาก โดยในปัจจุบันมันมีสมบัติเทียบเท่ากับเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ทำให้เป็นที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยในบรรดาวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว สารบิสมาทโทแทสเซียมไททานเตต $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) ได้รับความเชื่อถือให้เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีสมบัติที่ดี [5-11] สารประกอบ BKT ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Smolenskii และคณะ [5] ในปี 1959 ซึ่งมันเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่เสถียรซึ่งมีสมมาตรแบบ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องและมันมีอุณหภูมิคูรีที่สูง (T_c) ในช่วง 380 - 420 °C [6,9] ต่อมา Ivanova และคณะ [10] ได้มีการรายงานว่ BKT มีสมมาตร tetragonal และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.913 \text{ \AA}$ และ $c = 3.993 \text{ \AA}$ และยังพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงไปสู่วัฏภาค pseudo-cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C และมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคไปสู่ cubic ที่อุณหภูมิ 410 °C [10] Hiruma และคณะ [11] สามารถตรวจวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของ BKT ได้ 69.8 pC/N แต่อย่างไรก็ตามมันเป็นเรื่องยากที่จะเตรียมเซรามิก BKT ที่มีความหนาแน่นสูงได้ เนื่องจากความจริงที่ว่า จะพบ

วัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในระหว่างขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ BKT ยังมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกโดยทั่วไปที่ไม่สูงพอในการนำไปประยุกต์ใช้งาน [12]

ในการที่จะปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BKT ที่เกี่ยวข้องและเพื่อตอบสนองความต้องการสำหรับการใช้งานมีความจำเป็นต้องการพัฒนาวัสดุใหม่ โดยมี BKT เป็นฐาน นอกจากนี้การค้นหากล่องประกอบที่อยู่ใกล้ขอบเขตระยะ morphotropic (MPB) ระหว่างวัฏภาคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันเป็นกลยุทธ์อันหนึ่งที่พบบ่อยสำหรับการปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของวัสดุไพโซอิเล็กทริกภายในขอบเขต MPB ซึ่งการได้โพลาริเซชันสูงสุดจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติไฟฟ้า [13] ซึ่งพบว่าได้มีการประดิษฐ์สารละลายของแข็งที่มี BKT เป็นพื้น ขึ้นมา ยกตัวอย่างเช่น BKT-BaTiO₃ [14], BNT-BKT-LiTaO₃ [15], BKT-LiNbO₃ [16] และ BKT-BiFeO₃ [17,18] จึงได้รับการประดิษฐ์โดยขอบเขต MPB ได้รับการตรวจสอบ แต่อย่างไรก็ตาม การวิจัยใหม่ที่มีการปรับเปลี่ยนระบบ BKT ยังคงมีความจำเป็นที่จะสามารถทำให้ได้สมบัติไพโซอิเล็กทริกที่เทียบเท่ากับ PZT

บิสมาทนิเกิลไทเทเนต (BNiT) เป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอีกชนิดที่มีความเป็นไปได้ในการใช้งาน [19] อย่างไรก็ตาม BNiT ไม่เสถียรเมื่อสังเคราะห์ขึ้นภายใต้บรรยากาศปกติหรือความดันปกติ

[20] Choi และคณะ [21] ได้รายงานว่ BNiT มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์และมันแสดงให้เห้นถึง วัฏภาค pseudo-cubic เมื่อสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศความกดดันสูง Kitada และคณะ [22] ได้ สังเคราะห์วัฏภาคเดี่ยวของ $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ภายใต้ความดันสูง 6 GPa โดยใช้แรงดันสูง พบว่า ข้อมูล hysteresis $P-E$ ของเซรามิกใน BNiT สังเคราะห์ภายใต้ความดันสูงเป็นเวลา 30 วัน แสดงให้เห็นว่าสารนี้ เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีค่า P_r น้อย โดยมี $P_r = 0.30 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c = 9.1 \text{ kV}/\text{cm}$ (วัดภายใต้ สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm) นอกจากนี้ Kitada และคณะ [22] ยังรายงานว่กลุ่มตัวอย่าง มีโครงสร้าง โดเมนเชิงซ้อน และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อเร็ว ๆ นี้ Bai และคณะ [23] ได้รายงานว่ระบบ Binary ของ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BNiT}$ สามารถแสดงสมบัติโพซิอิเล็กทริกที่เหมาะสมที่บริเวณ MPB ($x = 0.06$ และ $x = 0.14$) นอกจากนี้ Choi และคณะ [21] พบว่ ระบบ BNiT- PbTiO_3 สามารถแสดงสมบัติโพซิอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยที่ สมบัติมี d_{33} ที่ 250 pC/N ที่องค์ประกอบ MPB ($0.51\text{BNT}-0.49\text{PbTiO}_3$) ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจว่ BNiT สามารถสร้าง สารละลายของแข็งกับ BKT ซึ่งส่งผลในการปรับปรุงสมบัติโพซิอิเล็กทริกให้ดีขึ้นได้

จากการค้นคว้าเอกสารอ้างอิง พบว่ ยังไม่มีผู้ใดประดิษฐ์เซรามิกระบบ BKT-BNiT ดังนั้นใน งานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการผลิตเซรามิกแบบระบบทวิภาค (Binary system) ในสูตร $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ โดยมุ่งเน้นไปที่การหาขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก (MPB) ซึ่งคาดว่าจะได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเช่น สมบัติโพซิอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม เมื่อเทียบกับเซรามิก BKT ที่ไม่ได้รับการปรับปรุง โดยจะศึกษาบทบาท ของการเติม BNiT ที่มีต่อความหนาแน่นของวิวัฒนาการเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โร อิเล็กทริก และพฤติกรรมการยืดหดภายใต้สนามไฟฟ้า (strain) ของเซรามิก BKT

13.2 ขั้นตอนการทดลอง

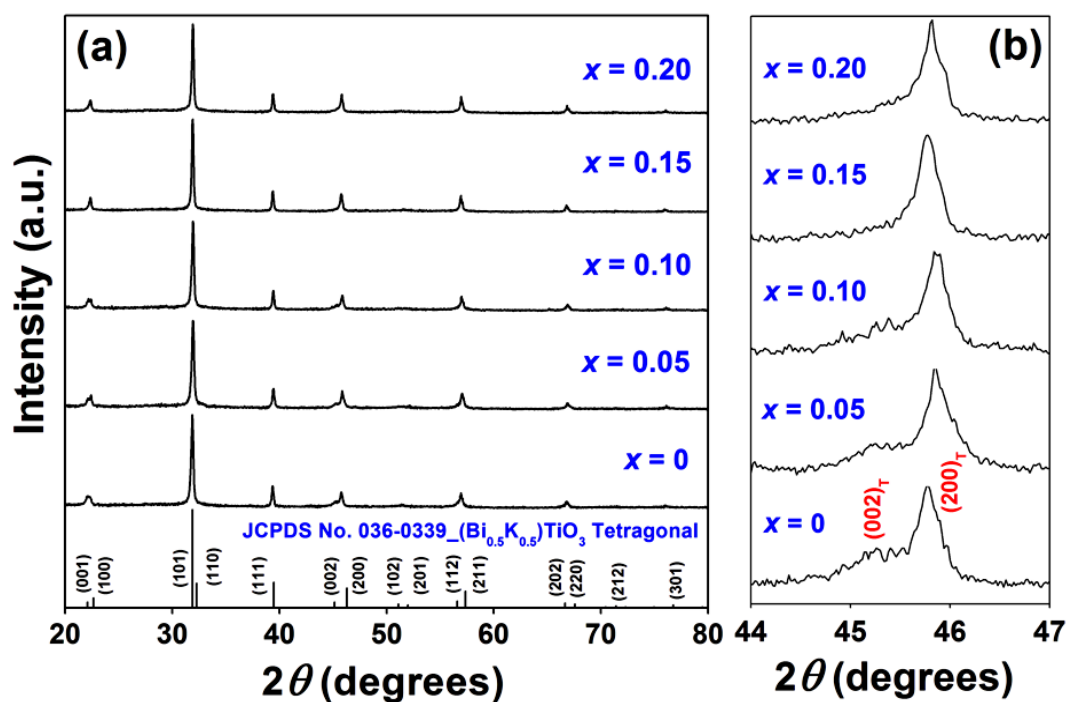
ในส่วนของในระบบ Binary $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ (ที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20) เซรามิกที่ ถูกจัดทำขึ้นโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบปกติ สารเคมี Bi_2O_3 , K_2CO_3 , TiO_2 และ NiO ได้ถูกนำมาใช้เป็น เริ่มต้นวัสดุ วัตถุดิบที่ได้รับการชั่งน้ำหนัก ตามสมการของ $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ จากนั้นทำการบดส่วนผสม กับลูกบดเซอร์โคเนียที่มีความเสถียรเป็นเวลา 6 h ในสารละลายเอทานอล จากนั้นอบแห้งในเตาอบ หลังจากการอบแห้งที่ได้รับการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min หลังจากนั้น 3 %โดยน้ำหนักของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ หรือ PVA ทำการผสมกับผงก่อนที่จะถูก กดแบบแกนเดียวในลักษณะเป็นเหรียญ โดยเมื่เดเหล่านี้ออกเผาแล้วที่อุณหภูมิ 1,050 °C เป็นเวลานาน 4 h ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C /min จากนั้นใช้ X-ray diffractometer (Bruker, D8 discover) ได้ถูกนำมาใช้ในการระบุโครงสร้างของเซรามิก ความหนาแน่นของกลุ่มวัดโดยวิธีการของ Archimedes ตามมาตรฐาน ASTM หมายเลข C 373-88 สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าได้ถูกวัดโดยการทากาว เงิน เพื่อใช้ในรูปแบบขั้วไฟฟ้า สมบัติเป็นฉนวนที่ถูกวัดโดยใช้ LCZ meter (Hewlett Packard 4192A) ที่ความถี่ 10 - 1000 kHz สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ถูกตรวจพบด้วยเครื่องทดสอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (Radiant Technology) ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการวัดวงวนฮิสเตอร์ซิส ($P-E$ loop) สำหรับสมบัติโพซิอิเล็กทริกได้ถูกตรวจวัด ซึ่งตัวอย่างทั้งหมดถูก pole ที่ 25 °C ในอ่างน้ำมันซิลิโคนโดยใช้สนามไฟฟ้าขนาด เท่ากับ 5 kV/mm. โดยใช้ระยะเวลา 15 min ค่าสัมประสิทธิ์โพซิอิเล็กทริก (d_{33}) ที่สนามต่ำของแต่ละ ตัวอย่าง ได้รับการวัดโดยใช้ d_{33} มิเตอร์ (KCF Technology S5865) ที่ความถี่ของ 50 Hz จากตัวอย่างที่

มีอายุ 24 h หลังการ pole ที่อุณหภูมิห้อง และข้อมูลความเครียดจากสนามไฟฟ้า ($S-E$) จะใช้ออปติคอล เซนเซอร์ (Fotonic Sensor, MTI-2100) ร่วมกับระบบการทดสอบของ Radiant ferroelectric

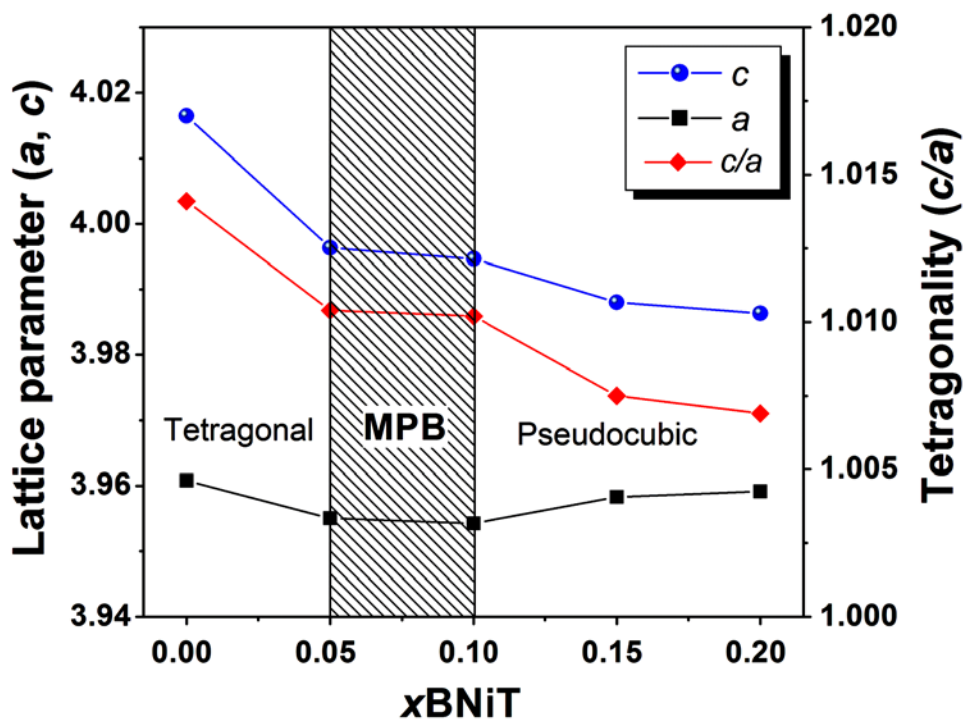
13.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูงในทุกๆ อัตราส่วนผสมดังแสดงในตาราง ที่ 13.1 ($5.71 - 6.12\text{ g/cm}^3$) และพบว่า การเติม BNiT เข้าไปใน BKT นั้นยังทำให้เซรามิกมีความ หนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอีกด้วย

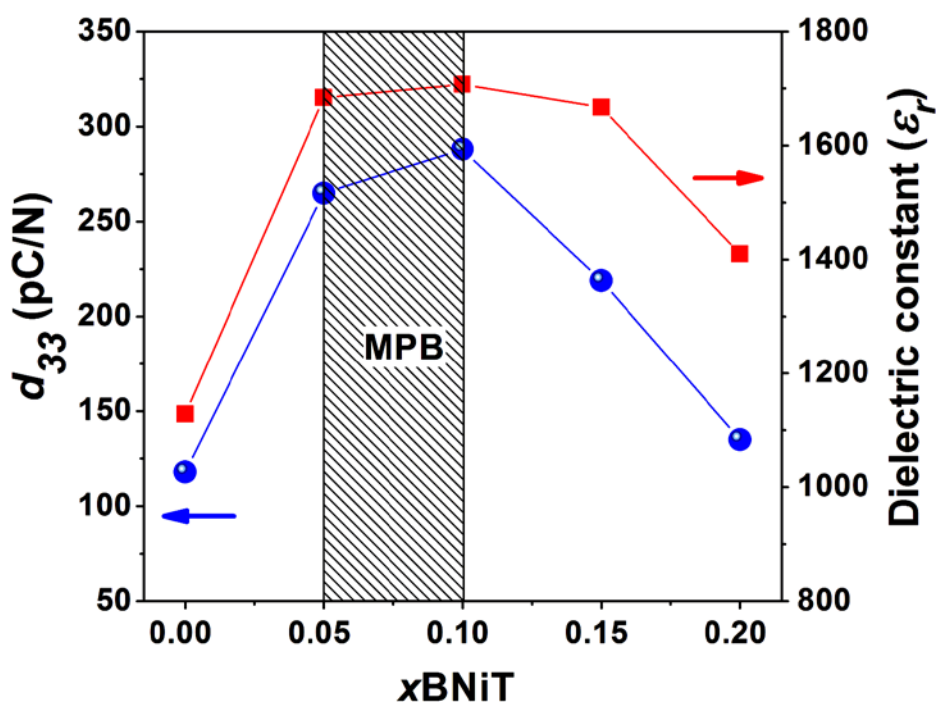
เมื่อนำเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาซินเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ มาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 13.1 พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในทุกๆ อัตราส่วน ไม่ พบวัฏภาคแปลกปลอม เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เกิดขึ้นเลย [24] (เนื่องจากไม่พบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นเลยใน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงว่าค่าความสามารถในละลายสูงสุด ของการเติมสาร BNiT ลง ใน BKT มีค่ามากกว่า $20\text{ mol\%}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Takenaka และคณะ [25] นอกจากนี้ยังพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในทุกๆ อัตราส่วนจะเลื่อนไปทางขวามือ ใน ตำแหน่งมุม 2θ ที่มากขึ้น แสดงว่ามีการลดขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงเช่นนี้ อาจเป็นเพราะการเจืออะตอมของ Ni^{2+} ($0.69\text{ \AA}$) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ลงไปใน ตำแหน่งของ B-site ของอะตอม Ti^{4+} ($0.74\text{ \AA}$) [26] ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งจะเห็นว่าขนาดของรัศมี ไอออนต่างกัน จึงส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างอะตอมเปลี่ยนไปบ้างจึงทำให้มีการเลื่อนของ กราฟเกิดขึ้น และเมื่อทำการพิจารณามุม 2θ ที่แคบลง $2\theta = 44 - 47^{\circ}$ ดังแสดงในรูปที่ 13.1(b) พบว่า เซรามิก BKT มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล [11] ตามไฟล์ข้อมูลหมายเลข 36-0339 ซึ่งสอดคล้องกับ งานวิจัยที่ผ่านมาของ Thongtha และคณะ [27] และอื่นๆ [11,13,17-24] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม สาร BNiT ที่มากขึ้น $5 - 10\text{ mol\%}$ พบว่า โครงสร้าง pseudo-cubic จะมีความโดดเด่นมากขึ้น เนื่องจากมีการรวมกันของพีค $(200)_T-(002)_T$ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า บริเวณ morphotropic phase boundary หรือ MPB เป็นบริเวณที่ประกอบด้วยวัฏภาคผสมระหว่างโครงสร้างเทตระโกนอลและ pseudo-cubic นั้นอยู่ในเซรามิกอัตราส่วน $0.05 < x < 0.10$ ซึ่งเป็นบริเวณที่คาดว่าเซรามิกใน อัตราส่วนนี้น่าจะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูง และนอกจากนี้ยัง พบว่า ค่าความเป็นเทตระโกนอล หรือ c/a ก็มีแนวโน้มที่ลดลงด้วยเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 13.2



รูปที่ 13.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นที่ 1050°C เมื่อ (a) $2\theta = 20 - 80^{\circ}$ และ (b) $2\theta = 44 - 47^{\circ}$



รูปที่ 13.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Lattice parameter และค่าความเป็นเทตระโกนอลกับปริมาณของสาร BNiT ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นที่ 1050°C



รูปที่ 13.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และค่า ϵ_r กับปริมาณของสาร BNiT

ตาราง 13.1 สมบัติทางกายภาพและไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)BKT-xBNiT เผาซินเตอร์ที่ 1050 °C

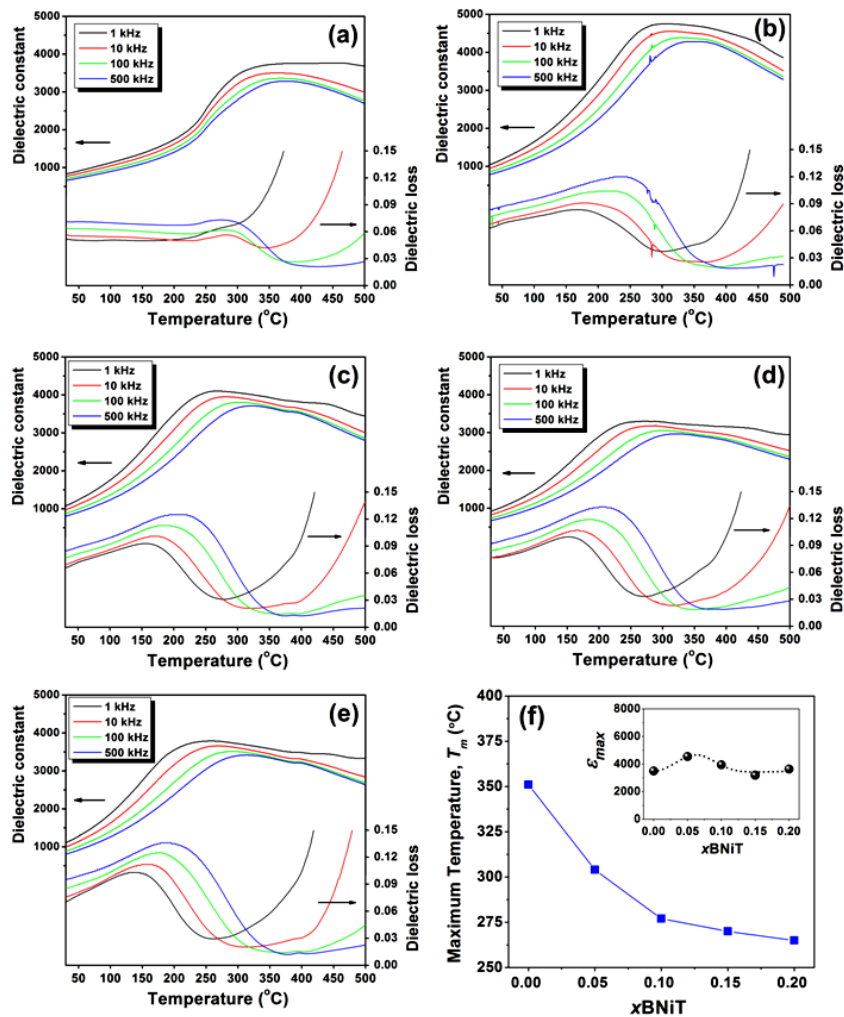
x	Density (g/cm ³)	c/a	ϵ_r^a	$\tan \delta^a$	ϵ_{max}^b	T_m (°C)
0	5.71	1.0141	1130	0.035	3500	351
0.05	5.86	1.0104	1680	0.039	4550	304
0.10	5.93	1.0102	1710	0.036	3950	277
0.15	5.95	1.0075	1670	0.039	3200	270
0.20	6.12	1.0069	1410	0.042	3640	265

^a ข้อมูลไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz.

^b ข้อมูลไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง (25 – 500 °C) และความถี่ 10 kHz.

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และค่า ϵ_r กับปริมาณของสาร BNiT แสดงในรูปที่ 13.3 จากกราฟจะเห็นว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BKT มีค่าเท่ากับ 1130 และ 0.035 ตามลำดับ เมื่อทำการเติม BNiT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณ $x = 0.05$ พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย วัดค่าได้เท่ากับ 1680 และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1710 ที่อัตราส่วน $x = 0.10$ แต่เมื่อทำการเติม BNiT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณที่มากกว่า $x > 0.10$ พบว่า วัสดุภาค pseudo-cubic มีความโดดเด่นมากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่ลดลง (ดูตารางที่ 13.1)

กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ วัดที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ (e) $x = 0.20$ และ (f) กราฟความสัมพันธ์ค่า T_m กับปริมาณของสาร BNiT (ค่า ϵ_{max} กับปริมาณของสาร BNiT) แสดงดังรูปที่ 13.4 จากรูปจะเห็นว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีค่า T_m สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 315°C โดยค่า T_m ที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Zuo และคณะ [16] และเมื่อเติม BNiT ในปริมาณเพิ่มขึ้น ค่า T_m มีค่าลดลง และยังมีการบวมของพีคที่ตำแหน่ง T_m ด้วย เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์ของผ่อนคลาย (relaxor) [28-29] แต่เมื่อเติม BNiT ปริมาณมากไปจนถึง $x = 0.20$ จะมีการ broad ของพีคตรงตำแหน่ง T_m มากขึ้น และค่า T_m มีแนวโน้มที่ลดลงเรื่อยๆ ดังแสดงในรูปที่ 13.4(f)



รูปที่ 13.4 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ วัดที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ (e) $x = 0.20$ และ (f) กราฟความสัมพันธ์ค่า T_m กับปริมาณของสาร BNiT (ค่า ϵ_{max} กับปริมาณของสาร BNiT).

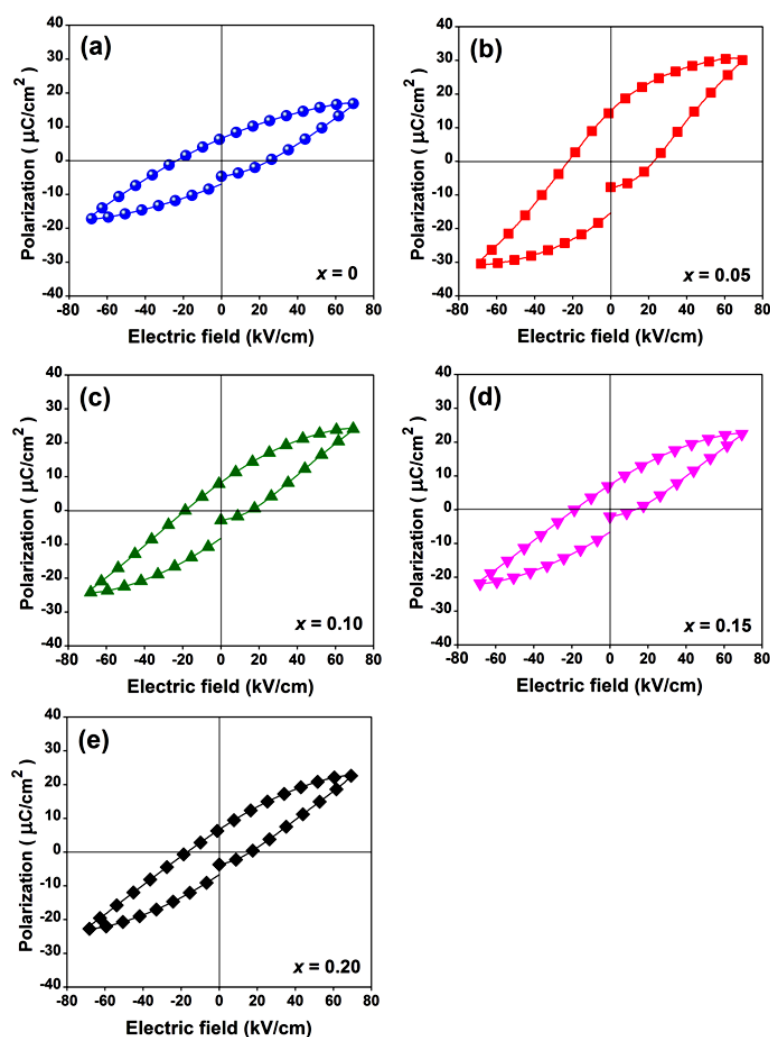
รูปที่ 13.5 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของเซรามิก BKT-BNiT ณ อุณหภูมิห้อง ภายใต้เงื่อนไขการให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 70 kV/cm และความถี่ 1 Hz และทำการหาค่า $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1Ec}/P_r)$ [30] ด้วย ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 13.2 จากผลการตรวจสอบ พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์

วัดค่า $P_r = 6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 18.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 23.9 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} = 0.62$ ซึ่งค่าที่วัดได้สอดคล้องกับหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมา [31] ค่า P_r , P_s และ R_{sq} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม BNiT และมีค่าสูงที่สุดที่ $x = 0.05$ ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $P_r = 16.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 31.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $R_{sq} = 0.86$ แต่ค่า E_c มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติม BNiT ที่เพิ่มขึ้น สาเหตุที่มีการเพิ่มขึ้นของสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ $x = 0.05 - 0.10$ อาจเนื่องมาจาก จุดนี้มีวิวัฒนาการของทั้งเทอร์โกนอล และ pseudo-cubic ซึ่งจุดเปลี่ยน

วิวัฒนาการนี้จะมีทิศทางของโพลาริเซชันจำนวนมาก ทำให้เซรามิกในอัตราส่วนนี้มีสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่สูง [32-34] ซึ่งลักษณะเช่นนี้คล้าย กับเซรามิกระบบ $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.015\text{LiNbO}_3$ ที่ศึกษาโดย Zuo และคณะ [16] อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่ม BNiT เกินกว่า $x = 0.10$ พบว่าสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องจากการเปลี่ยนวิวัฒนาการไปเป็น pseudo-cubic เรียบร้อยแล้ว ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของวิวัฒนาการ pseudo-cubic จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิวัฒนาการผสมระหว่างเทอร์โกนอล และ pseudo-cubic [35-37].

ในส่วนของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก หรือ low field d_{33} โดยจะให้สนามไฟฟ้าแก่เม็ดเซรามิกที่ $5 \text{ kV}/\text{mm}$ นาน 15 min หลังจากนั้นทิ้งเม็ดเซรามิกไว้ 24 h แล้วนำไปวัดค่า d_{33} ในทิศทาง direction 3 โดยใช้เครื่อง d_{33} meter ออกมาในหน่วย pC/N จากผลการทดลอง พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีค่า d_{33} เท่ากับ $118 \text{ pC}/\text{N}$ โดยค่าที่วัดได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Hiruma และคณะ [11] ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $69.5 \text{ pC}/\text{N}$ เมื่อเติม BNiT เข้าไปที่ $x = 0.05 - 0.10$ พบว่า ค่า d_{33} มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ $265 - 288 \text{ pC}/\text{N}$ โดยค่าที่วัดได้นี้มีค่าสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมาของกลุ่ม Zuo [16] ที่ศึกษาเซรามิกระบบ $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.015\text{LiNbO}_3$ ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $75 \text{ pC}/\text{N}$ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากจุดนี้เป็นจุดเปลี่ยนวิวัฒนาการจากเทอร์โกนอลไปเป็น pseudo-cubic หรือที่เรียกว่าบริเวณ morphotropic phase boundary หรือ MPB จึงมีจำนวนโพลาริเซชันที่สามารถจัดเรียงภายใต้สนามไฟฟ้าให้ได้ปริมาณมาก ทำให้มีค่า d_{33} สูงที่สุด ประกอบกับการลดลงของค่าสนามไฟฟ้าบีบบังคับ (E_c) จาก $24 \text{ kV}/\text{cm}$ เหลือแค่ $20 \text{ kV}/\text{cm}$ จึงส่งผลทำให้การเคลื่อนที่ของโดเมนดีขึ้น ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นด้วย แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ BNiT มากขึ้นเกินกว่า $x > 0.10$ พบว่า ค่า d_{33} มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเป็น $135 \text{ pC}/\text{N}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ullah และคณะ [38-40]

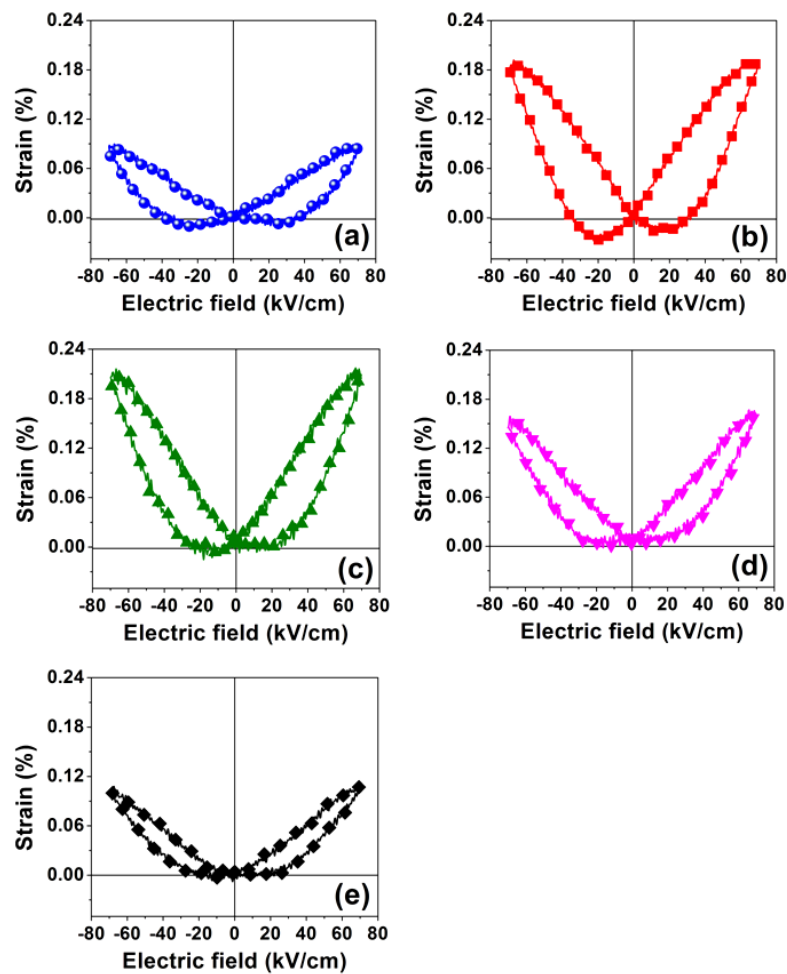
ในส่วนของการวัดผล Strain หรือ Electric field-induced strain ที่สนามไฟฟ้า $70 \text{ kV}/\text{cm}$ และความถี่ 0.1 Hz ดังแสดงในรูป 13.6 และค่า S_{max} และ normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) แสดงดังในตารางที่ 13.2 พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีลักษณะของ loop เป็นวงวนผีเสื้อ (typical butterfly-shaped, Strain ปกติ) กล่าวคือ มีการยืดในทิศทางบวก วัดค่าการยืดในทิศทางบวก หรือ S_{max} เท่ากับ 0.10% และมี $d^*_{33} = 137 \text{ pm}/\text{V}$ ซึ่งค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Hiruma และคณะ [11] ซึ่งวัดค่า $d^*_{33} = 135 \text{ pm}/\text{V}$ ที่อัตราส่วนของ $0.05 < x < 0.10$ วัดค่า d^*_{33} และ S_{max} ได้มากที่สุด โดย $d^*_{33} = 287 - 313 \text{ pm}/\text{V}$ และ $S_{max} = 0.20 - 0.22\%$ ตามลำดับ แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ BNiT มากขึ้นเกินกว่า $x > 0.10$ พบว่า ค่า d^*_{33} และ S_{max} มีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 13.7 เนื่องจากการเปลี่ยนวิวัฒนาการไปเป็น pseudo-cubic เรียบร้อยแล้ว ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของวิวัฒนาการ pseudo-cubic จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิวัฒนาการผสมระหว่างเทอร์โกนอลและ pseudo-cubic ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยในเซรามิกระบบ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BiAlO}_3$ [41]



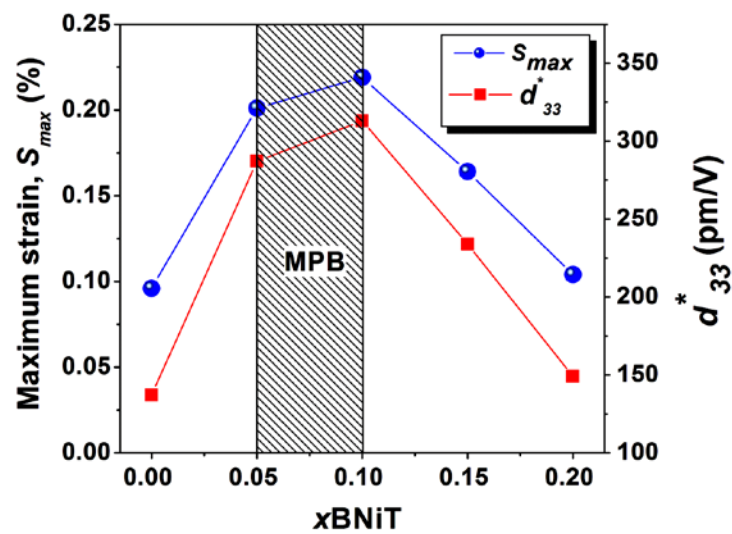
รูปที่ 13.5 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, วัดค่าที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ และ (e) $x = 0.20$.

ตาราง 13.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$

x	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ΔP	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)	S_{max} (%)	d_{33}^* (pm/V)
0	6.9	18.7	11.8	23.9	0.62	118	0.10	137
0.05	16.6	31.7	15.1	22.5	0.86	265	0.20	287
0.10	8.6	25.4	16.8	20.3	0.79	288	0.22	313
0.15	7.3	23.7	16.4	18.4	0.65	219	0.16	234
0.20	7.2	23.6	16.4	15.9	0.55	135	0.10	149



รูปที่ 13.6 วงวนผีเสื้อ (Butterfly curve) ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาซินเทอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, วัดค่าที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ และ (e) $x = 0.20$.



รูปที่ 13.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า strain และค่า d_{33}^* กับปริมาณการเติม BNiT

13.4 สรุป

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ผ่านมา สรุปได้ว่า สามารถเตรียมเซรามิก BKT-BNIT ในทุกๆ อัตราส่วน ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ได้อุณหภูมิ 1050 °C นาน 4 h เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เซรามิกให้มีค่าความหนาแน่นสูง ผลการตรวจสอบ XRD พบว่า ในทุกๆ อัตราส่วนผสมมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ ไม่พบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นเลย และในหลายๆ อัตราส่วนผสมที่ทำการศึกษา เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า การเติมสาร BNIT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณ $0.05 < x < 0.10$ เป็นอัตราส่วนที่ช่วยทำให้เซรามิกมีสมบัติทางไฟฟ้าสูงที่สุด โดยวัดค่าได้เท่ากับ สมบัติไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r = 1710$, $\tan\delta = 0.036$) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ($P_r = 16.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 22.5 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} = 0.86$) และสมบัติไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 288 \text{ pC}/\text{N}$, $S_{max} = 0.22\%$ และ $d^*_{33} = 313 \text{ pm}/\text{V}$)

13.5 เอกสารอ้างอิง

1. S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, J. Electroceram. 19 (2007) 251-257.
2. Y. Li, K.S. Moon, C.P. Wong, Science. 308[5727] (2005) 1419-1420.
3. E. Cross, Nature. 432[7013] (2004) 24-25.
4. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainic, Fiz. Tverd. Tela. 2 (1960) 2982-2985.
5. G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, Fiz. Tverd. Tela. 1 (1959) 1562-1572.
6. C.F. Buhrer, J. Chem. Phys. 36 (1962) 798-803.
7. I.P. Pronin, N.N. Parfenova, N.V. Zaitseva, V.A. Isupov, G.A. Smolenskii, Fiz. Tverd. Tela. 24 (1982) 1060-1062.
8. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564-5567.
9. P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, Q. Xie, G. Zang, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 822-826.
10. V.V. Ivanova, A.G. Kapishev, Y.N. Venevtsev, G.S. Zhdanov, Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz. 26 (1962) 354-356.
11. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 5040 - 5044.
12. N.D. Quan, L.H. Bac, D.V. Thiet, V.N. Hung, D.D. Dung, Adv. Mater. Sci. Eng. 8 (2014), 1-13.
13. T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, K. Matumoto, J. Electroceram. 19 (2007) 259-265.
14. M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3829-3832.
15. N.B. Do, H.B. Lee, D.T. Le, S.K. Jeong, I.W. Kim, W.P. Tai, J.S. Lee, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S134-S137.
16. W. Zuo, R. Zuon, W. Zhao, Ceram. Int. 39 (2013) 725-730.
17. H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, A. Watanabe, S. Sasabe, T. Ozaki, S. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, J. Appl. Phys. 108 (2010) 104103-6.

18. J.M. Kim, Y.S. Sung, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, H.H. Chong, T.G. Park, D. Do, S.S. Kim, *Ferroelectrics*. 404 (2010) 88-92.
19. Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, G. Chen, W. Li, H. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3889-3893.
20. P. Jarupoom, E. Patterson, B. Gibbons, G. Rujijanagul, R. Yimnirun, D.P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 152901-3.
21. S.M. Choi, C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034108-2.
22. K. Kitada, M. Kobune, W. Adachi, T. Yazawa, H. Saitoh, K. Aoki, J.I. Mizuki, K. Ishikawa, Y. Hiranaga, Y. Cho, *Chem. Lett.* 37 (2008) 560 - 561.
23. W. Bai, F. Liu, P. Li, B. hen, J. Zhai, H. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3457-3466.
24. W. Zhao, R. Zuo, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 9121-9124.
25. T. Takenaka, M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4218 - 4222.
26. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751-767.
27. A. Thongtha, A. Laowanidwatana, T. Bongkarn, *Int. Ferroelectrics*. 149 (2013) 32-38.
28. G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, J. Xiao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 035403-035406.
29. D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, *Solid State Ionics*. 178 (2008) 1930-1937.
30. G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4] (1999) 797-818.
31. P. Phetnoi, S. Niemcharoen, R. Muanghlua, M. Sutapun, N. Vittayakorn, *Electrical Engineering/Electronics Computer Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON) International Conference*, 19 -21 May 2010, pp. 962 - 965.
32. J. Li, F. Wang, C.M. Leung, S.W. Or, Y. Tang, X. Chen, T. Wang, X. Qin, W. Shi, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5702-5708.
33. Z.W. Chen, J.Q. Hu, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008) 222-226.
34. C.A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, T.R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 677-688.
35. T. Wang, L. Jin, Y. Tian, L. Shu, Q. Hu, X. Wei, *Mater. Lett.* 137 (2014) 79-81.
36. Q. Zhang, L. Wang, J. Luo, Q. Tang, J. Du, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1871-1873.
37. H. Ogihara, C.A. Randal, S.T.M. Kinsty, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1719-1724.
38. A. Ullah, R.A Malik, A. Ullah, D.S. Lee, S.J. Jeong, J.S. Lee, I.W. Kim, C.W. Ahn, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 29-35.
39. A. Ullah, C.W. Ahn, S.Y. Lee, J.S. Kim, I.W. Kim, *Ceram. Int.* 38S (2012) S363-S368.
40. A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, I.W. Kim, H.I. Hwang, N.K. Cho, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1145-1149.
41. A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, S.Y. Lee, H.J. Lee, I.W. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1174-1181.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 13)

14. อิทธิพลของการรวมตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ขนาดนาโน ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$

14.1 บทนำ

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ หรือ PZT) ได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย หลังจากการค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 [1-4] ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า PZT สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น เซนเซอร์และแอคชูเอเตอร์ เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ดี (เช่น มีค่า d_{33} ประมาณ 300 pC/N และ k_{33} ประมาณ 0.5 [5] โดย PZT มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งมีโครงสร้างพื้นฐานคือ ABO_3 และส่วนประกอบของ PZT จะเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อมีอัตราส่วนของ $\text{Zr} : \text{Ti}$ ที่มากกว่า 95 : 5 นั้นเอง อุณหภูมิคูรี (T_c) ของ PZT ที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีหน่วยเซลล์เป็นแบบคิวบิก แต่ T_c ของสารประกอบที่มีอัตราส่วน $\text{Zr} : \text{Ti}$ มากกว่า 53 : 47 จะมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้างแบบเทอร์โกนอลหรือออโทรมบิก จากรอยต่อของวัฏภาค (morphotropic phase boundary (MPB)) สองวัฏภาคซึ่งก็คือรอมโบฮีดรอลและเทอร์โกนอล [6-7] ซึ่งได้มีการรายงานผลการวิจัยของ PZT พบว่ามีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่สูงเมื่ออัตราส่วนของสารประกอบเข้าใกล้จุด MPB ที่อัตราส่วน Zr/Ti คือ 52 : 48 ที่อุณหภูมิห้อง [7]

PZT และ สาร PZT ที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว มีความสำคัญในการประยุกต์ใช้ทางด้านเทคโนโลยี เช่น ทรานสดิวเซอร์ ตัวตรวจวัดสัญญาณและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง และอุปกรณ์เหนี่ยวนำประจุไฟฟ้า [8] สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในเชิงพาณิชย์นั้น ได้มีการออกแบบให้อยู่ในบริเวณใกล้เคียงจุด MBP ที่รูปแบบของสารประกอบต่างๆ ที่มีการเติมสารเจือเพื่อให้ตรงตามจุดประสงค์ของการปรับปรุงที่ดี [1-2] ตัวอย่างเช่น การเติมไอออนของกลุ่มโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท เช่น Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Ba^{2+} ซึ่งนิยมใช้ในการแทนที่ Pb^{2+} [8] จากงานวิจัยของ Hu และคณะ [9] ที่ได้ทำการศึกษาลักษณะของ Pb^{2+} และ Ba^{2+} ที่มีผลต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ซึ่งพบว่าการเติม Sb 0.6 wt% และ Ba 0.2 wt% ได้แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดี คือ d_{33} มีค่าเท่ากับ 438 pC/N, k_p มีค่าเท่ากับ 66.3 % และ ϵ_r มีค่าเท่ากับ 1740 และจากงานวิจัยของ Zheng และคณะ [10] ได้รายงานการแทนที่ของ Sr ในเซรามิก PZT ที่เจือด้วย Nb ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่สูงมากกว่า PZT ยกตัวอย่างเช่น การแทนที่ที่ตำแหน่ง A ในเซรามิก PZT ซึ่งมีแนวโน้มว่าจุด MPB ของวัสดุผสมจะเคลื่อนไปทางวัฏภาคของเทอร์โกนอล จากงานวิจัยของ Zheng และคณะ [6] พบว่าการเจือร่วมกันของ Sr และ Sb ใน PZT นำไปสู่เซรามิกไพโซอิเล็กทริกแบบอ่อนและองค์ประกอบของ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ แสดงถึงค่า d_{33} ที่ดีคือ 600 pC/N อีกทั้งยังพบว่าเมื่อปีที่ผ่านมา งานวิจัยต่างๆ ได้มีการพยายามปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT ที่มีการเจือด้วยธาตุต่างๆ [11-12] ยกตัวอย่างเช่น Nd^{3+} [13] หรือด้วยรูปแบบวัสดุผสมต่างๆ คือ PZT/BNT [14] และ PZT/BNLT [15] นอกเหนือจากนั้นยังมีการรายงานผลการวิจัยทางสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกหลายๆ ตัวที่มี BaTiO_3 เป็นฐาน เช่น BZT/NiO [16] และ Pb เป็นฐาน เช่น PZT/ Al_2O_3 [17-18], $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19] และ PZT/SiC [20] ที่สามารถปรับปรุงโดยการเติมวัฏภาคที่สองที่เป็นอนุภาคนาโน

ในงานวิจัยนี้ เราเลือกที่จะปรับปรุง PZT ที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ เป็นฐาน ซึ่งมันแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่น่าสนใจ เพื่อที่จะให้ได้ตรงตามความต้องการตามการประยุกต์ใช้ที่เฉพาะเจาะจง ในการศึกษาเซรามิกที่มี PZT เป็นฐานที่เติมด้วยขนาดอนุภาคนาโนของ

Al_2O_3 ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลกระทบของการเติมอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZST) และคาดหวังว่าเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 จะแสดงสมบัติที่ดีกว่า PSZST และ Al_2O_3 เพียงอย่างเดียว

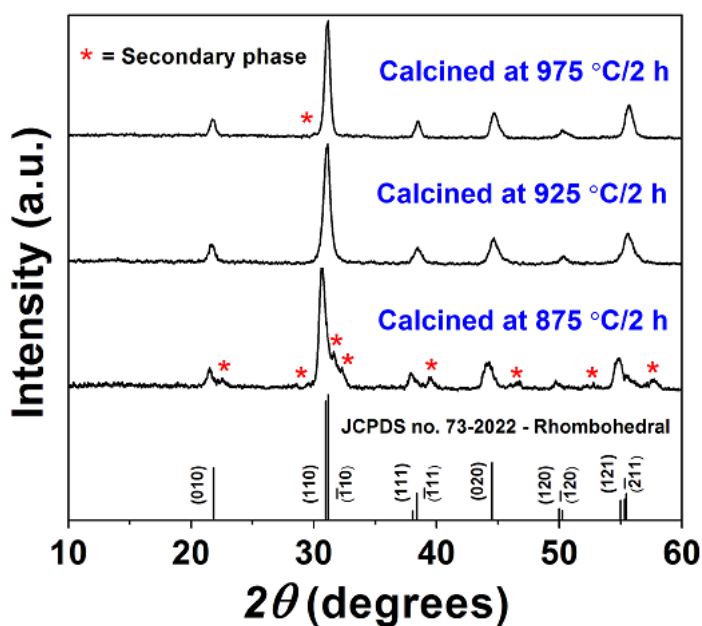
14.2 ขั้นตอนการทดลอง

เซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ / Al_2O_3 หรือ PSZST/ Al_2O_3 ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกไซด์แบบดั้งเดิม วัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ PbO, SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 และ Al_2O_3 ขนาดอนุภาคนาโนเมตร สารประกอบออกไซด์และคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงที่เป็นวัสดุตั้งต้นที่ผ่านการชั่งตามอัตราส่วนตามทฤษฎีของสารประกอบ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ และผ่านการบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงของ PSZST ที่ได้นำไปเผาด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 875-975 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ 10 °C/min หลังจากนั้นเติม Al_2O_3 ขนาดอนุภาคนาโนเมตรลงในผง PSZST ที่ผ่านการเผาด้วยความร้อนเรียบร้อยแล้ว โดยเติมที่อัตราส่วนแตกต่างกัน (0, 0.5, 1.0 และ 2.0 vol%) และหลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 1 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญที่มีขนาดความกว้าง 10 mm ต่อมาทำการอบขึ้นงานด้วยความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 h เพื่อกำจัดตัวเชื่อมประสาน หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศที่ปิดสนิทภายใต้บรรยากาศของ PbO จากผงของ PbZrO_3

ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะคริมีตีส การระบุลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของผงและชิ้นงานเซรามิกวัดโดยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยรังสี $\text{CuK}\alpha$ ที่ช่วงของ 2θ ระหว่าง 10-60 ° การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM, JEOLJSM-6335F) ถูกใช้เพื่อทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์ทางจุลภาคนั้นจะเป็นชิ้นงานในรูปทรงแบบเหรียญที่ผ่านการขัดให้เรียบและเป็นเงา หลังจากนั้นทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 150-200 °C นาน 15 min ด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิ 5 °C/min สำหรับขนาดของเกรนนั้นทำการตรวจสอบด้วยวิธีลากเส้นตัดผ่านบนภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ขนาดเกรนเฉลี่ยนั้นอยู่ที่การประมาณจากการนับจำนวนของเกรนจากหนึ่งเส้นหรืออาจจะมากกว่านั้น สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบพื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และความคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผาจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 300 °C และเทียบกับความถี่ต่างๆ จาก 1-1000 kHz ระบบการวัดเฟอร์โรอิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวงวนฮิสเทอรีซิสลูป (P-E) โดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ 20 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz การศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ภายในน้ำมันซิลิโคนพร้อมโดยให้กระแสไฟฟ้า 2 kV/mm นาน 30 min สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของชิ้นงานตัวอย่างทำการวัดผลโดยใช้เครื่อง d_{33} มิเตอร์ (KCF technologies S5865) ที่ความถี่ 50 Hz

14.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผง $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ หรือ PSZST ที่แคลไซน์นาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 875 ถึง $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อที่จะได้อุณหภูมิแคลไซน์ที่มากที่สุด ลักษณะของผงที่ผ่านการแคลไซน์แสดงในรูปแบบของลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PSZST แสดงในรูปที่ 14.1 ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 875 $^{\circ}\text{C}$ พบวัฏภาคสารเคมีตั้งต้น (PbO , SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 และ TiO_2) คงเหลือ และเมื่อเผาแคลไซน์อุณหภูมิที่ $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 h พบลักษณะโครงสร้างของวัฏภาคแสดงความสมบูรณ์และลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงวัฏภาคบริสุทธิ์ ซึ่งลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนระบุถึงรูปแบบของผลึกเดี่ยวเพอร์รอฟสไกต์ที่มีลักษณะของพีคที่สูงและคมชัด ความสมมาตรของชิ้นงานมีลักษณะเฉพาะเป็นแบบรอมโบฮีดรอลซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานหมายเลข 73-2022 ของ PZT อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแคลไซน์ถึง $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ กลับทำให้พบวัฏภาคเล็กๆ ของวัฏภาคแปลกปลอม ดังนั้นจากผลการศึกษาวัฏภาคของผง PSZST จะมีความสมบูรณ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 h



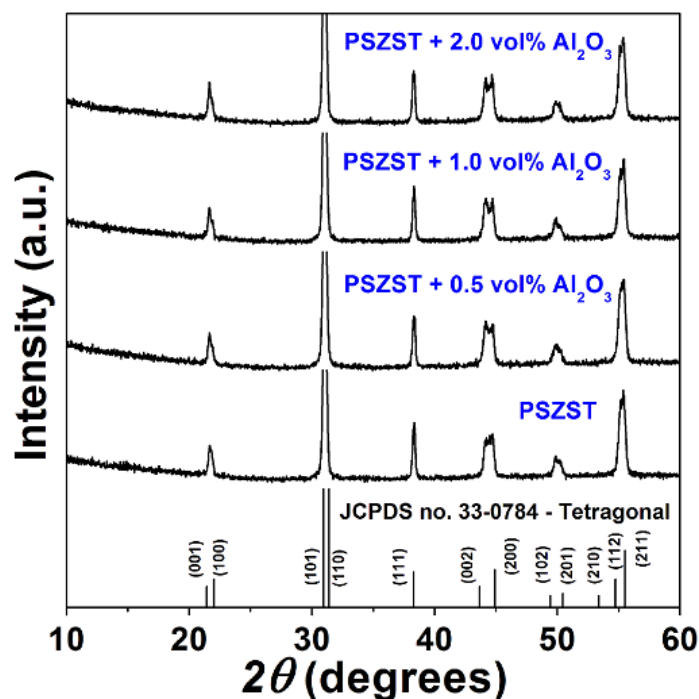
รูปที่ 14.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PSZST ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 875 - $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 h

รูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ($2\theta = 10$ - 60°) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงในรูปที่ 14.2 ผลึกเดี่ยวโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์พบในชิ้นงานทุกอัตราส่วนผสม และไม่พบวัฏภาคของ Al_2O_3 นั้นอาจเกิดจากปริมาณของ Al_2O_3 ที่เติมมีไม่มากและไม่เพียงพอที่จะตรวจพบด้วยกระบวนการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ความกว้างของ 2θ ตั้งแต่ 43 - 45.5° แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 14.3 โดยทั่วไปแล้ว PZT ที่มีองค์ประกอบเข้าใกล้ MPB ที่อุณหภูมิห้องจะ

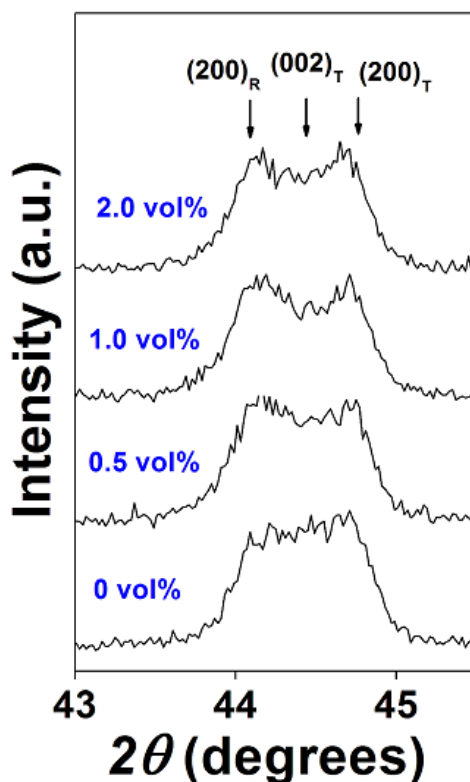
ประกอบด้วยวัฏภาคสองวัฏภาคด้วยกัน ตัวอย่างเช่น วัฏภาคของรอมโบอีตรอลและเทตระโกนอล ที่ตำแหน่งพีคของ $(200)_R$ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นถึงวัฏภาคของรอมโบอีตรอลที่สมบูรณ์ แต่ทว่าพีคนั้นแยกออกอีกสองพีคด้วยกัน คือ $(002)_T$ และ $(200)_T$ ที่เป็นลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของเทตระโกนอล [8] โดยพื้นฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความกว้างของ 2θ เท่ากับ $43-45.5^\circ$ พบว่าสารบริสุทธิ์ของ PSZST จัดอยู่ในกลุ่มของรอมโบอีตรอลซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานหมายเลข 73-2022 ซึ่งเป็นสิ่งที่แสดงได้อย่างชัดเจนจากการแยกออกเป็นสองพีคของ $(002)_T$ และ $(200)_T$ และพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลักษณะพีคที่กว้างของ $(200)_R$ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 มากกว่า 2 vol% แต่อย่างไรก็ตาม รูปแบบการเลี้ยวเบนยังแสดงการแยกของพีค $(002)_T$ และ $(200)_T$ ซึ่งคือการผสมกันของวัฏภาครอมโบอีตรอลและเทตระโกนอล [21-22]

ตารางที่ 14.1 สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PSZST ที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณต่างๆ

Al_2O_3 mol %	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	ϵ_r	$\tan \delta$	T_c (°C)	ϵ_{max}	P_r (μC/cm ²)	P_{max} (μC/cm ²)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)
0	7.40	9.73	1479	0.030	205	12327	19.82	21.63	11.68	1.15	339
0.5	7.49	9.34	1860	0.029	204	19709	25.21	29.32	9.19	1.35	412
1.0	7.48	8.88	1900	0.031	203	19872	28.97	33.43	9.08	1.30	561
2.0	7.51	3.08	1970	0.038	203	18479	29.53	33.89	8.75	1.29	646

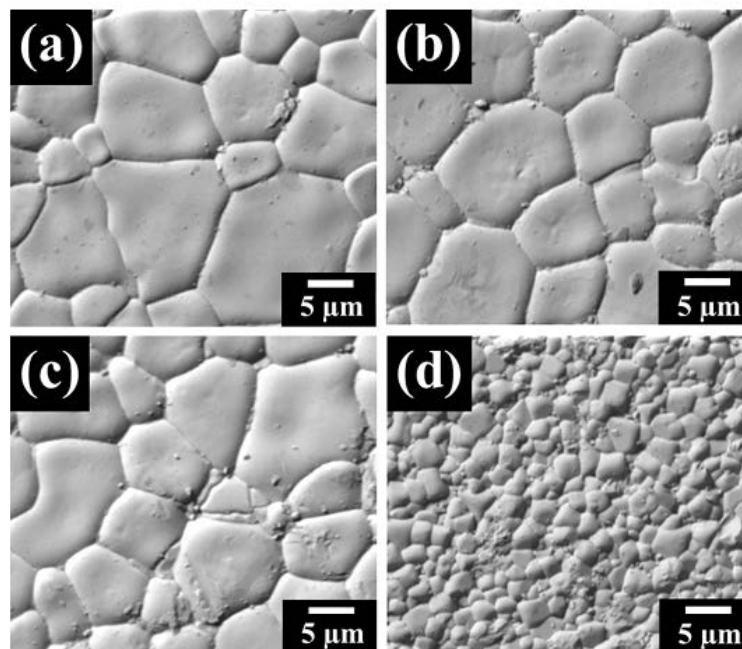


รูปที่ 14.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่เผาผนึกที่ $1250^\circ C$ โดย $2\theta = 10 - 60^\circ$



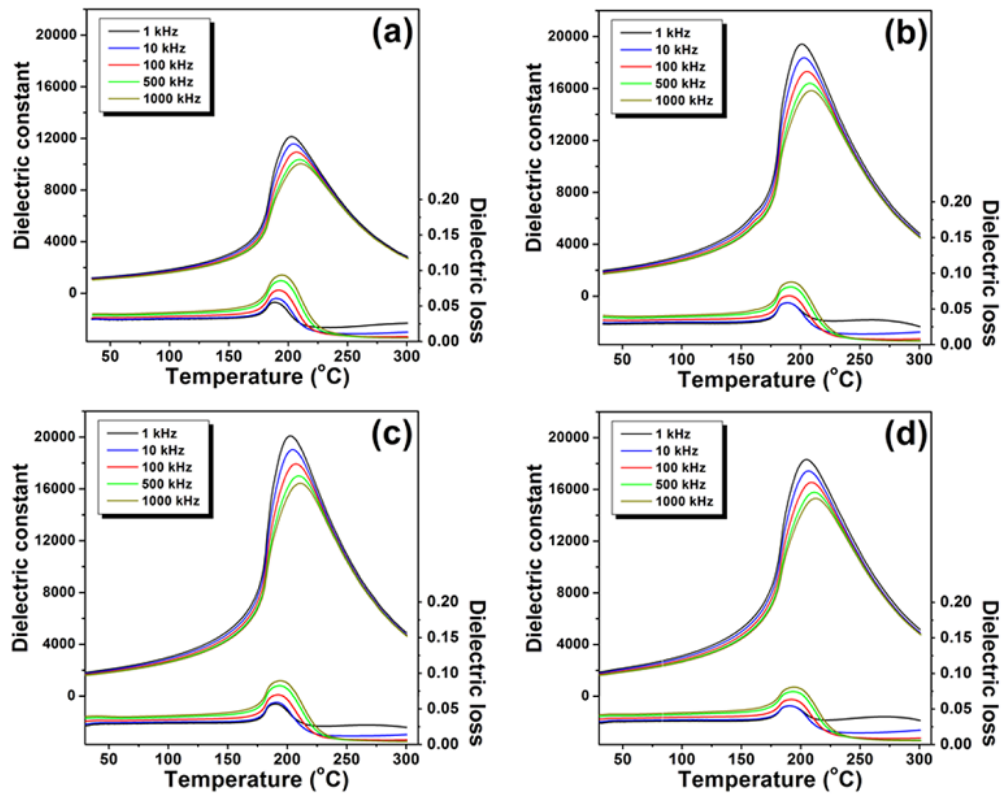
รูปที่ 14.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่เผาผนึกที่ 1250 °C โดย $2\theta = 41 - 45.5^\circ$

การกัดด้วยความร้อนบนผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ได้จากการดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 14.4 และขนาดเกรนที่คำนวณจากวิธีลากเส้นตัดผ่านแสดงในตารางที่ 14.1 จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของทุกชิ้นงานแสดงถึงชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมากเมื่อเผาผนึกที่ 1250 °C โดยมีลักษณะของเกรนที่ขนาดสม่ำเสมอ มีขอบเกรนที่ชัดเจนและไม่ปรากฏรูพรุนซึ่งมีความสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่สูงคือ 7.40-7.51 g/cm³ สำหรับเซรามิก PSZST มีลักษณะความเป็นผลึกที่ดีมีรูปร่างแบบอิกวิแอกซ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9.73 μm อย่างไรก็ตามการเติม Al_2O_3 ในปริมาณเล็กน้อยใน PSZST ที่ 0.5-1.0 vol% ทำให้เกิดพฤติกรรมการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ซึ่งสามารถดูได้จากการลดลงของขนาดเกรนจาก 9.73 μm ของเซรามิก PSZST ถึง 8.88 μm ของเซรามิกที่มีการเติม 1.0 vol% Al_2O_3 ขนาดเกรนมีการลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่า 3.08 μm ซึ่งเชื่อได้ว่าลักษณะสัญญาณของเกรนและการลดลงของขนาดเกรนของชิ้นงานอาจเป็นผลมาจากการละลายของ Al_2O_3 เนื่องด้วยการแพร่ของสารละลายของแข็งที่บริเวณใกล้ๆของเกรนซึ่งมักจะเกิดขึ้นช้ากว่าการแพร่อย่างแท้จริงของอะตอมที่เป็นช่องว่าง โดยจะเป็นข้อจำกัดของการขยายของเกรน นี่น่าจะเป็นกลไกหลักของการสังเกตลักษณะสัญญาณวิทยา [23]



รูปที่ 14.4 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ผ่านการกัดผิวหน้าด้วยความร้อนและเฉพาณิก ที่อุณหภูมิ 1250 °C เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST+1.0 vol% Al_2O_3 และ (d) PSZST+2.0 vol% Al_2O_3

รูปที่ 14.5 แสดงค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ ตามเงื่อนไขของอุณหภูมิ ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ความถี่ตั้งแต่ 1-1000 kHz และสมบัติไดอิเล็กทริกจะแสดงไว้ในตารางที่ 14.1 พบว่าลักษณะเส้นโค้งของไดอิเล็กทริกค่อนข้างคล้ายกัน โดยค่า ϵ_r มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจนถึงค่าสูงสุดที่ T_c และหลังจากนั้นค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมากกว่าจุด T_c ไปเรื่อยๆ ค่า T_c ของเซรามิก PSZST ที่ยังไม่เจือในงานวิจัยนี้อยู่ที่ 205 °C โดยจากงานวิจัยของ Zheng และคณะได้รายงานผลไว้อยู่ที่ 187 °C [6] การเติม Al_2O_3 (0.5 - 2 vol%) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องของ T_c ไปสู่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าประมาณ 203-204 °C ยิ่งไปกว่านั้นการเติม Al_2O_3 นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของ ϵ_{max} ของพีคไดอิเล็กทริก (T_c) โดยค่าของ ϵ_{max} เพิ่มขึ้นจาก 12300 สำหรับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุง ไปจนถึง 19900 สำหรับเซรามิกที่เติม 1.0 vol% และลดลงอย่างต่อเนื่องที่ 18500 สำหรับการเติม 2.0 vol% ผลการทดลองค่าไดอิเล็กทริก ($\epsilon_{r,RT}$) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) แสดงในตารางที่ 14.1 พบว่าค่า $\epsilon_{r,RT}$ ของเซรามิก PSZST ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงมีค่าเท่ากับ 1480 หลังจากที่ทำกรเติมสารเจือลงไป ค่า $\epsilon_{r,RT}$ มีค่าเพิ่มมากที่สุดที่ 1970 ในปริมาณการเติม 2.0 vol% ส่วนค่า $\tan\delta$ ของเซรามิกมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเติมสารเจือลงไป แต่ค่าของ $\tan\delta$ ของเซรามิกทุกชิ้นงานมีค่าน้อยกว่า 0.038

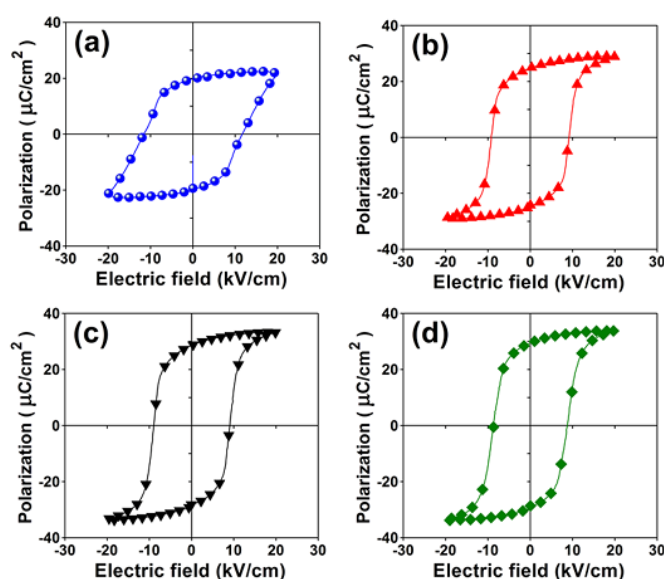


รูปที่ 14.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกตามเงื่อนไขของอุณหภูมิของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 °C ที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST+1.0 vol% Al_2O_3 และ (d) PSZST+2.0 vol% Al_2O_3

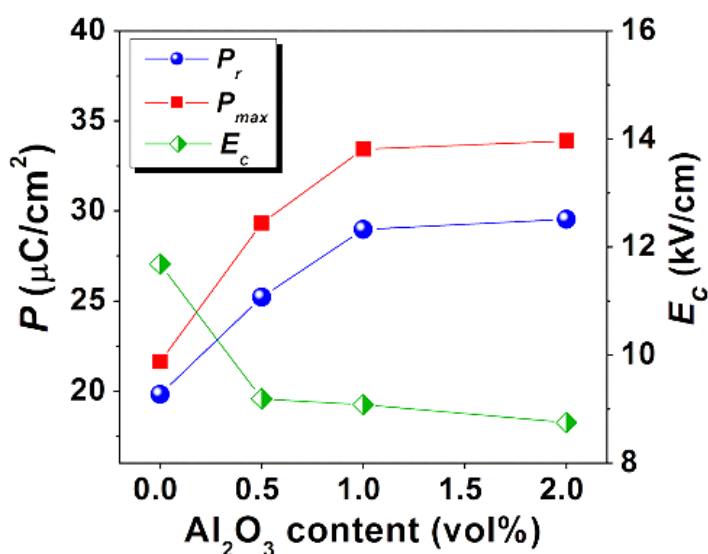
รูปที่ 14.6 แสดงวงวนฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ทำการวัดผลที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 20 kV/cm และความถี่ 1 Hz สังเกตได้ว่าวงวนฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิกทุกชิ้นงานมีลักษณะสี่เหลี่ยมของการอิมิต์ที่ดี สำหรับการให้สนามไฟฟ้าที่สูงมากกว่า 20 kV/cm เซรามิกจะได้รับความเสียหาย และจากค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) โพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) สนามไฟฟ้าบีบบังคับ (E_c) จะสามารถหาค่า squareness (R_{sq}) ของวงวนฮิสเตอร์ิซิส[4] ซึ่งค่า R_{sq} สามารถใช้บอกการเบี่ยงเบนของแกนโพลาริเซชันและนอกจากนี้ยังเห็นว่าแกนของสนามไฟฟ้า ใช้สมการจากการทดลอง คือ $R_{sq} = (P_r / P_s) + (P_{1.1EC/P_r})$ [4] สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ได้จะแสดงในตารางที่ 14.1 เซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงมีค่า $P_r \sim 19.82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c \sim 11.68 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} \sim 1.15$ อย่างไรก็ตามการเติม Al_2O_3 เป็นตัวการที่สำคัญในการเกิดพฤติกรรมของลักษณะการวงวนฮิสเตอร์ิซิส ซึ่งกราฟของค่า P_r , P_{max} และ E_c ในฟังก์ชันของการเติม Al_2O_3 แสดงไว้ในรูปที่ 14.7 ซึ่งพบว่า P_r และ P_{max} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 และมีค่าถึง $29.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $33.89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ สำหรับเซรามิก 2.0 vol% อย่างไรก็ตาม ค่า E_c ลดลงจาก 11.68 kV/cm สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงไปจนถึงค่า 8.7 kV/cm สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่เติม Al_2O_3 2.0 vol% จากผลของการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า โครงสร้างผลึกที่พิจารณา จะมีการอยู่ร่วมกันของวัฏภาคอโรโทโรลและวัฏภาคเททรากอนอลของระบบ PSZST/ Al_2O_3 โดยวัฏภาคเททรากอนอลมีหลักโพลาริเซชันที่

แตกต่างกันในระนาบ (001) ในขณะที่วัฏภาคเทอร์โกโนลมีแปดโพลาไรเซชันที่แตกต่างกัน ในระนาบ (111) [24-25] ดังนั้นทั้งสองวัฏภาคอาจจะเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชัน 14 แบบ ซึ่งมันดูเหมือนว่าทิศทางของโพล่า

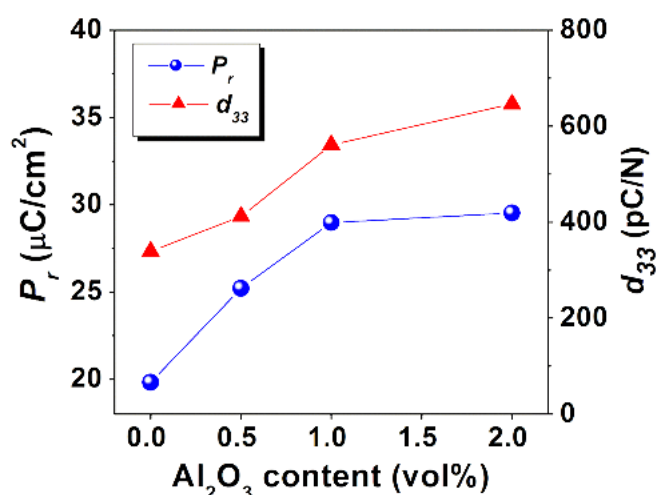
ไรเซชันที่มีจำนวนมากทำให้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการหมุนของผลึกภายใต้สนามไฟฟ้า ในทางกลับกัน ซึ่งส่งผลต่อค่าสมบัติไดอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันที่สูงอีกด้วย จะเห็นได้ว่า สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีค่าที่ดีต่อองค์ประกอบ และมีความอิสระภายใต้จุด MPB ปรากฏการณ์เหล่านี้คล้ายกับสิ่งที่ได้จากเซรามิกโพไซโออิเล็กทริกที่มี Pb เป็นฐาน [2] นอกจากนี้ องค์ประกอบที่ใกล้จุด MPB จะส่งผลอย่างมากต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีความหนาแน่นที่สูง ในหลายๆ ครั้ง และรวมถึงผลของสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ในกรณีของความหนาแน่น ความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติที่ดีกว่า เช่น มีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพไซโออิเล็กทริกที่สูง [26-27] ดังนั้นการปรับปรุงความหนาแน่นรวมไปถึงการปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ขนาดเกรนนั้นเป็นที่รู้กันดีอยู่แล้วว่ามีผลต่อสมบัติของเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ในหลายๆ งานวิจัยได้มีการบอกว่า ขนาดเกรนที่ใหญ่จะส่งผลทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพไซโออิเล็กทริกมีค่าสูง [7,28] อย่างไรก็ตามขนาดเกรนของเซรามิกที่ได้นำเสนอไปมีขนาดลดลงตามปริมาณการเจือ ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าขนาดของเกรนมีผลน้อยต่อการปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อนำมาเทียบกับปัจจัยอื่นๆ (องค์ประกอบของสารใกล้จุด MPB และความหนาแน่น)



รูปที่ 14.6 วัฏวนฮีสเทอรีซิส (P - E) โพลาไรเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้า ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 1250°C โดยวัดที่ความถี่ 1 Hz เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST+1.0 vol% Al_2O_3 และ (d) PSZST+2.0 vol% Al_2O_3



รูปที่ 14.7 แสดงค่า P_r , P_{max} และ E_c เทียบกับฟังก์ชันของปริมาณ Al_2O_3 ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3



รูปที่ 14.8 แสดงค่าของ P_r และ d_{33} เทียบกับฟังก์ชันของปริมาณ Al_2O_3 ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3

ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) หลังจากผ่านการโพลีลิ่งแสดงในตารางที่ 14.1 สำหรับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงมีค่า d_{33} เท่ากับ 339 pC/N และค่า d_{33} มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 มีค่ามากที่สุดเป็น 646 pC/N สำหรับเซรามิก 2.0 vol% ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า เมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุง การปรับปรุงนี้อาจจะเกิดจากการเติม Al_2O_3 ที่เปลี่ยนแปลงวิฤภาคขององค์ประกอบจากที่มีวิฤภาคของรอมโบฮีดรอลจำนวนมากไปเป็นมีวิฤภาคเททรโกนอลจำนวนมาก ที่อาจจะเข้าใกล้บริเวณของจุด MPB ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มสำหรับค่า d_{33} มีความคล้ายคลึงกับค่าของ P_r ดังแสดงในรูปที่ 14.8 ลักษณะการเกิดสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของเทอร์โมไดนามิกของเฟอร์โรอิเล็กทริก [29] ดังสมการต่อไปนี้ $d_{33} = 2\varepsilon_{33}\varepsilon_0Q_{11}P_r$ เมื่อ ε_{33} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุ และ ε_0 คือ ค่าเพมิติวิตี้ที่สุญญากาศ Q_{11} แสดงถึงค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟ ที่เป็นค่าคงที่ของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ [29] จากทฤษฎีนั้นแสดงให้เห็นว่า ค่า d_{33} เป็นสัดส่วนกับ ค่า

P_r ดังนั้นการเพิ่มประสิทธิภาพของ d_{33} มีส่วนเกี่ยวข้องกับ P_r หลังจากที่ได้มีสารเจือ ยิ่งไปกว่านั้น การปรับปรุงค่า d_{33} มีความเกี่ยวข้องกับการลดลงของ E_c ที่ค่า E_c ต่ำๆ จะสามารถส่งผลได้อย่างง่ายดาย นี่เป็นเพราะการเคลื่อนที่ของไอออนที่ผนังโดเมนที่ค่อทำให้ความง่ายต่อการโพลีและปรับปรุงโพลาริเซชันของระบบ [30] ความหนาแน่นก็มักเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้แนวโน้มของความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม Al_2O_3 ดังนั้นการปรับปรุงความหนาแน่นอาจจะเป็นอีกปัจจัยหนึ่งในการปรับปรุงค่าของ d_{33} ดังนั้นดูเหมือนว่าทั้งหมดที่ได้กล่าวมานี้เป็นปัจจัยที่บ่งชี้ในการปรับปรุงโพธิโซอิเล็กทริกซีดีและมีประสิทธิภาพในการเพิ่มค่า d_{33} ของชิ้นงาน PSZST/ Al_2O_3 จากการตรวจสอบ การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 มีความประสบความสำเร็จ ได้แสดงผลอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานที่มีส่วนประกอบของ Al_2O_3 ในขนาดอนุภาคนาโนมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าวัสดุของ PSZST หรือ Al_2O_3 เพียงอย่างเดียว

14.4 สรุป

เซรามิกที่มีองค์ประกอบ $Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O_3 / Al_2O_3$ หรือ PSZST/ Al_2O_3 ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกไซด์แบบดั้งเดิม หรือการเผาผนึกแบบดั้งเดิม ได้มีการดำเนินการตรวจสอบผลกระทบของอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 ที่เติมลงไปต่อลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบโครงสร้างของผลึกเดี่ยวเพอร์รอฟสไกต์ในทุกองค์ประกอบ การเติมอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 เปลี่ยนแปลงวัฏภาคขององค์ประกอบจากวัฏภาครอมโบอีตรอลสำหรับชิ้นงานที่ไม่ผ่านการปรับปรุงไปเป็นวัฏภาคของเททระโกนอลสำหรับชิ้นงานที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว สำหรับชิ้นงานที่ 2.0 vol% มีค่าไดอิเล็กทริก ($T_c = 203^\circ C$, $\epsilon_r = 1970$, $\tan \delta = 0.038$) ค่าเฟอร์โรอิเล็กทริก ($P_r = 29.53 \mu C/cm^2$, $E_c = 8.75 kV/cm$, $R_{sq} = 1.29$) และสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 646 pC/N$) ที่สูง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเติม Al_2O_3 ส่งผลต่อสมบัติของเซรามิกอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก ซึ่งคาดว่าจะได้รับการพิจารณาสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโพธิโซอิเล็กทริก

14.5 เอกสารอ้างอิง

1. Uchino K (1997) Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers.
2. Moulson A J, Herbert J M (2003) Electroceramics: Materials, Properties, Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
3. Jaffe B, Cook W R, Jaffe H (1971) Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press.
4. Haertling G H (1999) J. Am. Ceram. Soc. 82: 797-818.
5. Cao H, Evans A G (1994) J. Am. Ceram. Soc. 77: 1783-1786.
6. Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H, (2002) J. Am. Ceram. Soc. 85: 207-212.
7. Randall A, Kim N, Kucara J P, Cao W W, Shrout T R (1998) J. Am. Ceram. Soc. 81:677-688.
8. Eitssayeam S, Jarupoom P, Rujijanagul G (2013) Ferroelectrics. 451: 48-53.
9. Hu S, Peng G, Zheng D (2015) Appl. Mech. Mater. 700: 121-124.

10. Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H (2001) J. Eur. Ceram. Soc. 21: 1371-1375.
11. Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (1999) J. Eur. Ceram. Soc. 19: 1179-1182.
12. Sternitzke M (1997) J. Eur. Ceram. Soc. 17: 1061-1082.
13. Garg A, Goel T C (1999) Mater. Sci. Eng., B. 60: 128-132.
14. Kitagawa K, Toyoda T, Yamamoto T (2003) J. Mater. Sci. 38: 2241-2245.
15. Jaita P, Watcharapasorn A, Jiansirisomboon S (2010) Solid State Sci. 12: 1608-1614.
16. Jarupoom P, Eitssayeam S, Pengpat K, Tunkasiri T, Cann D P, Rujijanagul G (2012) Nano Res. Lett. 7: 59.
17. Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (2000) J. Am. Ceram. Soc. 83: 651-653.
18. Puchmark C, Rujijanagul G, Jiansirisomboon S, Tunkasiri T, Vittayakorn N, Comyn T, Milne S J (2006) Curr. Appl. Phys. 6: 323-326.
19. Puchmark C, Rujijanagul G, Milne S J (2010) Phase Transitions. 83: 868-874
20. Chen H, Yang H, Dong X, Wang Y (2006) Phys. Stat. Sol. (a). 203: R61-R63.
21. Kühnlein T, Stiegelschmitt A, Roosen A, Rauscher M (2014) J. Am. Ceram. Soc. 97: 1638-1644.
22. Bai W, Meng X, Yang J, Lin T, Zhang Q, Ma J, Sun J, Chu J (2009) J. Phys. D Appl. Phys. 42: 145008.
23. Chiang Y M, Birnie III D P, Kingery W D (1997) Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc.
24. Chen Z W, Hu J Q (2008) Adv. Appl. Ceram. 107: 222-226.
25. Wang X X, Choy S H, Tang X G, Chan H L W (2005) J. Appl. Phys. 97: 104101-104104.
26. Zeng T, Dong X L, Mao C L, Zhou Z Y, Yang H (2007) J. Eur. Ceram. Soc. 27: 2025-2029.
27. Zhang H L, Lib J F, Zhang B P (2007) Acta Mater. 55: 171-181.
28. Chen M, Yao X, Zhang L (2002) Ceram. Int. 28: 201-207.
29. Ullah A, Ahn C W, Hussain A, Kim I W, Hwang H I, Cho N K (2010) Solid. State. Commun. 150: 1145-1149.
30. Xu Y (1991) Ferroelectric Materials and Their Application. New York: Elsevier Science Publishing Company, Inc.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 14)

15. สมบัติไดอิเล็กทริกและผลของข้อไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

15.1 บทนำ

วัสดุที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงได้มีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้งานทางด้านไฟฟ้า จำพวกตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น และเซนเซอร์ [1] ซึ่งวัสดุที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถสร้างได้หลายรูปแบบ เช่น ผลึกเชิงเดี่ยว [2] เซรามิก [3] และฟิล์มบาง [4] โดยมีความพยายามที่จะทำให้มันมีขนาดเล็กลง ซึ่งจะเหมาะกับอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ พบว่ามีนักวิจัยหลายคนมีความพยายามทุ่มเทให้กับการค้นพบวัสดุ ที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ค่าการสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำ และค่าสัมประสิทธิ์เชิงอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ[4] ซึ่งพบว่าวัสดุในรูปออกไซด์แบบเพอร์รอสเฟดเชิงซ้อน ที่มีสูตรโดยทั่วไปเป็น $AB'B''O_3$ จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี [5, 6] ซึ่งโดยทั่วไปส่วนประกอบของ $AB'B''O_3$ ที่มี Fe ในโครงสร้าง คือ $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ ($A=Ba, Sr, Ca$; $B=Nb, Ta, Sb$) [5,6] โดยพบว่าวัสดุเหล่านี้ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ตอบสนองกับความถี่ได้ดีอีกด้วย ซึ่งคล้ายกับสมบัติของเซรามิก $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) [7-10] ในบรรดาวัสดุเหล่านี้พบว่าเซรามิกสทรอนเนียมไนโอเบต ($SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$; SFN) เป็นอีกวัสดุหนึ่งที่มี Fe ในโครงสร้างและเป็นวัสดุเพอร์รอสเฟดเชิงซ้อน ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ได้ถูกนำเสนอโดย Raevski และคณะ [11] พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10^3-10^5 ในช่วงความถี่และช่วงอุณหภูมิกว้าง โดยพฤติกรรมไดอิเล็กทริกในวัสดุไดอิเล็กทริกค่าสูงนี้จะเกี่ยวข้องกับกำแพงศักย์แบบชอตสกี (Schottky barriers) ซึ่งในหลายๆ กรณี พบว่า กำแพงศักย์แบบชอตสกีสามารถเกิดในเซรามิกซึ่งมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้เกิดโพลาไรเซชันประเภท Maxwell-Wagner อันเนื่องมาจากความแตกต่างของระดับเฟอร์มิ ระหว่างบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน [12-13] นอกจากนั้นแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ตอบสนองกับความถี่ของเซรามิก SFN ยังมีการตีความในทอมของกลไก Maxwell-Wagner อีกด้วย [1, 11] และเนื่องจากเซรามิก SFN มีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติ SFN โดยการเติมสารเจือ หรือการสังเคราะห์สารนี้โดยใช้วิธีอื่นๆ ยังเป็นที่สนใจ [1, 11]

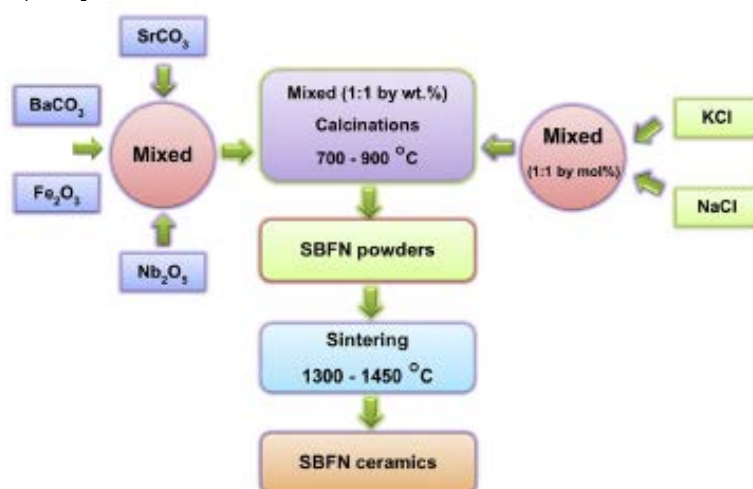
โดยปกติแล้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่โครงสร้างแบบเพอร์รอสเฟดจะสามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการ [14, 15] แต่เทคนิคนี้มักจะให้ผิวนูนภาคที่หยาบและการกระจายขนาดของอนุภาค ตลอดจนไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ไม่ดี นอกจากนี้มีการสิ้นเปลืองด้านพลังงานสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้ค่อนข้างสูง ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายระหว่างกำลังดำเนินการผลิตสูง ดังนั้นเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีประสิทธิภาพสูง จึงมีการสังเคราะห์ผงที่ผ่านการแคลไซน์มาเป็นเซรามิกด้วยกระบวนการทางเคมี เช่น เทคนิคไมโครเวฟ โซลเจล และไฮโดรเทอร์มอล [16-18] อย่างไรก็ตามแม้ทางวิธีทางเคมีเหล่านี้จะให้ผงที่คุณภาพสูง พบว่าราคาของวัสดุตั้งต้นค่อนข้างสูง นอกจากนี้ บางกรณีวัตถุดิบยังเป็นอันตรายต่อมนุษย์ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่าผงที่บริสุทธิ์ของ BFN สามารถเตรียมได้ด้วยอุณหภูมิที่ต่ำโดยใช้วิธีเกลือหลอมเหลว [19] ซึ่งได้มีการรายงานว่เซรามิกหลายชนิดที่เตรียมด้วยเทคนิคนี้และแสดงสมบัติที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีสถานะของแข็ง [19-20]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผง SFN ที่เจือด้วย Ba ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว และเซรามิกได้ถูกเตรียมจากผงที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีนี้และได้ตรวจสอบสมบัติต่างๆ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของข้อไฟฟ้าของเซรามิกต่อสมบัติไดอิเล็กทริกอีกด้วย

15.2 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก $Sr_{1-x}Ba_xFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวตามที่ได้มีการอธิบายในงานวิจัยที่ผ่านมา [19] โดยสารตั้งต้นได้แก่ $SrCO_3$,

Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ BaCO_3 มาผสมกันแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C เป็นเวลา 3 h โดยอัตราการให้ความร้อนที่ 100 °C /h และอัตราการให้ความเย็นที่ 300 °C /h หลังจากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์มาคัดขนาดและบดผสม PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอัดขึ้นรูป เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300-14500 °C เป็นเวลา 3 h รูปที่ 15.1 แสดงแผนภาพการสังเคราะห์ผงของ SBFN และเซรามิกของ SBFN แล้วตรวจสอบการก่อเกิดวัฏภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และสำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้านั้นได้ทำขั้วทางไฟฟ้าโดยใช้กาวเงิน ซึ่งได้ทา กาวเงินที่ผิวหน้าทั้งสองด้านของเซรามิก และเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 15 min จากนั้นใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ในการตรวจสอบ



รูปที่ 15.1 แผนภาพของการสังเคราะห์ผงและเซรามิก SBFN

15.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

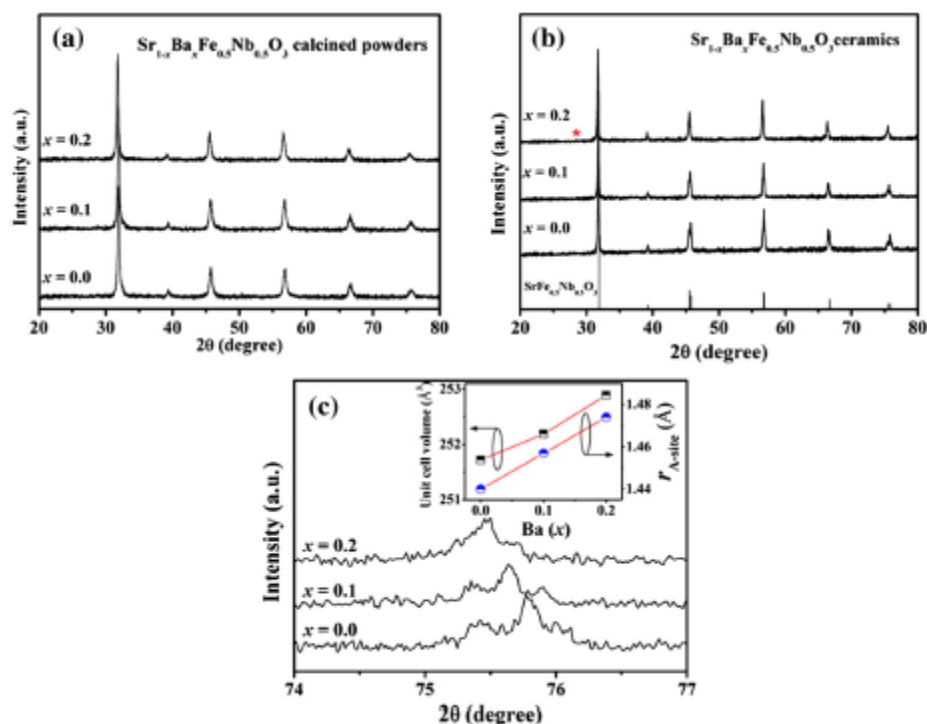
รูปที่ 15.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลไซน์ SBFN ที่ $0.0 \leq x \leq 0.2$ พบว่าผงแคลไซน์ SBFN มีวัฏภาคบริสุทธิ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [14, 21, 22] รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ถูกเตรียมจากผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C รูปที่ 15.2 (b) พบว่าตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.1 มีวัฏภาคบริสุทธิ์โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 01-070-5965 และพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีพีคของวัฏภาคแปลกปลอมอยู่ที่ $2\theta \sim 28.3^\circ$

วัฏภาคแปลกปลอมคือ วัฏภาคของแบเรียมไอรอนออกไซด์ หรือ BaFe_2O_4 ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 00-020-0132 ซึ่งผลที่เกิดขึ้นอาจเป็นเพราะกระบวนการให้ความร้อนทำให้มีผลต่อการก่อวัฏภาคของเซรามิกนี้ นั่นคือเซรามิก SBFN มีวัฏภาคที่เสถียรบางอุณหภูมิ (อุณหภูมิการซินเตอร์ที่ 1350 °C) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าวิธีแบบเกลียวหลอมเหลวไม่เพียงแต่ลดอุณหภูมิแคลไซน์ แต่ยังลดอุณหภูมิการซินเตอร์ด้วย (โดยทั่วไปอุณหภูมิการซินเตอร์มา ≥ 1400 °C) [14, 22] เมื่อขยายที่มุม $2\theta \sim 74-77^\circ$ ดังในรูป 15.2(c) พบว่ามีสามพีคหลักเห็นได้ชัดที่ $x=0.0$ ซึ่งเป็นสมมาตรของเซรามิกนี้ที่เป็นโครงสร้างออร์โทโรมบิก อย่างไรก็ตาม พีคสามพีคที่มุมนี้มีการเลื่อนและผสมกันเมื่อมีปริมาณความเข้มข้น Ba เพิ่มขึ้น สาเหตุนี้อาจเพราะแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกของเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม Ba ใน

ระบบของเซรามิก SBFN ณ ตำแหน่ง A นั้นคือ Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$) สามารถถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) ดังนั้น ค่าเฉลี่ยรัศมีไอออนของตำแหน่ง A ในสารประกอบที่ศึกษานี้ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (15.1)

$$r_{\text{A-site}} = (1-x)r_{\text{Sr}^{2+}} + xr_{\text{Ba}^{2+}} \quad (15.1)$$

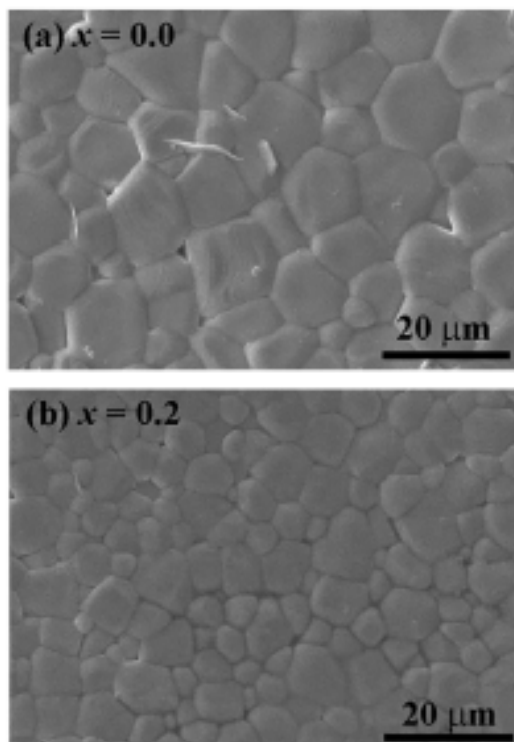
โดยรัศมีไอออนของตำแหน่ง A ของระบบเซรามิก SBFN ที่คำนวณได้จะแสดงในรูปซ้อนในของรูปที่ 15.2(c) พบว่าขนาดของไอออนที่ตำแหน่ง A เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ba เพิ่มขึ้น เนื่องจากรัศมีไอออนของ Ba มีขนาดมากกว่า และปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิกคำนวณโดยใช้โครงสร้างออร์โทโรมบิกพบว่าค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ba เพิ่มขึ้น ดังนั้น การเปลี่ยนปริมาตรของหน่วยเซลล์จึงสัมพันธ์กับการเปลี่ยนรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A ของผลึก SBFN นั้นเอง



รูปที่ 15.2 (a) รูปแบบ XRD ของผง SBFN, (b) รูปแบบ XRD ของเซรามิก SBFN (" * " แสดง BaFe_2O_4), และ (c) รูปแบบ XRD ที่ $2\theta \sim 74-77^\circ$ (รูปข้างใน: แสดงปริมาตรของหน่วยเซลล์และค่าเฉลี่ยของรัศมีไอออนของตำแหน่ง A เทียบกับปริมาณความเข้มข้น)

รูปที่ 15.3 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของเซรามิก SBFN ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าผิวหน้าของเซรามิกทั้งหมดค่อนข้างที่จะมีลักษณะแน่น และการเติม Ba ลงไปในเซรามิก SBFN ทำให้ไปยับยั้งขนาดเกรน จากการคำนวณค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนด้วยวิธีการตัดเชิงเส้น (linear intercept method) พบว่าขนาดเกรนลดลงจาก $\sim 10.12 \mu\text{m}$ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.0$ เหลือขนาดเกรน $\sim 5.34 \mu\text{m}$ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.2$ การยับยั้งขนาดการโตของเกรนอาจเนื่องมาจากความเครียดที่เกิด หลังจากมีการเติม ตั้งแต่ที่ Sr^{2+} ถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} ซึ่งความเครียดที่เกิดขึ้นนี้สามารถ

ป้องกันการเคลื่อนไหวยของขอบเกรนในช่วงขณะเผาและเป็นผลทำให้ขนาดของเกรนลดลง [23] นอกจากนี้การปรากฏของวัฏภาคแปลกปลอมอาจจะส่งผลเป็นผลของการเคลื่อนที่ของขอบเกรนในขณะเผาซินเตอร์ ซึ่งดูได้จากผลของการลดลงของเกรนที่ $x=0.2$

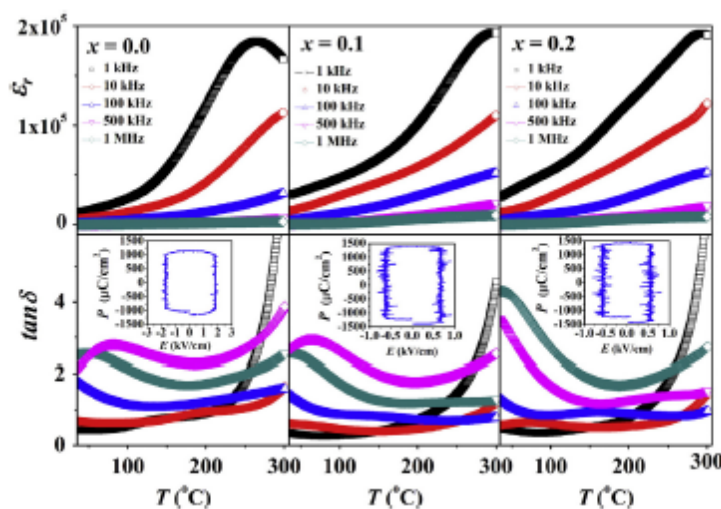


รูปที่ 15.3 ภาพถ่าย SEM ของ เซรามิก SBFN โดยที่ (a) $x=0.0$ และ (b) $x=0.20$.

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางความร้อน ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ แสดงดังรูปที่ 15.4 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและถึงพีคสูงสุดที่อุณหภูมิสูง ผลที่ได้นี้คล้ายกับผลจากรายงานของงานวิจัยอื่นๆ ที่ผ่านมา [14, 22, 24, 25] โดยเซรามิกทั้งหมดแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่อย่างชัดเจน ซึ่งความสูงของพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงและเลื่อนไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ความถี่เพิ่มขึ้น อีกทั้งเซรามิกยังแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแบบคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่ความถี่สูง ในงานนี้พบว่าเซรามิกที่ $x=0.1$ พบว่ามีค่าไดอิเล็กทริกที่ประมาณ $\epsilon_r \sim 1.98 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 298 °C และความถี่ 1 kHz ซึ่งค่าที่ได้นี้พิจารณาว่าเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสำหรับเซรามิกโพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้เป็นค่าที่สูงมากด้วยเมื่อเทียบกับเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ($\epsilon_r \sim 10^4$ ของงานวิจัยอื่นๆ) [11,14] สำหรับเซรามิกที่ $x=0.2$ พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่าที่ $x=0.1$ ($\epsilon_r \sim 1.90 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 293 °C และที่ความถี่ 1 kHz) ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากผลของวัฏภาคที่ไม่บริสุทธิ์ที่พบในเซรามิก จากผลที่ได้จะเห็นว่าลักษณะของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกคล้ายกับลักษณะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย [26] เพื่อที่จะตรวจสอบความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย จึงได้ทำการวัดวงวนเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส P-E โดยวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 15.4 พบว่าเซรามิกไม่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (non-ferroelectric) ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ศึกษาไม่ได้มีพฤติกรรมแบบผ่อนคลาย แต่ต้องอธิบายด้วยกลไกอื่น รูปที่ 15.4 ได้

แสดงค่าการสูญเสียทางความร้อนไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของเซรามิก SBFN พบว่าโค้งของค่า $\tan\delta$ แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะที่กระจายตามความถี่ หลังจากมีการเติมค่า $\tan\delta$ มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.1$ ซึ่งมีค่าอยู่ประมาณ 0.27 ที่อุณหภูมิห้องและ 3.80 ที่อุณหภูมิที่พิกสูงสุด (T_m) ความถี่ 1 kHz ดังตารางที่ 15.1 [11, 14, 27-33] ซึ่งค่า $\tan\delta$ ที่ได้นี้มีค่าต่ำกว่างานวิจัยที่สังเคราะห์เซรามิก SFN ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งมีค่าประมาณ 0.1-1.0 และ $\sim 10^{-1}$ - 10^2 ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิที่พิกสูงสุด ตามลำดับ [11, 14, 27, 28] ค่าที่ต่ำของ $\tan\delta$ นั้นเป็นเพราะเซรามิกมีการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ เพราะกระบวนการความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิต่ำจึงทำให้ความเข้มข้นของไอออนบวก หรือช่องว่างออกซิเจนในเซรามิกมีค่าต่ำ และสิ่งนี้สามารถสัมพันธ์กับพฤติกรรมการขนย้ายซึ่งทำให้เกิดพฤติกรรมที่ลดลงของค่า $\tan\delta$

โดยทั่วไปพฤติกรรมของเซรามิกนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกของ Maxwell-Wagner เนื่องจากเซรามิกมีบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งการตรวจสอบความเป็นไปได้สามารถใช้เทคนิคการประยุกต์ใช้สเปกตรัมคอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์ ซึ่งเทคนิคนี้ได้ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบลักษณะที่เกิดจากผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสำหรับเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งในหลายกรณีนั้นพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มีสาเหตุมาจากเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจสอบได้โดยใช้วงจรอย่างง่ายซึ่งประกอบด้วยสามวงจรรขนานกันของความต้านทานและค่าความเก็บประจุ โดยใช้วงจรในการตีความข้อมูล ซึ่งประกอบด้วยสามโค้งสามารถอธิบายได้โดยการ



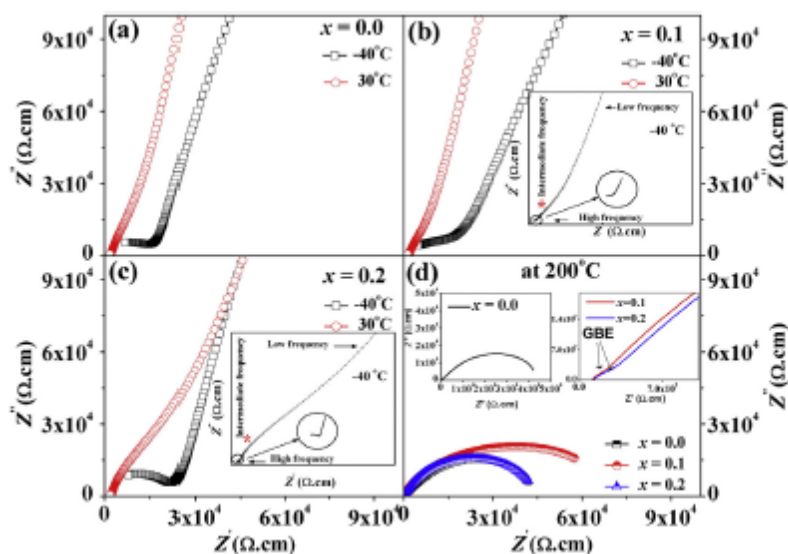
พลอตกราฟค่า Z^*

รูปที่ 15.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับฟังก์ชันของอุณหภูมิและความถี่สำหรับเซรามิก SBFN (รูปข้างในแสดง P-E วงวนฮิสเทอรีซิส ของเซรามิก SBFN)

ตารางที่ 15.1 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBFN และการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่มี Fe เป็นหลัก

Materials	ϵ_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)		Ref.
	RT	T_m	RT	T_m	
$\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_{0.0}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	1.40×10^4	1.80×10^5	0.40	1.92	[*]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	3.20×10^4	1.98×10^5	0.27	3.80	[*]
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	2.49×10^4	1.90×10^5	0.55	5.28	[*]
$\text{Sr}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^2$ - 10^4	$\sim 10^3$ - 10^5	~ 0.1 -1.0	$\sim 10^{-1}$ - 10^2	[11,14,27,28]
$\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 10^2$ - 10^3	$\sim 10^4$ - 10^5	~ 1.0 -6.0	~ 1.0 -4.0	[29-30]
$\text{Ca}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^4$	$>10^4$	-0.3	-	[11]
$\text{Ba}(\text{FeTa})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$>8 \times 10^4$	$<10^{-1}$	$>10^{-1}$	[11]
$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 10^4$	$\sim 10^5$	-0.50	-5.00	[31]
$\text{BaTi}_{0.9}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$	$\sim 1.75 \times 10^4$	$\sim 1.80 \times 10^4$	-0.25	-0.30	[32]
$\text{BaTi}_{0.4}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.6}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$\sim 3 \times 10^4$	-4.0	>8.00	[33]

*Data for this work, T_m : temperature at peak of dielectric constant vs. temperature curve.

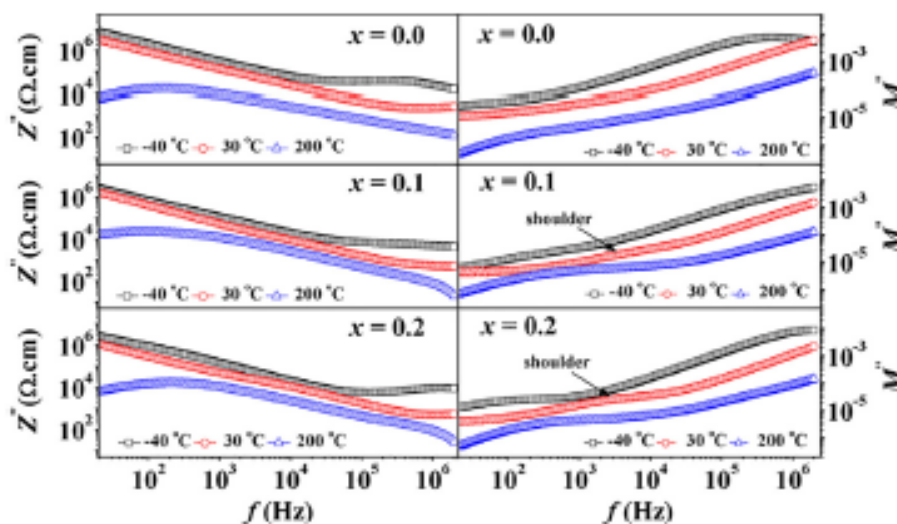


รูปที่ 15.5. (a-c) แสดงคอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์สเปกตรัมของเซรามิก SBFN ที่อุณหภูมิ -40°C และ 30°C และ (d) คอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์สเปกตรัมที่ 200°C

รูปที่ 15.5 คือกราฟที่พลอตค่า Z^* สำหรับเซรามิก SBFN วัดที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน สำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ ที่อุณหภูมิต่ำ -40°C และอุณหภูมิกลางๆ (30°C) จะเห็นว่าลักษณะกราฟแสดงโค้ง 2 โค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง และที่ $x=0.1, 0.2$ ก็พบส่วนโค้งที่ความถี่สูงและต่ำด้วยเช่นกัน แต่พบส่วนโค้งอีกบริเวณช่วงความถี่กลางๆ (โดยชี้ให้เห็นได้ชัดด้วย “*” ในรูปที่ซ้อนในรูปที่ 15.5 (b)) ในช่วงความถี่กลางๆ มีการซ้อนทับกับส่วนโค้งความถี่ต่ำ (ดังเช่นส่วนโค้งที่อุณหภูมิ 30°C) ส่วนโค้งที่ความถี่สูง กลาง และต่ำสามารถสัมพันธ์กับเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า [13] ดังนั้นเซรามิกที่ปรับปรุงได้แสดงให้เห็นว่ามีผลของทั้งสามเกิดขึ้นนั่นคือผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า ส่วนที่อุณหภูมิสูง (ดังเช่น 200°C) ที่ $x=0.0$ พบส่วนโค้งเดียวดังรูปที่ 15.5(d) ในขณะที่เซรามิกที่มีการเติม Ba จะพบส่วนโค้งสองโค้ง และเพื่อเป็นการยืนยันสิ่งที่เกิดขึ้นนี้ควรจะมีการตรวจสอบค่าความจุกับผลอื่นๆ ด้วย [34-36] แต่มันเป็นเรื่องยากที่จะได้รับเนื่องจากโค้งที่ทับซ้อนกันและ/หรือขีดจำกัดของเครื่องมือที่วัด

ในการตรวจสอบเพื่อยืนยันค่า Z^* ที่เกิดขึ้นนั้นได้ทำการพลอต Z'' กับ M'' เทียบกับความถี่ดังแสดงในรูปที่ 15.6 สำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ พบว่าที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงพีคถูกตั้งข้อสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูง ตามลำดับ สำหรับพีคทั้งหมดเลื่อนไปเมื่อความถี่สูงขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เซรามิกที่ $x=0.1$ และ 0.2 โดยกราฟที่ Z'' กับ M'' จะปรากฏพีคที่ความถี่สูงและต่ำ อย่างไรก็ตาม พบว่ามี

ไหลเกิดขึ้นในช่วงความถี่กลางๆ ที่พลอตกราฟของ M'' ดังนั้นข้อมูลจาก M'' สนับสนุนข้อมูลจาก Z^* ได้ และค่าเก็บประจุสำหรับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้าเป็น $\sim \text{pF}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\sim 0.1\text{--}10 \text{ nF cm}^{-1}$, และ $\sim 1\text{--}100 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-1}$ ตามลำดับ [12, 36] การหาค่าตัวเก็บประจุจาก M'' หาได้จากสมการ $M'' = \epsilon_0/(2C)$, เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ และมีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ และ C คือ ตัวเก็บประจุเซรามิกที่ $x=0.0$ มีค่าประมาณ 5.6 pF cm^{-1} วัดที่อุณหภูมิ -40°C วัดที่ความถี่ 5 MHz ซึ่งพีกที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับผลของเกรน และมีค่า $C=17.6 \text{ F cm}^{-1}$ (ที่อุณหภูมิ 200°C วัดที่ความถี่ 200 Hz) สัมพันธ์กับผลของขั้วไฟฟ้าสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.1$ ค่า C ที่ 5.7 kHz และ 30°C (ตรงไหล่) มีค่าเท่ากับ 1.9 nF cm^{-1} ซึ่งเป็นผลของขอบเกรน และวัดที่ 420 Hz และ 200°C พบว่าได้ค่า C เท่ากับ 11 nF cm^{-1} เป็นผลของขั้วไฟฟ้า ส่วนเซรามิกที่ $x=0.2$ ค่า C มีค่าเท่ากับ 5.0 pF cm^{-1} วัดที่ 1.5 MHz ที่อุณหภูมิ -40°C ซึ่งเป็นมาจากเกรน และที่ 30°C ความถี่ที่ 4 kHz นั้นค่า C ที่ในช่วงไหลมีค่าเท่ากับ 1.6 nF cm^{-1} เนื่องจากผลของขอบเกรน อย่างไรก็ตามเซรามิกที่ $x=0.2$ มีค่า $C \sim 13 \text{ nF cm}^{-1}$ ที่ 436 Hz และอุณหภูมิ 200°C ซึ่งควรจะสัมพันธ์กับผลของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นขั้วไฟฟ้ามีผลต่อเซรามิกทั้งหมด



รูปที่ 15.6 กราฟระหว่าง Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก SBFN

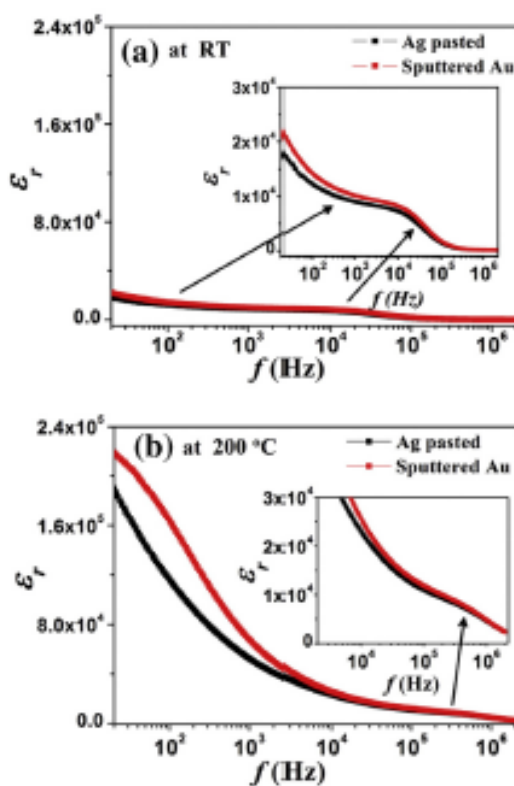
ตารางที่ 15.2 แสดงพลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสำหรับบางเซรามิก (รวมเซรามิก SBFN)

Materials	Activation energy (eV)			Note	Ref.
	Bulk	Grain boundary	Electrode		
$\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.21	-	0.70	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.19	-	0.81	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.20	-	0.80	Ceramics	This work
$(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$	~0.20	0.22	-	Ceramics	[36]
CeAlO_3	0.22	0.52	-	Ceramics	[37]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~0.1	0.6-0.7	-	Ceramics	[38]
SrTiO_3	0.83	-	1.32	Single crystal	[39]
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)	0.16-0.19	0.66-0.73	0.91	Ceramics	[40]
$(1-x)\text{SBN-xBT}$ ($x = 0.0\text{--}0.5$)	0.18-0.22	0.64-0.7	0.85	Ceramics	[41]
$\text{BaTi}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$	0.25	0.33	-	Ceramics	[42]

เมื่อทำการคำนวณพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าแบบต่างๆ โดยหาจากการพล็อตระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ ซึ่งพลังงานกระตุ้นของตัวนำสามารถหาจากความชันของกราฟที่พล็อตได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและข้อไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 15.2 และทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้กับงานวิจัยอื่น [36-42] พลังงานกระตุ้นของเกรนสำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$, 0.1 และ 0.2 มีค่าเท่ากับ 0.21 , 0.19 , 0.20 eV ตามลำดับ ค่าที่ได้นี้ตรงกับพลังงานกระตุ้นของตัวนำของเกรนที่มีการรายงานจากงานวิจัยเซรามิก SFN ที่ผ่านมา ซึ่งอธิบายในเทอมของตัวนำเนื่องจาก Fe^{2+}/Fe^{3+} ในแลตทิซ [1, 43] พลังงานกระตุ้นของตัวนำที่เกิดจากข้อไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.81 และ 0.80 eV สำหรับเซรามิกที่ $x=0.1$ และ 0.2 ตามลำดับ ค่าที่ได้นี้ใกล้เคียงกับการค้นพบจากงานที่ผ่านมา และได้มีความพยายามในการอธิบายพลังงานกระตุ้นที่เป็นผลจากการนำของขอบเกรน แต่อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะพบพิกในช่วงความถี่กลางๆ เพราะลักษณะโค้งกว้างของกราฟสำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ ดังนั้นพลังงานกระตุ้นคำนวณได้จากพิกที่ความถี่ต่ำมีค่าเท่ากับ 0.70 eV ค่านี้ควรจะเป็นผลที่เกิดจากข้อไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาประเภทของข้อไฟฟ้าที่มีผลต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิก โดยนำข้อไฟฟ้าที่เป็นทอง (Au) นำมาเคลือบที่ผิวหน้าของเซรามิกที่ $x=0.1$ ด้วยเทคนิคการสปัตเตอร์ริง (sputtering technique) ซึ่งรูปที่ 15.7 จะแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่โดยเปรียบเทียบประเภทของข้อไฟฟ้าระหว่างทองกับเงิน พบว่าที่อุณหภูมิห้องปรากฏเส้นกราฟเป็นที่ราบสามระดับ ที่ราบของกราฟที่ความถี่สูง กลางและต่ำ คือผลของเกรน ขอบเกรน และข้อไฟฟ้า ตามลำดับ [12] ที่อุณหภูมิสูง ($200^{\circ}C$) เซรามิกที่ $x=0.1$ แสดงผลของทั้งสาม แต่ผลของข้อไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการถูกกระตุ้นความร้อน ซึ่งค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่พบมีค่าสูงมากในช่วงความถี่ต่ำ (ดังรูปที่ 15.7(b)) สิ่งนี้ทำให้เห็นว่าข้อไฟฟ้าที่เป็นทอง จะให้ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงกว่าข้อไฟฟ้าที่เป็นเงิน โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าประเภทของข้อไฟฟ้ามีผลกระทบบต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิกที่ศึกษา ซึ่งได้มีการเสนอว่าฟังก์ชันการทำงานของข้อโลหะ (ข้อไฟฟ้า) สามารถเชื่อมโยงกับ Schottky barrier [35, 44] นอกจากนี้ผลของข้อไฟฟ้ายังได้รับการเสนอว่าขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น ลักษณะรอยต่อของวัสดุ ข้อบกพร่องพื้นผิว การดูดซับออกซิเจน การปนเปื้อนและการเตรียมตัวอย่าง [40, 45, 46] ซึ่งวิธีการเตรียมสารและพารามิเตอร์ในกระบวนการเตรียมสาร เช่น อุณหภูมิการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ อาจจะเป็นอีกอันหนึ่ง ทำให้เป็นผลต่อข้อไฟฟ้ากับกระบวนการที่แตกต่างกันซึ่งพบว่าพารามิเตอร์ในกระบวนการผลิตจะให้สารปนเปื้อนและข้อบกพร่องที่พื้นผิวของสารที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นแล้วสมบัติของเกรน ขอบเกรน ยังสัมพันธ์กับกลไกการนำของ Maxwell-Wagner ซึ่งมีผลมาจากขั้นตอนการเตรียมอันเนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างจึงสามารถทำให้ได้ผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคต่างกัน (ดังเช่น รูป รุน ขนาดเกรน และความหนาของขอบเกรน [1]) ลักษณะนี้สัมพันธ์กับความต้านทานและตัวเก็บประจุของเกรน ขอบเกรนและผลของการวัดค่าคงที่ไดโอิเล็กทริก ดังนั้น ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงสำหรับเซรามิกที่ศึกษา (เทียบกับงานที่ผ่านมา) อาจจะเป็นผลของกระบวนการเตรียม ซึ่งงานนี้ใช้เทคนิคเคลือบหลอมเหลว สำหรับกรณีผลของข้อไฟฟ้า Li และคณะ [35] ได้รายงานผลที่ว่าผลของข้อไฟฟ้าสามารถพบในเซรามิก CCTO ซึ่งเคลือบด้วยทอง แต่ไม่พบในเซรามิกที่เคลือบด้วย In-Ga ทั้งนี้เนื่องมาจาก In-Ga มีฟังก์ชันการทำงานที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับทอง [35] สำหรับในงานวิจัยนี้ ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่แตกต่างสำหรับข้อไฟฟ้าที่เป็น ทอง และ เงิน อาจจะเป็นเนื่องมาจากฟังก์ชันการทำงานที่แตกต่างกันเช่นกัน [35, 47] อย่างไรก็ตาม เทคนิคสำหรับการเคลือบข้อไฟฟ้านั้นคือ การทาด้วยกาวเงินและเผาที่ความร้อน

600 °C เป็นเวลา 15 min สำหรับขั้วไฟฟ้าเงินและการทำขั้วไฟฟ้าที่เป็นทอง อาจะยังมีส่วนทำให้เกิดความแตกต่างในการวัดค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกได้ด้วย [35]



รูปที่ 15.7 กราฟแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ เมื่อ (a) อุณหภูมิห้อง และ (b) 200 °C สำหรับเซรามิกที่มีขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

15. สรุปผล

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผงสทรอนเซียมไอรอนไนโอเบต $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว พบว่าภาคบริสุทธ์ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 800 °C ซึ่งต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งอยู่ถึง 400 °C นำผงที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์เป็นเซรามิก SBFN โครงสร้างวัฏภาคของเซรามิกเป็นออร์โทโรมบิก เซรามิกทั้งหมดแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูง มีค่าประมาณ $\sim 1.98 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 298 °C ความถี่ 1 kHz สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เป็นเงิน โดยเฉพาะ $x = 0.1$ แสดงค่าที่สูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก SFN ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พฤติกรรมของเซรามิกที่ได้สามารถอธิบายในเทอมของกลไก Maxwell-Wagner อันเนื่องมาจากในเซรามิกมีบริเวณการนำที่แตกต่างกัน พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าจะตอบสนองดีในความถี่ต่ำและที่ช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนั้นประเภทของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทำขั้วนั้นก็เป็นผลต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิกด้วย

15.5 เอกสารอ้างอิง

1. Z. Wang, H.J. Li, L.L. Zhang, Y.F. Wen, Y.P. Pu, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 134–138.
2. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, J. Appl. Phys. 103 (2008) 084107.

3. G. Rujijanagul, C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 455–457.
4. R.L. Nigro, R.G. Toro, G. Malandrino, I.L. Fragalà, P. Fiorenza, V. Raineri, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9243–9247.
5. I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
6. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, *Ferroelectrics* 454 (2013) 23–28.
7. B.S. Prakash, K.B.R. Varma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 5762–5769.
8. C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8670–8676.
9. L. Singh, U.S. Rai, A.K. Rai, K.D. Mandal, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 107–113.
10. H.E. Kim, S.M. Choi, S.Y. Lee, Y.W. Hong, S.I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 325–330.
11. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
12. M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
13. M. Li, D.C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 054106.
14. Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
15. W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334–338.
16. X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 129–132.
17. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253–3258.
18. S.K. Kar, P. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 1408–1413.
19. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S (2012) S121–S124.
20. Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 282–286.
21. N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7528–7530.
22. S. Ke, H. Fan, H. Huang, *J. Electroceram.* 22 (2009) 252–256.
23. J.C. Shaw, K.S. Liu, I.N. Lin, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5534–5539.
24. Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 102905.
25. Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 022904.
26. Z. Wang, X.M. Chen, *Solid State Commun.* 151 (2011) 708–711.
27. K. Sanjoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 39 (2013) S227–S231.
28. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, C. Ding, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 539–543.
29. N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4446–4448.
30. D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Poltiero-Vejpravova, *J. Alloy Compd.* 487 (2009) 572–576.

31. Z.Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
32. F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, L. Li, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 052903.
33. Z. Abdelkafi, N. Abdelmoulaa, O. Bidault, H. Khemakhem, M. Maglione, Physica B 406 (2011) 3470–3474.
33. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 531–538.
35. M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Appl. Phys. 106 (2009) 104106.
36. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
37. A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
38. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
39. S.H. Kim, J.H. Moon, J.H. Park, J.G. Park, Y. Kim, J. Mater. Res. 16 (2001) 192–196.
40. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Phys. Status Solidi A 211 (2014) 1720–1725.
41. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Ceram. Int. 41 (2015) 2968–2975.
42. P.K. Patel, K.L. Yadav, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1435–1438.
43. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 21–25.
44. L.J. Brillson, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 943–949.
45. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
46. W. Li, R.W. Schwartz, Phys. Rev. B 75 (2007) 012104.
47. L. Solymar, D. Walsh, Electrical Properties of Materials, seventh ed. Oxford University Press, Oxford, 2004.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลขที่ 15)

ผลลัพธ์ของโครงการ (โปรดดูภาคผนวก 1)

1. P. Jarupoom and **G. Rujijanagul***, Improvement in piezoelectric strain of annealed $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ based ceramics, Journal of Applied Physics, 114, (2013), 027018. (เอกสารแนบหมายเลข 1)
2. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics, Electronic Materials Letters, 9(4), (2013), pp. 485-488. (เอกสารแนบหมายเลข 2)
3. C. Kruea-In, T. Glansuvarn, S. Eitssayeam, K. Pengpat and **G. Rujijanagul***, Effects of NiO Nanoparticles on Electrical and Magnetoelectric Properties of BNT Based Ceramics, Electron. Mater. Lett., 9(6), (2013), 833-836. (เอกสารแนบหมายเลข 3)
4. **G. Rujijanagul*** and C. Kruea-In, Electrical Behaviors of $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ Lead Free Solid Solution Binary System, Electronic Materials Letters, 9(4), (2013), 455-457. (เอกสารแนบหมายเลข 4)

5. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of Modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by a Solid-State Reaction Technique, *Ferroelectrics*, 2013, 454:23–28. (เอกสารแนบหมายเลข 5)
6. K. Sanjoom and **G. Rujijanagul***, Effects of process parameter and excess Bi_2O_3 on phase formation and electrical properties of BiFeO_3 ceramics, *Ferroelectrics*, 454:s51-56. (เอกสารแนบหมายเลข 6)
7. S. Eitssayeam, P. Jarupoom and **G. Rujijanagul***, High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 451:48–53, 2013. (เอกสารแนบหมายเลข 7)
8. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and **G. Rujijanagul***, Dielectric properties of Ga_2O_3 -doped barium iron niobate ceramics, *Phys. Status Solidi A*, 1–6 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201431289. (เอกสารแนบหมายเลข 8)
9. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, A. S. Bhalla, Dielectric and impedance measurements on $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1819e1824. (เอกสารแนบหมายเลข 9)
10. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, Microstructure and dielectric properties of $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 41(2015)2968–2975. (เอกสารแนบหมายเลข 10)
11. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, Observation of very high dielectric constant in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics prepared by molten salt technique, *Ceramics International*, 41(1), 2015, S841-S84 (เอกสารแนบหมายเลข 11)
12. N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul***, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, *Ceramics International*, 41(1), 2015, S447-S452 (เอกสารแนบหมายเลข 12)
13. P. Jarupoom, P. Jaita, R. Yimnirun, **G. Rujijanagul***, David P. Cann, Enhanced piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 1521-1528. (เอกสารแนบหมายเลข 13)
14. P. Jaita, C. Kruea-In, and **G. Rujijanagul***, Influence of Al_2O_3 Nanoparticles' Incorporation on the Structure and Electrical Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics, *Nanomater Nanotechnol*, 2016, 6:27 (เอกสารแนบหมายเลข 14)
15. T. Phatungthane, P. Jaita, R. Sanjoom, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul***, Dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) ceramics prepared by the molten salt technique and their electrode effects, in press *Surface & Coatings Technology* xxx (2016) xxx-xxx (เอกสารแนบหมายเลข 15)

ผลงานวิจัยอื่นๆ (โปรดดูภาคผนวก 2)

1. K. Sanjoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam and **G. Rujijanagul**, Dielectric properties of strontium iron holmium niobate ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S227–S231.
2. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul**, Preparation and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x=0.0, 0.1, 0.2$) ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S41–S45.
3. W. Kantana, P. Jarupoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and **G. Rujijanagul**, Properties of hydroxyapatite/zirconium oxide nanocomposites, *Ceramics International*, 2013, 39:S379–S382.
4. N. Lertcumfu, P. Jarupoom and **G. Rujijanagul**, Fabrication and properties of tricalcium phosphate/barium hexaferrite composites, *Ceramics International*, 2013, 39:S373–S377.
5. N. Tawichai, K. Sutjarittangtham, T. Tunkasiri, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, and J. Wang, Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of B^{3+} -doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S145–S148.
6. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S35–S39.
7. S. Thonglem, **G. Rujijanagul**, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, Fabrication of $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ glasses doped with magnesium oxide for artificial bone applications, *Ceramics International*, 2013, 39:S537–S540.
8. S. Inthong, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Physical properties and bioactivity of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by a co-precipitation route, *Ceramics International*, 2013, 39:S533–S536.
9. C. Kruea-In, W. Udsah, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics, *Ferroelectrics*, 2013, 456:128–133.
10. C. Kruea-In, S. Bakethaisong and **G. Rujijanagul**, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering, *Ferroelectrics*, 2013, 457:131–136.
11. C. Kruea-In, T. Monmakhan and **G. Rujijanagul**, Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis, *Ferroelectrics*, 2013, 452:69–75.
12. N. Lertcumfu, C. Kruea-In, N. Tawichai, and **G. Rujijanagul**, Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis, *Ferroelectrics*, 2013, 456:14–20.

13. S. Panyata, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, Preparation of Titanium-doped Indium Oxide Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, *Ferroelectrics*, 2013, 454:63–69.
14. W. Leenakul P. Kantha, N. Pisitpipathsin, **G. Rujijanagul**, S. Eitssayeam, K. Pengpat, Structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ containing $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3$ glass–ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 325:102–106.
15. S. Thonglem, U. Intatha, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, and S. Eitssayeam, Electrical and Optical Properties of ITO/Au/ITO Multilayer Films for High Performance TCO Films, *Ferroelectrics*, 2013, 457:117–123.
16. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of Modified BiFeO_3 Ceramics, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 201–204.
17. S. Tigunta, N. Pisitpipathsin, P. Kantha, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, K. Pengpat, Electrical properties of calcium phosphate/BZT bioglass-ceramics prepared by incorporation method, *Ferroelectrics*, 2014, 459: 188–194
18. S. Manotham, C. Kruea-In, **G. Rujijanagul**, Document Properties of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BiAlO}_3$ ceramics prepared by two steps sintering technique, *Ferroelectrics*, 458, 2014, 152–157.
19. P. Parjansri, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, U. Intatha, S. Eitssayeam, Effect of Zn^{2+} and Nb^{5+} Co-doping on electrical properties of BCZT ceramics by the seed-induced method, *Ferroelectrics*, 2014, 458: 91–97.
20. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, R. Guo and Amar S. Bhalla, Dielectric Relaxation and Electrical Properties of Lead-Free Perovskite $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ Ceramic, *Ferroelectrics*, 47:1–12, 2014.
21. C. Kruea-In, **G. Rujijanagul**, Electrical properties and phase transition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics, *Materials Research Bulletin* 69 (2015) 36–40 (เอกสารแนบหมายเลข 6)
22. S. Inthong, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul**, K. Pengpat, C. Kruea-In, U. Intatha, S. Eitssayeam, Dielectric, mechanical, and microstructural characterization of HA–BST composites, *Ceramics International*, 41 (2015) S481–S486
23. C. Randorn, A. Kanta, K. Yaemsunthorn, **G. Rujijanagul**, Fabrication of dense biocompatible hydroxyapatite ceramics with high hardness using a peroxide-based route: a potential process for scaling up. *Ceramics International*, 41: 5594–5599 (2015)
24. S. Manotham, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri*, D. Sweatman and **G. Rujijanagul**, Preparation and Properties of $0.9\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3\text{--}0.1\text{BiFeO}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 487: 149–155, 2015.

25. N. Lertcumfu, P. Jaita, S. Manotham, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, Properties of calcium phosphates ceramic composites derived from natural materials, *Ceramics International*, 42, 2016, 10638-10644.
26. P. Kaewdee, N. Chandet, **G. Rujijanagul**, C. Randorn, Multicatalytic properties of nanoparticle CaO_2 synthesized by a novel, simple and economical method for wastewater treatment, *Catalysis Communications* 84 (2016) 151–154
27. K. Kulpecthara, A. Limpichaipanit, **G. Rujijanagul**, C. Randorn, K. Chokethawai, Influence of the nano hydroxyapatite powder on thermally sprayed HA coatings onto stainless steel, *Surface & Coatings Technology* xxx (2016) xxx–xxx

นักศึกษาที่ผลิตได้ในโครงการ

ระดับปริญญาเอก

1. นายฉัตรชัย เครืออินทร์
2. นางสาวตบงกช แสนจุ่ม
3. นายธนเทพ ปะตังถาเน
4. นายภาคภูมิ จารุภูมิ

ระดับปริญญาโท

1. นางสาวศุภลักษณ์ มะโนธรรม
2. นายณเดช บุตรระวงศ์
3. นางสาวสุจิตตรา อินทอง

การสร้างความสัมพันธ์

1. Prof. Dr. Tawee Tunkasiri
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
2. Assist. Prof. Dr. Sukum Eitssayeam
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
3. Assist. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
4. Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun
School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
5. Dr. Parkpoom Jarupoom¹

Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai 50300, Thailand

6. Dr. Chatchai Kruea-In
Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University,
Chiang Mai 50300, Thailand
7. Dr. Thanatep Phatungthane
Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University,
Nakhon Phanom 48000, Thailand
8. Dr. Ratabongkot Sanjoom
Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-
Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok
Chantaburi Campus, Chantaburi 22210, Thailand
9. Prof. Dr. David P cann
Materials Science, School of Mechanical, Industrial and Manufacturing
Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA
10. Prof. Dr. Luiz F. Cotica
Department of Physics, State University of Maringa, Maringa, 87020-900,
Brazil
11. Prof. Dr. Ruyan Guo
Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at
San Antonio, TX 78249, USA
11. Prof. Dr. Amar S. Bhalla
Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at
San Antonio, TX 78249, USA
12. Prof. Dr. Pulickel M. Ajayan
Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice
University, Houston, Texas, USA

ภาคผนวก