

2023

## อิทธิพลของการเติมแมงกานีสต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเพอรอฟสไกต์ออกไซด์เอพโทโรยสูง

พีระ พิศ เมลืองศิลป์  
คณะวิทยาศาสตร์

Follow this and additional works at: <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

เมลืองศิลป์, พีระ พิศ, "อิทธิพลของการเติมแมงกานีสต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเพอรอฟสไกต์ออกไซด์เอพโทโรยสูง" (2023). *Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)*. 10488.  
<https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd/10488>

This Thesis is brought to you for free and open access by Chula Digital Collections. It has been accepted for inclusion in Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD) by an authorized administrator of Chula Digital Collections. For more information, please contact [ChulaDC@car.chula.ac.th](mailto:ChulaDC@car.chula.ac.th).

อิทธิพลของการเติมแมงกานีสต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเพอรอฟสไกต์ออกไซด์เอนโทโรปีสูง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2566

INFLUENCE OF MANGANESE ADDITION ON ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF  
HIGH ENTROPY PEROVSKITE OXIDES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology  
Department of Materials Science  
Faculty Of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2023

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของการเติมแมงกานีสต่อสมบัติทางไฟฟ้าและ
	แม่เหล็กของเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอ็นโทรปีสูง
โดย	นายพีระพัศ เมลืองศิลป์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพล แร่งทน

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โภธิยะราช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพล แร่งทน)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริदानนท์)	

พีระพัศ เมลืองศิลป์ : อิทธิพลของการเติมแมงกานีสต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทรปีสูง. ( INFLUENCE OF MANGANESE ADDITION ON ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF HIGH ENTROPY PEROVSKITE OXIDES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ณัฐพล แรงทน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเจือแมงกานีสเข้าไปในตำแหน่งบีของเซรามิกเพอโรฟสไกต์เอนโทรปีสูง ( $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (NBBSCT) ต่อสมบัติทางด้านไฟฟ้าและแม่เหล็ก โดยเจือแมงกานีสที่ความเข้มข้น  $x$  เท่ากับ 0, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 การเตรียมผงเซรามิกนั้นเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 975 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และทำการเผาผนึกภายในถ้วยอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที โครงสร้างผลึกและเฟสของ NBBSCT เซรามิกหลังจากเผาผนึกแล้วพบว่าทุกปริมาณการเจือพบโครงสร้างผลึกรูปแบบคิวบิกของเพอโรฟสไกต์และไม่พบเฟสทุติยภูมิ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 8.07 ถึง 11.08 ไมโครเมตร ความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 5.13 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าเซรามิก NBBSCT ที่ไม่ได้เจือแมงกานีสแสดงพฤติกรรมเป็นแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อเจือแมงกานีสพบการสูญเสียพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อีกทั้งเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงขึ้นค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงเพิ่มขึ้นตาม ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NBBSCT มีประสิทธิภาพลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้น การศึกษาสมบัติแม่เหล็กพบว่าการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างทำให้เซรามิกแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสที่สูงมากขึ้นส่งผลให้ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่าสูงเพิ่มขึ้นตาม

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6472017723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD: High-entropy ceramic B-site perovskite Dielectric and Magnetic properties

Peerapat Malaungsil : INFLUENCE OF MANGANESE ADDITION ON ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF HIGH ENTROPY PEROVSKITE OXIDES. Advisor: Asst. Prof. Dr. NATTHAPHON RAENGTHON, Ph.D.

In this study, the effects of doping manganese into the B-site of high-entropy perovskite ceramics ( $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , where x are 0, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 on electrical and magnetic properties have been investigated. Synthesis is carried out by solid-state reaction method, i.e., calcination is at 975 °C for 1 hour with a heating rate of 5 °C/min, and sintering in an alumina crucible at 1275 °C for 2 hours with a heating rate of 2 °C/min. The structure of the NBSCT ceramics was analyzed by X-ray diffraction technique, revealing a consistent perovskite cubic structure without secondary phase. The grain size was observed to decrease with higher manganese doping, with an average grain size ranging from 11.08 to 8.07 micrometers. The average density of the ceramic is 5.13 g/cm<sup>3</sup>. The undoped NBSCT ceramics exhibited a behavior consistent with relaxor ferroelectric characteristics, but as manganese doping increased, they began to lose their relaxor ferroelectric behavior. Furthermore, with higher manganese concentrations, the dielectric loss increased. The energy storage efficiency of NBSCT ceramics decreases with higher manganese doping concentration. The magnetic properties study revealed that the introduction of manganese into the NBSCT ceramic structure exhibited a paramagnetic behavior, and with increased manganese doping, the magnetization values increased accordingly.

Field of Study: Ceramic Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2023

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถเสร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี จากความร่วมมือการช่วยเหลือและสนับสนุนอย่างดียิ่ง ทั้งทางด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่างๆดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ญัฐพล แรงทน อาจารย์ประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษา ให้กำลังใจ ติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินงาน รวมไปถึงตรวจแก้ไขผลงานวิจัยซึ่งได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้ที่เป็นประโยชน์ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบคุณ Professor David P. Cann จาก School of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University เมือง Corvallis ประเทศสหรัฐอเมริกา และคุณเกษแก้ว บุญแปง ในการสนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือวัดสมบัติเพอโรอิเล็กทริกในการทดสอบชิ้นงาน และให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. พงศกร จันทรัตน์ หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดสอบสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ซึ่งได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษสมบัติแม่เหล็ก รวมไปถึงการทดสอบและรายงานค่าซึ่งได้กล่าวมาในงานวิจัยฉบับนี้

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่าน ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่ามาให้คำชี้แนะเกี่ยวกับแนวทางในงานวิจัยและแก้ไขข้อบกพร่องของรูปเล่มวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษา ทุนวิทยบัณฑิต สำหรับสนับสนุนการศึกษาจนจบหลักสูตร พี่ๆ และน้องๆ กลุ่มวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ที่ให้คำปรึกษาแนะนำช่วยเหลือตลอดระยะเวลาดำเนินงานวิจัย พี่ๆ จากสถาบันแสงซินโครตรอนที่ระบบลำเลียงแสงที่ BL1.1W:MXT ที่ให้คำปรึกษาในการใช้โปรแกรมวิเคราะห์ผล และเพื่อนระดับบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด รวมถึงบุคคลอื่นที่ไม่ได้กล่าวนามทุกท่านซึ่งได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือให้ความรู้เชิงวิชาการและการปฏิบัติงาน และข้อมูลต่างๆ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้

ท้ายที่สุด หากมีสิ่งใดที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขอภัยเป็นอย่างสูง

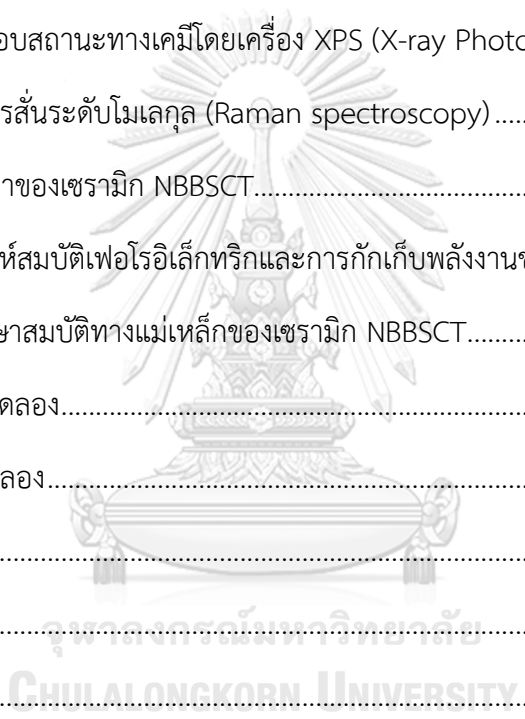
## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ณ	ณ
สารบัญรูปภาพ.....ญ	ญ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของเนื้อหา..... 1	1
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 2	2
1.3. ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย..... 3	3
1.4. สมมติฐานของงานวิจัย..... 3	3
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 4	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 5	5
2.1. โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Perovskite Structure)..... 5	5
2.1.1. โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite structure)..... 5	5
2.1.2. โครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite structure)..... 6	6
2.2. วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials)..... 9	9
2.2.1. เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเส้น (linear dielectric : LD)..... 10	10
2.2.2. เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric : FE)..... 10	10
2.2.3. รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics : RFE)..... 11	11
2.2.4. แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric : AFE)..... 11	11



2.3. สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties).....	12
2.3.1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity).....	12
2.3.2. ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength).....	14
2.3.3. ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss).....	14
2.4. วัสดุแม่เหล็ก (magnetic materials).....	14
2.4.1. ไดอะแมกเนติก (diamagnetic).....	15
2.4.2. พาราแมกเนติก (paramagnetic).....	15
2.4.3. เฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic).....	15
2.4.4. แอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic).....	15
2.4.5. เฟอร์ริแมกเนติก (ferrimagnetic).....	16
2.5. วัสดุเอนโทรปีสูง (high-entropy materials).....	17
2.6. เทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน (energy storage technology).....	19
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	32
3.1. สารเคมีใช้ในการทดลอง.....	32
3.2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร.....	33
3.3. ขั้นตอนวิธีการสังเคราะห์เซรามิก.....	34
3.4. การเตรียมชิ้นงานเซรามิกเพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติต่างๆ.....	36
3.5. เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-rays diffraction : XRD).....	40
3.6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy).....	42
3.7. การเผาผนึก (sintering).....	44
3.8. เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy : XPS).....	46
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	48

4.1 ผลการวิเคราะห์เฟสของผงเซรามิกฐานไททานิต NBBST ที่เจือด้วยแมงกานีสซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง .....	48
4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสของชิ้นงานเซรามิกฐานไททานิต NBBST ที่เจือด้วยแมงกานีสซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	49
4.3 ผลการทดสอบโครงสร้างเชิงจุลภาคของเซรามิก NBBST.....	52
4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ซึ่งได้รับการเจือด้วยแมงกานีส.....	55
4.5 ผลการทดสอบความหนาแน่นของเซรามิก NBBST.....	59
4.6 ผลการตรวจสอบสถานะทางเคมีโดยเครื่อง XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)60	
4.7 การทดสอบการสั่นระดับโมเลกุล (Raman spectroscopy) .....	70
4.8 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก NBBST.....	71
4.9 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NBBST .....	74
4.10 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก NBBST.....	77
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	81
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	82
บรรณานุกรม .....	84
ประวัติผู้เขียน.....	92



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสต่างกัน .....	24
ตารางที่ 4.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ .....	52
ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ ที่ อุณหภูมิการเผาผนึก 1275 องศาเซลเซียส.....	55
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0$ ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS.....	56
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0.05$ ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS .....	57
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0.10$ ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS .....	57
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0.15$ ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS .....	58
ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0.20$ ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS .....	58
ตารางที่ 4.8 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0.05$	63
ตารางที่ 4.9 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0.10$	63
ตารางที่ 4.10 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0.15$ .....	63
ตารางที่ 4.11 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0.20$ .....	64
ตารางที่ 4.12 สัดส่วนของแมงกานีสที่มีวาเลนซ์ต่างกัน ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0.05-0.20$ ..	65
ตารางที่ 4.13 ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่ปริมาณการเจือแมงกานีสในเซรามิก NBBST $x=0-0.20$ .....	69

ตารางที่ 4.14 ค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ในปริมาณการเจือ  
 แมงกานีส  $x=0-0.20$  ที่อุณหภูมิห้อง .....73

ตารางที่ 4.15 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ  
 แมงกานีส  $x=0-0.20$ .....77

ตารางที่ 4.16 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมบัติแม่เหล็กในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ  
 แมงกานีส  $x=0-0.20$ .....79



## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างเพอรอฟไกต์ในอุดมคติโดยไอออนนบวก B ซึ่งมีขนาดเล็กอยู่ในช่องว่างออกตรระยี่ ดรอลของออกซิเจน และไอออนนบวก A ซึ่งมีขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์.....	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างเพอรอฟไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง A หลายชนิด.....	6
รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของวัสดุโครงสร้างเพอรอฟสไกต์จากพาราอเล็กทริกสู่เฟอโรอี่ เล็กทริกเมื่อผ่านช่วงอุณหภูมิคูรี .....	8
รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททานเนต9	
รูปที่ 2.5 การจำแนกประเภทของวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยวงเวียนอีชเทอร์ซีส์ กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง โพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าและโครงสร้างโดเมน.....	10
รูปที่ 2.6 โครงสร้างตัวเก็บประจุแบบขนาน.....	13
รูปที่ 2.7 วงเวียนอีชเทอร์ซีส์ของ B-H ในวัสดุเฟอโรแมกเนติก .....	16
รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีของการผสมกับจำนวนองค์ประกอบ และการจำกัด ความหมายของเซรามิกเอนโทรปีปานกลางและเอนโทรปีสูง .....	18
รูปที่ 2.9 กราฟเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (power density) และ ความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ.....	20
รูปที่ 2.10 พื้นที่แสดงการคำนวณคุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน.....	22
รูปที่ 2.11 ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ของวัสดุ $BaMn_xTi_{1-x}O_3$ .....	23
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างในปริมาณการเจือแมงกานีส ที่แตกต่างกัน.....	24
รูปที่ 2.13 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิค SEM ที่ปริมาณการเจือ แมงกานีสเท่ากับ 0.01-0.05 โดยโมล.....	26
รูปที่ 2.14 วงเวียนอีชเทอร์ซีส์ของความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า ที่ 25 กิโลโวลต์ ต่อเซนติเมตรในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.01-0.05 โดยโมล .....	27
รูปที่ 2.15 วงเวียนอีชเทอร์ซีส์ของเซรามิก BFO-BT ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0, 0.3, 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนัก.....	29

รูปที่ 2.16 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิค SEM (a-b) $\text{LaCoO}_3$ (c-d) $\text{LaMn}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$ (e-f) $\text{LaMn}_{0.1}\text{CoO}_3$ .....	31
รูปที่ 2.17 วงเวียนฮิซเทอร์ซิสของเซรามิก LMCO ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0 ,0.05 และ 0.10 โดยโมล (a) ที่อุณหภูมิ 2 เคลวิน (b) ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน .....	31
รูปที่ 3.1 การติดตั้งชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติแม่เหล็ก .....	39
รูปที่ 3.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ .....	41
รูปที่ 3.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการสั่นพ้องของอิเล็กตรอนที่มีพลังสูงกับสาร .....	44
รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาคซึ่งเกิดจากการซินเทอร์แบบสถานะของแข็ง .....	45
รูปที่ 3.5 อันตรกิริยาของอะตอมเมื่อได้รับพลังงาน Photon .....	46
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 975 องศาเซลเซียส .....	49
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ ที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 1275 องศาเซลเซียส .....	51
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ ที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 1275 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่งพีค (a) (110) (b) (111) และ (c) (200) .....	52
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0-0.20$ และขนาดของเกรนเฉลี่ยตามลำดับ .....	54
รูปที่ 4.5 ความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ $x=0-0.20$ .....	60
รูปที่ 4.6 เลขออกซิเดชันของแมงกานีสซึ่งเจือในเซรามิก NBBST ในปริมาณ $x$ เท่ากับ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.15 และ (d) 0.20 .....	64
รูปที่ 4.7 เลขออกซิเดชันของไทเทเนียมที่ปริมาณการเจือแมงกานีส $x=0-0.20$ ในเซรามิก NBBST .....	67

รูปที่ 4.8 ลักษณะของออกซิเจนที่พบในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x$  เท่ากับ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.10 (d) 0.15 และ (e) 0.20 .....69

รูปที่ 4.9 ลักษณะสเปกตรัมรามานของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  .... 71

รูปที่ 4.10 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x$  เท่ากับ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.10 (d) 0.15 (e) 0.20 และ (f) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ที่  $x=0-0.20$  ..... 74

รูปที่ 4.11 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  โดยวัดภายใต้ความเข้มสนามไฟฟ้า 30 kV/cm..... 76

รูปที่ 4.14 วงอิซเทอริซิสแสดงสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$ ..... 79

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของเนื้อหา

ในปัจจุบันนี้ โลกของเรามีวิวัฒนาการทางเทคโนโลยี มีจำนวนประชากรเพิ่มขึ้นและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องของเศรษฐกิจโลก ส่งผลให้ความต้องการพลังงานในภาคส่วนอิเล็กทรอนิกส์และรถยนต์จึงเพิ่มมากขึ้น ตามรายงานความต้องการพลังงานของโลกเพิ่มขึ้นกว่าสองเท่าในช่วง 40 ปีที่ผ่านมา อีกทั้งยังมีปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การเปลี่ยนแปลงของสภาพอากาศ (climate change) มลพิษทางอากาศ (air pollution) เป็นต้น จากปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมเหล่านี้ส่งผลทำให้มีการใช้พลังงานสะอาด (Green Energy) ที่มากขึ้น มีรายงานว่า 60% ของพลังงานทั้งหมดที่ใช้ทั่วโลกมาจากพลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้หรือพลังงานสิ้นเปลืองที่เป็นฟอสซิล (Fossil Energy) ดังนั้นเมื่อระยะเวลาผ่านไปจะส่งให้เกิดปัญหาการหมดสิ้นไปของพลังงานสิ้นเปลืองที่เป็นฟอสซิล ทำให้มีการใช้พลังงานสะอาดมากขึ้น เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ อย่างไรก็ตาม พลังงานที่ได้มาจากแหล่งเหล่านี้ค่อนข้างไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดการหาวิธีที่ง่ายในการจัดเก็บพลังงานจากแหล่งเหล่านี้และค่อยเปลี่ยนพลังงานออกไปเป็นรูปแบบอื่นซึ่งส่วนมากจะเปลี่ยนอยู่รูปแบบพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานจึงมีสิ่งที่มีความน่าสนใจที่นำมาใช้กักเก็บพลังงาน นักวิทยาศาสตร์มีความคิดในการศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์ไม่เพียงแต่พัฒนาแต่ยังพยายามลดการสูญเสียพลังงานระหว่างกระบวนการจัดเก็บ การแปรสภาพ การส่งผ่านและการใช้ประโยชน์ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน ระบบอุปกรณ์การกักเก็บพลังงานมีด้วยกันหลายชนิด เช่น ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ (supercapacitor) แบตเตอรี่ (battery) เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และ ตัวเก็บประจุ (capacitor) ในบรรดาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานทั้งหมดเหล่านี้ ตัวเก็บประจุมีความหนาแน่นของพลังงาน (Power density) ที่สูงกว่า มีความสามารถในการชาร์จและคายประจุที่รวดเร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดดั้งเดิม จากแผนภาพรากูเน (Ragone plot) ซึ่งเป็นแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่มีความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) มากกว่า คาปาซิเตอร์แสดงถึงว่าเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่มีความสามารถในการกักเก็บประจุที่มากกว่า เพราะเหตุนี้ถ้าหากสามารถพัฒนาความหนาแน่นของการกักเก็บประจุของตัวเก็บประจุให้มีค่าเท่ากับ เซลล์เชื้อเพลิงหรือแบตเตอรี่ได้ จะส่งผลให้การใช้งานของตัวเก็บประจุมีการพัฒนามากขึ้นและมีการใช้งานที่กว้างขวางมากขึ้น [1, 2]



วัสดุที่นิยมนำมาใช้ในการพัฒนาเพื่อผลิตตัวเก็บประจุ คือ เซรามิกอเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) เนื่องจากโครงสร้างของวัสดุชนิดนี้มีสูตรเป็น  $ABO_3$  โดยตำแหน่งเอ (A-site) เป็นตำแหน่งของโลหะที่มีขนาดใหญ่กว่าตำแหน่งบี ส่วนตำแหน่งบี (B-site) เป็นตำแหน่งของโลหะทรานซิชัน (Transition metals) นอกจากนี้ที่ตำแหน่งเอและบีสามารถมีธาตุชนิดอื่นเข้ามาแทนที่ได้ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เปลี่ยนแปลง ถือได้ว่าเป็นการปรับปรุงสมบัติของเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ อีกทั้งเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี เมื่อนำเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ไปอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าพบว่า เซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จะแสดงโพลาริเซชันสูงสุด (maximum polarization :  $P_{max}$ ) และโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization :  $P_r$ ) ซึ่งแสดงออกในรูปแบบกราฟวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) [2-4] นอกจากนี้เซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ยังสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านแม่เหล็กได้ โดยทำการเจือโลหะทรานซิชันที่เหมาะสม (transition metals) เข้าไปในตำแหน่งบีของเซรามิกโครงสร้าง ซึ่งการเจือนี้จะส่งผลทำให้เกิดความสามารถในการแสดงสมบัติทางแม่เหล็ก แต่ก็สามารถเกิดตำหนิของช่องว่างออกซิเจนขึ้นภายในโครงสร้างเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ ส่งผลให้สมบัติทางด้านไฟฟ้าและแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงไป [5, 6] ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการพัฒนาสมบัติตัวเก็บประจุจากวัสดุเพอโรฟสไกต์นั้นจะสามารถช่วยการแก้ปัญหาทางด้านพลังงานที่โลกกำลังประสบอยู่ในตอนนี้ได้ นอกจากนี้ถ้าหากพัฒนาสมบัติตัวเก็บประจุให้ดีขึ้นทำให้เกิดคุณสมบัติเพิ่มเติมให้กับตัวเก็บประจุเพื่อนำไปในงานหลายด้านมากขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการปรับปรุงสมบัติทางด้านไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทรปีสูง โดยทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในตำแหน่งบี (B-site) ของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสารประกอบที่ศึกษาคือ  $(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Sr_{0.2})Ti_{1-x}Mn_xO_3$  ในการเจือแมงกานีสนั้นจะทำการกำหนดความเข้มข้นของแมงกานีส  $x$  เท่ากับ 0, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 และทำการเปรียบเทียบผลทางไฟฟ้าและแม่เหล็ก ดังนั้นทางผู้วิจัยคาดหวังว่าการแทนที่ด้วยแมงกานีสจะยังทำให้โครงสร้างของ  $(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Sr_{0.2})Ti_{1-x}Mn_xO_3$  ยังคงเป็นเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทรปีสูงที่แสดงสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็กที่ดี

## 1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทรปีสูงที่เจือด้วยแมงกานีส

2. เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทโรปีสูงที่เจือด้วยแมงกานีส

### 1.3. ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ผงและชิ้นงานเซรามิกฐานเป็นไททานิตและมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์โดยมีจำนวนไอออนในตำแหน่งบีไซต์ที่แตกต่างกันและใช้การสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. เตรียมชิ้นงานเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่ทำการเจือแมงกานีสเข้าโครงสร้างในสูตร  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  โดยกำหนดค่า  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  เผาที่อุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส ต่อนาที เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
3. วิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของชิ้นงานเซรามิก ได้แก่ เฟส โครงสร้างทางจุลภาค ความหนาแน่น การสันของโมเลกุล การวิเคราะห์ประเภทองค์ประกอบและหมายเลขออกซิเดชัน การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก การวัดค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก การวัดประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน สมบัติแม่เหล็ก ของชิ้นงานเซรามิกในสูตร  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  โดยกำหนดค่า  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$

### 1.4. สมมติฐานของงานวิจัย

1. การเพิ่มจำนวนไอออนเข้าไปยังตำแหน่งเอของระบบเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จะช่วยทำให้เกิดความซับซ้อนภายในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของเซรามิก ส่งผลให้โครงสร้างเกิดความบิดเบี้ยว ไม่สมมาตรและพลังงานงานเสรีกิบส์ (Gibb free energy) ของระบบมีค่าลดลง อีกทั้งการเพิ่มจำนวนไอออนที่สูงมากขึ้นส่งผลทำให้องค์ประกอบเคมีมีความหลากหลายและซับซ้อนสามารถเพิ่มค่าเอนโทรปีแบบคอนฟิกูเรชันที่สูงส่งผลให้เมื่อสังเคราะห์เซรามิกจะทำให้ปรากฏเฟสเดียว
2. การเจือแมงกานีสเข้าไปยังตำแหน่งบีในระบบของเซรามิกจะส่งผลทำให้โครงสร้างของเซรามิกหลังทำการสังเคราะห์มีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป เกิดความไม่สมมาตรของโครงสร้าง ซึ่งส่งผลต่อสมบัติไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก

### 1.5. ประโยชน์ที่คิดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเซรามิกโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสแสดงสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็ก



## บทที่ 2

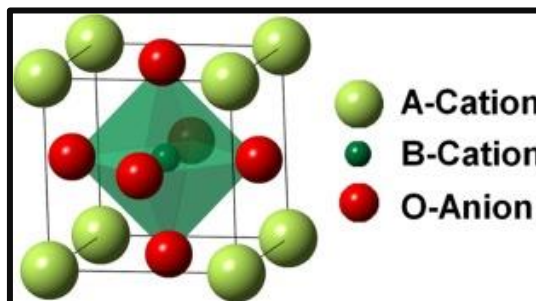
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite Structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เป็นโครงสร้างที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง ผลึกของแร่แคลเซียมไททานเตเพอโรฟสไกต์ ( $\text{CaTiO}_3$ ) เป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แรกซึ่งถูกค้นพบที่เทือกเขาอูราล (Ural) โดยชาวรัสเซียชื่อ กุสตาฟ โรส (Gustav Rose) มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{ABX}_3$  ซึ่งประกอบไปด้วยโลหะตามธรรมชาติ 90% ดังแสดงตามในตารางธาตุ โดย A และ B แสดงไอออนบวกและ X แสดงไอออนลบ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นสามารถแบ่งได้หลักๆ ออกเป็น 2 ประเภท คือ

##### 2.1.1. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite structure)

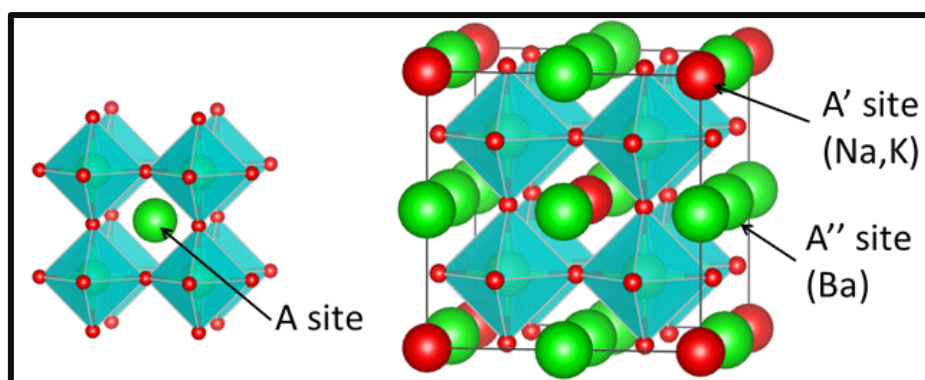
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite structure) แสดงดังรูปที่ 2.1 มีการจัดเรียงตัวกันในรูปแบบลูกบาศก์ ซึ่งมีความสมมาตร มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{ABO}_3$  โดยตำแหน่งของเอ (A-site) นั้นแทนตำแหน่งของธาตุแรเอิร์ท (rare-earth) หรือโลหะอัลคาไลน์ (Alkaline metals) ส่วนที่ตำแหน่งบี (B-site) แทนตำแหน่งของโลหะทรานซิชัน (Transition metal) ซึ่งที่ตำแหน่งเอมีเลขโคออกซิเดชัน (co-oxidation number) เท่ากับ 12 ในขณะที่ตำแหน่งบีมีเลขโคออกซิเดชันเท่ากับ 6 เมื่อพิจารณาโครงสร้างแบบ FCC พบว่าไอออนของตำแหน่งเอจะอยู่บริเวณที่มุมในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ พร้อมกับมีไอออนของออกซิเจน 12 อะตอมล้อมรอบ ส่วนไอออนของตำแหน่งบีอาศัยอยู่บริเวณตรงกลางของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และพบออกซิเจนทรงแปดหน้า (octahedral oxygen) ที่บริเวณดังกล่าว ที่ตำแหน่งตรงกลางผิวหน้าของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์พบอะตอมออกซิเจน [4]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติโดยไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดเล็กอยู่ในช่องว่างออกตระฮีดรอลของออกซิเจน และไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์[7]

### 2.1.2. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite structure) จะเกิดขึ้นจากการเข้าแทนที่ (substitution) ไปยังตำแหน่งเอหรือบีในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งนำไปสู่ความผิดปกติของโครงสร้าง เมื่อโครงสร้างเกิดความบิดเบี้ยวจะส่งผลทำให้สมบัติของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เกิดความเปลี่ยนแปลง สูตรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน คือ  $A_{1-x}A'_xBO_3$  หรือ  $AB_{1-y}B'_yO_3$  [8] แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง A หลายชนิด[9]

คุณลักษณะสำคัญของสารประกอบที่มีสารหลายชนิด คือ จะเกิดภาวะการขาดออกซิเจนและไอออนบวก ออกไซด์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จะมีการแบ่งพลังงานแลตทิซขนาดใหญ่ แต่เนื่องด้วยจากเพอโรฟสไกต์เกิดการขาดออกซิเจนหรือไอออนบวกเป็นปริมาณมาก จึงทำให้สารประกอบเหล่านี้จึงถูกระบุว่าเป็นออกไซด์เพอโรฟสไกต์ สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกซึม (ferromagnetism) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกซิตี (ferroelectricity) เป็นสมบัติที่พบได้ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นผลมาจากความบิดเบี้ยวในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

ในความหลากหลายของปัจจัยต่างๆซึ่งอาจจะส่งผลต่อความเสถียรของวัสดุเพอโรฟสไกต์ การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกเป็นอีกสิ่งหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการศึกษา วัสดุที่มีโครงสร้างเป็น  $ABO_3$  จะมีความสามารถในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันได้ โดยจะขึ้นอยู่กับขนาดและปฏิกิริยาของไอออนบวกและตำแหน่งที่มุมของโครงสร้างซึ่งเป็นตำแหน่งของทรงแปดหน้า  $BO_6$  ( $BO_6$  octahedral) ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ (tolerance factor : t) ซึ่งค้นพบโดย Goldschmidt เป็นค่าดัชนีที่เชื่อถือได้ซึ่งใช้ในการทำนายว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นอย่างไร[10] ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์สามารถคำนวณได้จากรัศมีไอออนของอะตอมตามสมการที่ 2.1 ดังด้านล่าง

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

โดย  $r_A$  แสดงรัศมีของไอออนที่ตำแหน่งเอ

$r_B$  แสดงรัศมีของไอออนที่ตำแหน่งบี

$r_O$  แสดงรัศมีของออกซิเจน

โดยทั่วไปแล้ว วัสดุที่มีค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ระหว่าง 0.9-1.0 จะมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ในอุดมคติ (ideal cubic structure) โครงสร้างแบบนี้มีขนาดของไอออนที่ตำแหน่งเอและบีที่เหมาะสม เช่น  $\text{SrTiO}_3$  ส่วนวัสดุที่มีโครงสร้างระหว่าง 0.71-0.9 จะมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความบิดเบี้ยวซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) หรือทรงแปดเหลี่ยม (rhombohedral) ซึ่งเกิดจากไอออนบวกที่ตำแหน่งเอมีขนาดที่เล็กเกินไปสำหรับการจับตัวกับไอออนบวกที่ตำแหน่งบี เช่น  $\text{GdFeO}_3$   $\text{CaTiO}_3$  ส่วนวัสดุที่มีค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ที่มากกว่า 1 จะมีโครงสร้างทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) หรือทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นผลจากไอออนบวกที่ตำแหน่งเอมีขนาดใหญ่เกินไปหรือไอออนบวกที่ตำแหน่งบีมีขนาดเล็กเกินไป เช่น  $\text{BaNiO}_3$   $\text{BaTiO}_3$  และค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ของวัสดุหากมีค่าน้อยกว่า 0.71 จะเป็นวัสดุเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็นชนิดอื่นๆ เช่น  $\text{FeTiO}_3$  ดังนั้นค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์จะขึ้นอยู่กับารจับตัวของไอออนในโครงสร้างของเซลล์เพอโรฟสไกต์ จากกฎดังกล่าวนี้จะสามารถช่วยพัฒนาวัสดุโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้

หนึ่งในวัสดุไร้สารตะกั่วโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมในการศึกษาอย่างมากมาย ได้แก่ แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$  : BTO) ในอดีตนั้น BTO ถูกค้นพบโดย Wainer ที่ประเทศสหรัฐอเมริกาและประเทศซาโลมอนในปี 1942 ในปีคริสต์ศักราช 1944 ได้ค้นพบในประเทศรัสเซียและพบที่ประเทศญี่ปุ่นในปี 1944 โดย Ogawa BTO นั้นเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางด้านเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และไดอิเล็กทริก (dielectric) เป็นอย่างดี โครงสร้างผลึกของ BTO ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Megaw และ Von Hippel โดยโครงสร้างผลึกของ BTO ที่ค้นพบนั้นมีโครงสร้างเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิสูงกว่า 120-128 องศาเซลเซียส อุณหภูมิช่วงนี้ถือว่าเป็นอุณหภูมิคูรี (Curie temperature :  $T_C$ ) ตามสมการกฎของ Curie-Weiss ดังสมการที่ 2.2

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_c}{C} \quad (2.2)$$

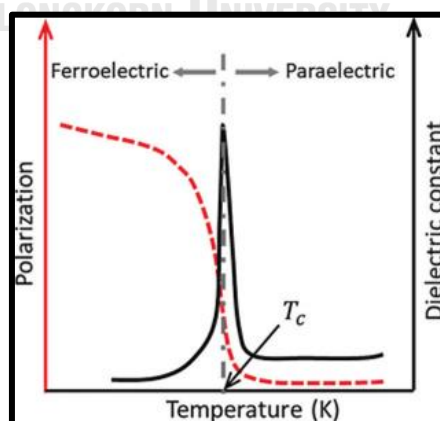
โดยที่  $\epsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุที่ตรวจวัดได้

$C$  คือ ค่าคงที่คูรี ( curie constant)

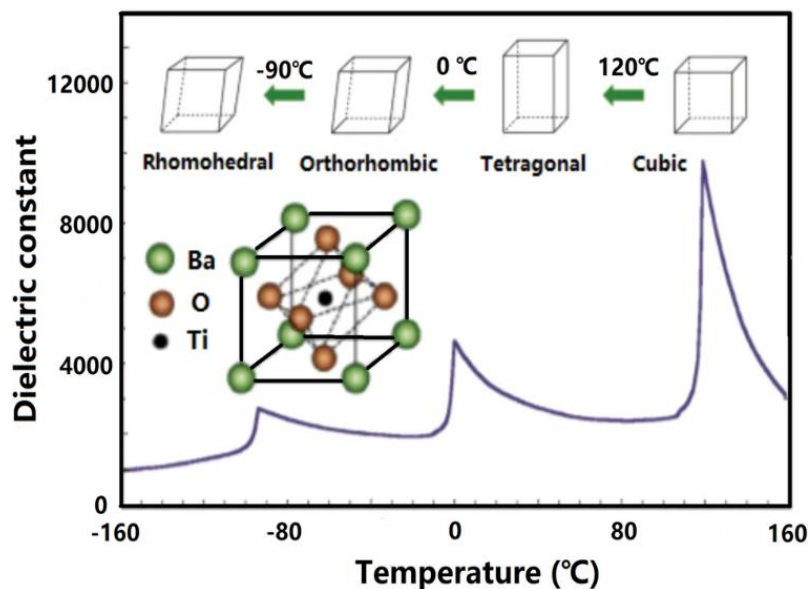
$T$  คือ อุณหภูมิที่ตรวจวัดในการทดสอบ (°C)

$T_c$  คือ อุณหภูมิคูรี (°C)

พิจารณารูปที่ 2.3 เห็นได้ว่า ที่จุดอุณหภูมิซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิคูรี วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิคูรีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BTO จะมีค่าสูงที่สุด และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดต่ำลงเมื่ออุณหภูมิที่จุดนั้นสูงกว่าอุณหภูมิคูรี แสดงได้ถึงว่า BTO ได้เปลี่ยนสมบัติไดอิเล็กทริกจากเฟอโรอิเล็กทริกกลายเป็นพาราอิเล็กทริก นอกจากนี้เมื่อ BTO มีอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี ค่าโพลาไรเซชันมีการลดลงอย่างรวดเร็วและจะมีค่าที่แสดงได้ดังรูปที่ 2.3 จากรูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททาเนต เมื่อทำการลดอุณหภูมิของ BTO ลงจนถึงช่วงอุณหภูมิ 6-12 องศาเซลเซียส BTO เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากเตตระโกโนลเปลี่ยนเป็นออร์โธอมบิก และเมื่อลดอุณหภูมิลงอีกถึงช่วง -77 ถึง -92 องศาเซลเซียส BTO เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างอีกครั้งจากออร์โธอมบิกกลายเป็นรอมโบฮีดรอล โดยช่วงอุณหภูมิซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ BTO นี้เรียกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) [3]



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของวัสดุโครงสร้างเฟอร์โรฟอสเฟตจากพาราอิเล็กทริกสู่เฟอโรอิเล็กทริกเมื่อผ่านช่วงอุณหภูมิคูรี[11]

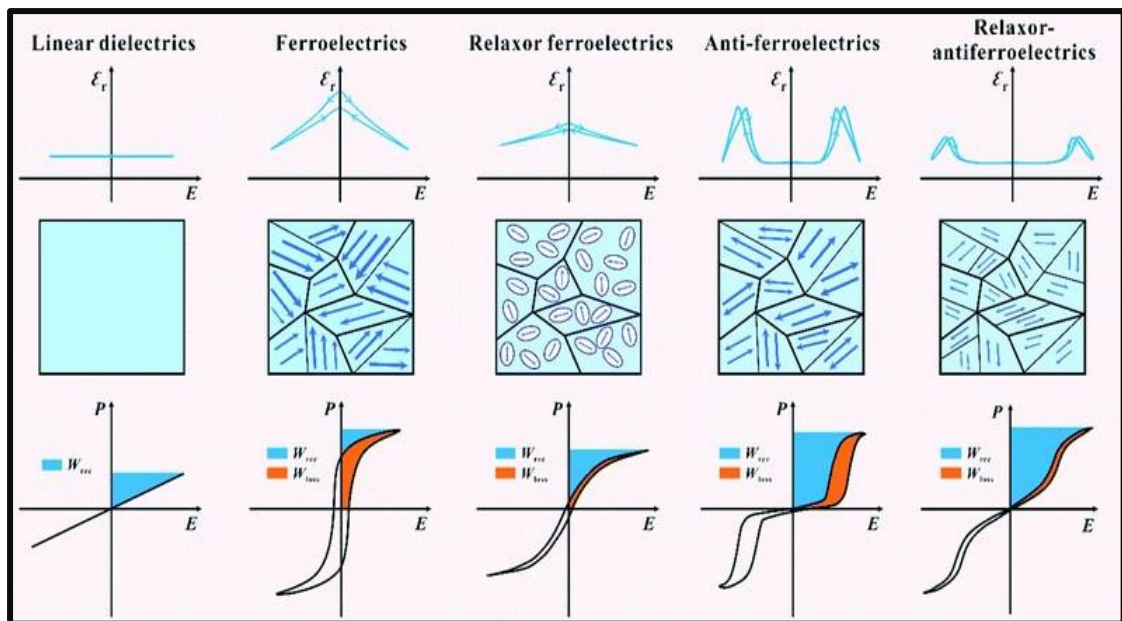


รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททาเนต [12]

## 2.2. วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric material) คือวัสดุที่สามารถเกิดความเป็นขั้วภายในตัวเองได้ (spontaneous polarization) ซึ่งเป็นผลมาจากการทำให้โครงสร้างของวัสดุเหล่านี้เกิดความบิดเบี้ยวหรือไม่มีสมมาตรในช่วงอุณหภูมิคงที่ช่วงหนึ่ง โดยการเกิดขึ้นของความเป็นขั้วนี้สามารถถูกเหนี่ยวนำได้โดยสนามไฟฟ้าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ทิศทางความเป็นขั้วจะพยายามปรับไปในทิศเดียวกันกับทิศของสนามไฟฟ้า [13] ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกในโครงสร้างของเกลือ Rochelle โดยค้นพบขึ้นในปี 1920 โดยนาย J. Valasek หลังจากนั้นยังไม่ถึงช่วงปี 1940 ได้ค้นพบความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกในแบเรียมไททาเนต (barium titanate : BaTiO<sub>3</sub>) [14] การแบ่งประเภทของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่าง  $\epsilon_r$  กับค่าสนามไฟฟ้า (electrical field) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทตามลักษณะของวงเวียนฮิสเทอรีซิสได้แก่ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเส้น (linear dielectric) เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric : FE) รีแลกเซอร์ เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics : RFE) และ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (anti-ferroelectrics : AFE) [2] แสดงดังรูปที่ 2.5





รูปที่ 2.5 การจำแนกประเภทของวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยวงเวียนฮิสเทอรีซิส กราฟความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าและโครงสร้างโดเมน[2]

### 2.2.1. เฟอโรอิเล็กทริกแบบเส้น (linear dielectric : LD)

วัสดุที่มีสมบัติเป็นเฟอโรอิเล็กทริกแบบเส้นนั้นจะมีค่า  $\epsilon_r$  ที่แปรผันกับค่าสนามไฟฟ้าภายนอกแบบเส้นตรง คุณลักษณะแบบนี้จะส่งผลทำให้การตอบสนองของค่าโพลาริเซชันจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง ดังนั้นส่วนมากพลังงานที่ถูกกักเก็บไว้สามารถถูกปล่อยออกมาและทำให้เป็นการส่งเสริมให้มีค่าประสิทธิภาพสูง โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีสมบัติชนิดนี้จะมีค่าโพลาริเซชันสูงสุด (maximum polarization :  $P_{max}$ ) ที่ต่ำมากส่งผลทำให้มีค่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน ( $W_{rec}$ ) ที่ต่ำและไม่นิยมนำไปใช้ในงานที่ต้องการความหนาแน่นของพลังงานที่สูง

### 2.2.2. เฟอโรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric : FE)

วัสดุที่มีสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกแบบปกติจะมีโดเมนเฟอโรอิเล็กทริกขนาดใหญ่ซึ่งแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่เป็นเชิงเส้น เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกแบบปกติ โดเมนเฟอโรอิเล็กทริกขนาดใหญ่จะเปลี่ยนทิศทางไปทิศเดียวกันกับสนามไฟฟ้าซึ่งทำให้ได้ค่าโพลาริเซชันสูงสุด ( $P_{max}$ ) ที่สูง แต่ส่วนมากโดเมนขนาดใหญ่นี้ไม่สามารถที่จะเปลี่ยนกลับมาในทิศเดิมเหมือนตั้งต้นได้หลังจากมีการนำสนามไฟฟ้าออกซึ่งเกิดมาจากผนังโดเมนถูกบีบบังคับ ดังนั้นจึงนำไปสู่การมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ที่สูงและค่าสนามโคเออร์ซิฟ (coercive field) ที่สูง กราฟวงเวียนฮิสเทอรี

ซีสของวัสดุสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติจะมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส พลังงานไฟฟ้าส่วนมากที่เก็บไว้ไม่สามารถถูกปล่อยออกมาได้ทำให้มีค่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานและประสิทธิภาพที่ต่ำ

### 2.2.3. รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics : RFE)

คุณลักษณะทั่วไปของวัสดุชนิดนี้คือความอ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก กล่าวคือการเปลี่ยนแปลงจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากขึ้น อุณหภูมิสูงสุด ( $T_{max}$ ) ของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) มีการขยับไปในทิศทางที่อุณหภูมิสูงมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความถี่ นอกจากนี้การนำไอออนชนิดต่างมาใส่ในตำแหน่งเอหรือบีของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จะส่งผลทำให้ความเป็นระเบียบพิสัยยาวถูกทำลายไป (long-range orders) และทำให้เกิดการก่อตัวของบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบขนาดสั้นในระดับนาโนเมตร จึงเรียกได้ว่าเป็นบริเวณโพลาร์นาโน (polar-nano regions : PNRs) ซึ่งสามารถผันกลับตามทิศทางของสนามไฟฟ้าได้ง่ายกว่าโดเมนขนาดใหญ่ ทำให้วัสดุสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกแสดงค่าโพลาริเซชันสูงสุด ( $P_{max}$ ) ที่สูง ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ที่น้อย และค่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field) ที่น้อย ส่งผลทำให้มีค่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงตามเช่นกัน

### 2.2.4. แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric : AFE)

วัสดุสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีลักษณะเฉพาะในการมีอยู่ของไดโพลาร์ที่จัดเรียงตัวแบบสลับทิศทางกัน (anti-parallel) การจัดเรียงตัวแบบนี้ส่งผลทำให้มีค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์เมื่ออยู่สถานะเริ่มต้นหรือวัสดุยังไม่ได้รับสนามไฟฟ้าภายนอก เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าที่เพียงพอแก่วัสดุสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส เมื่อโพลาริเซชันมาค่ากลับมาเป็นศูนย์จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส วัสดุสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีกราฟวงเวียนฮิสเทอรีซิสอยู่ 2 วงโดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือเกือบเท่ากับศูนย์และมีค่าโพลาริเซชันสูงสุดที่สูงส่งผลทำให้มีค่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงานสูงตามเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามการที่มีกราฟวงเวียนฮิสเทอรีซิสที่มีขนาดใหญ่ซึ่งเกิดระหว่างกระบวนการเกิดไปข้างหน้าและเกิดย้อนกลับของการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส ส่งผลทำให้มีค่าประสิทธิภาพต่ำ

### 2.3. สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties)

วัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric material) เป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำแต่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ เมื่อนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปอยู่ในสถานะที่มีสนามไฟฟ้าไหลผ่านจะไม่เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในตัววัสดุไดอิเล็กทริกและจะเกิดการกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ การที่วัสดุสามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) สมบัติทางไดอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นอยู่กับตัวแปร ได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity :  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

#### 2.3.1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)

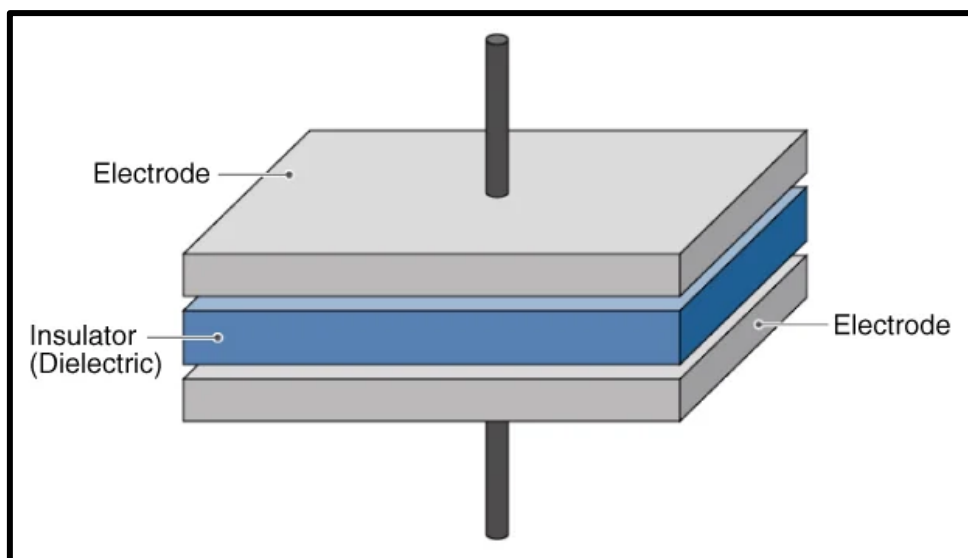
โดยทั่วไปแล้วตัวเก็บประจุจะมีแคโทดอยู่บริเวณขั้วทั้งสองข้าง ระหว่างอิเล็กโทดจะเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่ไม่เกิดการนำไฟฟ้า เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าที่แตกต่างกันในบริเวณที่ผิวหน้าและตัวเนื้อชิ้นใน ประจุไฟฟ้าจะถูกเหนี่ยวนำไปเก็บไว้บริเวณผิวหน้าของตัวเก็บประจุ ค่าความจุไฟฟ้าจะถูกกำหนดโดยอัตราการเปลี่ยนแปลงของประจุไฟฟ้าต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้า[15] ดังสมการที่ 2.3

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (2.3)$$

กำหนดให้  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) หน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)

$dQ$  คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงของประจุไฟฟ้า (rate of change of electric charge)

$dV$  คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้า (rate of change in electric potential)



รูปที่ 2.6 โครงสร้างตัวเก็บประจุแบบขนาน[16]

จากรูปภาพที่ 2.6 แสดงส่วนประกอบของตัวเก็บประจุที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ  $A$  และความหนาของชั้นวัสดุไดอิเล็กทริกเท่ากับ  $d$  จากกฎของเกาส์ (Gauss's Law) และกำหนดให้  $Q = CV$  จะสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับพื้นที่หน้าตัดและความหนาของวัสดุไดอิเล็กทริกได้ดังสมการที่ 2.4 นี้

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.4)$$

กำหนดให้  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance)

$\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (relative permittivity)

มีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของไดอิเล็กทริก (ลูกบาศก์เมตร)

$d$  คือ ความหนาของชั้นวัสดุไดอิเล็กทริก (เมตร)

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการที่ 2.4 พบว่าค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุสามารถพัฒนาได้ด้วยหลายปัจจัย ได้แก่ เมื่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศมีค่าเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้ค่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตาม ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศเป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าหรือพลังงานไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า และเมื่อทำการเพิ่มขนาดหน้าตัดของ

ไดอิเล็กทริกจะส่งผลทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นและส่งผลทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุเพิ่มขึ้นตาม

### 2.3.2. ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength)

ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) [1, 15] คือ ค่าความคงทนต่อความเครียดจากสนามไฟฟ้า (electric field stress) สูงสุดที่ฉนวนนั้นสามารถทนได้โดยไม่เกิดค่าความเสียหายหรือเกิดเบรกดาวน์ (breakdown strength :  $E_{bd}$ ) ดังนั้นหากสามารถเพิ่มค่าเบรกดาวน์จะช่วยเพิ่มความจุให้กับตัวเก็บประจุได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าความคงทนต่อสนามไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่าสนามไฟฟ้าสูงสุด ( $E_{max}$ ) ที่จะทำให้ประจุสามารถเคลื่อนที่ในตัวเก็บประจุได้โดยที่ตัวเก็บประจุนั้นไม่เกิดความเสียหาย ความคงทนไดอิเล็กทริกเป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริก

### 2.3.3. ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)[17] คือการกระจายพลังงานผ่านการเคลื่อนตัวของประจุในสนามไฟฟ้าที่มีการให้ความชุ่มอยู่ตลอดซึ่งจะเกิดเมื่อโพลาริเซชันเกิดการกลับตัว ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนี้เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างการเกิดโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าก่อให้เกิดความร้อน ซึ่งสามารถวัดได้จากสัดส่วนความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนานและสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ดังนั้นค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกนี้จะมีค่าสูงเป็นพิเศษในช่วงที่เกิดการคลายตัวหรือในช่วงความถี่เรโซแนนซ์ของกลไกในการเกิดโพลาริเซชันก่อให้เกิดความร้อน ในวัสดุที่มีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงจะทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงตามเช่นกัน

## 2.4. วัสดุแม่เหล็ก (magnetic materials)

วัสดุแม่เหล็ก (magnetic materials) คือ วัสดุซึ่งแสดงความเป็นแม่เหล็ก (magnetism) ได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกกับวัสดุชนิดนั้นหรือไม่ก็ได้ ปฏิกิริยาเหล่านี้จะเกิดขึ้นในพื้นที่ของโดเมนซึ่งเป็นพื้นที่เล็กๆ ในวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก ในโดเมนเกิดการหมุนตัวของโดเมนแม่เหล็กตามทิศทางของสนามแม่เหล็กที่ได้รับซึ่งเป็นผลเชิงกลของควอนตัม สมบัติแม่เหล็กของวัสดุนี้มีความสำคัญต่อเครื่องมือและอุปกรณ์ทางไฟฟ้ามากมาย เช่น มอเตอร์ หรือ หม้อแปลงไฟฟ้า และอีกบทบาทที่เด่นและน่าสนใจคือการใช้ในอุปกรณ์เก็บข้อมูล เช่น ฮาร์ดดิสหรือเทปบันทึก ซึ่งอาศัยสมบัติแม่เหล็กนี้ในการใช้ประโยชน์ สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์บางตัวนั้นสามารถ

แสดงสมบัติได้ดี ซึ่งวัสดุโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีธาตุแรเอิร์ท (rare earth) นั้นถือได้ว่าเป็นอีกวัสดุชนิดหนึ่งที่มีสมบัติแม่เหล็กที่ดี โดยทั่วไปแล้วจากพฤติกรรมแม่เหล็กของสารแต่ละชนิดนั้นสามารถแบ่งประเภทวัสดุแม่เหล็กได้ 5 ประเภท ได้แก่

#### 2.4.1. ไดอะแมกเนติก (diamagnetic)

วัสดุที่มีพฤติกรรมแม่เหล็กแบบนี้จะมีความตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กที่น้อยมากอีกทั้งไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวร ค่าความไหวตัวได้ทางแม่เหล็ก (magnetic susceptibility :  $\chi_r$ ) ของวัสดุประเภทนี้มีค่าต่ำมากหรือมีค่าติดลบ ( $-10^{-6}$ ) และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ทิศทางของแมกนีไทเซชันจะมีทิศตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก โลหะจำพวก ทองแดงหรือเงิน รวมไปถึงสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่มีพฤติกรรมแม่เหล็กเป็นแบบนี้

#### 2.4.2. พาราแมกเนติก (paramagnetic)

วัสดุที่มีพฤติกรรมแม่เหล็กเป็นแบบพาราแมกเนติกมีการจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กที่ไม่เป็นระเบียบ มีค่าความไหวตัวได้ทางแม่เหล็ก ( $\chi_r$ ) ประมาณช่วง  $10^{-6}$  ถึง  $10^{-3}$  ซึ่งเป็นค่าบวกแต่มีค่าน้อยโดยเกิดจากความร้อนในการจัดเรียงตัวของโมเมนต์ตลอดเวลา พฤติกรรมแม่เหล็กชนิดนี้ส่งผลให้แม่เหล็กมีโมเมนต์แม่เหล็กจัดเรียงตัวไปทิศเดียวกันกับสนามแม่เหล็กจากภายนอกที่ได้รับ

#### 2.4.3. เฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic)

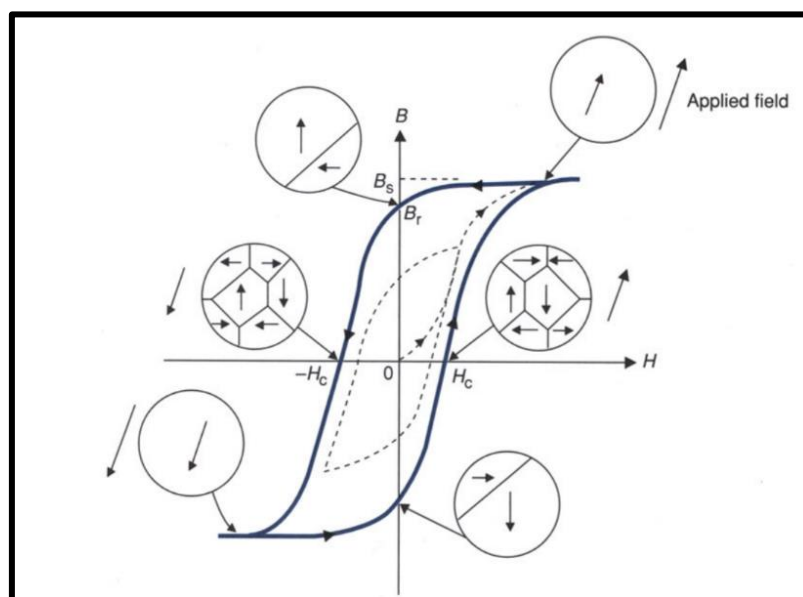
พฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก ภายในอะตอมจะมีโมเมนต์แม่เหล็กที่มีการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันหรือขนานกัน ซึ่งเกิดมาจากโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละอะตอมเหนี่ยวนำซึ่งกันและกัน วัสดุพฤติกรรมแบบนี้มีค่าความไหวตัวได้ทางแม่เหล็กสูง  $10^3$  ถึง  $10^6$  และมีค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (magnetic induction) ที่สูงจากการเกิดแมกนีไทเซชัน

#### 2.4.4. แอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic)

พฤติกรรมแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกนั้น โมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมจะเท่ากันแต่มีการจัดเรียงตัวไปในทิศทางตรงกันข้าม วัสดุพฤติกรรมแบบนี้จะไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรและค่าความไหวตัวได้ทางแม่เหล็กต่ำ โมเมนต์แม่เหล็กมีค่าเท่ากับศูนย์เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กมีทิศตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกันหมด โครเมียมและแมงกานีสถือได้ว่าเป็นธาตุที่มีพฤติกรรมเป็นแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก

### 2.4.5. เฟอร์ริแมกเนติก (ferrimagnetic)

พฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์ริแมกเนติกมีโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมที่มีขนาดไม่เท่ากันและมีการจัดเรียงตัวในทิศตรงกันข้าม แต่ยังคงการเหนี่ยวนำซึ่งกันและกันอยู่ ดังนั้นจึงทำให้โมเมนต์แม่เหล็กมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ มีค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กสูง พฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์ริแมกเนติกเป็นสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกที่เรียกว่าเฟอร์ไรต์ (ferrite)



รูปที่ 2.7 วงเวียนฮิสเทอรีซิสของ B-H ในวัสดุเฟอร์ริแมกเนติก[18]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากรูปที่ 2.7 แสดงวงเวียนฮิสเทอรีซิสของ B-H ในวัสดุเฟอร์ริแมกเนติก เมื่อวัสดุเฟอร์ริแมกเนติกได้รับการกระทำจากสนามแม่เหล็กพบว่าโดเมน (Weiss domain) เกิดการเคลื่อนที่และหันตัวไปในทิศทางที่ใกล้เคียงกับสนามแม่เหล็ก การเคลื่อนที่ของโดเมนนี้เกิดจากการวางตัวของไดโพล (dipole) และการกำจัดออกของผนังโดเมน (domain wall) ส่งผลให้การจัดเรียงตัวของสนามแม่เหล็กภายในมีทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็กภายนอก ที่ภาวะนั้นค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (magnetic induction) จะมีค่าสูงที่สุดและเกิดเส้นโค้ง B-H เนื่องจากไม่มีโดเมนเปลี่ยนทิศอีกแล้ว เมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกค่อยๆ ลดค่าลง โดเมนจะทำการปรับตัวและเปลี่ยนทิศกลับไปยังทิศแรกตอนเริ่มต้นซึ่งการปรับทิศทางของโดเมนนี้จะนำไปสู่การลดลงของค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก เมื่อสนามแม่เหล็กมีค่าลดลงเรื่อยๆ จะมีค่าเท่ากับศูนย์แต่ภายในโครงสร้างของวัสดุ

ยังแสดงความเป็นแม่เหล็กที่ถาวรอยู่ในขณะนั้น ค่าสนามแม่เหล็กภายในที่ยังคงหลงเหลืออยู่เรียกว่า ความเป็นแม่เหล็กคงเหลือ (magnetic remanence :  $B_r$ ) เมื่อสนามแม่เหล็กภายในมีการปรับค่าไปในทิศทางลบ สนามแม่เหล็กภายนอกจึงต้องมีการปรับตัวและเปลี่ยนทิศไปในทิศตรงข้าม ซึ่งเรียกสนามแม่เหล็กบริเวณนั้นว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field :  $H_c$ ) เพื่อเป็นการกำจัดความเป็นแม่เหล็กคงเหลือให้หมดออกไป ในภาวนั้นค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ  $B$  ส่วนสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ  $H_c$  ด้วยการเพิ่มขึ้นของค่าลบสนามแม่เหล็กที่มากกว่า  $H_c$  จะทำให้วัสดุเฟอร์โรแมกเนติกเกิดภาวะอิ่มตัวแต่เกิดขึ้นในทิศตรงกันข้าม เมื่อเพิ่มค่าให้กับสนามแม่เหล็กกล่าวคือเพิ่มค่าในทิศบวกให้กับสนามแม่เหล็กภายนอก จะส่งผลให้วัสดุโดเมนเกิดการปรับตัวอีกเช่นที่เคยผ่านมา เมื่อปฏิบัติไปเรื่อยๆ ซ้ำไปซ้ำมา สุดท้ายจะได้วงเวียนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) [18, 19]

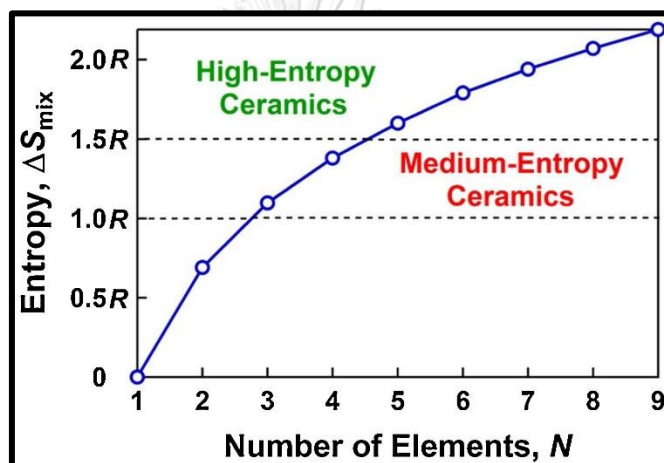
## 2.5. วัสดุเอนโทรปีสูง (high-entropy materials)

หนึ่งในแนวทางการพัฒนาวัสดุคือ การอาศัยตัวแปรทางโครงสร้างเพื่อช่วยในการออกแบบวัสดุ กลุ่มของตัวแปรที่ได้รับความสนใจในระยะหลังนี้คือ เอนโทรปีคอนฟิกูเลชัน ที่ส่งผลต่อการเกิดเฟสที่มีความเสถียรในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งได้เริ่มต้นมีการค้นคว้าจากอัลลอยด์เอนโทรปีสูง (high entropy alloy : HEA) โดย Rost และคณะ [20] ได้ค้นพบความเป็นไปได้ของการอยู่ร่วมกันของไอออนบวก 5 ตัวที่มีความแตกต่างกัน ซึ่งพบเฟสที่เกิดขึ้นเป็นแบบระบบออกไซด์เฟสเดียว และให้นิยามว่าออกไซด์ที่เสถียรจากเอนโทรปี (entropy-stabilized oxide) ซึ่งเป็นหลักฐานแสดงให้เห็นได้ว่าวัสดุที่มีจำนวนไอออนมากกว่า 5 ไอออน สามารถเกิดเฟสเดียวได้ซึ่งเป็นผลมาจากค่าเอนโทรปีที่สูง และจากรายงานของ Bérardan และคณะ [21, 22] กล่าวว่าออกไซด์เอนโทรปีสูง (high entropy oxide : HEOs) นั้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับอัลลอยด์เอนโทรปีสูงแต่ได้รับการจัดตั้งขึ้นเพื่อเป็นการแยกระบบออกไซด์ การเกิดออกไซด์เอนโทรปีสูงถือได้ว่าเป็นการรวมตัวของสารเคมีที่มีความซับซ้อนสูง ยิ่งมีการค้นคว้าเกี่ยวกับออกไซด์เอนโทรปีสูงส่งผลให้เกิดการค้นพบที่ไม่คาดคิดและเป็นสิ่งที่น่าสนใจเพิ่มมากขึ้นสำหรับวัสดุแนวคิดใหม่ โดยทั่วไปแล้วในการรักษาเสถียรภาพของเอนโทรปีนั้นจะขึ้นอยู่กับความเป็นไปได้ในการรักษาเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกแบบเฟสเดียว โดยการเพิ่มค่าเอนโทรปีคอนฟิกูเลชัน (configuration entropy :  $S_{\text{config}}$ ) ซึ่งสามารถทำได้โดยการเพิ่มจำนวนขององค์ประกอบในโครงสร้างและทำการสุ่มกระจายเข้าไปยังตำแหน่งของแลตทิซ ค่าคอนฟิกูเลชันเอนโทรปีของระบบออกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการที่



$$S_{config} = -R[(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i)_{cation-site} + (\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j)_{anion-site}] \quad (2.5)$$

โดยกำหนดให้  $x_i$  และ  $x_j$  แทนอัตราส่วนโมลขององค์ประกอบที่แสดงอยู่ในตำแหน่งไอออนบวกหรือไอออนลบตามลำดับ ค่า  $R$  คือค่าคงที่ของแก๊ส จากสมการที่ 2.5 พบว่าค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มองค์ประกอบในระบบที่สูงมากขึ้น ในระบบที่ไอออนบวกอยู่เป็นจำนวน 5 ตัวจะแสดงค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีเท่ากับ  $1.61R$  คุณ Murty และคณะได้กำหนดเกณฑ์ในการจำแนกวัสดุโดยใช้ค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีในการจำแนก



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีของการผสมกับจำนวนองค์ประกอบ และการจำกัดความหมายของเซรามิกเอนโทรปีปานกลางและเอนโทรปีสูง[20]

จากภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีกับจำนวนขององค์ประกอบในโครงสร้าง พบว่าหากเมื่อคำนวณตามสมการแล้วได้ค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีมากกว่าหรือเท่ากับ  $1.5R$  จะกำหนดให้วัสดุนั้นชนิดนั้นเป็นวัสดุเอนโทรปีสูง (high entropy) หากวัสดุนั้นมีค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีอยู่ระหว่าง  $1.5R$  และ  $1R$  จะกำหนดให้วัสดุนั้นเป็นวัสดุเอนโทรปีกลาง (medium entropy) และสุดท้ายหากวัสดุที่มีค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีที่น้อยกว่า  $1R$  กำหนดให้วัสดุนั้นเป็นวัสดุเอนโทรปีต่ำ (low entropy) เมื่อคำนวณค่าคอนฟิสิกส์เอนโทรปีแล้ว นำมาประกอบกับสมการพลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับค่าเอนทัลปี (enthalpy) และค่าเอนโทรปี (entropy) ดังสมการที่ 2.6

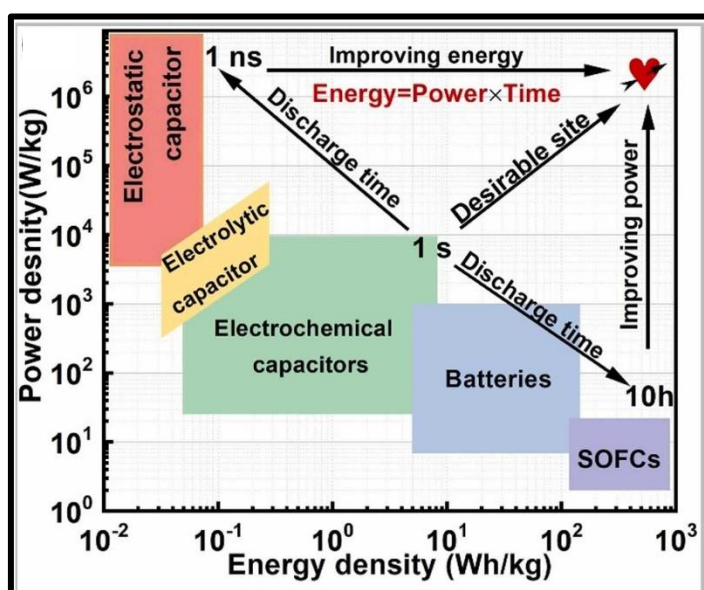
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.6)$$

ในหลายๆกรณี หากวัสดุเฟสเดียวมีค่าคอนฟิควูลชันที่ มากกว่า 1.5R ซึ่งจะทำให้ค่า  $T\Delta S$  มีค่าที่สูงมากพอที่จะมีค่ามากกว่า  $\Delta H$  และไม่ต้องนำ  $\Delta H$  มาร่วมพิจารณาในสมการข้างต้น จากสมการข้างต้นพบว่าเมื่อค่าการผสมคอนฟิควูลชันเอนโทรปีมีค่าสูงมากขึ้น จะส่งผลให้ค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์เป็นค่าที่มีค่าติดลบมากขึ้นหรือกล่าวได้อีกทางหนึ่งว่าค่าเสรีกิ๊บส์มีค่าที่ลดลงส่งผลให้ปฏิกิริยาการเผาไหม้มีความเสถียรมากขึ้น วัสดุออกไซด์เอนโทรปีสูงชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ  $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$  [21] และมีโครงสร้างเป็นแบบโซเดียมคลอไรด์ (rock-salt) แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูง

## 2.6. เทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน (energy storage technology)

เนื่องจากในปัจจุบันนี้มีการใช้พลังงานจากแหล่งเชื้อเพลิงประเภทฟอสซิล (fossil fuel) เป็นอย่างมากและนำไปสู่การเกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งถือได้ว่าเป็นปัญหาที่มีความร้ายแรง เช่น การเปลี่ยนแปลงทางสภาพภูมิอากาศ ภาวะโลกร้อน โดยทั่วโลกกำลังตระหนักถึงปัญหาด้านนี้เป็นอย่างมาก[22] นอกจากนี้เชื้อเพลิงประเภทฟอสซิลเป็นแหล่งพลังงานประเภทใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถเกิดขึ้นทดแทนได้ประกอบกับในปัจจุบันนี้มีความต้องการในการใช้พลังงานเป็นอย่างมากจึงอาจจะเป็นสาเหตุของวิกฤตพลังงานคลาดแคลนได้ การใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนจึงเป็นอีกหนึ่งเป้าหมายหลักในการแก้ปัญหาในปัจจุบันนี้และเพื่อให้การแก้ปัญหานั้นมีประสิทธิภาพ การพัฒนาอุปกรณ์ให้มีการจัดเก็บและถ่ายโอนพลังงานให้มีประสิทธิภาพจึงถือว่าเป็นพื้นฐานที่สำคัญ ตัวเก็บประจุ (capacitor) จึงเป็นอีกหนึ่งอุปกรณ์ที่ได้รับความสนใจในการพัฒนา เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.9 เปรียบเทียบอุปกรณ์การจัดเก็บพลังงานในระยะยาว เช่น แบตเตอรี่ (battery) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี (electrochemical capacitor) พบว่าตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกมีความหนาแน่นกำลังงาน (power density) ที่สูงเท่ากับ 108 วัตต์ต่อกิโล มีอัตราการอัดประจุคายประจุ (charge/discharge rate) ที่รวดเร็วเป็นพิเศษ แสดงให้เห็นว่าตัวเก็บประจุนั้นสามารถให้พลังงานที่เก็บไว้ในโครงสร้างตัวเก็บประจุออกมาได้อย่างทันทีเพื่อให้อุปกรณ์ต่างๆที่ติดตั้งตัวเก็บประจุสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามตัวเก็บประจุมีความหนาแน่นพลังงาน (energy density) หมายความว่าตัวเก็บประจุนั้นมีความสามารถเก็บพลังงานได้น้อย ดังนั้นในการปรับปรุงความหนาแน่นของ

พลังงาน (energy density) ตัวเก็บประจุจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในปัจจุบันนี้ การปรับปรุงความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) ในตัวเก็บประจุนั้นจะต้องปรับปรุงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) โพลาริเซชัน (polarization) และความแข็งแรงเบรกดาวน์ (breakdown strength) ซึ่งความแข็งแรงนี้จะขึ้นอยู่กับความหนาของวัสดุด้วย



รูปที่ 2.9 กราฟเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (power density) และ ความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ[22]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

โดยทั่วไปในตัวเก็บประจุชนิดซูเปอร์แคปาซิเตอร์แบบลิเทียมไอออน (lithium-ion super capacitors) นั้นมีความจุที่สูง ในขณะที่ตัวเก็บประจุชนิดฟิล์มนั้นมีแรงดันไฟฟ้าที่สูง และในยุคปัจจุบันนี้การใช้เทคโนโลยีรถไฟฟ้ามกขึ้น ตัวเก็บประจุจึงต้องพัฒนาเพื่อนำไปใช้ในงานที่มีความถี่สูง แรงดันไฟฟ้าสูง และอุณหภูมิที่สูงมากขึ้นนอกจากนี้ในการใช้งานบางสถานการณ์ เช่น การสำรวจอวกาศ จำเป็นจะต้องทนอุณหภูมิที่สูงมากเป็นพิเศษ (150-300 องศาเซลเซียส) และยังคงความเสถียรทางความแข็งแรงและสมบัติไดอิเล็กทริกได้ ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานนั้นสามารถพิจารณาได้จากความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน (energy-storage density : W) ความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานถือได้ว่าเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีความสำคัญในการประเมินประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุ[23] สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกเส้นตรงค่า

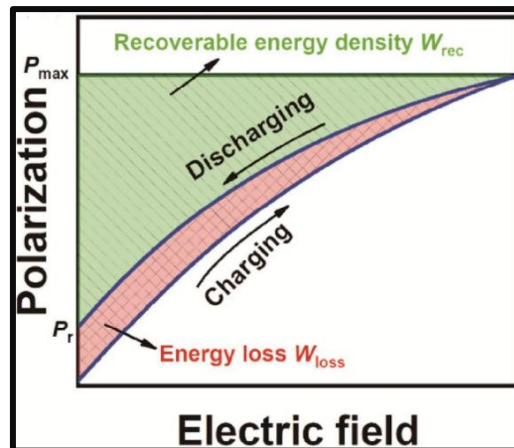
สภาพยอมสัมพัทธ์จะขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าที่ได้รับซึ่งแสดงออกมาเป็นความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานรวม ( $W_{total}$ ) และความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน ( $W_{rec}$ ) สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกที่ไม่เป็นเส้นตรงซึ่งประกอบด้วย เฟอร์โรอิเล็กทริก แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีการแสดงค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน ( $W_{loss}$ ) ร่วมด้วย ดังสมการที่ 2.7 2.8 และ 2.9 ด้านล่าง ดังนั้นความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานจะเป็นตัวชี้วัดที่ดีที่สุดในการพิจารณาอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน การหาพื้นที่การทับซ้อนกัน (integrating area) ระหว่างพื้นที่จากแกนข้อมูลของค่าโพลาริเซชันกับข้อมูลของค่าสนามไฟฟ้าเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดในการหาความหนาแน่นของพลังงานของตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกตามสมการที่ 2.10

$$W_{total} = W_{rec} + W_{loss} \quad (2.7)$$

$$W_{total} = \int_0^{P_s} E dP \quad (2.8)$$

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_s} E dP \quad (2.9)$$

พิจารณารูปที่ 2.10 พื้นที่แรงเงาสีเขียวแสดงถึงความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานหรือพลังงานปล่อยออกมาในกระบวนการคายประจุ ส่วนพื้นที่สีแดงแสดงถึงค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงานตลอดกระบวนการอัดและคายประจุ จากรูปที่ 2.10 ด้านล่างแสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) กับโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ภายใต้อสนามไฟฟ้า ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน ( $\eta$ ) ของตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกสามารถคำนวณตามสมการที่ 2.10



รูปที่ 2.10 พื้นที่แสดงการคำนวณคุณสมบัติการกักเก็บพลังงาน[24]

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{total}} = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \quad (2.10)$$

การพัฒนาตัวเก็บประจุให้มีปริมาณการกักเก็บพลังงานให้มีค่าสูงขึ้นและพัฒนาให้ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูงขึ้นเช่นกันนั้น จะต้องทำให้ตัวเก็บประจุมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง ค่าความแข็งแรงเบรกดาว์สูง ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวสูงและค่าโพลาริเซชันคงเหลือต่ำจึงถือได้ว่าเป็นตัวเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพ

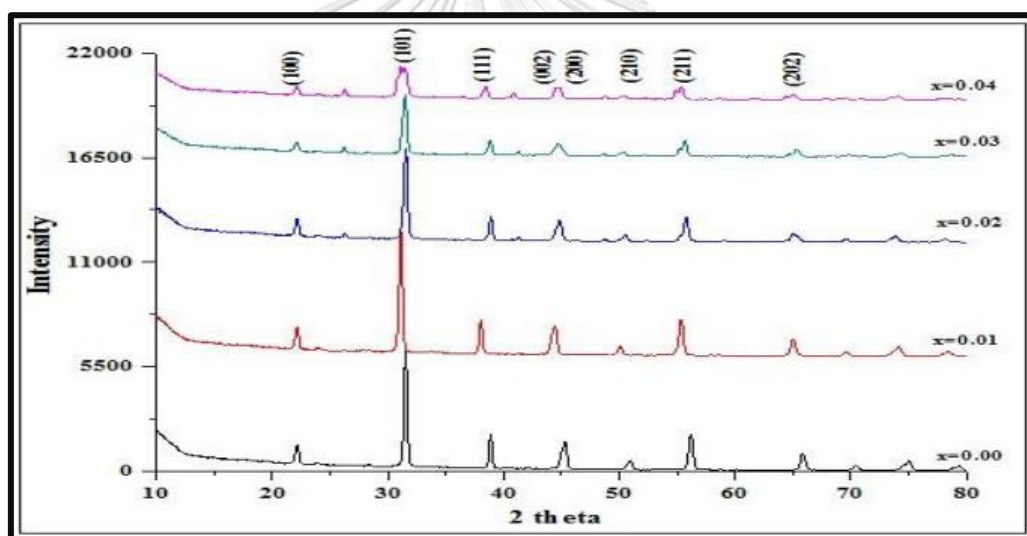
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## 2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนนี้เหตุผลหลักและความสำคัญของการวิจัยที่เสนอนี้ได้รับการศึกษา โดยเปรียบเทียบกับข้อมูลทางวิทยาศาสตร์ และการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุไดอิเล็กทริก นักวิจัยจำนวนมากได้รายงานแนวทางการเพิ่มสมบัติไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรฟสไกต์ด้วยวิธีต่างๆรวมถึงวิธีการเจือด้วยแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างต่างเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติในวัสดุด้านต่างๆ ดังนั้นในการศึกษาและทบทวนงานวิจัยนี้จึงเน้นที่การปรับแต่งโครงสร้างด้วยการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างของเฟอร์โรฟสไกต์ออกไซด์ และออกไซด์ที่มีเอนโทรปีสูงในด้านการกักเก็บพลังงาน

จากงานวิจัยของคุณ Islam และคณะ[25] ได้ทำการศึกษาโครงสร้าง สมบัติไดอิเล็กทริกและไฟฟ้า ซึ่งเป็นอิทธิพลจากการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของแบเรียมไททานเตต ( $\text{BaTiO}_3$ ) โดยในการ

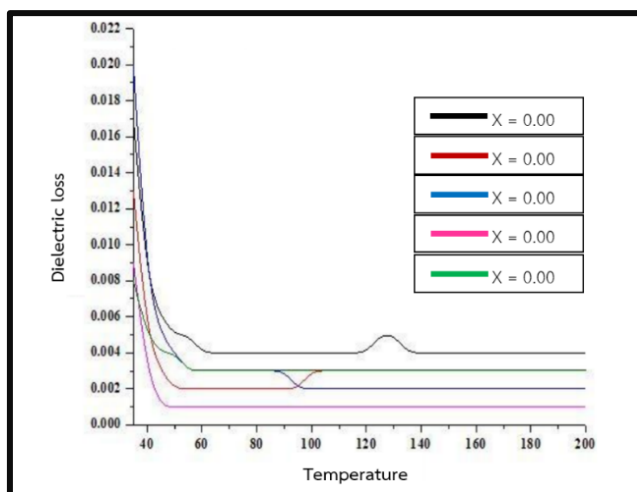
เจือแมงกานีสนี้ต้องการให้อิออนของแมงกานีสเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งบี (B-site) ของระบบแบเรียมไททานเนตซึ่งเป็นตำแหน่งของไอออนไทเทเนียม ซึ่งจะได้สูตรทางเคมีได้ออกมาเป็น  $\text{BaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  โดยที่ความเข้มข้นของแมงกานีสที่เจือลงไปนั้นมีการกำหนดค่าเท่ากับ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 โดยโมล ในการสังเคราะห์วัสดุนั้นจะใช้วิธีการเผาผนึก (sintering) เสร็จแล้วนำวัสดุที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ผลการทดลอง เมื่อทำการศึกษาโครงสร้างของระบบแบเรียมไททานเนตพบว่า เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบในปริมาณที่สูงมากขึ้นจะส่งผลทำให้โครงสร้างของแบเรียมไททานเนตมีโครงสร้างเป็นทรงสี่หน้า (Tetragonal) เพิ่มสูงขึ้น ในแบเรียมไททานเนตที่มีการเจือแมงกานีสในปริมาณเท่ากับ 0, 0.01 และ 0.02 พบว่าโครงสร้างของแบเรียมไททานเนตมีโครงสร้างเป็นคิวบิกเทียม (pseudo-cubic structure) แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ของวัสดุ  $\text{BaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [25]

จากตารางที่ 2.1 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ปริมาณการเจือแมงกานีสต่างกัน จากตารางที่ 2.1 พบว่าในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.10 โดยโมลจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด เท่ากับ 43800 แต่ในทางกลับกันที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0 โดยโมลจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำที่สุดเท่ากับ 3770 จากความสัมพันธ์ของ Clausius–Mosotti พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุนั้นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ (polarizability) ของวัสดุชนิดนั้น นอกจากนี้ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของของวัสดุอาจจะเป็นสาเหตุที่นำไปสู่ค่าคงที่

ไดอิเล็กทริกที่กว้าง สิ่งเจือปน รูปทรงและขนาดของเกรนล้วนส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเหมือนความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุ



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างในปริมาณการเจือแมงกานีสที่แตกต่างกัน[25]

ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ปริมาณการเจือแมงกานีสต่างกัน[25]

Value of x for sample composition	Temperature dependent dielectric constant	Dielectric loss
0.00	37700	0.017
0.01	43800	0.013
0.02	40900	0.08
0.03	38400	0.09
0.04	36300	0.08

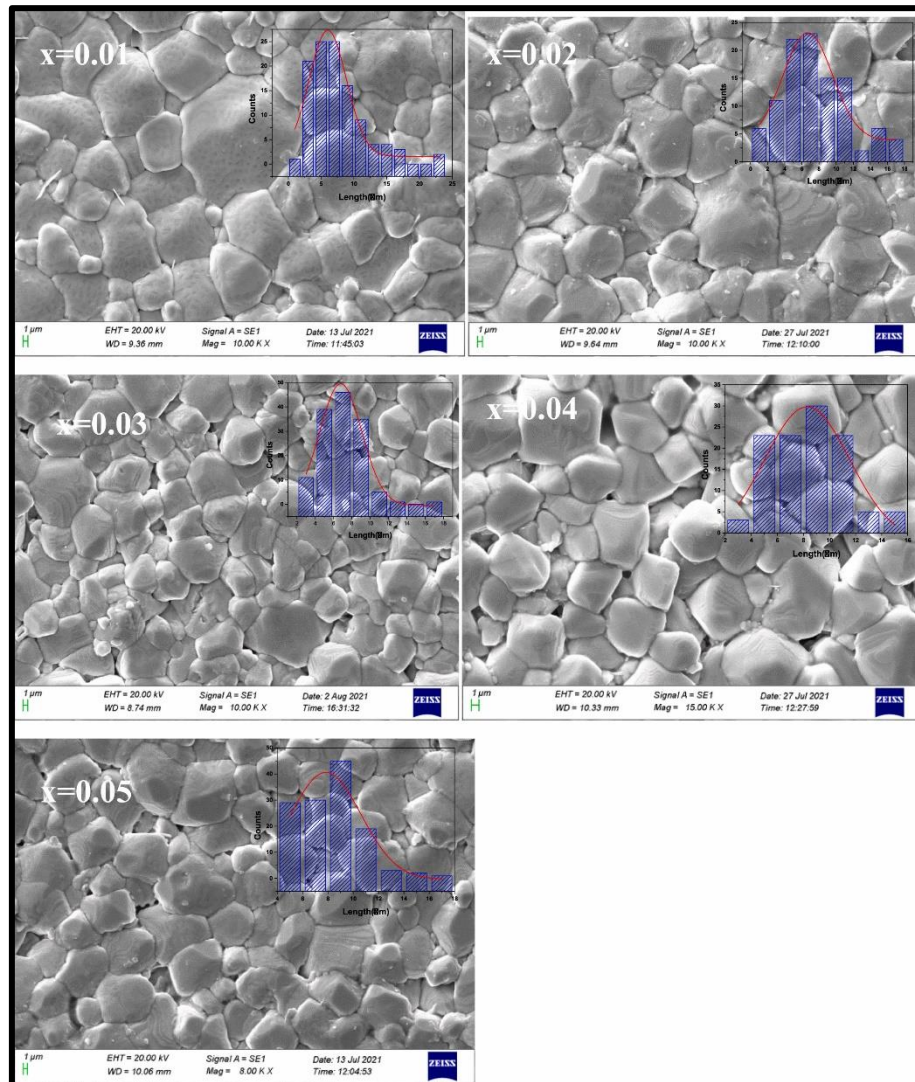
นอกจากนี้เมื่อทดสอบค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.12 พบว่า เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าสู่ระบบของแบเรียมไททาเนตในปริมาณที่สูงมากขึ้นนั้นจะส่งผลทำให้ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง มีรายงานว่า การเจือไอออนแมงกานีสเข้าไปยังตำแหน่งปีของวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์นั้นจะทำให้มีตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor electron) ซึ่งจะคอย

ช่วยจับอิเล็กตรอนส่งผลทำให้ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าที่ลดลง[26] ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงมีประสิทธิภาพมากขึ้นและลดการสูญเสียพลังงานไปได้ จากงานวิจัยดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือไอออนแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างของระบบแบเรียมไททานเต ในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการทำลายโครงสร้าง โครงสร้างเกิดความบิดเบี้ยวนำไปสู่การจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้าง ก่อให้เกิดสมบัติที่ดีขึ้นและลดการสูญเสียพลังงาน ถือได้ว่าเป็นการพัฒนาวัสดุให้มีสมบัติที่ดีมากขึ้น

ต่อมาในปี 2022 S. Anwar และคณะ[27] ได้ทำการศึกษาโครงสร้าง สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และกลไกการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนจากการปรับปรุงสมบัติเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์  $(\text{BaCa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (BCZT) โดยเจือแมงกานีสไปในระบบ ได้สูตรเคมีออกมาเป็น  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  โดยกำหนด  $x$  เท่ากับ 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 ในการสังเคราะห์เซรามิกในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากการสังเคราะห์ได้เซรามิก BCZT แล้วนั้น นำเซรามิก BCZT ไปวิเคราะห์ผลตามที่กำหนดไว้ ผลทางด้านโครงสร้างของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ยืนยันได้ว่าไม่พบการเกิดเฟสทุติยภูมิในเซรามิก BCZT หลังจากการสังเคราะห์ และเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างเซรามิก BCZT ที่สูงมากขึ้นจะตรวจพบสองเฟสอยู่ร่วมกันซึ่งประกอบไปด้วยเฟสเตตระโกนัล (tetragonal) และเฟสออร์โธโรมบิก (orthorhombic) จากรูปที่ 2.13 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCZT พบว่าเมื่อมีปริมาณการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก BCZT ในปริมาณที่สูงมากขึ้น ขนาดของเกรนจะมีขนาดที่ลดลงโดยขนาดเกรนจะลดลงจนถึงปริมาณการเจือแมงกานีสอยู่ที่  $x=0.03$  แล้วขนาดเกรนจะมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้นที่ปริมาณการเจือแมงกานีสมากกว่า  $x=0.03$  เป็นที่ทราบดีว่าแมงกานีสเป็นวัสดุที่มีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ จะคอยทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมและคอยควบคุมพฤติกรรมในการเผาผนึก ซึ่งจากการที่ขนาดเกรนมีขนาดที่ลดลงเมื่อมีปริมาณการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก BCZT สูงมากขึ้น งานวิจัยนี้ได้อธิบายว่ามีสาเหตุมาจากการเกิดขึ้นของความเครียดภายในเซรามิก BCZT ซึ่งไปยับยั้งปฏิกิริยาการเจริญเติบโตของเกรน อีกทั้งสามารถอนุมานได้ว่าในระหว่างการเผาผนึก การเคลื่อนตัวของขอบเกรนมีค่าที่ลดลงซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นของช่องว่างออกซิเจนที่มาจากเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก BCZT กระบวนการดังกล่าวนี้จะไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็ก มีปรากฏการณ์ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกันได้มีรายงานก่อนหน้านี้ซึ่งจะมีความเกี่ยวข้องกับตัวรับ (acceptor doped) ในสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่ว จากการศึกษาอธิบายได้ว่าโครงสร้างจุลภาค



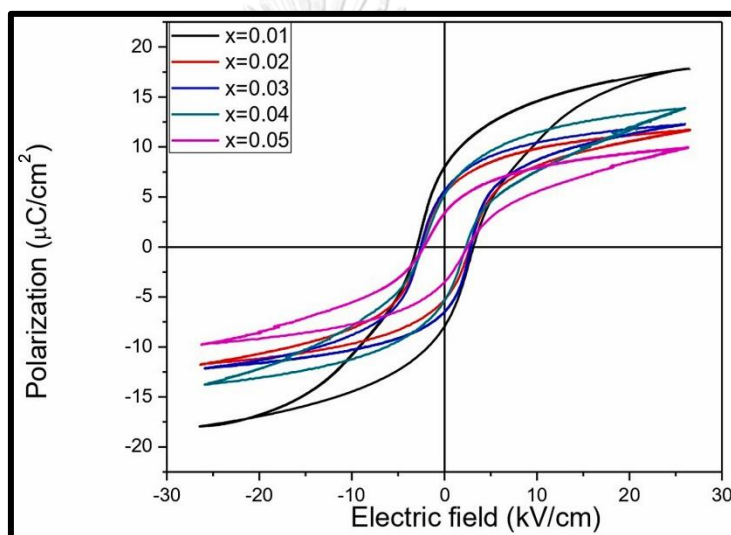
ขนาดเกรนและปฏิกิริยาการเจริญเติบโตของเกรนนั้นสามารถได้รับผลกระทบจากชนิดและปริมาณของสารที่เจือเข้าไปในระบบของเซรามิก ซึ่งถ้าหากเจือสารในปริมาณที่พอเหมาะจะเป็นการพัฒนาสมบัติของเซรามิกชนิดนั้น



รูปที่ 2.13 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิค SEM ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.01-0.05 โดยโมล[27]

จากภาพที่ 2.14 เป็นผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCZT ซึ่งแสดงออกในลักษณะของกราฟวงเวียนฮิสเทอรีซิสความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน (polarization) กับสนามไฟฟ้า (electric field) ที่ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (remnant

polarization) มีค่าลดลงจาก 8.03 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.01 โดยโมล ลดเหลือ 3.40 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 โดยโมล วงเวียนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BCZT ที่ปริมาณการเจือตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.05 โดยโมล มีลักษณะของวงเวียนฮิสเทอรีซิสที่แคบ เรียวและยาวเหมือนกันในทุกปริมาณการเจือแมงกานีสซึ่งถือได้ว่าเป็นสิ่งที่ดีสำหรับวัสดุไดอิเล็กทริก จากผลดังกล่าวเห็นได้ว่าการเจือแมงกานีสในปริมาณที่สูงมากขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าโพลาริเซชันคงค้างมีค่าที่ลดลงเนื่องจากเป็นผลจากการตั้งโดเมน (domain pinning effect) ของตำหนิในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างซับซ้อน [28, 29]

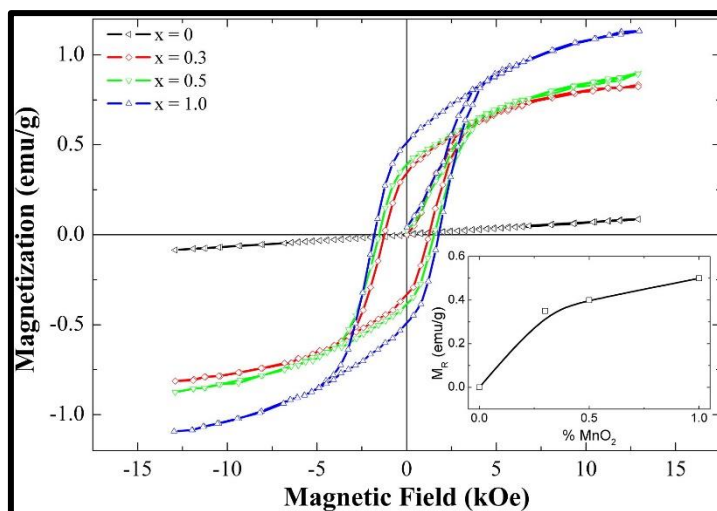


รูปที่ 2.14 วงเวียนฮิสเทอรีซิสของความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า ที่ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตรในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.01-0.05 โดยโมล[27]

มีรายงานเพิ่มเติมเมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าสู่ระบบของโครงสร้างเซรามิก BCZT ไอออนของแมงกานีสจะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งบีและทำหน้าที่เป็นสารเจือประเภทตัวรับ (acceptor dopants) เหมือนกับการเจือแมงกานีสเข้าสู่ระบบโครงสร้างของแบเรียมไททาเนตนำไปสู่การเกิดขึ้นของช่องว่างออกซิเจนและผลกระทบของการตั้งโดเมน[30] นอกจากนี้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคสามารถส่งผลกระทบต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยโครงสร้างจุลภาคที่มีขนาดเกรนที่ใหญ่จะช่วยส่งเสริมให้กระบวนการการหมุนกลับของโพลาริเซชันนั้นเกิดขึ้นได้อย่างง่ายกว่าโครงสร้างจุลภาคที่มีขนาดเกรนที่เล็ก[31, 32] ดังนั้นเมื่อโครงสร้างมีขนาดเกรนที่เล็กจึงส่งผลทำให้ค่าโพลาริเซชันคงค้างมีค่าที่

ลดลงซึ่งในการศึกษานี้ได้เจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก BCZT ส่งผลให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มที่เล็กลงและมีค่าโพลาไรเซชันคงค้างลดลงตามเช่นกัน เห็นได้ว่าโครงสร้างจุลภาคที่มีขนาดเกรนแตกต่างกันล้วนแล้วส่งผลต่อสมบัติต่างๆในเซรามิกที่มีสมบัติไดอิเล็กทริก

จากการศึกษาก่อนนี้พบว่าตำแหน่งบีในโครงสร้างของเซรามิกที่โครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของโลหะทรานซิชันนั้น หากมีโลหะทรานซิชันเข้าไปแทนที่จะส่งผลถึงสมบัติแม่เหล็กในวัสดุเปลี่ยนแปลงไป จากข้อมูลดังกล่าวนี้มีความสอดคล้องกับการศึกษาในงานวิจัยของ R.A.M. Gotardo และคณะ[33] ได้ทำการศึกษาเซรามิกซึ่งเป็นสารประกอบระหว่างบิสมัทเฟอร์ไรต์ ( $\text{BiFeO}_3$  : BFO) และแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$  : BT) ได้กำหนดอัตราส่วนออกมาเท่ากับ  $0.9\text{BiFeO}_3$ - $0.1\text{BaTiO}_3$  (BFO-BT) ซึ่งได้ศึกษาในด้านสมบัติแม่เหล็กและโครงสร้างของเซรามิกของ BFO-BT จากการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้าง โดยทั่วไปแล้วเซรามิกบิสมัทเฟอร์ไรต์ (BFO) เป็นหนึ่งในวัสดุสมบัติเฟอร์โรอิก (multiferroic materials) ที่ได้รับความนิยมในการศึกษาค้นคว้าเนื่องจากเซรามิกบิสมัทเฟอร์ไรต์นั้นสามารถแสดงสมบัติแม่เหล็กไดอิเล็กทริก (magnetoelectric) ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งเซรามิกบิสมัทเฟอร์ไรต์มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเฟอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติกที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง ในการสังเคราะห์ BFO-BT นั้นจะใช้วิธีการเผาผนึกในการสังเคราะห์เซรามิก BFO-BT และกำหนดปริมาณการเจือแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) เท่ากับ 0, 0.3, 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนัก จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BFO-BT ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบเฟสซึ่งประกอบไปด้วยเฟสโมโนคลินิก (monoclinic) และเฟสรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ในส่วนการศึกษาสมบัติแม่เหล็กนั้นผลการวิเคราะห์นำเสนอในรูปแบบกราฟของวงเวียนฮิสเทอรีซิสที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชัน (magnetization) และค่าสนามแม่เหล็ก (magnetic field) แสดงดังรูปที่ 2.15



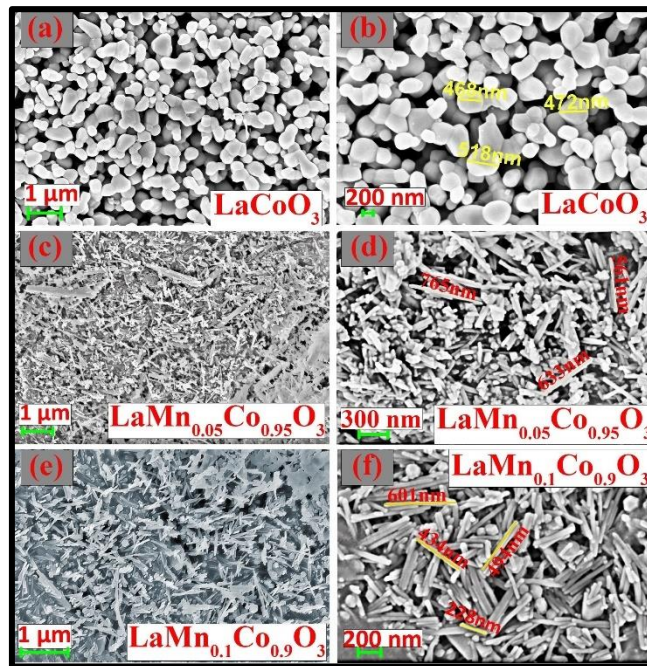
รูปที่ 2.15 วงเวียนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BFO-BT ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0, 0.3, 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนัก[33]

นอกจากนี้รูปภาพเล็กที่แทรกอยู่ภายในรูปภาพที่ 2.15 แสดงค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือ (remnant magnetization :  $M_r$ ) กับปริมาณของแมงกานีสออกไซด์ จากรูปที่ 2.15 วงเวียนฮิสเทอรีซิสแสดงให้เห็นว่าเซรามิก BFO-BT ที่ไม่มีการเจือแมงกานีสแสดงลักษณะของกราฟที่มีความเป็นเส้นตรงและไม่ปรากฏค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือซึ่งถือได้ว่าเป็นสิ่งที่พบในพฤติกรรมของแอนติเฟอร์แมกเนติก จากผลลัพธ์ดังกล่าวนี้สามารถกล่าวได้ว่าโครงสร้างการหมุนตัวไซคลอยด์ (cyclodial spin structure) ยังคงถูกค้นพบอยู่ในโครงสร้างของเซรามิก BFO-BT ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีส เมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าในระบบโครงสร้างของเซรามิก BFO-BT ค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.37 เป็น 0.50 อีเล็กโทแมกเนติกหน่วยต่อกรัมจากปริมาณการเจือที่ 0.3 เป็น 1.0 โดยน้ำหนัก สนามโคเออร์ซีฟ (coercive field :  $H_c$ ) มีค่าเพิ่มสูงมากขึ้นเมื่อมีการเจือแมงกานีสในปริมาณที่มากขึ้น ปรากฏการณ์ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่แสดงถึงสมบัติแม่เหล็กมีค่าเพิ่มสูงขึ้นนั้นสามารถค้นพบได้ในงานวิจัยหลายฉบับซึ่งได้วิเคราะห์ผลในการทำงานนี้เช่นกัน ดังงานวิจัยของ Liu และคณะ[34] ซึ่งพบว่าค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือเท่ากับ 0.1 และ 0.15 อีเล็กโทแมกเนติกหน่วยต่อกรัม ในปริมาณการเจือแมงกานีสออกไซด์เท่ากับ 0.3 และ 0.5 โดยน้ำหนักตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของค่าแมกนีไทเซชันนั้นสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของยาร์ห์น-เทลเลอร์ (Jahn-Teller distortion) เมื่อไอออนของแมงกานีสประจุบวกสาม ( $Mn^{3+}$ ) ได้เข้าไปอยู่ในตำแหน่งของเซรามิกโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โครงตาข่ายรอบไอออนแมงกานีสประจุบวกสามนั้นถูกทำลายเกิดความบิดเบี้ยว

ส่งผลให้ความสมมาตรมีค่าลดลงและได้ทำลายโครงสร้างการหมุนตัวไซคลอยด์ในโครงสร้างเซรามิก BFO-BT ส่งผลให้ค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แสดงถึงการปรับปรุงสมบัติทางเหล็กจากการเจือแมงกานีสออกไซด์เข้าไปในระบบโครงสร้างของเซรามิก BFO-BT ดังนั้นจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้าง แมงกานีสจะเข้าไปทำให้โครงสร้างดังกล่าวเกิดการบิดเบี้ยวตามทฤษฎีของยาร์ห์น-เทลเลอร์ (Jahn-Teller distortion) ส่งผลทำให้ค่าแมกนีไทเซชันคงเหลือได้รับการปรับปรุงให้มีค่าเพิ่มสูงมากขึ้น

และจากการศึกษาของคุณ Sahadevan และคณะ[35] ได้ศึกษาผลกระทบจากการแทนที่ของแมงกานีสต่อพฤติกรรมสมบัติแม่เหล็กของตำหนิออกซิเจนในโครงสร้างของวัสดุเซรามิกออกไซด์แลนทานัมโคบอลไทต์ (Lanthanum cobaltite :  $\text{LaCoO}_3$ ) ซึ่งได้กำหนดปริมาณการเจือแมงกานีสเป็น X ซึ่ง X มีค่าต่ำกว่า 0, 0,05 และ 1 โดยโมลตามสูตรเคมี  $\text{LaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  (LMCO) กระบวนการสังเคราะห์สารนั้นจะใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้สารออกมามีลักษณะเป็นผง นำผงที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ของเซรามิก LMCO พบว่าเซรามิก LMCO นั้นไม่พบเฟสทุติยภูมิในทุกปริมาณการเจือแมงกานีส โครงสร้างมีรูปแบบเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยมีโครงสร้างเป็นลอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ซึ่งในวิธีการสังเคราะห์แบบนี้มักพบโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ออโธโรมบิก (orthorhombic) และมอนอคลินิก (monoclinic) เมื่อเจือแมงกานีสเข้าสู่ระบบของเซรามิก LMCO ไอออนของแมงกานีสจะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งบีของโครงสร้างซึ่งเป็นตำแหน่งเดิมของโคบอลต์ (cobalt) ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดความเครียดในแลตทิซ (strain lattice) ซึ่งจะส่งผลทำให้ลักษณะเกรนของเซรามิก LMCO เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยเปลี่ยนจากทรงกลมกลายเป็นลักษณะแท่งยาว (nanorods shape) แสดงดังภาพด้านล่างซึ่งเป็นภาพถ่ายของโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก LMCO จากภาพดังกล่าวแสดงลักษณะเกรนของเซรามิก LMCO แสดงให้เห็นว่าในภาพ (a) และ (b) แสดงลักษณะเกรนของเซรามิก LMCO ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสเห็นได้ว่าลักษณะของเกรนนั้นมีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวกันเป็นอย่างดีและมีขนาดของเกรนที่เท่ากัน ในภาพ (c) ถึง (f) แสดงลักษณะเกรนของเซรามิกที่มีปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.1 ตามลำดับ พบว่าลักษณะเกรนนั้นมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างโดยจะมีรูปร่างลักษณะแท่งยาว (rod shape) และมีการจัดเรียงตัวกันของเกรนอย่างสม่ำเสมอ

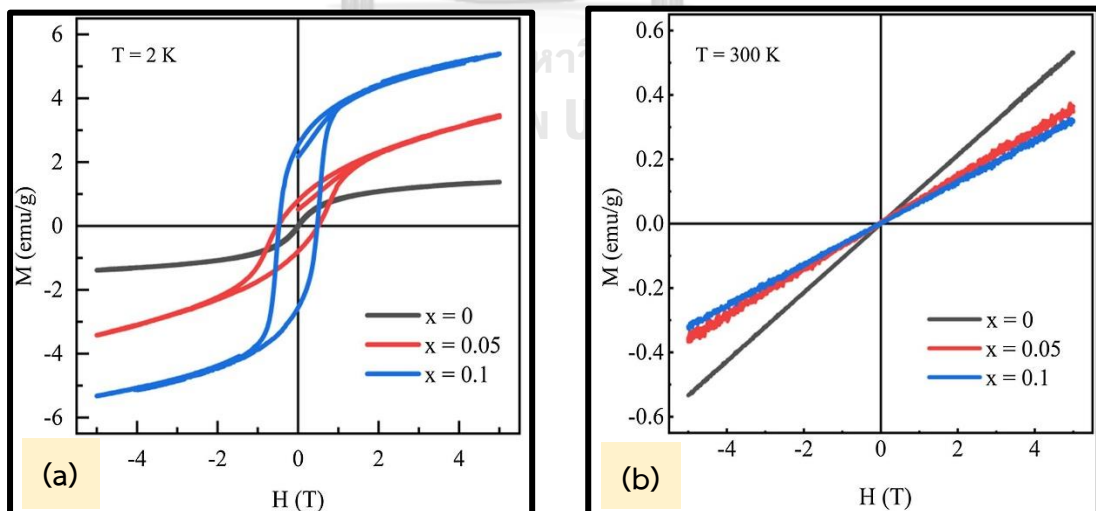




รูปที่ 2.16 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิค SEM

(a-b)  $\text{LaCoO}_3$  (c-d)  $\text{LaMn}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$  (e-f)  $\text{LaMn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ [35]

ผลการทดสอบสมบัติแม่เหล็กแสดงดังรูปที่ 2.17 โดยแสดงในรูปแบบแบบกราฟของวงเวียนอิซเทอร์รีซีซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชัน (magnetization) และค่าสนามแม่เหล็ก (magnetic field) ที่อุณหภูมิ 2 และ 300 เคลวิน ในรูปที่ 2.17 (a) และ (b) ตามลำดับ



รูปที่ 2.17 วงเวียนอิซเทอร์รีซีของเซรามิก LMCO ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0 ,0.05 และ 0.10 โดยโมล (a) ที่อุณหภูมิ 2 เคลวิน (b) ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน[35]

ที่อุณหภูมิ 2 เคลวิน กราฟวงเวียนอิซเทอร์ซีสแสดงให้เห็นว่าเซรามิก LMCO มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งมีพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรแมกเนติก เซรามิก LMCO แสดงค่าแม่เหล็กไนเทเซชันสูงมากขึ้นเมื่อมีปริมาณการเจือที่เพิ่มขึ้นตามและเซรามิก LMCO ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสแสดงพฤติกรรมเฟอร์โรแมกเนติกที่อ่อนแอได้มาจากค่าแม่เหล็กไนเทเซชันที่มีค่าต่ำ ซึ่งผลดังกล่าวนี้อาจเกิดขึ้นได้จากการมีอยู่ร่วมกันของเฟสแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติกและเฟอร์โรแมกเนติก การค้นพบเฟสแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติกนั้นเป็นสิ่งที่พบได้ทั่วไปในอนุภาคของแลนทานัมโคบอลไทต์ ( $\text{LaCoO}_3$ ) [36] วงเวียนอิซเทอร์ซีสมีลักษณะกว้างและบวมมากขึ้นเมื่อมีการเจือแมงกานีสในปริมาณที่สูงมากขึ้น ซึ่งเป็นการบ่งบอกได้ว่าการเพิ่มขึ้นของเฟสเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิต่ำด้วยการเจือแมงกานีสที่ปริมาณสูงขึ้น ค่าแม่เหล็กไนเทเซชันคงเหลือมีค่าที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเจือแมงกานีสที่สูงขึ้น ต่อมาเมื่อพิจารณากราฟวงเวียนอิซเทอร์ซีสของเซรามิก LMCO ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน จากกราฟพบว่าเซรามิก LMCO ในทุกปริมาณการเจือแมงกานีสแสดงสมบัติแม่เหล็กซึ่งมีพฤติกรรมเป็นแบบพาราแมกเนติก ดังนั้นจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก LMCO จะช่วยปรับสมบัติแม่เหล็กโดยการปรับพฤติกรรมแม่เหล็กให้เกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกขึ้นในเซรามิก LMCO ส่งผลทำให้ค่าแม่เหล็กไนเทเซชันมีค่าที่สูงมากขึ้น

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงเกี่ยวกับรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี อุปกรณ์ และขั้นตอนในการสังเคราะห์เซรามิก ( $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ) โดยที่  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  และทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ สมบัติไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็ก รายละเอียดมีดังนี้

#### 3.1. สารเคมีใช้ในการทดลอง

1. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Alfa Aesar ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. แบริียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศอิตาลี
3. บิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
4. สตรอนเชียมคาร์บอเนต ( $\text{SrCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Alfa Aesar ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศญี่ปุ่น
7. แมงกานีสไตรออกไซด์ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
8. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Liquor Distillery Organization Excise Department ประเทศไทย
9. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัทในประเทศไทย
10. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol : PVA) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี



11. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)
12. กาวเงิน (silver paste)
13. อะซิโตน (acetone)

### 3.2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร

1. ขวดน้ำพลาสติกชนิดฝาเกลียวสำหรับผสมสารผลิตโดยสารพอลิเมอร์
2. แผ่นอะลูมิเนียมฟรอยด์ (aluminium foil)
3. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia)
4. กระดาษชั่งสาร (weighing paper)
5. ซ้อนพลาสติกหรืออะลูมิเนียมตักสาร
6. เครื่องน้ำหนักช่างดิจิทัลความละเอียด 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ OHAUS รุ่น PA 214 ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. ปีกเกอร์
8. คีมหนีบวัตถุ (forceps)
9. เทปกาว
10. โถรงอะลูมินาสำหรับบดสาร
11. ตะแกรงกรองสาร
12. แท่นหมุนพร้อมมอเตอร์ใช้ในการกมยขวดพลาสติกสำหรับบดย่อยสารแบบ ball-milling
13. ถ้วยอะลูมินาพร้อมฝาปิดอะลูมินาใช้สำหรับเผาสาร
14. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก บริษัท CARVER รุ่น 3912 ประเทศสหรัฐอเมริกา
15. แม่พิมพ์โลหะสำหรับใช้อัดขึ้นรูปเซรามิกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
16. เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส รุ่น 3504 บริษัทชวโชติ จำกัด ประเทศไทย สำหรับเผาแคลไซน์งาน
17. เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียส บริษัท สมศักดิ์ ชัพพลาญ จำกัด ประเทศไทย สำหรับเผาผนึกชิ้นงาน
18. กระดาษทรายเบอร์ 240, 400, 800, 1200, 1500 และ 2000
19. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JCM-7000 บริษัท JOEL ประเทศอังกฤษ

20. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น Bruker AXS Model D8 Discover ประเทศเยอรมนี
21. เครื่องสำหรับขัดสาร ยี่ห้อ Struers รุ่น LaboPol-1 ประเทศเดนมาร์ก
22. เวอร์เนียคาลิเปอร์ (Vernier Caliper) แบบดิจิทัล ยี่ห้อ CORAL ประเทศญี่ปุ่น
23. เครื่อง Sputter coater ยี่ห้อ SPI-MODULE รุ่น 38825 ประเทศสหรัฐอเมริกา
24. กล้องจุลทรรศน์แบบแสง ยี่ห้อ OPTO-EDU รุ่น A13.0205
25. เครื่อง Rotary evaporation
26. เครื่องวัดสมบัติเฟอโรอิเล็กทริก
27. เครื่อง LCR meter สำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก
28. เครื่อง AXIS ULTRA สำหรับการทดสอบสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) เมืองแมนเชสเตอร์ ประเทศสหราชอาณาจักร
29. เครื่องมือทดสอบสมบัติแม่เหล็ก VSM (Vibrating Sample Magnetometer) จาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

### 3.3. ขั้นตอนวิธีการสังเคราะห์เซรามิก

1. โดยสารเคมีตั้งต้นทั้งหมดซึ่งได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), แบริียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ), บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), สตรอนเทียมคาร์บอเนต ( $\text{SrCO}_3$ ), แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ), ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และ แมงกานีสไตรออกไซด์ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) มาชั่งน้ำหนักตามที่ต้องการไว้
2. นำสารเคมีทั้งหมดซึ่งผ่านการชั่งตามน้ำหนักที่คำนวณมาผสมรวมกันในขวดพลาสติกชนิดฝาเกลียว และบรรจุลูกบดชนิดเซอร์โคเนีย (zirconia ball-milling) เข้าไปในขวดพลาสติกเติมเอทานอลซึ่งใช้เป็นสารตัวกลางลงไปในช่วง เสร็จแล้วนำไปทำการบดด้วยวิธี ball-milling เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
3. เทสารละลายที่บดครบ 24 ชั่วโมงแล้วผ่านตะแกรงกรองสารเพื่อแยกกระหว่างสารละลายกับลูกบดเซอร์โคเนีย
4. นำสารละลายที่แยกลูกบดออกแล้วมาให้ความร้อนเพื่อให้ของเหลวระเหยออกทั้งหมดเหลือแต่ผงผสม โดยใช้เครื่อง rotary evaporator และกำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง

5. นำผงผสมไปเข้าเตาอบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้ผงผสมแห้ง
6. นำผงผสมที่แห้งแล้วมาใส่ถ้วยอะลูมินาเพื่อนำไปเผาแคลไซน์ (calcine) ที่อุณหภูมิ 975 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำผงที่เผาแคลไซน์เสร็จแล้วมาใส่ขวดพลาสติก ใส่ลูกบดเซอร์โคเนียและเติมเอทานอลลงไปในขวดอีกครั้ง นำไปทำการบดด้วยวิธี ball-milling อีกครั้งเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำสารละลายซึ่งบดครบ 24 ชั่วโมงแล้วมาแยกระหว่างสารละลายกับลูกบดเซอร์โคเนียออกจากกันด้วยตะแกรงแยกสาร
9. นำสารละลายที่แยกลูกบดออกแล้วมาให้ความร้อนเพื่อระเหยของเหลวออกไป เหลือแต่ผงผสม โดยใช้เครื่อง rotary evaporator และกำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 90 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
10. นำผงผสมซึ่งระเหยของเหลวหมดออกไปแล้วนั้นมาผสมกับสารละลาย polyvinyl alcohol (PVA) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวประสาน (binder) การผสม PVA นั้นจะใช้ในปริมาณ 2 หยดต่อน้ำหนักสาร 1 กรัม ทำการผสมผงผสมกับสารละลาย PVA ในโถร่องอะลูมินาให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
11. นำผงที่ผสม PVA แล้วนั้นมาอัดขึ้นรูปในทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ซึ่งจะได้สารออกมาเป็นรูปร่างคล้ายกับเม็ดยา (pellet) ที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร ด้วยแม่พิมพ์โลหะที่ความดัน 60 MPa เป็นระยะเวลา 2 นาที
12. นำผงที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาวางในถ้วยอะลูมินาและทำการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.4. การเตรียมชิ้นงานเซรามิกเพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติต่างๆ

#### 3.4.1. การตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ (physical properties)

##### 3.4.1.1. การตรวจสอบเฟสของผงและชิ้นงานเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction analysis : XRD)

1. วิเคราะห์เฟสผงเซรามิกหลังจากการเผาแคลไซน์เพื่อศึกษาเฟสเบื้องต้นของเซรามิกที่กำลังศึกษา
2. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมาขัดทั้งสองด้านด้วยกระดาษทรายด้านเบอร์ 400 , 800 และ 1200 ตามลำดับ
3. นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบไปตรวจสอบความบริสุทธิ์และวิเคราะห์โครงสร้างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่วิเคราะห์ด้วยวิธี Rietveld refinement

##### 3.4.1.2. การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy : SEM)

1. นำเม็ดเซรามิกผ่านการเผาผนึกแล้วมาขัดเพียงด้านเดียวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 240, 400, 800, 1200, 1500 และ 2000 ตามลำดับ เพื่อให้เม็ดมีความเรียบมากที่สุด หากผิวของเซรามิกมีความเรียบจะส่งผลต่อการวิเคราะห์
2. นำเม็ดเซรามิกมาขัดด้วยผ้าสักกะหลาดอีกครั้งเพื่อเพิ่มความเงาให้กับเม็ดเซรามิก
3. นำเม็ดเซรามิกไปเผา thermal etching ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิซินเตอร์ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 40 นาที
4. เมื่อเผา thermal etching เสร็จแล้ว นำเซรามิกดังกล่าวติดเทปคาร์บอนกับอุปกรณ์ติดตั้งและนำเคลือบทองด้วยเครื่อง Sputter coater นำเม็ดเซรามิกซึ่งเคลือบทองแล้วไปวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

##### 3.4.1.3. การตรวจสอบการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค (Energy dispersive X-ray spectroscopy : EDS)

ในการทดสอบการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ของเซรามิกนั้นสามารถทดสอบพร้อมกับการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

#### 3.4.1.4. การตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิกด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส

1. นำเม็ดยเซรามิกที่เผาผนึกแล้วมาทำสัญลักษณ์ด้วยปากกาหรือดินสอ และนำไปต้มในน้ำที่ปราศจากไอออนที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง เสร็จแล้วปล่อยให้แช่อยู่ในน้ำเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
2. นำเม็ดยเซรามิกไปชั่งแบบแขวนลอยในน้ำ ได้ค่าเป็นน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ ( $W_{SS}$ )
3. นำเม็ดยเซรามิกขึ้นจากน้ำและนำไปเช็ดด้วยผ้าเพื่อเป็นการซับน้ำบริเวณที่ผิว จากนั้นไปชั่งน้ำหนัก ได้ค่าออกมาเท่ากับน้ำหนักอิมมัตวในน้ำ ( $W_S$ )
4. นำชิ้นงานไปอบในตู้อบให้แห้งสนิท เสร็จแล้วนำไปชั่งน้ำหนักได้ค่าออกมาเป็นน้ำหนักแห้ง ( $W_D$ )
5. นำค่าน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ ( $W_{SS}$ ) น้ำหนักอิมมัตวในน้ำ ( $W_S$ ) และน้ำหนักแห้ง ( $W_D$ ) ซึ่งหาได้จากการทดลองมาคำนวณเพื่อหาค่าความหนาแน่นรวม (bulk density) ตามสมการที่ 3.1

$$P_C = \left( \frac{W_D}{W_S - W_{SS}} \right) \times P_{H_2O} \quad (3.1)$$

โดยที่  $W_D$  คือ น้ำหนักแห้ง (g)

$W_S$  คือ น้ำหนักอิมมัตวในน้ำ (g)

$W_{SS}$  คือ น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (g)

$P_{H_2O}$  คือ ค่าความหนาแน่นของน้ำ (มีค่าประมาณ  $1 \text{ g/cm}^3$ )

$P_C$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกจากการทดลอง ( $\text{g/cm}^3$ )

#### 3.4.1.5. ตรวจสอบการสั่นของโมเลกุลเพื่อดูความเป็นเนื้อเดียวกันของสารผสมด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้วิเคราะห์เชิงโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชัน โดยอาศัยหลักการการกระเจิงของแสงจากสารตัวอย่างเพื่อหาองค์ประกอบโครงสร้างของวัตถุนั้น

### 3.4.2. การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก

#### 3.4.2.1. การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties)

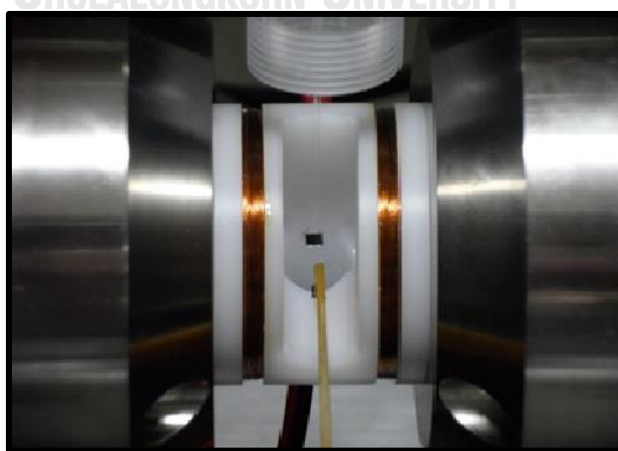
1. วิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ซึ่งเม็ดเซรามิกนำไปทดสอบนั้นจะต้องมีความหนาเท่ากับ 0.6 ถึง 0.7 มิลลิเมตร
2. นำเม็ดเซรามิกทาด้วยกาวเงิน (silver paste) เพื่อเป็นการสร้างขั้วให้กับเม็ดเซรามิก และใช้อะซิโตนเช็ดทำความสะอาดรอบเม็ดเซรามิกป้องกันการลัดวงจร นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
3. นำเม็ดเซรามิกหลังจากการเผาไปวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 300 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 กิโลเฮิร์ต (kHz) ด้วยเครื่อง LCR meter
4. นำผลการทดสอบมาวิเคราะห์โดยสร้างเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก

#### 3.4.2.2. การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric properties)

1. ชัดเม็ดเซรามิกให้มีความหนาประมาณ 0.6 ถึง 0.7 มิลลิเมตร และทากาวเงิน (silver paste) ที่ผิวของเม็ดเซรามิกทั้งสองด้าน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
2. นำเม็ดเซรามิกใส่ลงในปีกเกอร์ซึ่งมีน้ำมันซิลิโคนระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองข้าง
3. ทดสอบเม็ดเซรามิกด้วยความเข้มสนามไฟฟ้าเท่ากับ 10, 20 และ 30 กิโลโวลต์ (kV)
4. นำผลการทดสอบที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นวงเวียนฮิสเทอรีซิสมาวิเคราะห์ผลหาค่าโพลาไรเซชันตามที่ต้องการศึกษา

### 3.4.3. การวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็ก

การศึกษาสมบัติแม่เหล็กของวัสดุจำเป็นต้องพัฒนาขีดความสามารถของเครื่องมือวัดสมบัติแม่เหล็กของวัสดุที่มีขนาดเล็กให้มีความไวมากยิ่งขึ้นกว่าเครื่องมือที่ใช้ปกติ ซึ่งการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุปกติทั่วไปจะใช้แมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer, VSM) เนื่องจากไม่ต้องเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก สามารถเก็บรวบรวมและประมวลผลการตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว เครื่องมือนี้ใช้ได้กับตัวอย่างที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่หรือต้องใช้ตัวอย่างในปริมาณที่ค่อนข้างมาก และเสถียรภาพในการส่งตัวอย่างไม่ดีเท่าที่ควร ข้อจำกัดดังกล่าวจึงทำให้ไม่สามารถใช้เครื่องมือนี้วัดสมบัติของวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนได้ หรือถ้าวัดได้ก็จะได้ผลการวัดที่ไม่ถูกต้อง เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง ในการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสาร เมื่อมีการให้สนามที่ไม่คงที่ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อปริมาตรหรือค่าแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องการนำไปใช้ในการวิเคราะห์คือค่าแมกนีไทเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างทุกครั้งและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีไทเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป เครื่อง VSM จะแสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กในหน่วยของ e.m.u. ( $1 \text{ e.m.u.} = 0.001 \text{ A.m}^2$ ) ที่ค่าสนามแม่เหล็กความเข้มต่างๆ จากการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้ในลักษณะของค่าสัญญาณที่ต่างกันจึงใช้ตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก



รูปที่ 3.1 การติดตั้งชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติแม่เหล็ก[37]

### 3.5. เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-rays diffraction : XRD)

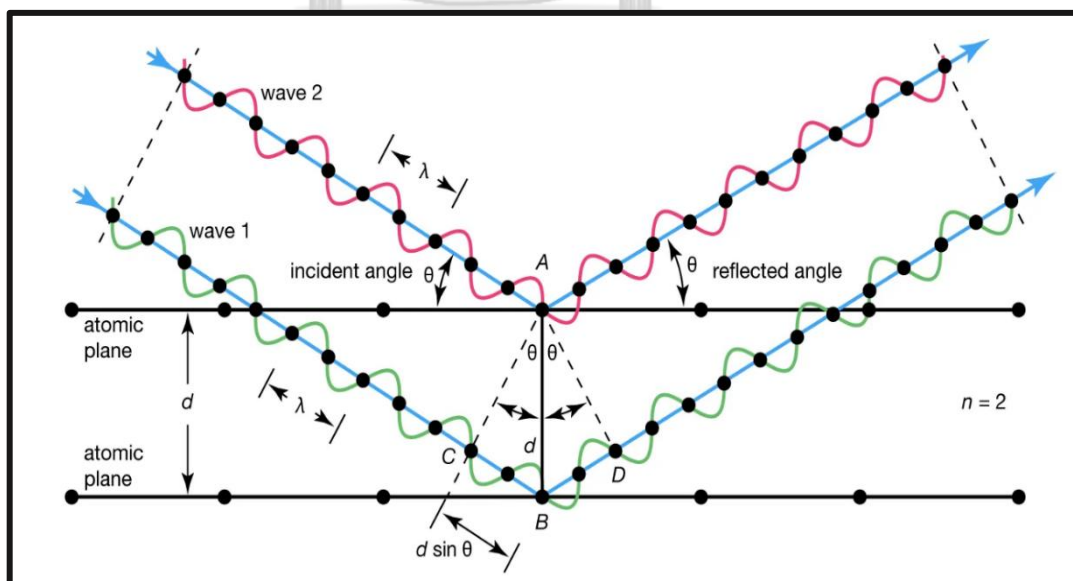
การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)[38] เป็นการวิเคราะห์สมบัติของวัตถุโดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐานซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัว ของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของ รังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับวิจาาระบบโครงสร้างผลึก เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพ การผลิต ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติของวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตตามขั้นตอนต่าง ๆ ทฤษฎีพื้นฐานของ XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิด การหักเหของลำรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ในปีคริสต์ศักราช 1912 นาย W.L.Bragg ได้นำทฤษฎีดังกล่าวมาศึกษาในรูปแบบโครงสร้างผลึกของแร่ต่าง ๆ ต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรก โดมิตอร์ขึ้นในปี1948 และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งสามารถนำคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุม การทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผล เพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ในกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ ธรณีวิทยา โลหะวิทยา เพราะเป็นเครื่องมือที่ใช้ วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ ผลการวิเคราะห์จาก XRD ทำให้สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของ วัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด หรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นแร่ชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปด้วย โดยที่ขนาดและประจุของอะตอม ของสารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว

รังสีเอ็กซ์ (X-rays) คือ ลำแสงแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูงซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง  $10^{-3}$  ถึง  $10^{-9}$  นาโนเมตร เมื่อมีการให้ความร้อนกับแท่งทังสเตนด้วยพลังงานไฟฟ้าความเข้มสูงใน



สูญญากาศ แท่งทั้งสแตนจะปล่อยอิเล็กตรอนหลุดออกมาเพื่อวิ่งไปชนกับเป้าหมายและจะปล่อยรังสีเอ็กซ์ (X-rays) ออกมา โดยทั่วไป XRD จะมีการใช้เลือกใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีลักษณะเฉพาะ (characteristic radiation) รังสี K-alpha เป็นรังสีที่ถูกเลือกใช้ในการวิเคราะห์ XRD ในรังสีที่ช่วงอื่นจะถูกกรองออกด้วยฟิลเตอร์ (appropriate filters) เมื่อรังสีเอ็กซ์ได้ชนกับวัสดุที่ต้องการศึกษาจะเกิดปฏิกิริยาหลายอย่างซึ่งนำไปสู่การดูดกลืน (adsorption) และการกระเจิง (scattering) การกระเจิงแบบยืดหยุ่น (elastic scattering) หรือเรียกอีกชื่อว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) เกิดขึ้นระหว่างโฟตอนและอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียส ลำแสงรังสีเอ็กซ์สัมผัสกับอะตอมของวัสดุที่วางตัวกันเป็นแนวระนาบ ซึ่งระนาบอะตอมของแต่ละวัสดุนั้นมีการวางระนาบด้วยระยะห่างที่ไม่เท่ากัน เป็นระยะห่างเฉพาะของแต่ละสารประกอบ ดังนั้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบอะตอมของวัสดุด้วยมุม  $\theta$  และจะสะท้อนออกมาด้วยมุม  $\theta$  เช่นกัน ตามรูปที่ 3.2 โดยระนาบอะตอมในวัสดุนั้นกำหนดให้ระยะห่างเท่ากับ  $d$  กำหนดให้ความยาวคลื่นที่ตกกระทบเท่ากับ  $\lambda$  และให้ลำดับในการเลี้ยวเบนมีค่าเป็น  $n$  การเลี้ยวเบนนั้นจะเกิดในแต่ละระนาบอะตอม และเมื่อนำข้อมูลทั้งหมดที่ได้มาพิจารณาตามสมการกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ตามสมการที่ 3.2 นั้นจะสามารถคำนวณหารูปแบบของการเลี้ยวเบนของสารแต่ละชนิดได้ เนื่องจากสารแต่ละชนิดมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารไม่เหมือนกันเนื่องจากมีระนาบอะตอมที่ไม่เท่ากัน



รูปที่ 3.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์[39]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

โดยที่	$n$	คือ	ลำดับในการเลี้ยวเบน
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่น
	$d$	คือ	ระยะห่างของระนาบอะตอม
	$\theta$	คือ	มุมของรังสีเอ็กซ์ในขณะตกกระทบและสะท้อน

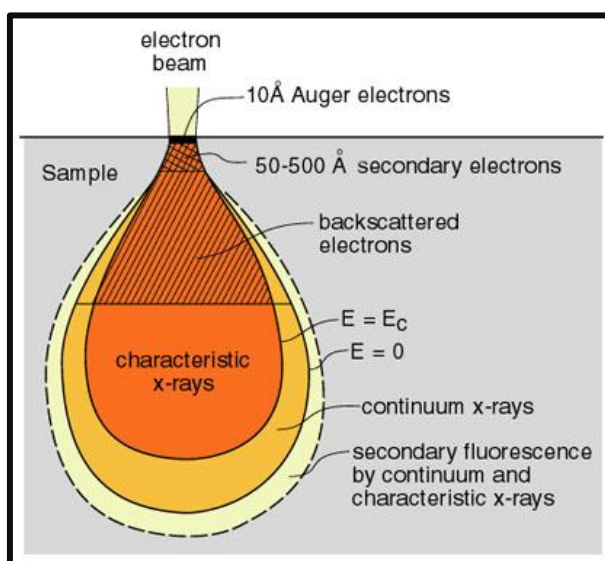
สารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของแข็งที่เป็นผงขนาดเล็กกว่า 45 ไมครอน ปริมาณผงตัวอย่างที่เหมาะสมประมาณ 1-2 กรัม (หากตัวอย่างมีน้อย สามารถอัดบนแผ่นวางตัวอย่างแบบ zero background ได้) และอัดด้วยแรงกระทำสม่ำเสมอเท่ากันทุกทิศทาง บริเวณผิวหน้าของตัวอย่างต้องเรียบสม่ำเสมอ ตัวอย่างที่ดีต้องมีการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างอิสระ (random orientation) หากตัวอย่างเป็นก้อน ต้องตัดและขัดหน้าตัวอย่างให้เรียบ ขนาดชิ้นงานตัวอย่างประมาณ 10 x 10 เซนติเมตร การเตรียมตัวอย่าง ที่มีผลมากต่อผลการวิเคราะห์ เช่น หากบดตัวอย่างละเอียดเกินไปจะทำให้ทำลายโครงสร้างผลึกหรือหากใช้แรงอัดตัวอย่างมากเกินไปจะทำให้เกิด Preferred Orientation ขึ้นได้

### 3.6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope)[40] เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ และแสดงถึงความสามารถในการแยกชัดได้มากขึ้นกว่าเดิมโดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยา (interaction) ของลำอิเล็กตรอนที่มีความต่างศักย์ที่สูงกับอะตอมในตัวอย่าง จากนั้นจะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณ ที่ได้รับเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพต่อไป ผลที่ได้คือ ภาพของวัสดุหรือตัวอย่างที่กำลังขยายในช่วงพันเท่าถึงล้านเท่า (กล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาที่กำลังขยายไม่เกิน 3,000 เท่า) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้อิเล็กตรอนที่ถูกเร่งให้มีพลังงานในช่วง 0.1 – 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ มีขนาดลำอิเล็กตรอนที่เล็กกว่า 10 นาโนเมตรส่องกราดลงไปบนผิวตัวอย่างของวัสดุในระบบสุญญากาศ เมื่อ

อิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะมีอิเล็กตรอนสะท้อนกลับขึ้นมา (reflected electron) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องกราดในลักษณะแบบรaster อิเล็กตรอนที่สะท้อน กลับดังกล่าวจะถูกตรวจจับด้วยหัวตรวจวัด และทำให้เกิดภาพบจอแสดงผลตารางเล็ก ๆ ซึ่งเรียกว่าพิกเซล(pixel) ที่ประกอบกันขึ้นเป็นภาพ ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิว ตัวอย่างจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมของธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิด การถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมาแสดงดังรูปที่ 3.3 ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของ ตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image : BEI) หรือกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงมุมสูง (มากกว่า 90 องศา) สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในวัสดุเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง สัญญาณภาพที่ได้จะเป็นการแสดงความต่างระหว่างเลขอะตอมเฉลี่ยในแต่ละพื้นที่บนผิวชิ้นงาน
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image : SEI) หรือกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึกโดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพใช้งานแพร่หลายมากที่สุด
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-Ray image : XRI) รังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K , L , M ,....) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายใน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่าโดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุจึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างในแต่ละธาตุได้ทั้งด้านปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 3.3 ปรากฏการณ์ที่เกิดจากปฏิสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนที่มีพลังสูงกับสสาร[41]

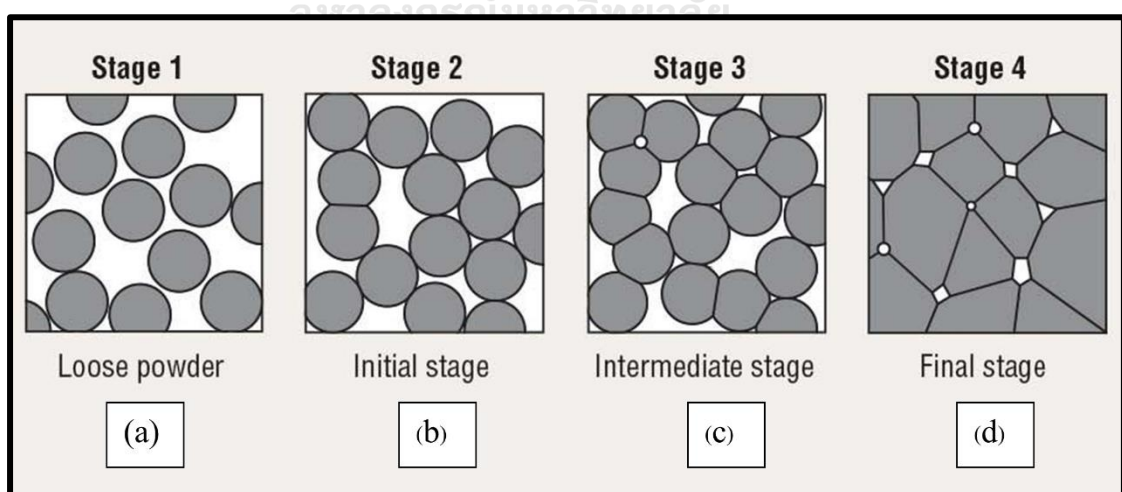
### 3.7. การเผาผนึก (sintering)

การเผาผนึก(Sintering)[42] คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุลโดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการเผาผนึกนั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโต ไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่าง การเปลี่ยนแปลงขึ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการเผาผนึกทั้งสิ้น การเผาผนึกในแต่ละช่วงแสดงดังรูปที่ 3.4 และสามารถแบ่งช่วงออกเป็นได้ดังนี้

1. การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (Neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะ

เพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการจัดเรียงตัวกันมากยิ่งขึ้น

2. การเผาผนึกช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมๆกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆอย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิด การเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการ แยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนเปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากสุดใน การเผาผนึกช่วงกลางนี้และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง ประมาณ 0.9
3. การเผาผนึกช่วงสุดท้าย (Final state sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ เกิดความแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อยขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการเผาผนึกช่วงสุดท้าย



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาคซึ่งเกิดจากการซินเทอร์แบบสถานะของแข็ง

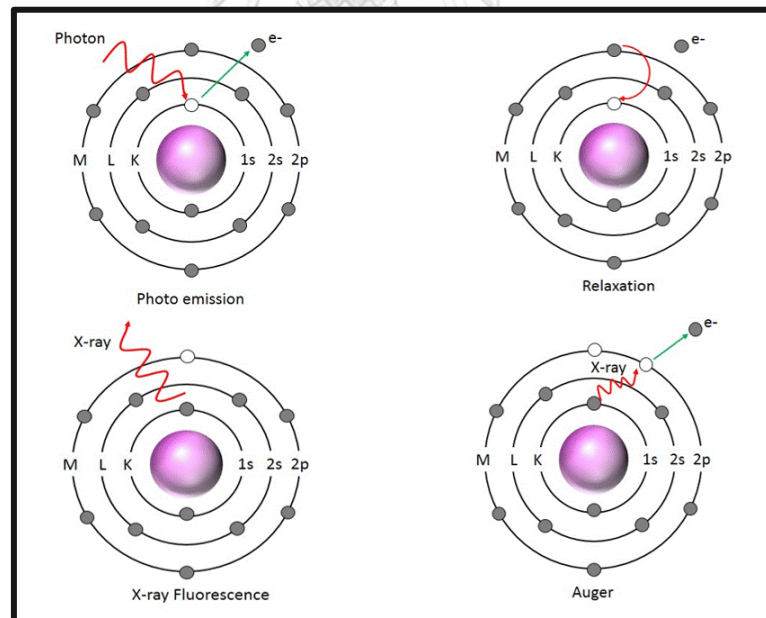
(a) อนุภาคยังยึดเกาะกันอย่างหลวม (b) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น

(c) การเผาผนึกช่วงกลาง (d) การเผาผนึกช่วงท้าย[42]

### 3.8. เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy : XPS)

เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS)[43] เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุหลากหลายชนิด อาทิเช่น โลหะ แก้ว เซรามิกส์ พลาสติก และ สารกึ่งตัวนำ เป็นต้น หลักการของเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) นั้นสามารถอธิบายด้วยอัตรกิริยาของอะตอมกับโฟตอน กล่าวได้ว่าเมื่อลำแสงโฟตอน (Photon :  $h\nu$ ) เข้าไปในอะตอม อะตอมจะดูดกลืนพลังงานจนทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดออกมาเรียกว่า Photoelectric absorption ซึ่งอิเล็กตรอนที่หลุดออกมามีพลังงานจลน์ โดยเทคนิค XPS นี้จะวัดจากพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมานั้นเอง ซึ่งแสดงดังรูปที่

3.5



รูปที่ 3.5 อัตรกิริยาของอะตอมเมื่อได้รับพลังงาน Photon[44]

เมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกมา จะมีอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ เรียกว่า Relaxation อิเล็กตรอนที่มาแทนที่นั้นจะคายพลังงานออกมาในรูปของ X-ray Fluorescence ถ้าพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมานี้ไปชนกับอิเล็กตรอนวงนอกจนทำให้อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกมา จะเรียกว่า Auger

electron จากที่กล่าวข้างต้นว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่วัดสเปกตรัมจากพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาซึ่งจะเปรียบเทียบกับค่า Binding energy ของธาตุที่เราวัด โดยทั่วไปแล้วพีคของสเปกตรัมที่เกิดขึ้นจะเกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆซึ่งการจัดเรียงอิเล็กตรอนของแต่ละธาตุจะไม่เหมือนกันทำให้สามารถแยกธาตุแต่ละชนิดได้ เทคนิคนี้สามารถทำได้โดยฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าเดียวในย่านของรังสีเอกซ์ (X-ray) จากปืนรังสีเอกซ์ (ในค่าพลังงานของ AlKa หรือ MgKa) หรือแสงซินโครตรอนลงบนพื้นผิวของวัสดุหรือตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายในระบบสุญญากาศ แล้วทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกมาเนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric Effect) ค่าพลังงานจลน์ที่วัดได้นี้สามารถนำมาคำนวณกลับหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจงทำให้สามารถระบุธาตุองค์ประกอบและสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุได้ หลักการของเทคนิค XPS อิเล็กตรอนในอะตอมถูกกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์ให้หลุดออกมาด้วยปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ก่อนถูกตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า electron energy analyzer และแสดงผลในรูปของเส้นสเปกตรัม (spectrum) ก่อนการวิเคราะห์



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองของเซรามิกเพอโรฟสไกต์เอนโทโรปีสูงฐานไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งมีข้อมูลอุณหภูมิใช้ในการเผาแคลไซน์และเผาผนึกที่เหมาะสมแล้ว ซึ่งเซรามิกที่ศึกษาคือโซเดียมบิสมาทแบเรียมสตรอนเชียมแคลเซียมไททาเนต  $((\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3 : \text{NBBSCT})$  ที่เจือด้วยแมงกานีสตามสูตรเคมีดังนี้  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ซึ่งปริมาณในการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิกนั้นกำหนดเท่ากับ  $x$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 ในการวิเคราะห์ผลเซรามิกนั้นจะวิเคราะห์เฟสของผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ และชิ้นงานหลังจากการเผาผนึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction : XRD) วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy : SEM) การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy : EDS การสั่นของโมเลกุลด้วยเทคนิค Raman spectroscopy วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy : XPS) ความหนาแน่นของชิ้นงาน สมบัติไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 300 องศาเซลเซียสที่ความถี่ 1, 10, 100 กิโลเฮิร์ต (kHz) ด้วยเครื่อง LCR meter สมบัติเพอโรอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้า 10, 20 และ 30 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร (kV/cm) การทดสอบสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM meter ซึ่งมีผลการอภิปรายผลการทดลองดังนี้

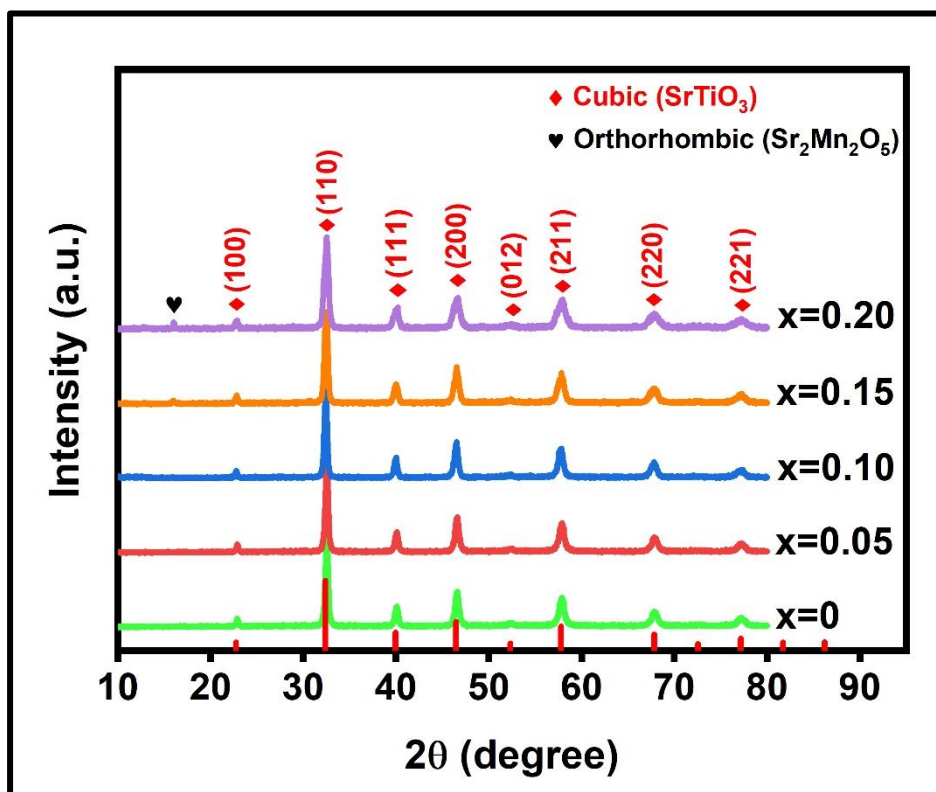
#### 4.1 ผลการวิเคราะห์เฟสของผงเซรามิกฐานไททาเนต NBBSCT ที่เจือด้วยแมงกานีสซึ่ง

##### สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมผงเซรามิก NBBSCT ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 975 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงโดยมีอัตราการเพิ่มความร้อนที่ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที หลังจากนั้นนำไปตรวจสอบโครงสร้างและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 4.1 จากรูปแสดงให้เห็นว่าผงเซรามิกฐานไททาเนต NBBSCT ที่มีการเจือแมงกานีสและไม่ได้เจือแมงกานีสหลังจากการเผาแคลไซน์นั้นจะมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบคิวบิกตามแสดงดังเลข JCPDS 01-074-1296 โดยตำแหน่งของพีคในแต่ละปริมาณการเจือแมงกานีสที่ต่างกันนั้นมีตำแหน่งที่ตรงกัน แต่เมื่อพิจารณาที่ปริมาณการเจือแมงกานีส 0.20 โดยโมล พบว่าที่บริเวณยอดของพีคในระนาบ (111) และ (200) มีลักษณะปลายยอดที่โค้ง ไม่ตั้งตรงเหมือนปริมาณการเจือแมงกานีสในปริมาณอื่นๆ นอกจากนี้



ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่ 0.20 โดยโมลนี้ ปรากฏเฟสทึดยุติเป็นเฟสในรูปแบบออร์โธโรมบิกดังแสดงตามเลข JCPDS 00-036-0355 ซึ่งผลลัพธ์ดังกล่าวนี้อาจจะได้รับผลกระทบมาจากการเจือแมงกานีสในปริมาณที่สูงมากขึ้น



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x = 0-0.20$  ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 975 องศาเซลเซียส

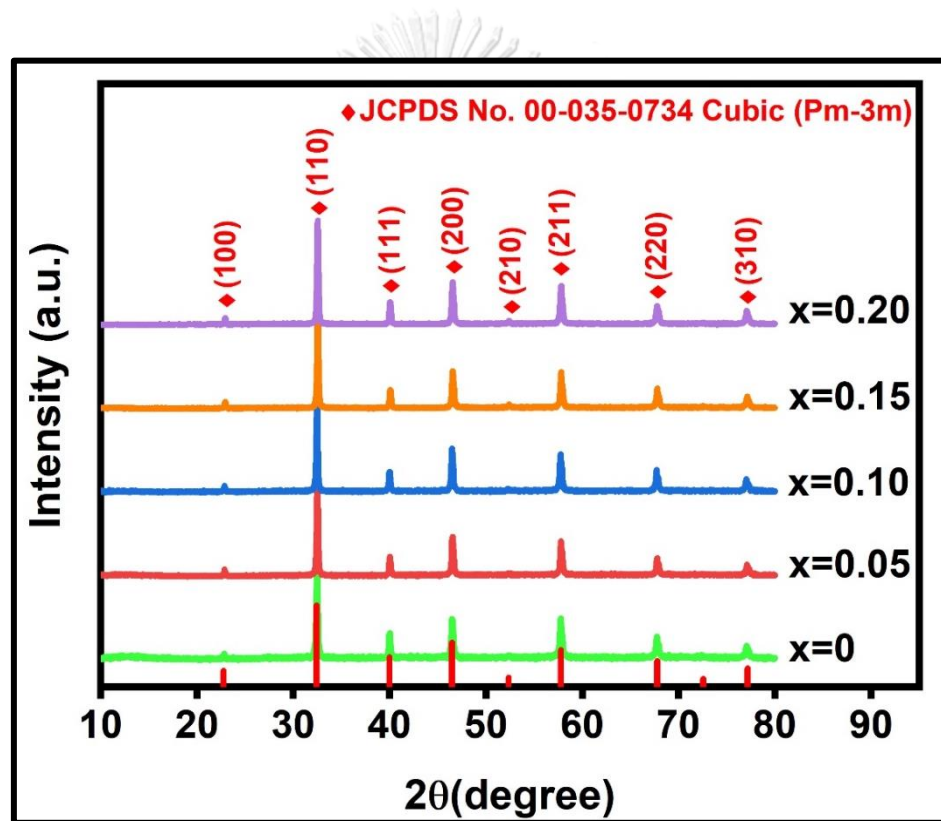
#### 4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสของชิ้นงานเซรามิกฐานไททานต NBBST ที่เจือด้วยแมงกานีสซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าสารประกอบ NBBST ที่ไม่ได้เจือแมงกานีส พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับเฟสเพอรอฟสไกต์ของสารประกอบสตรอนเทียมไททานตจากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 00-035-0734 ซึ่งเป็นโครงสร้างคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง และไม่พบเฟสแปลกปลอม ซึ่งเมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ NBBST ที่ไม่ได้เจือมาเปรียบเทียบกับสารประกอบ NBBST ที่ได้ทำการเจือธาตุแมงกานีสลงไปในระบบตามความเข้มข้นที่ต้องการ พบว่ามีรูปแบบที่เหมือนซึ่งสามารถสังเกตได้จากตำแหน่งที่ระนาบต่างๆ แสดงได้ถึงว่าแมงกานีสออกไซด์สามารถแพร่เข้าสู่ NBBST ได้อย่างสมบูรณ์ และไม่พบเฟสทึดยุติหลังจากการเจือแมงกานีสออกไซด์เข้าสู่ระบบ เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ

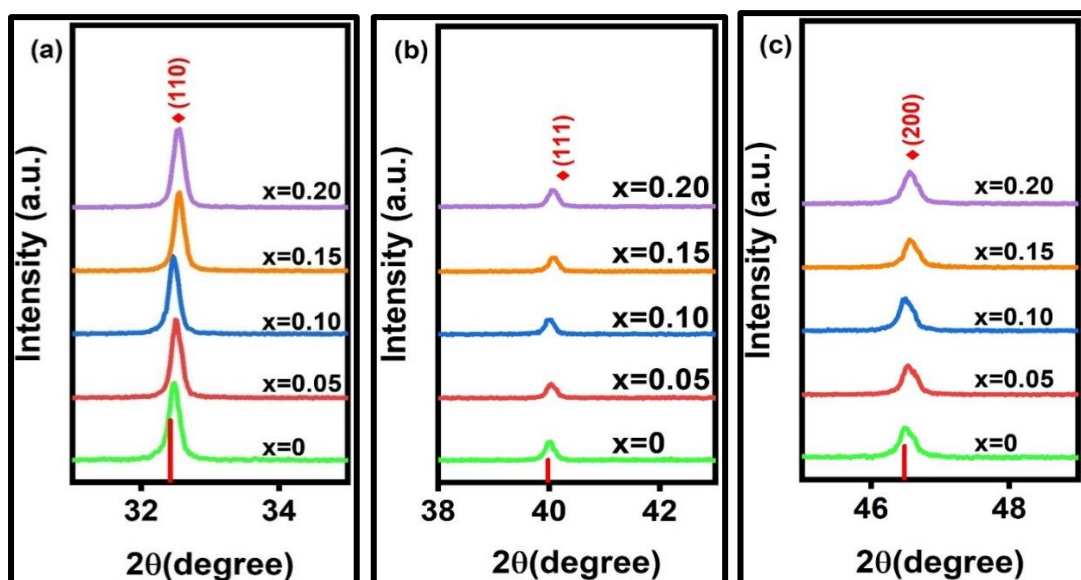
NBBSCT ระหว่างไม่ได้เจือและเจือแมงกานีส  $x=0.05-0.10$  พบว่าในปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.05$  ที่ระนาบ (110) ในช่วงมุม  $2\theta$  ประมาณ 32.5 พีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการยับยั้งตัวเล็กน้อยไปในทิศทางที่มีค่า  $2\theta$  สูงขึ้น แสดงได้ถึงว่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ของ NBBSCT ลดลง และที่ปริมาณการเจือ  $x=0.10$  ยับกลับมามีค่า  $2\theta$  เท่ากับระบบที่ไม่ได้เจือแมงกานีส ต่อมาการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบ NBBSCT ที่ปริมาณสูงมากขึ้นในปริมาณ  $x = 0.15$  และ  $0.20$  พบว่าพีคที่ระนาบ (110) ซึ่งได้ขยายภาพในช่วงมุม  $2\theta$  เท่ากับ 30-35 ดังแสดงดังในรูปที่ 4.2 พบว่า ระนาบมีการยับยั้งตัวไปในทิศทางที่มีค่า  $2\theta$  ที่สูงมากขึ้น แสดงได้ถึงว่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดลง ซึ่งแสดงได้ว่าการแทนที่ของไทเทเนียมไอออนด้วยแมงกานีสไอออนในระบบของสารประกอบ NBBSCT โดยขนาดไอออนของ  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  และ  $Mn^{4+}$  มีขนาดเท่ากับ 0.67, 0.58 และ 0.53 อังสตรอมตามลำดับ ที่แตกต่างจากขนาดของไอออน  $Ti^{4+}$  มีขนาดเท่ากับ 0.605 อังสตรอม [45] เห็นได้ว่าขนาดไอออนของ  $Mn^{3+}$  และ  $Mn^{4+}$  มีขนาดเล็กกว่าไอออน  $Ti^{4+}$  และขนาดไอออนของ  $Mn^{3+}$  มีขนาดใกล้เคียงกับ  $Ti^{4+}$  ดังนั้นเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าสู่ระบบของเซรามิก NBBSCT ไอออน  $Mn^{3+}$  หรือ  $Mn^{4+}$  เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งบี (B-site) ของระบบ NBBSCT ซึ่งเป็นตำแหน่งของไอออน  $Ti^{4+}$  จะส่งผลทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างในระบบนั้น สามารถสังเกตได้จากค่า  $2\theta$  ค่าที่สูงขึ้น แต่ในทางกลับกันขนาดไอออนของ  $Mn^{2+}$  มีขนาดเท่ากับ 0.67 อังสตรอมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าไอออนของ  $Ti^{4+}$  ดังนั้นถ้าหากไอออนของ  $Mn^{2+}$  แทนที่ลงในตำแหน่งของ  $Ti^{4+}$  จะส่งผลทำให้เกิดการขยายตัวของโครงสร้างในระบบนั้น [46, 47] เมื่อพิจารณารูปที่ 4.3 (a) ถึง (c) เป็นการขยายภาพของมุม  $2\theta$  ในช่วงมุม 30-35 และ 38-43 และในช่วงมุม 45-49 ซึ่งแสดงถึงระนาบ (110), (111) และ (200) ตามลำดับ ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่สูงมากขึ้น ทั้งระนาบ (110), (111) และ (200) พีคได้มีการยับยั้งตัวไปในมุมที่สูงขึ้น แสดงถึงว่าระนาบของโครงสร้างเซรามิก NBBSCT มีการหดตัวลงเมื่อมีปริมาณการเจือที่สูงมากขึ้น ต่อมาเมื่อนำค่า  $2\theta$  ซึ่งได้จากการทดลองมาคำนวณตามสมการที่ (3.2) เพื่อหาค่าระยะห่างของระนาบอะตอม เมื่อได้ค่าระยะห่างของระนาบอะตอมแล้วนำมาคำนวณตามสมการที่ 4.2 เพื่อหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์แล้วแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าที่ลดต่ำลง เมื่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดต่ำลงส่งผลทำให้ระนาบของโครงสร้างมีค่าลดต่ำลงเช่นเดียวกัน และเมื่อระนาบของโครงสร้างมีค่าลดลง พีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการยับยั้งตัวไปในทิศทางที่มีค่า  $2\theta$  สูงขึ้น ซึ่งผลทั้งหมดล้วนมีความสอดคล้องกัน

$$a = d(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (4.1)$$

โดยที่	$a$	คือ	แลตทิซพารามิเตอร์ (°A)
	$d$	คือ	ระยะห่างของระนาบอะตอม
	$h$	คือ	ดรรชนีระนาบ $h$
	$k$	คือ	ดรรชนีระนาบ $k$
	$l$	คือ	ดรรชนีระนาบ $l$



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  ที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 1275 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก NBBST ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  ที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 1275 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่งพิกัด

(a) (110) (b) (111) และ (c) (200)

ตารางที่ 4.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$

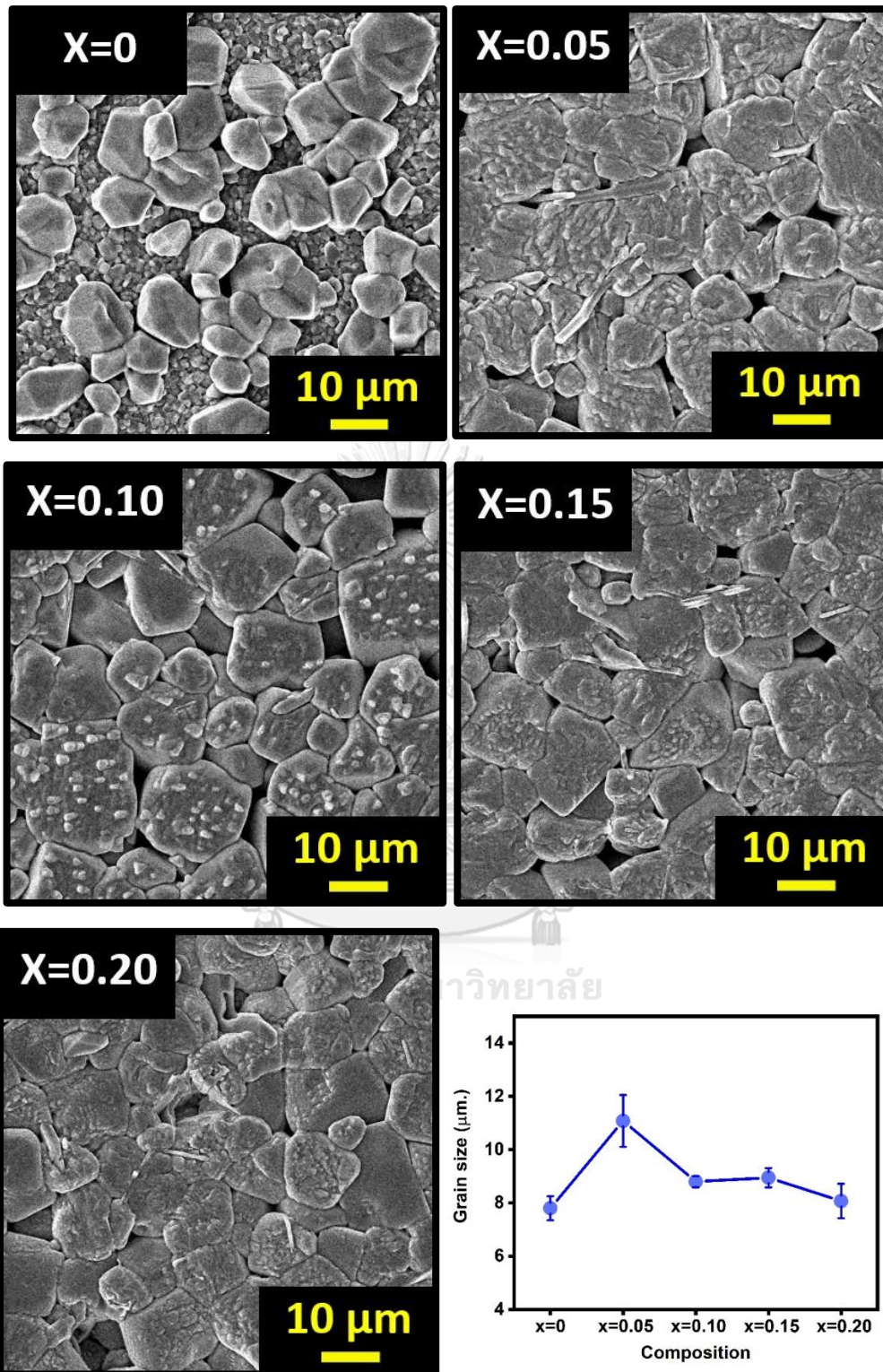
ปริมาณแมงกานีส	แลตทิซพารามิเตอร์ ( $^{\circ}\text{A}$ )
X=0	$3.9022 \pm 0.07$
X=0.05	$3.8995 \pm 0.14$
X=0.10	$3.9028 \pm 0.06$
X=0.15	$3.8956 \pm 0.24$
X=0.20	$3.8954 \pm 0.25$

### 4.3 ผลการทดสอบโครงสร้างเชิงจุลภาคของเซรามิก NBBST

ในการศึกษาโครงสร้างเชิงจุลภาคของเซรามิก NBBST ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่บริเวณผิว เพื่อศึกษาคุณลักษณะของเกรน ขนาดเกรนและรูพรุนของเซรามิก NBBST ที่เตรียมได้ โดยก่อนที่จะนำสารประกอบ NBBST ทำการทดสอบนั้น จะนำสารประกอบ NBBST มาทำการกัดผิวด้วยความร้อน (Thermal etching) ที่อุณหภูมิ 1225 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้แสดงขอบเกรนที่ชัดเจนมากขึ้น จากภาพที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสนั้นมีขนาดเกรนที่เล็กกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก NBBST ที่ทำ

การเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้าง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสลงไปในโครงสร้าง NBBST จะส่งผลทำให้เกรนมีแนวโน้มที่ลดลง จากเดิมมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ  $11.08 \pm 0.97$  ไมโครเมตรของเซรามิก NBBST ที่ทำการเจือแมงกานีสที่  $x=0.05$  เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสอยู่ที่  $x=0.2$  ทำให้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $8.07 \pm 0.65$  ไมโครเมตร เมื่อสังเกตบริเวณขอบเกรนพบว่าเมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก NBBST ที่สูงมากขึ้นนั้นจะส่งผลทำให้ขอบเกรนมีความชัดเจนที่มากขึ้น อีกทั้งในระบบของเซรามิก NBBST ที่มีทั้งการเจือแมงกานีสและไม่ได้เจือแมงกานีสนั้นมีขนาดเกรนที่ไม่เท่ากัน มีขนาดที่แตกต่างกันและไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ผลดังกล่าวทั้งหมดนี้ล้วนเป็นผลมาจากการเจือแมงกานีสเข้าไปยังระบบของเซรามิก NBBST ซึ่งเป็นที่ทราบดีอยู่แล้วเมื่อเจือแมงกานีสแล้วเกิดการแทนที่ของของไอออนแมงกานีสไปยังตำแหน่งของไอออนไทเทเนียมจะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจน การเกิดของช่องว่างออกซิเจนนี้จะมีบทบาทในการยับยั้งการแพร่กระจายของไอออนส่งผลให้อัตราการเจริญเติบโตของเกรนลดลง จนนำไปสู่การลดลงของขนาดเกรนเมื่อมีปริมาณการเจือแมงกานีสที่สูงมากขึ้น [48] นอกจากนี้การเจือแมงกานีสที่มากเกินไปในระบบของ NBBST ส่งผลทำให้ในระบบของ NBBST มีปริมาณของแมงกานีสที่มากเกินไปจนทำให้แมงกานีสเกิดการสะสมตามบริเวณขอบของอนุภาคและไปขัดขวางการเติบโตของเกรนจึงส่งผลทำให้เกรนมีขนาดเล็ก จากรายงานของคุณ S. Anwar และคณะพบว่าในระหว่างการเผาผลึก การเคลื่อนที่ของขอบเกรนจะมีความสามารถที่ลดลงเมื่อมีการเจือแมงกานีสจึงเข้าไปขัดขวางการเติบโตของอนุภาค [27, 49] โดยสามารถยืนยันได้โดยผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS เพื่อดูการกระจายของของแมงกานีสตามขอบเกรนซึ่งเป็นการศึกษาที่ควรทำเพิ่มเติมโดยขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  แสดงดังตารางที่





รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก NBBSCT ที่ปริมาณการเจือ  $x=0-0.20$  และ ขนาดของเกรนเฉลี่ยตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1275 องศาเซลเซียส

ปริมาณแมงกานีส	อุณหภูมิในการเผาผนึก ( $^{\circ}\text{C}$ )	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )
X=0.00	1275	$7.80 \pm 0.45$
X=0.05	1275	$11.08 \pm 0.97$
X=0.10	1275	$8.80 \pm 0.21$
X=0.15	1275	$8.95 \pm 0.36$
X=0.20	1275	$8.07 \pm 0.65$

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ซึ่งได้รับการเจือด้วยแมงกานีส

การศึกษาองค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ซึ่งได้รับการเจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่างกัน โดยใช้เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence : XRF) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive X-ray : EDS) เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโดยอาศัยหลักการการคายพลังงานของอะตอมในตัวอย่างโดยใช้รังสีเอกซ์เป็นตัวกระตุ้น พื้นที่ผิวในการวิเคราะห์นั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าพื้นที่ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS สามารถวิเคราะห์พื้นที่ผิวได้ทั่วทั้งชิ้นงาน ดังนั้นผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เป็นการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบเบื้องต้นในชนิดและปริมาณธาตุในเซรามิกหลังจากการเผาผนึกเพื่อให้ได้มีปริมาณใกล้เคียงกับตามที่ได้คำนวณไว้ ต่อมาเป็นการศึกษาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS และใช้โหมดการทำงานของ EDS ในการศึกษาด้วยโหมดการวิเคราะห์แบบจุด (point analysis ) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตำแหน่งที่อิเล็กทรอนิกส์กระทบกับพื้นที่บนผิวของเซรามิก NBBST จากนั้นนำค่าปริมาณรังสีเอกซ์ไปวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณธาตุต่างๆ ดังนั้นผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงปริมาณธาตุจากตำแหน่งที่มีขนาดเล็กเท่ากับพื้นที่ที่อิเล็กทรอนิกส์กระทบบนเซรามิก หากนำค่าปริมาณธาตุในแต่ละตำแหน่งบนพื้นผิวเซรามิกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS มาเปรียบเทียบกับแล้วพบว่าค่าดังกล่าวมีความแตกต่างกันมากแสดงได้ว่าการกระจายตัวของธาตุต่างๆในเซรามิกนั้นมีการกระจายตัวของธาตุที่ไม่สม่ำเสมอมากนัก องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ในปริมาณการเจือแมงกานีสที่ต่างกันโดยผลการวิเคราะห์นั้นจะแสดงดังตารางที่ 4.3 ถึงตารางที่ 4.7 ในปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  ตามลำดับ เห็นได้ว่าจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก NBBST ในปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x = 0-0.20$  พบว่าเซรามิก NBBST แสดงชนิดของธาตุครบทุกธาตุตามที่กำหนดไว้และ

แสดงปริมาณของธาตุในแต่ละปริมาณการเจือได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับปริมาณสารสัมพันธ์ตามที่ได้จากการคำนวณ ธาตุที่ค้นพบได้แก่ธาตุออกซิเจน โซเดียม แคลเซียม ไทเทเนียม สตรอนเชียม แบเรียม บิสมัท และแมงกานีส

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0$  ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS

ธาตุ (elements) (X=0)	วิเคราะห์ด้วย XRF (Atom%)	วิเคราะห์ด้วย EDS (Atom%)	Ideal compositions (Atom%)
O	59.70	62.38	60
Na	4.92	3.47	4
Ca	4.04	2.85	4
Ti	20.02	20.73	20
Sr	3.59	4.49	4
Ba	3.99	2.16	4
Bi	3.74	3.94	4
Total	100.00	100.00	100.00



ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.05$  ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS

ธาตุ (elements) (X=0.05)	วิเคราะห์ด้วย XRF (Atom%)	วิเคราะห์ด้วย EDS (Atom%)	Ideal compositions (Atom%)
O	59.21	64.71	60
Na	4.15	3.29	4
Ca	4.42	4.64	4
Ti	19.70	15.14	19
Mn	0.69	1.09	1
Sr	4.08	4.88	4
Ba	3.96	2.99	4
Bi	3.78	3.27	4
Total	100.00	100.00	100.00

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.10$  ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS

ธาตุ (elements) (X=0.10)	วิเคราะห์ด้วย XRF (Atom%)	วิเคราะห์ด้วย EDS (Atom%)	Ideal compositions (Atom%)
O	59.21	56.09	60
Na	2.88	7.1	4
Ca	4.62	3.18	4
Ti	18.96	20.05	18
Mn	1.45	0.32	2
Sr	3.99	6.17	4
Ba	4.42	3.65	4
Bi	3.69	3.46	4
Total	100.00	100.00	100.00

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBSC<sub>T</sub> ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  
x=0.15 ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS

ธาตุ (elements) (X=0.15)	วิเคราะห์ด้วย XRF (Atom%)	วิเคราะห์ด้วย EDS (Atom%)	Ideal compositions (Atom%)
O	59.21	65.77	60
Na	3.08	1.00	4
Ca	4.63	5.3	4
Ti	19.13	12.23	17
Mn	2.04	1.75	3
Sr	4.06	4.48	4
Ba	4.50	6.12	4
Bi	3.33	3.35	4
Total	100.00	100.00	100.00

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเซรามิก NBBSC<sub>T</sub> ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  
x=0.20 ด้วยเทคนิค XRF และเทคนิค EDS

ธาตุ (elements) (X=0.20)	วิเคราะห์ด้วย XRF (Atom%)	วิเคราะห์ด้วย EDS (Atom%)	Ideal compositions (Atom%)
O	59.21	57.61	60
Na	2.16	1.61	4
Ca	4.72	2.60	4
Ti	18.23	19.51	16
Mn	3.03	9.34	4
Sr	4.33	2.35	4
Ba	4.59	4.70	4
Bi	3.28	2.28	4
Total	100.00	100.00	100.00

#### 4.5 ผลการทดสอบความหนาแน่นของเซรามิก NBBST

เมื่อวัดความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการแทนที่น้ำตามหลัก ASTM C373 - 14a โดยการนำเม็ดชิ้นงานตัวอย่างไปต้มน้ำกลั่นอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักและคำนวณความหนาแน่นของเซรามิก NBBST ตามสมการที่ (3.1) นอกจากนี้ นำค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้รายงานในตารางที่ 4.1 มาคำนวณค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density) ตามสมการที่ 4.2 และ 4.3 ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.5 พบว่าเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสลงไปในระบบนั้นมีค่าคงที่สูงสุดอยู่ที่ 5.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 97.18% และในเซรามิก NBBST ที่มีการเจือแมงกานีสลงไปในระบบที่  $x = 0.2$  นั้นมีค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดอยู่เท่ากับ 4.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์อยู่ที่ 90.75% จากรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นได้ว่าการเจือแมงกานีสลงไปในระบบของเซรามิก NBBST ที่สูงขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นและค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก NBBST มีแนวโน้มลดลงตาม ผลดังกล่าวนี้อาจจะเป็นเหตุที่เกิดมาจากเจือแมงกานีสลงไปในระบบเซรามิก NBBST ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นมาและเข้าไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนได้ เมื่อการเจริญเติบโตของเกรนถูกยับยั้งจะส่งผลยังกระบวนการสร้างความหนาแน่นของชิ้นงานในระหว่างการเผาผนึก (sintering) เกิดได้ไม่สมบูรณ์ทำให้ความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้การเจือระบบด้วยไอออนของแมงกานีสซึ่งเป็นธาตุที่ค่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลากหลาย (2+, 3+, 4+) จะส่งผลทำให้เมื่อแทนที่ไทเทเนียมไอออนในโครงสร้างแล้วทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนตามมา โดยช่องว่างเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ได้ จะส่งผลทำให้เกิดการลดลงของความหนาแน่นของเซรามิก เมื่อความหนาแน่นของชิ้นงานลดลงจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) ซึ่งนำไปสู่การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) [50]

$$\rho = \frac{nMw}{Na^3} \quad (4.2)$$

$$\text{Relative density (\%)} = \frac{P_c}{\rho} \times 100 \quad (4.3)$$

โดยที่  $\rho$  คือ ความหนาแน่นตามทฤษฎี (theoretical density)

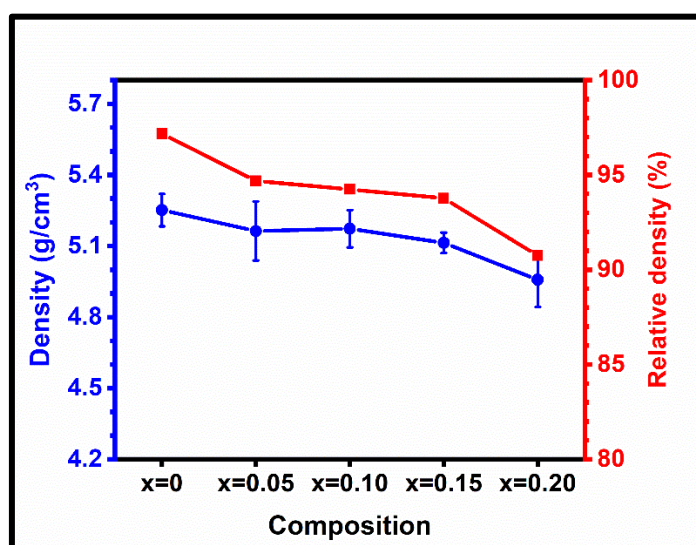
$n$  คือ จำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยยูนิตเซลล์

$M_w$  คือ มวลโมเลกุล (g/mol)

$N$  คือ เลขอวกาโดร (Avogadro's number)  $\approx 6.02 \times 10^{23}$  atom/mol

$a$  คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) (cm<sup>3</sup>)

$P_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกจากการทดลอง (g/cm<sup>3</sup>)



รูปที่ 4.5 ความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ x=0-0.20

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### 4.6 ผลการตรวจสอบสถานะทางเคมีโดยเครื่อง XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

ชิ้นงานเซรามิก NBBST ได้รับการเจือด้วยแมงกานีส แมงกานีสนั้นถือว่าเป็นโลหะทรานซิชันที่มีสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) หลายค่าแล้วแต่สภาพแวดล้อมที่แมงกานีสนั้นอยู่ใน การศึกษานี้ได้เจือแมงกานีสไตรออกไซด์ (Manganese(III) Oxide) เข้าไปในระบบของ NBBST ซึ่งแมงกานีสจากสารประกอบนี้จะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 แต่เมื่อมีการเจือแมงกานีสในปริมาณที่สูงมากขึ้นอาจจะส่งผลทำให้เลขออกซิเดชันของแมงกานีสเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันของแมงกานีสนั้นล้วนแล้วจะส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ดังนั้นในการศึกษานี้จะมีการศึกษาสถานะทางเคมีด้วยเครื่อง XPS เพื่อศึกษาเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในปริมาณการเจือแมงกานีสที่

แตกต่างกัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS สามารถช่วยในการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบและสิ่งแวดล้อมทางเคมีโดยรอบของธาตุที่สนใจบนพื้นผิวของตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.6 (a) ถึง (d) พบว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 โดยโมล แสดงดังรูปที่ 4.6 (a) สามารถตรวจพบพีคของ Mn 2p (Mn 2p spectra) เป็นคู่จำนวน 2 คู่ เนื่องจากแมงกานีส 2p มีสปินออบิตเป็นคู่ซึ่งได้แก่  $Mn2p_{3/2}$  และ  $Mn2p_{1/2}$  [51] จึงวิเคราะห์พีคของแมงกานีสได้ 4 พีคซึ่งตรวจพบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว (bind energy) เท่ากับ 641.313, 643.246, 651.900 และ 653.380 อิเล็กตรอนโวลต์ การเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.10 โดยโมลแสดงดังรูปที่ 4.8 (b) นั้นมีผลการวิเคราะห์ที่คล้ายคลึงกับการวิเคราะห์ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 โดยโมลคือสามารถตรวจพบพีคของ Mn 2p (Mn 2p spectra) เป็นคู่จำนวน 2 คู่ มีสปินออบิตเป็นคู่ซึ่งได้แก่  $Mn2p_{3/2}$  และ  $Mn2p_{1/2}$  ดังนั้นจะตรวจพบเจือพีคทั้งหมด 4 พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 641.219, 642.210, 652.500 และ 653.781 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเมื่อสังเกตตำแหน่งทั้ง 4 พีคในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.10 โดยโมลนั้นพบว่าตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน พีคในตำแหน่งที่ 641.313 และ 641.219 อิเล็กตรอนโวลต์ ของปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.10 โดยโมลตามลำดับนั้นเป็นพีคที่มีความสูงที่สุด เด่นชัดมากที่สุดซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของคุณ R. Grissa และคณะ [52] ได้รายงานการพบพีคของ Mn 2p ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว  $641.4 \pm 0.2$  อิเล็กตรอนโวลต์ จากรายงานนี้ได้กล่าวว่าพีคของแมงกานีสที่พบในตำแหน่งนี้แสดงถึงค่าออกซิเดชันของแมงกานีสเท่ากับ +3 นอกจากนี้ในพีคบริเวณที่ใกล้เคียงกันได้แก่พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 643.246 และ 642.610 อิเล็กตรอนโวลต์ ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.10 โดยโมลตามลำดับเป็น 2 พีคที่มีความเด่นชัดอีกเช่นกันแต่มีปริมาณความสูงของพีคที่ต่ำกว่าพีคที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้เช่นเดียวกันจากการศึกษาของ R. Grissa และคณะได้ศึกษาเส้นสเปกตรัมของแมงกานีสและได้ค้นพบพีคของ Mn 2p ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ  $642.2 \pm 0.2$  อิเล็กตรอนโวลต์ โดยจากรายงานดังกล่าวนี้การพบพีคของ Mn 2p ที่ตำแหน่งนี้ได้แสดงถึงค่าออกซิเดชันของแมงกานีสเท่ากับ +4 ดังนั้นจากการวิเคราะห์ของเซรามิก NBBST ที่เจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.10 โดยโมลนำมาประมวลผลวิเคราะห์กับการศึกษาของ R. Grissa และคณะสามารถกล่าวได้ว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.05 และ 0.10 โดยโมลจะพบแมงกานีสที่แสดงเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 และ +4 อยู่ร่วมกันในระบบเซรามิกนี้ โดยมีปริมาณของเลขออกซิเดชัน +3 ได้แสดงสัดส่วนที่มากกว่า

ต่อมาพิจารณาการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณ 0.15 และ 0.20 โดยโมลแสดงดังรูปที่ 4.6 (c) และ (d) สามารถตรวจพบ 2 พีคขนาดใหญ่ซึ่งเป็นผลมาจากกา

รสปีนออกไซด์เป็นคู่ซึ่งได้แก่ Mn  $2p_{3/2}$  และ Mn  $2p_{1/2}$  เมื่อพิจารณาการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.15 โดยโมลจะตรวจพบพีคทั้งหมด 6 พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 640.674, 642.24, 643.676, 651.646, 653.235 และ 654.626 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งพีคขนาดใหญ่ที่แสดงถึงค่า Mn  $2p_{3/2}$  ประกอบไปด้วยพีคย่อยได้แก่ 640.674, 642.241 และ 643.676 อิเล็กตรอนโวลต์ และเมื่อพิจารณาการเจือแมงกานีสที่ปริมาณ 0.20 โดยโมลจะตรวจพบพีคทั้งหมด 6 พีคเช่นเดียวกันโดยพบที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 640.928, 642.076, 643.290, 652.165, 653.380 และ 654.594 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยภายในพื้นที่พีคขนาดใหญ่ที่แสดงถึงค่าของ Mn  $2p_{3/2}$  ประกอบด้วยพีคย่อยได้แก่ 640.928, 642.076 และ 643.290 อิเล็กตรอนโวลต์จากผลการศึกษาของ Hiroki Sawaguri และคณะ [53] ได้ทำการศึกษาเซรามิกในสูตรโครงสร้าง  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}X_{0.1}O_3$  โดย X เป็นธาตุชนิดต่างที่ต้องการศึกษา ซึ่งในการศึกษานี้ได้ศึกษาเลขออกซิเดชันของแมงกานีสด้วยเทคนิค XPS และได้รายงานผลว่ามีการตรวจพบพีคของแมงกานีสเป็นจำนวน 3 พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 640.67, 641.80 และ 643.53 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งการค้นพบพีคของแมงกานีสที่ 3 ตำแหน่งนี้ได้รายงานว่าเป็นการพบเลขออกซิเดชันของแมงกานีสเท่ากับ +2, +3 และ +4 ตามลำดับ พีคทั้งสามที่ค้นพบนี้เป็นพีคย่อยที่แสดงอยู่ร่วมกันในพีคขนาดใหญ่ซึ่งเป็นพีคที่แสดงค่าเลขออกซิเดชัน Mn  $2p_{3/2}$  ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลดังกล่าวนี้มาเปรียบเทียบกับผลที่วิเคราะห์ได้จากเซรามิก NBBST จะเห็นได้ว่าพีคในตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 642.241 และ 642.076 อิเล็กตรอนโวลต์ ในปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.15 และ 0.20 ตามลำดับมีความสอดคล้องกับตำแหน่งของพีคแมงกานีสที่แสดงเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง 643.676 และ 643.290 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.15 และ 0.20 ตามลำดับ มีตำแหน่งที่สอดคล้องกับพีคของแมงกานีสซึ่งแสดงค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 อีกทั้งมีการศึกษาของ H. Nesbitt and D. Banerjee [54, 55] ได้ทำการศึกษาสเปกตรัมของแมงกานีสด้วยเทคนิค XPS ซึ่งพบว่าจากข้อมูลที่ได้ทำการทดสอบนั้น พีคของแมงกานีสที่แสดงค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 นั้นส่วนมากจะแสดงในพลังงานยึดเหนี่ยวที่ค่าประมาณ 640 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งหากนำข้อมูลผลการศึกษาของ Haibing Li และคณะ ที่พบพีคค่าออกซิเดชัน +2 ของแมงกานีสที่พลังงานยึดเหนี่ยว 641.2 อิเล็กตรอนโวลต์ จะพบว่ามีความใกล้เคียงกันมาก ซึ่งหากข้อมูลจากการศึกษาดังกล่าวทั้งหมดนี้มาร่วมวิเคราะห์กับผลของเซรามิก NBBST จะพบได้ว่าที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 640.674 และ 640.928 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.15 และ 0.20 โดยโมลตามลำดับจะมีตำแหน่งที่สอดคล้องกับพีคแมงกานีสที่แสดงค่าของเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 ดังนั้นเมื่อพิจารณาในภาพรวมจะพบว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ 0.15 และ 0.20 โดยโมล แมงกานีสจะแสดงค่าเลขออกซิเดชัน 3 ค่าได้แก่

+2, +3 และ +4 โดยจะแสดงอยู่ร่วมกันในระบบเดียวกัน และจากรูปที่ 4.6 (c) และ (d) จะแสดงให้เห็นได้ว่าแมงกานีสซึ่งมีค่าเลขออกซิเดชัน +3 จะมีปริมาณที่สูงที่สุด โดยมีค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 และ +4 มีปริมาณน้อยลงไปตามลำดับ ตารางที่ 4.8 ถึง 4.11 แสดงชนิดและปริมาณเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในระบบของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือตั้งแต่  $x=0.05$  จนถึง  $x=0.20$

ตารางที่ 4.8 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ  $x=0.05$

ปริมาณแมงกานีส	Species	Peak Position (eV)	%
X=0.05	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{3+}$	641.31	36.3
	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{4+}$	643.25	25
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{3+}$	651.90	19.2
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{4+}$	653.38	19.6

ตารางที่ 4.9 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ  $x=0.10$

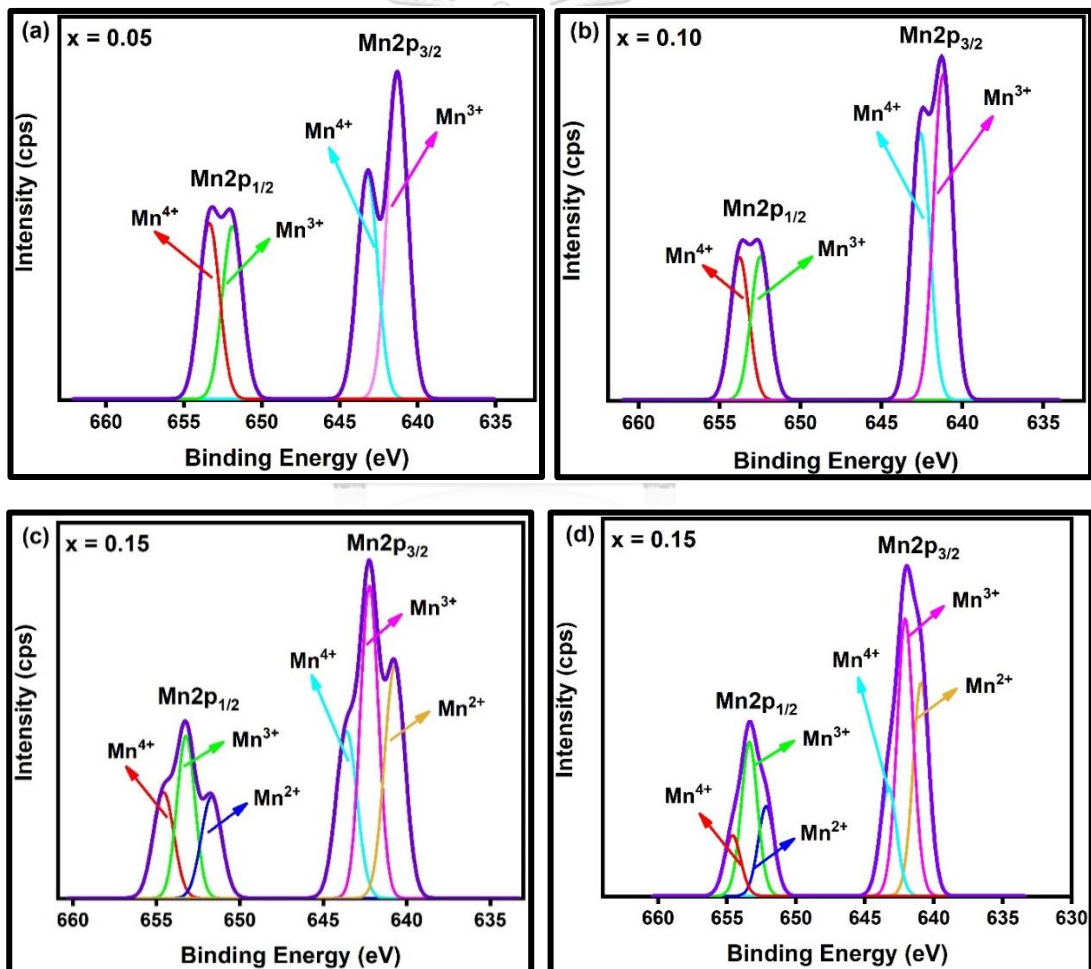
ปริมาณแมงกานีส	Species	Peak Position (eV)	%
X=0.10	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{3+}$	641.22	37.1
	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{4+}$	642.61	30.3
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{3+}$	352.20	16.4
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{4+}$	653.78	16.2

ตารางที่ 4.10 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือ  $x=0.15$

ปริมาณแมงกานีส	Species	Peak Position (eV)	%
X=0.15	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{2+}$	640.67	21.3
	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{3+}$	642.24	30.0
	$2p_{3/2} \text{ Mn}^{4+}$	643.68	14.6
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{2+}$	651.65	9.2
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{3+}$	653.24	15.6
	$2p_{1/2} \text{ Mn}^{4+}$	654.63	9.3

ตารางที่ 4.11 ผลแสดงเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในเซรามิก NBSCT ที่ปริมาณการเจือ  $x=0.20$

ปริมาณแมงกานีส	Species	Peak Position (eV)	%
X=0.20	$2p_{3/2}$ Mn <sup>2+</sup>	640.93	23.6
	$2p_{3/2}$ Mn <sup>3+</sup>	642.08	30.7
	$2p_{3/2}$ Mn <sup>4+</sup>	643.29	12.1
	$2p_{1/2}$ Mn <sup>2+</sup>	652.17	9.9
	$2p_{1/2}$ Mn <sup>3+</sup>	653.38	17.0
	$2p_{1/2}$ Mn <sup>4+</sup>	654.59	6.7

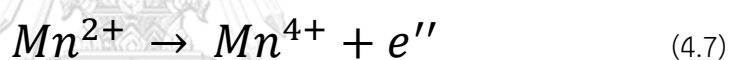
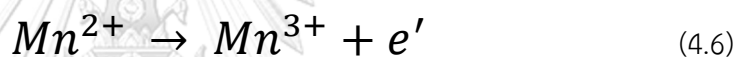


รูปที่ 4.6 เลขออกซิเดชันของแมงกานีสซึ่งเจือในเซรามิก NBSCT ในปริมาณ  $x$  เท่ากับ

(a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.15 และ (d) 0.20



ในตารางที่ 4.12 แสดงสัดส่วนของแมงกานีสซึ่งแสดงเลขออกซิเดชันแตกต่างกันในแต่ละปริมาณการเจือเข้าในเซรามิก NBBST พบว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.15$  และ  $x=0.20$  ตรวจพบแมงกานีสแสดงค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 เพิ่มขึ้นมาจากเดิมซึ่งแสดงค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 และ +4 โดยการตรวจพบเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 เพิ่มขึ้นมานี้สามารถอธิบายได้ว่า อาจจะเป็นผลมาจากระหว่างกระบวนการการสังเคราะห์สาร เมื่อมีการให้อุณหภูมิสูงมากขึ้นเท่ากับ อุณหภูมิเผาผนึก ออกซิเจนเมื่อได้รับพลังงานความร้อนเกิดการระเหยออกไปสู่สิ่งแวดล้อม เมื่ออิเล็กตรอนระเหยออกทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน ( $V_O^{\bullet}$ ) และอิเล็กตรอนซึ่งอธิบายดังสมการที่ 4.4 และ 4.5 อิเล็กตรอนจากกระบวนการดังกล่าวนี้ไปรวมกับไอออนแมงกานีสประจุ +3 และ +4 ส่งผลทำให้ค่าเลขออกซิเดชันไอออนแมงกานีสลดลงและมีค่าเท่ากับ +2 ซึ่งสามารถเขียนสมการดังในสมการที่ 4.6 และ 4.7

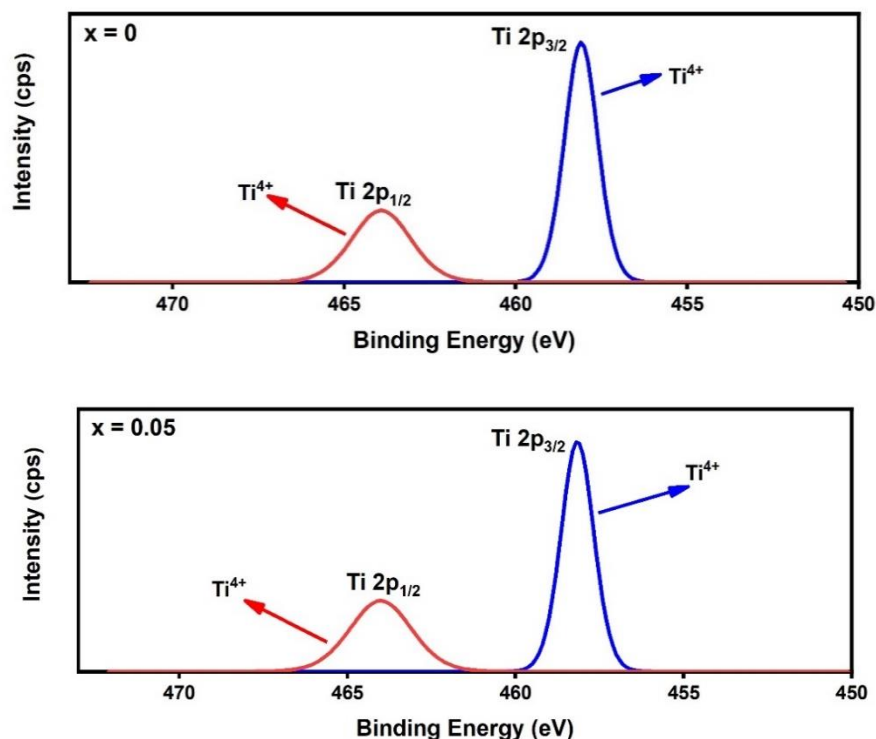


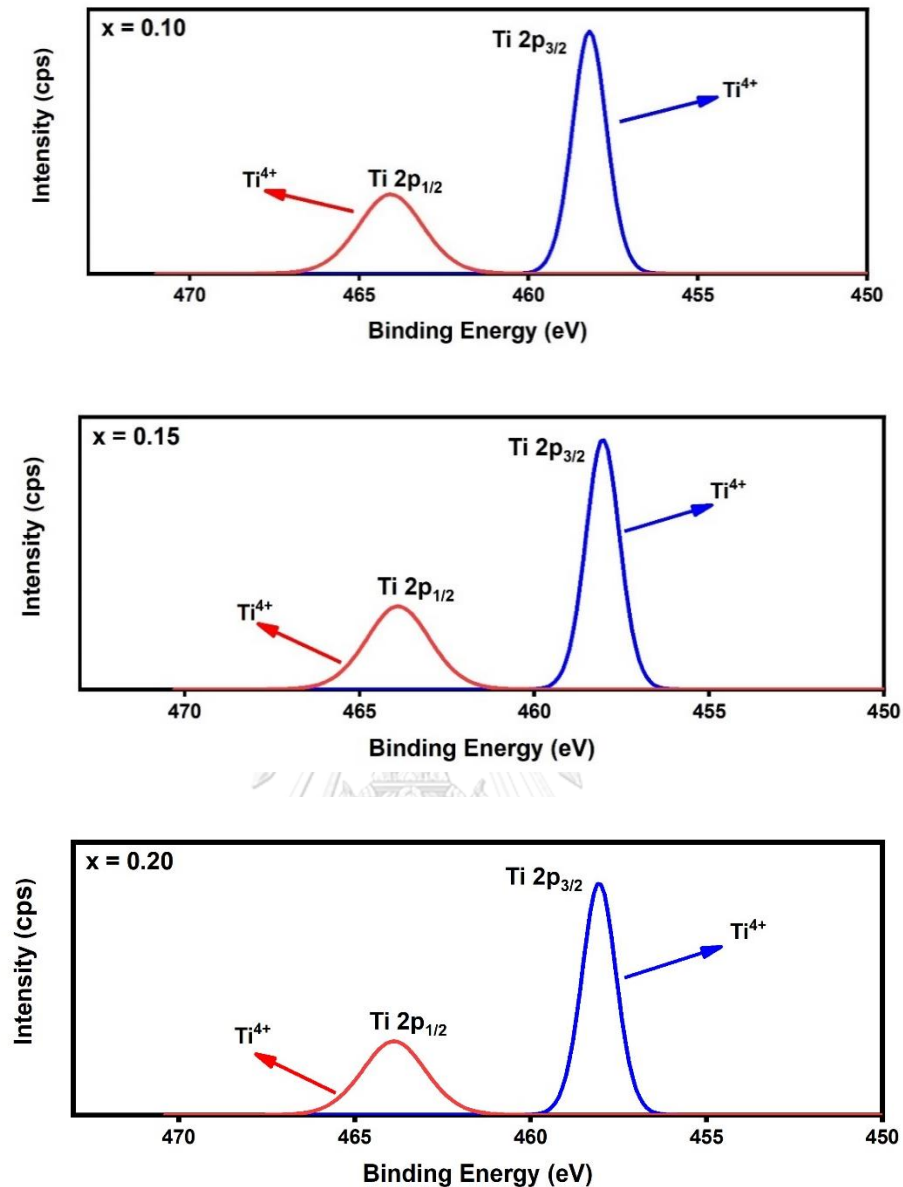
โดยในการศึกษาหัวข้อนี้ได้เจือแมงกานีสเข้าในระบบของเซรามิกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ นั้นและตรวจพบเจอค่าเลขออกซิเดชันของแมงกานีส 3 ค่า ได้แก่ +2 +3 และ +4 ซึ่งเหมือนกับการศึกษาก่อนหน้านี้ที่ได้ทำได้ทำการเจือแมงกานีสเข้าในโครงสร้างของเพอรอฟสไกต์และพบค่าเลขออกซิเดชันของแมงกานีส 3 ค่าเหมือนกับการศึกษาในหัวข้อนี้[56]

ตารางที่ 4.12 สัดส่วนของแมงกานีสที่มีวาเลนซ์ต่างกัน ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.05-0.20$

ปริมาณแมงกานีส	สัดส่วนของแมงกานีสที่วาเลนซ์ต่างกัน		
	$Mn^{2+}$	$Mn^{3+}$	$Mn^{4+}$
X=0.05	-	0.56	0.44
X=0.10	-	0.54	0.46
X=0.15	0.31	0.47	0.22
X=0.20	0.33	0.47	0.20

เมื่อวิเคราะห์ไทเทเนียมในปริมาณการเจือแมงกานีสต่างกัน พบว่าสเปกตรัมของ Ti 2p (Ti 2p spectra) เป็นคู่ จำนวน 1 คู่ เนื่องจากไทเทเนียม 2p มีสปินออบิตเป็นคู่ซึ่งได้แก่ Ti 2p<sub>3/2</sub> และ Ti 2p<sub>1/2</sub> เช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ไทเทเนียมที่ผ่านมา จากผลการวิเคราะห์พบว่าสามารถตรวจพบ 2 พีคหลักที่พลังงานยึดเหนี่ยว (bind energy) เท่ากับ 458 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 463-464 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ปริมาณการเจือตั้งแต่ x=0 จนถึง x=0.20 โดยพีคซึ่งพบอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยวในช่วง 458 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่พีคนี้จะแสดงถึง Ti 2p<sub>3/2</sub> ต่อมาที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 463-464 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึง Ti 2p<sub>1/2</sub> จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าจำนวนพีคและตำแหน่งของพีคจากไทเทเนียมไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสแตกต่างกันออกไป เมื่อนำผลวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลการศึกษาก่อนหน้านี้ [57] พบว่าพีคหลักของไทเทเนียมซึ่งแสดงอยู่ในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าวข้างต้นมีความสอดคล้องกับการศึกษาก่อนหน้านี้ จึงสามารถกล่าวได้ว่าไทเทเนียมในโครงสร้างของระบบเซรามิก NBBST ที่มีปริมาณการเจือแมงกานีสแตกต่างกันแสดงค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 ซึ่งแสดงดังรูปภาพที่ 4.7

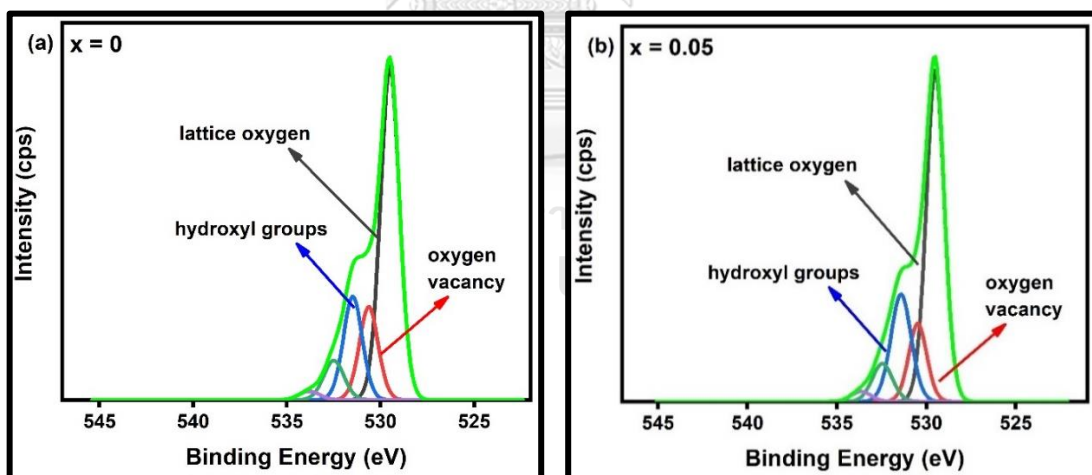


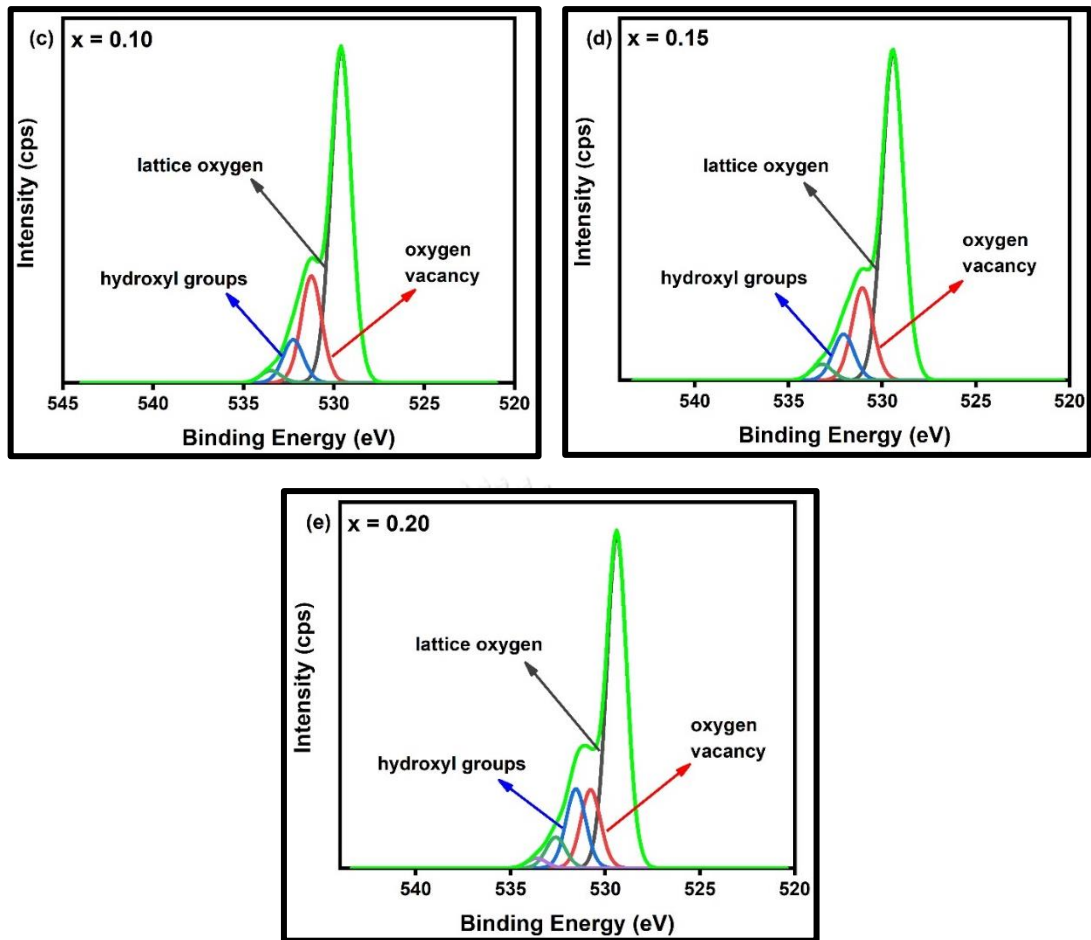


รูปที่ 4.7 เลขออกซิเดชันของไทเทเนียมที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  ในเซรามิก NBBST

เมื่อวิเคราะห์ออกซิเจนด้วยเทคนิค XPS เพื่อตรวจลักษณะของออกซิเจนที่สามารถพบได้ในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่แตกต่างกันจะแสดงดังรูปที่ 4.8 (a) ถึง (e) ซึ่งจากผลที่แสดงดังกล่าวนี้สามารถสังเกตเห็นพีคที่มีความชัดเจนได้ 5 พีค แต่ในปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x=0.10, 0.15$  จะปรากฏพีคเพียงแค่ 4 พีค พีคซึ่งมีความชัดเจนและมีความสูงมากที่สุด ในทุกปริมาณการเจือแมงกานีสจะปรากฏอยู่ที่ตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 529 อิเล็กตรอนโวลต์ พีคซึ่งปรากฏในตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวนี้จะแสดงถึงออกซิเจนที่อาศัยอยู่ที่แลตทิซ (lattice oxygen species :  $O^{2-}$ ) ในโครงสร้างของเซรามิก NBBST พีคซึ่งมีตำแหน่งถัดมาจากพีคที่มีความ

สูงที่สุด หากพิจารณาในปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0, 0.05, 0.20$  จะพบตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 530 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ถ้าหากในปริมาณการเจือแมงกานีส  $x= 0.10, 0.15$  ปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 531 อิเล็กตรอนโวลต์ พิกซึ่งปรากฏในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยวนี้แสดงถึงช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่อาศัยอยู่ภายในโครงสร้างเซรามิก NBBST พิกของออกซิเจนซึ่งปรากฏในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 531.9-532 อิเล็กตรอนโวลต์ จะเป็นพิกซึ่งสามารถแสดงการมีอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl groups :  $\text{OH}^-$ ) ในโครงสร้างของเซรามิก NBBST นอกจากสามพิกหลักที่ได้กล่าวมานั้นยังมีพิกซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้จากผลการวิเคราะห์โดยพิกเหล่านี้จะมีความสูงที่น้อยมากและปรากฏอยู่ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 532-533 อิเล็กตรอนโวลต์ พิกที่อยู่ในช่วงนี้จะแสดงถึงการมีอยู่ของซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide :  $\text{O}_2^-$ ) และความชื้น ( $\text{H}_2\text{O}$ ) เมื่อพิจารณาช่องว่างออกซิเจนจากพิกที่ปรากฏจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ที่สูงมากขึ้นจะส่งผลทำให้ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเช่นกันโดยแสดงดังตารางที่ 4.13





รูปที่ 4.8 ลักษณะของออกซิเจนที่พบในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส

$x$  เท่ากับ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.10 (d) 0.15 และ (e) 0.20

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.13 ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่ปริมาณการเจือแมงกานีสในเซรามิก NBBST

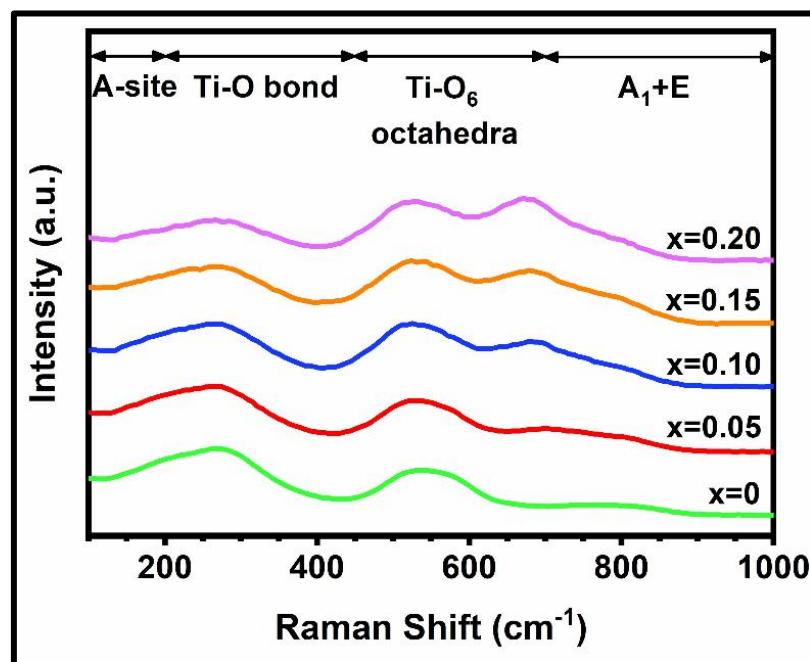
$x=0-0.20$

ปริมาณแมงกานีส	oxygen vacancies
$X=0$	0.16
$X=0.05$	0.13
$X=0.10$	0.22
$X=0.15$	0.19
$X=0.20$	0.15

#### 4.7 การทดสอบการสั่นระดับโมเลกุล (Raman spectroscopy)

จากผลการทดสอบการสั่นระดับโมเลกุลโดยวัดสเปกตรัมรามานในช่วง 100 ถึง 1000  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งงานเซรามิกจะถูกนำมาขัดผิวให้มีความเรียบก่อนทดสอบที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.9 ในการทดสอบการสั่นโมเลกุลนั้นจะแสดงการสั่นที่เกี่ยวข้องกันของพันธะระหว่างไอออนที่ตำแหน่งเอ พันธะ Ti-O การสั่น  $\text{TiO}_6$  และแถบที่ซ้อนทับของโหมด A และ E จากการนำเซรามิกไปตรวจสอบพบว่า ในช่วง 100-200  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นโหมดการสั่นภายใต้การสั่นของพันธะ A-O ซึ่งประกอบไปด้วย Na-O, Bi-O, Ba-O, Sr-O และ Ca-O จะเห็นได้ว่ารูปแบบของกราฟของเซรามิกที่มีการเจือแมงกานีสที่แตกต่างกันไม่ปรากฏพีคหรือลักษณะของคลื่นที่แตกต่างกัน แสดงได้ว่าตำแหน่งเอที่ทำพันธะกับ O ไม่มีธาตุชนิดอื่นเข้าไปร่วมทำพันธะด้วยทำให้รูปแบบการสั่นของ A-O มีลักษณะที่เหมือนกัน ในช่วงการสั่นที่ 200-450  $\text{cm}^{-1}$  เป็นรูปแบบการสั่นของพันธะ B-O ได้แก่ Ti-O และ Mn-O ซึ่งในโหมดนี้จะเกี่ยวกับความแข็งแรงของพันธะ พบว่าในช่วงความยาวดังกล่าวไม่ปรากฏพีคหรือลักษณะของคลื่นที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน แสดงถึงความแข็งแรงในการสร้างพันธะของตำแหน่งบีในเซรามิกที่มีการเจือแมงกานีสกับ O มีความแข็งแรงที่ไม่แตกต่างกัน ในช่วงการสั่นที่ 450-700  $\text{cm}^{-1}$  เป็นรูปแบบการสั่นของพันธะ B-O โดยจะเป็นการทำพันธะของไอออนตำแหน่งบีกับ O ซึ่งมีทำพันธะกันในรูปแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) ในช่วงนี้จะสนใจการสร้างพันธะของไอออนตำแหน่งบีกับ O ที่ล้อมรอบเกี่ยวกับการยืดตัว (stretching) และการบิดตัว (breathing) ของไอออนตำแหน่งบีกับ O ที่ล้อมรอบและมีโครงสร้างเป็นแบบออกตะฮีดรอล พฤติกรรมการสั่นในระดับอะตอมที่กล่าวมานั้นมักเป็นสิ่งที่สามารถตรวจพบได้ในเซรามิกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ พบว่าในช่วง ประมาณ 500-600  $\text{cm}^{-1}$  ลักษณะของคลื่นเปลี่ยนแปลงจาก 2 พีครวมกันเป็นพีคเดียวเมื่อปริมาณการเจือสูงมากขึ้น นอกจากนี้ตำแหน่งของพีคเคลื่อนที่ไปในตำแหน่งความยาวคลื่นที่ต่ำลง แต่ในช่วง 650-700  $\text{cm}^{-1}$  พบว่ามีพีคปรากฏขึ้น โดยพีคจะค่อยๆ มีความชัดมากขึ้นเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบ NBBST ที่สูงมากขึ้น โดยพีคจะปรากฏชัดเจนที่สุดในการเจือแมงกานีส 0.20 โดยโมลเข้าไปในระบบของ NBBST แสดงได้ว่าแมงกานีสบางส่วนที่ทำการเจือเข้าไปในระบบของ NBBST ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไทเทเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งบีเดิมในเซรามิกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ ส่งผลทำให้การสั่นของ  $\text{Ti-O}_6$  ที่มีโครงสร้างสร้างเป็นออกตะฮีดรอลมีรูปแบบการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไป สังเกตได้จากพีคที่เกิดขึ้นในช่วง 650 -700  $\text{cm}^{-1}$  จากงานวิจัยของ Pin Liu และคณะได้ทำการศึกษาสเปกตรัมรามานเพื่อสังเกตการแทนที่ของแมงกานีสซึ่งได้เจือเข้าไปในระบบของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.93}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  (PBLZST) พบว่าในช่วงความยาว 545  $\text{cm}^{-1}$  เกิดพีคขึ้นมาและพีคได้มีการเคลื่อนที่ไปทางซ้าย พีคมีลักษณะที่กว้างมากขึ้น ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้รายงานว่าการที่พีคในช่วง

ความยาว  $545\text{ cm}^{-1}$  ได้เกิดการเคลื่อนที่ไปทางซ้ายนั้นเป็นผลมาจากแมงกานีสได้เคลื่อนที่เข้าไปยังแลตทิซของระบบ PBLZST เป็นข้อมูลที่ช่วยยืนยันได้ว่าแมงกานีสที่เจอนั้นได้เข้าสู่ระบบของเซรามิก PBLZST [47]



รูปที่ 4.9 ลักษณะสเปกตรัมรามานของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$

#### 4.8 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก NBBST

จากรูปที่ 4.10 (a) ถึง (e) แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant,  $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss,  $\tan \delta$ ) ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ในระบบของเซรามิก NBBST โดยปกติของเซรามิก NBBST ที่ไม่มีการเจือสารใดๆ จะมีอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (Temperature at  $\epsilon_r$  maximum) อยู่ที่  $44.53\text{ }^{\circ}\text{C}$  [49] [58] ดังเห็นได้จากกราฟทางด้านล่างในรูปที่ 4.10 (a) เมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST เป็นปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลทำให้รูปแบบกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบเซรามิก NBBST ที่มีการเจือแมงกานีสในปริมาณ  $x=0.05$  ในรูปที่ 4.10 (b) จะเกิดพีคที่อุณหภูมิ  $148\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งจะมีลักษณะกว้างและแบนราบ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีความค่อนข้างคงที่ ต่อมาเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x=0.10$  ดังรูปที่ 4.10 (c) สามารถสังเกตเห็นพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกชัดเจนมากขึ้น โดยพีคที่สังเกตเห็นมีลักษณะที่แหลมและสูงมากขึ้น ในปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x=0.15$  รูปที่ 4.10 (d) ในปริมาณการ

เจือนี้พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีความสูงและแหลมมากที่สุด ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงใกล้เคียงกับเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้เจือแมงกานีส แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสเท่ากับ  $x=0.20$  รูปที่ 4.10 (e) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับมีค่าที่ลดลงและลักษณะของพีคนี้มีความแหลมน้อยลงและมีความแบนราบมากขึ้นมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดอยู่ที่ 1540 ซึ่งถือว่าเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำสุดในการศึกษานี้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงมากที่สุดมีค่าเท่ากับ 2785 ในระบบของเซรามิก NBBST ที่ได้รับการเจือแมงกานีสในปริมาณ 0.15 โดยโมลแสดงดังในตารางด้านล่าง ดังนั้นเห็นได้ว่าเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก NBBST ในปริมาณสูงมากขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากขึ้นตามจนปริมาณการเจือเท่ากับ 0.20 โดยโมลค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงและมีค่าต่ำที่สุด

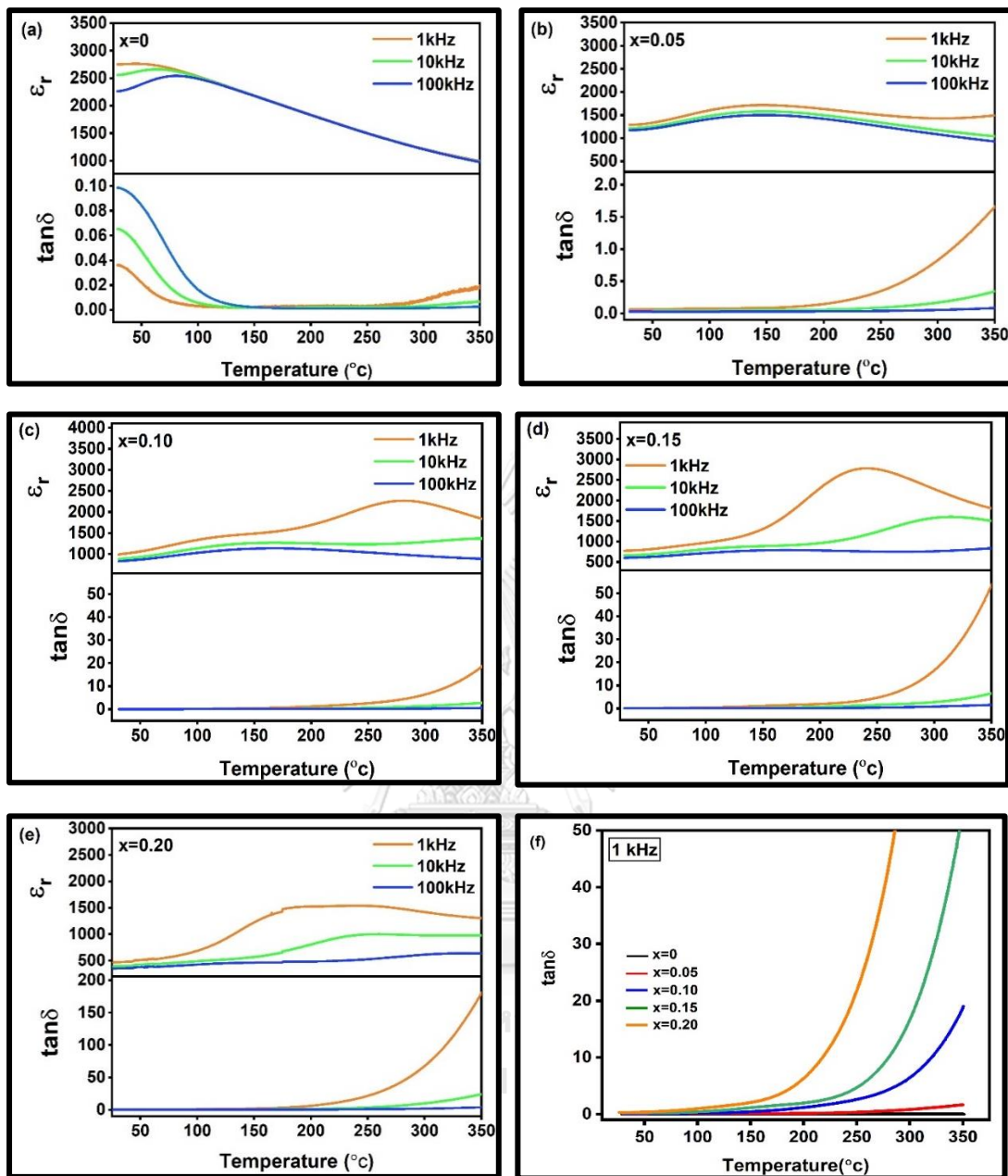
เมื่อพิจารณาเส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x = 0$  รูปที่ 4.10 (a) เส้นกราฟมีลักษณะซ้อนทับกัน ไม่เกิดการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อความถี่เปลี่ยนแปลงไป และที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในแต่ละความถี่แสดงการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งกล่าวได้ว่าเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้เจือแมงกานีสแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริก แต่ที่ปริมาณการเจือ  $x = 0.05$  เริ่มสังเกตเห็นถึงการไม่ซ้อนทับของเส้นกราฟและการกระจายตัวที่เล็กน้อยเมื่อความถี่เปลี่ยนแปลงไป แสดงถึงวัสดุเริ่มเกิดการสูญเสียสมบัติรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริก และที่ปริมาณการเจือ  $x = 0.10-0.20$  เส้นกราฟเกิดการไม่ซ้อนทับและเกิดการกระจายที่สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อความถี่เปลี่ยนแปลงไปแสดงถึงวัสดุมีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริกที่น้อยมากหรืออาจจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงของรูปแบบกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถกล่าวได้ว่าเป็นผลมาจากการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST ซึ่งแมงกานีสได้เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของไทเทเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งบีโนโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยสามารถสังเกตได้จากการศึกษาสเปกตรัมรามานที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก ไอออนแมงกานีสประจุ +3 เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของไอออนไทเทเนียม +4 เนื่องจากไอออนสองชนิดนี้มีขนาดใกล้เคียงกันจึงสามารถเกิดการแทนที่กันได้และหลังจากไอออนแมงกานีส +3 แทนที่ตำแหน่งไอออนไทเทเนียม +4 แล้วจะก่อให้เกิดตำหนิชนิดช่องว่างออกซิเจนเพื่อสร้างความสมดุลทางประจุจากปฏิกิริยาการแทนที่ของไอออนทั้งสองดังกล่าว การแทนที่ในตำแหน่งไอออนชนิดหนึ่งด้วยไอออนอีกชนิดหนึ่งลักษณะนี้เรียกว่า “Acceptor Dopants” การแทนที่ชนิดนี้จะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเป็นผลลัพท์ โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องแสดงดังตารางที่ 4.14



ตารางที่ 4.14 ค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ในปริมาณการเจือ  
แมงกานีส  $x=0-0.20$  ที่อุณหภูมิห้อง

ปริมาณแมงกานีส	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
X=0	2750.89	0.036
X=0.05	1288.43	0.057
X=0.10	992.83	0.125
X=0.15	774.38	0.185
X=0.20	470.81	0.300

ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss,  $\tan \delta$ ) เป็นค่าการวัดการสูญเสียพลังงานจากวัสดุเมื่อโพลาริเซชันในวัสดุมีการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่าที่สูงเมื่อระบบเซรามิก NBBST อยู่ในสภาวะที่มีความถี่ต่ำ ในระบบเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงมากขึ้นให้แก่ระบบพบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าที่ต่ำลงจนมีค่าใกล้เคียงเท่ากับ 0 แต่ในระบบเซรามิก NBBST ที่มีการเจือแมงกานีสตั้งแต่  $x$  เท่ากับ 0.05 ถึง 0.20 ว่ารูปแบบของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงไป ที่อุณหภูมิต่ำมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่น้อยมากหรือเข้าใกล้ 0 แต่เมื่อระบบได้รับอุณหภูมิที่สูงมากขึ้นจะทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตาม อีกทั้งเมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าในระบบ NBBST ในปริมาณที่สูงมากขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตามเช่นกัน แต่ในทางกลับกันเมื่อทำการเพิ่มค่าความถี่ให้กับระบบ NBBST ที่สูงมากขึ้นซึ่งเริ่มที่ 1, 10 และ 100 กิโลเฮิร์ต พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าที่ลดลงและมีค่าคงที่ที่ความถี่ 100 กิโลเฮิร์ต การเจือแมงกานีสเข้าในระบบเซรามิก NBBST นี้จะก่อให้เกิดตำหนิชนิดช่องว่างออกซิเจน ตำหนิชนิดนี้จะสะสมอยู่ภายในตัวชิ้นงานมากขึ้นเมื่อมีปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน หากเซรามิก NBBST ได้รับอุณหภูมิหรือสนามไฟฟ้าที่สูงมากขึ้นจากภายนอก ช่องว่างออกซิเจนจะเกิดการเคลื่อนที่ซึ่งส่งผลทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าที่เพิ่มสูงขึ้น [59] โดยแสดงดังรูปที่ 4.10 (a) ถึง (e) และ (f) แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST โดย  $x=0-0.20$  ที่สนามไฟฟ้าความเข้ม 1 กิโลเฮิร์ต



รูปที่ 4.10 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x$  เท่ากับ

(a) 0 (b) 0.05 (c) 0.10 (d) 0.15 (e) 0.20 และ

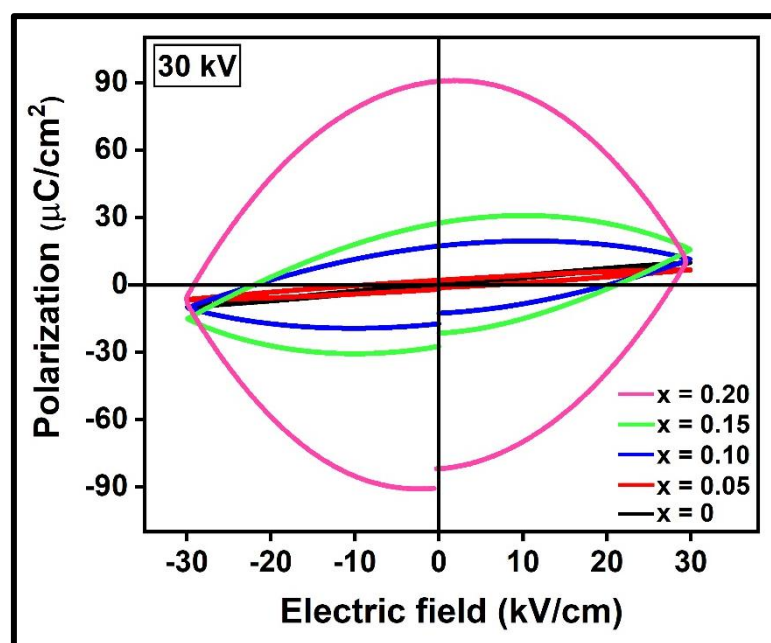
(f) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ที่  $x=0-0.20$

#### 4.9 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NBBST

ผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก NBBST ที่เจือด้วยแมงกานีสในความเข้มข้นแตกต่างกัน ซึ่งเป็นการวัดภายใต้สนามไฟฟ้าที่ 30 กิโลโวลต์ภายใต้อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่

4.11 ผลที่ได้จากการทดสอบมีลักษณะเป็นกราฟวงฮีสเทอรีซิส (P-E hysteresis loop) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชัน (Polarization) กับสนามไฟฟ้า (Electric field) ของวัสดุเซรามิก NBBST เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST พบว่าเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปยังระบบในปริมาณที่มากขึ้น ลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสจะมีลักษณะที่ขยายกว้างมากขึ้นตามเช่นกัน โดยปริมาณการเจือแมงกานีสที่ 0.20 โดยโมลมีลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสที่ขยายกว้างมากที่สุด ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) เป็นผลการทดสอบที่ได้จากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก พบว่าเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบในปริมาณที่สูงมากขึ้นจาก 0.00 เป็น 0.15 โดยโมล ค่า  $P_s$ ,  $P_r$  และ  $E_c$  มีค่าที่สูงขึ้นตามแสดงดังตารางด้านล่าง แต่การเจือแมงกานีสเพิ่มจาก 0.15 เป็น 0.20 โดยโมล  $P_s$  มีค่าลดลงจาก  $15.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  เป็น  $9.70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ซึ่ง  $P_s$  มีค่าสูงสุดเท่ากับ  $15.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่ 0.15 โดยโมล และ  $P_s$  มีค่าต่ำสุดเท่ากับ  $6.61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x=0.05$  จากผลการทดสอบพบว่าลักษณะกราฟของเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้เจือแมงกานีสและเจือแมงกานีสที่  $x=0.05$  เข้าไปในระบบเซรามิกนั้นมีลักษณะกราฟที่แคบและบาง (slim hysteresis loop) ซึ่งลักษณะของรูปแบบกราฟดังกล่าวนี้แสดงถึงว่าเซรามิก NBBST ดังกล่าวยังคงมีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกสอดคล้องกับผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งมีความน่าสนใจและเหมาะสมสำหรับการใช้เป็นตัวเก็บประจุซึ่งเป็นการพัฒนาความสามารถในอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของ NBBST ในปริมาณที่สูงขึ้นจาก  $x=0.10$  เป็น  $x=0.20$  ลักษณะกราฟวงฮีสเทอรีซิสมีลักษณะที่ขยายกว้างมากขึ้น ค่าโพลาไรเซชันคงค้างและค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนแต่ในทางกลับกันค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวมีการเปลี่ยนแปลงค่าที่น้อยมาก พื้นที่ของกราฟวงฮีสเทอรีซิสมีพื้นที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้เกิดการลดลงของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก NBBST สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อขนาดอนุภาคหรือขนาดเกรนเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้ความสามารถในการสลับโดเมน (Domain switch) และการเคลื่อนที่ของกำแพงโดเมน (Domain wall motion) เกิดได้ง่ายมากขึ้น จะทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกนั้นเพิ่มขึ้น แต่จากการศึกษาในหัวข้อนี้พบว่า เมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในปริมาณที่สูงมากขึ้นทำให้ขนาดเกรนของเซรามิก NBBST มีแนวโน้มที่ลดลง ดังนั้นจึงส่งผลให้การสลับโดเมน (Domain switch) และการเคลื่อนที่ของกำแพงโดเมน (Domain wall motion) เกิดได้ยากมากขึ้น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก NBBST จึงมีค่าลดลงเมื่อทำการเจือแมงกานีสในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น [60] นอกจากนี้การเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST จะก่อให้เกิดตำหนิประเภทช่องว่างออกซิเจนขึ้นมา ช่องว่างออกซิเจนนี้จะเป็นตำหนิที่

ไปขัดขวางการหมุนตัวของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนซึ่งอาจจะส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST ลดต่ำลง [61]



รูปที่ 4.11 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก NBBST

ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  โดยวัดภายใต้ความเข้มสนามไฟฟ้า 30 kV/cm

เมื่อทำการพิจารณาสมบัติในการกักเก็บพลังงานของเซรามิก ตามตารางที่ 4.15 ซึ่งตามทฤษฎีนั้น ความสามารถในการกักเก็บพลังงานรวม (total energy-storage density :  $W_{total}$ ) ของเซรามิกนั้นสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้านอกจากนี้ความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน (recoverable energy-storage density :  $W_{rec}$ ) การสูญเสียความหนาแน่นพลังงาน (energy storage density low :  $W_{loss}$ ) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (energy storage efficiency :  $\eta$ ) สามารถได้ข้อมูลจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก NBBST และคำนวณได้ตามสมการที่ (2.7) ถึง (2.10) ตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น ผลการศึกษาสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NBBST ที่ทำการเจือแมงกานีสในปริมาณที่ต่างกันแสดงผลตามตารางที่ 4.15 จากตารางพบว่าเมื่อเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก NBBST ปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น ค่า  $W_{total}$ ,  $W_{rec}$  และ  $W_{loss}$  มีแนวโน้มสูงขึ้นตาม แต่ในทางกลับกันค่า  $\eta$  มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST ในปริมาณที่สูงมากขึ้น ในเซรามิก NBBST ที่ไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสมีค่าความหนาแน่นในการกักเก็บพลังงาน ( $W_{rec}$ ) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน ( $\eta$ ) เท่ากับ 0.14 J/cm<sup>3</sup> และ 85.91 % ตามลำดับซึ่งเป็นค่าสูง

ที่สุดของระบบเซรามิก NBBST [62] เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสให้สูงมากขึ้น ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานมีค่าลดต่ำลงอาจเป็นผลมาจากค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงานมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน จากที่ได้กล่าวมาเมื่อทำการเจือแมงกานีสเข้าในระบบของเซรามิก NBBST จะทำให้เกิดตำหนิชนิดช่องว่างออกซิเจน ตำหนิชนิดนี้เมื่ออยู่ภายใต้การกระตุ้นจากภายนอก เช่น อุณหภูมิหรือสนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดการสูญเสียของค่าไดอิเล็กทริก เมื่อค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงมากขึ้นส่งผลให้ค่าการสูญเสียความหนาแน่นพลังงานเพิ่มขึ้นตามจนนำไปสู่การลดลงของประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน[59]

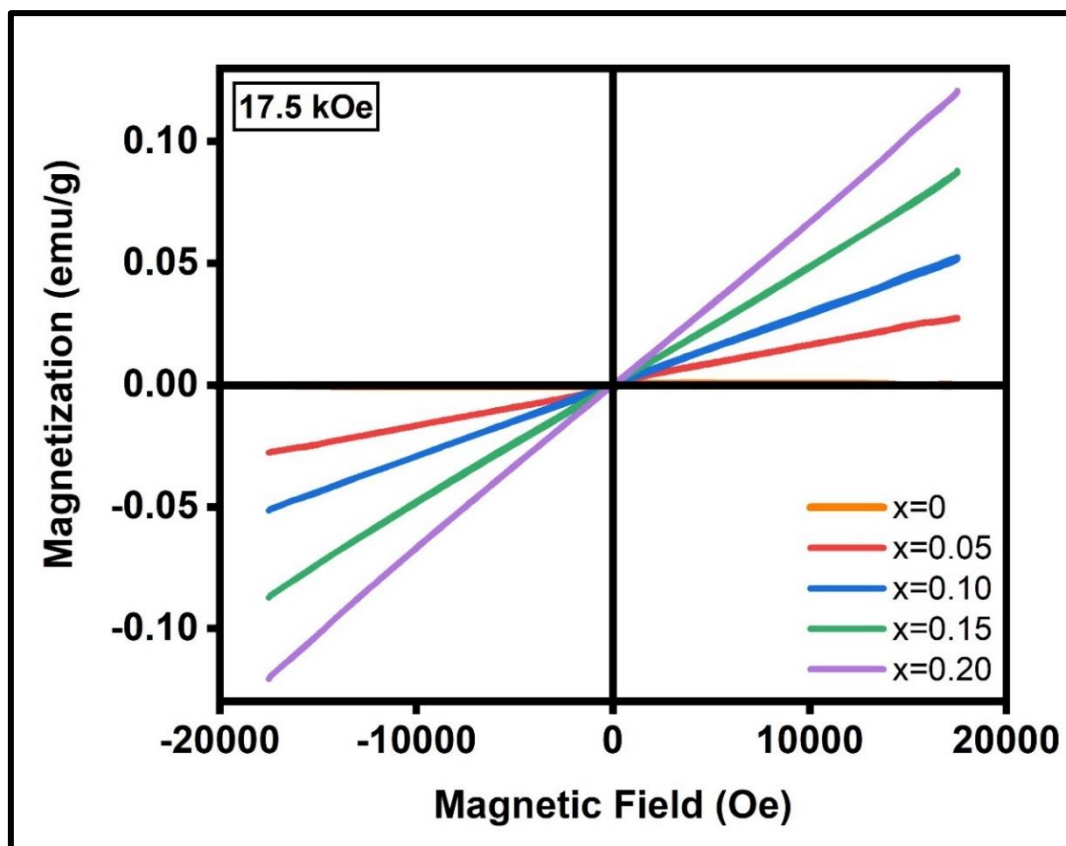
ตารางที่ 4.15 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$

ปริมาณ แมงกานีส	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$W_{\text{total}}$ ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	$W_{\text{rec}}$ ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	$W_{\text{loss}}$ ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ %
X=0	9.81	0.60	1.04	0.16	0.14	0.02	85.91
X=0.05	6.61	1.97	7.05	0.12	0.07	0.05	56.82
X=0.10	11.25	17.19	20.21	-	-	-	-
X=0.15	15.65	27.43	21.21	-	-	-	-
X=0.20	9.70	90.58	27.88	-	-	-	-

#### 4.10 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก NBBST

ผลการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของวัสดุเซรามิก NBBST ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น (VSM) ซึ่งการวัดใช้ความเข้มของสนามแม่เหล็กสูงสุดที่ 17.5 kOe ที่อุณหภูมิห้อง ผลการศึกษาแสดงออกมาในรูปแบบวงฮิสเทอรีซิสของความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันกับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กดังรูปที่ 4.14 โดยสามารถวิเคราะห์ค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization :  $M_s$ ) ค่าแม่เหล็กคงเหลือ (remnant magnetization :  $M_r$ ) และค่าสนามโคเออร์ซีฟ ( $H_c$ ) ได้ดังตารางที่ 4.16 จากลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$  พบว่ามีลักษณะที่คล้ายกันคือความเป็นแม่เหล็กตอบสนองแบบเส้นตรงที่แคบ มีความต่างกันตรงที่ความสูงหรือความชันของค่าความเป็นแม่เหล็ก ซึ่งจากลักษณะดังกล่าวแสดงว่า

เซรามิก NBBST ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสที่  $x = 0-0.20$  แสดงความเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (paramagnetic) นอกจากนี้วงเวียนอิซเทอร์ซีสนั้นแสดงให้เห็นว่าที่เซรามิก NBBST ซึ่งไม่ได้ทำการเจือแมงกานีสเส้นกราฟมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยเมื่อค่าความเป็นแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงไป แต่หากเริ่มมีการเจือแมงกานีสในปริมาณ  $x=0.05-0.2$  เข้ามาในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ลักษณะของวงอิซเทอร์ซีสมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยกราฟจะมีความสูงของปลายกราฟที่มากขึ้นเมื่อมีปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มขึ้นตาม เมื่อพิจารณาที่ค่า  $M_s$  พบว่าเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มขึ้นจาก  $x=0$  จนถึง  $x=0.20$  ค่า  $M_s$  จะแสดงค่าเพิ่มขึ้นตามเช่นกัน โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $0.001 \text{ emu/g}$  ที่การเจือแมงกานีส  $x=0$  กลายเป็นเท่ากับ  $0.121 \text{ emu/g}$  ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.02$  ซึ่งถือว่าเป็นค่า  $M_s$  มีค่าสูงสุดในการศึกษานี้ แต่ถ้าหากพิจารณาที่ค่า  $M_r$  และค่า  $H_c$  พบว่ามีค่าที่น้อย และมีการเปลี่ยนแปลงค่าที่น้อยเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสเปลี่ยนแปลงไปหากเทียบกับค่า  $M_s$  จากตารางที่ 4.16 แสดงให้เห็นได้ว่าการเจือแมงกานีสในปริมาณที่สูงขึ้นจะส่งผลทำให้ค่า  $M_s$  มีค่าสูงเพิ่มขึ้นตามเช่นกัน เนื่องจากหากพิจารณาที่การจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) ของแมงกานีสไอออนพบว่าแมงกานีสไอออนมีจำนวนอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (unpaired electron) เท่ากับ 5, 4 และ 3 ที่ค่าเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2, +3 และ +4 ตามลำดับ [63] อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวที่ปรากฏนี้สามารถถูกเหนี่ยวนำได้จากสนามแม่เหล็กภายนอกจึงส่งผลทำให้ความเป็นแม่เหล็กในวัสดุเซรามิก NBBST มีค่าสูงมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงขึ้นตาม ในทางกลับกันเซรามิก NBBST ซึ่งไม่ได้เจือแมงกานีส หากพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไทเทเนียมพบว่าไม่ปรากฏอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว ดังนั้นเมื่อทำการให้สนามแม่เหล็กจากภายนอกจึงไม่เกิดการเหนี่ยวนำได้ชัดเจนเมื่อเทียบกับการมีอยู่ของแมงกานีส จากผลซึ่งแสดงดังนี้สามารถกล่าวได้ว่าการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBST นั้นจะช่วยส่งเสริมสมบัติแม่เหล็กในตัววัสดุให้สูงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อสังเกตที่ ค่า  $M_r$  พบว่ามีค่าที่น้อยแสดงได้ว่าวัสดุเซรามิก NBBST จะแสดงค่าความเป็นแม่เหล็กที่น้อยมากหากไม่มีการให้สนามแม่เหล็กจากภายนอก ซึ่งถือว่าสมบัตินี้สมบัติที่สามารถพบได้ในวัสดุที่ความเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก



รูปที่ 4.14 วงอิซเทอริซิสแสดงสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก NBBST  
ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$

ตารางที่ 4.16 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมบัติแม่เหล็กในเซรามิก NBBST  
ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0-0.20$

ปริมาณแมงกานีส	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
X=0	0.001	1.556	2.031
X=0.05	0.028	5.929	5.497
X=0.10	0.053	1.603	5.475
X=0.15	0.088	1.77	5.621
X=0.20	0.121	2.308	5.475



จากผลการศึกษาทั้งหมดซึ่งได้รายงานมาดังนี้สามารถสรุปได้ว่าเซรามิก NBBST ได้เจือด้วยแมงกานีสที่ปริมาณ  $x=0-0.20$  เมื่อหลังจากเจือแล้วนำไปสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียสและตรวจสอบเฟสของเซรามิก NBBST ด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าแมงกานีสออกไซด์สามารถแพร่เข้าสู่ NBBST ได้อย่างสมบูรณ์ และไม่พบเฟสทุติยภูมิหลังจากการเจือแมงกานีส โดยเฟสที่ปรากฏคือ โครงสร้างคิวบิก (cubic phase :  $Pm3m$ ) เมื่อเพิ่มปริมาณแมงกานีสซึ่งเจือเข้าไปในโครงสร้างของเซรามิก NBBST ให้สูงมากขึ้นส่งผลให้พีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เคลื่อนที่ไปในทิศทางซึ่งมีค่า  $2\theta$  สูงมากขึ้นและส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดลงตามเช่นกัน ต่อมาเมื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก NBBST ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่บริเวณผิวพบว่าเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มปริมาณสูงมากขึ้นส่งผลทำให้ขนาดเกรนมีขนาดเล็กลงตาม ซึ่งในการศึกษาความหนาแน่นของเซรามิก NBBST มีผลการทดสอบในแนวเดียวกันคือเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสในโครงสร้างเซรามิกส่งผลให้ความหนาแน่นของเซรามิกลดลงตามเช่นกัน การศึกษาองค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอ็กซ์ (XRF) และเทคนิครังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) รายงานปริมาณองค์ประกอบเคมีแต่ละธาตุซึ่งมีความใกล้เคียงกับปริมาณตามซึ่งที่ได้คำนวณเอาไว้ในการศึกษาสถานะทางเคมีของแมงกานีส ไทเทเนียม และออกซิเจน ซึ่งศึกษาโดยใช้เครื่อง XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ในการศึกษาพบว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.05-0.10$  แมงกานีสแสดงเลขออกซิเดชัน 2 สถานะได้แก่ +3 และ +4 อยู่ร่วมกันในระบบเซรามิกนี้ แต่ที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.15-0.20$  แมงกานีสแสดงเลขออกซิเดชัน 3 สถานะได้แก่ +2 +3 และ +4 อยู่ร่วมกัน ในทางกลับกันสถานะไทเทเนียมในทุกปริมาณการเจือพบว่าแสดงเลขออกซิเดชันที่สถานะเดียวคือ +4 สำหรับออกซิเจนนั้นพบว่าแสดงปริมาณช่องว่างออกซิเจนสูงมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้น ในการศึกษาการสั่นระดับโมเลกุล (Raman spectroscopy) พบว่าในช่วงความยาวคลื่น  $650-700\text{ cm}^{-1}$  ปรากฏพีคชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงเพิ่มขึ้นตามแสดงได้ว่าแมงกานีสที่ทำการเจือเข้าไปในระบบของ NBBST ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไทเทเนียม ในการศึกษาสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก NBBST นั้นศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่าที่เซรามิก NBBST ซึ่งไม่ได้เจือแมงกานีสแสดงสมบัติประเภทรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อเริ่มเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบเซรามิก เซรามิกเริ่มแสดงการสูญเสียสมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแมงกานีสที่เจือเพิ่มขึ้น เมื่อศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติการกักเก็บพลังงานของเซรามิกเชิง NBBST พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้นค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_s$ ) มีค่าสูงเพิ่มขึ้นจนมี



ค่าสูงสุดอยู่ที่ปริมาณการเจือแก่งานีส  $x=0.15$  แต่ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานของเซรามิก NBBSCT มีประสิทธิภาพลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแก่งานีสสูงมากขึ้น สุดท้ายสำหรับการศึกษาสมบัติแม่เหล็กเซรามิก NBBSCT พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแก่งานีสสูงมากขึ้น ส่งผลให้ค่าแม่เหล็กอิ่มตัว ( $M_s$ ) เพิ่มขึ้นตามอย่างชัดเจน



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการปรับปรุงสมบัติทางด้านแม่เหล็กและไฟฟ้าของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เอนโทโรปีสูง โดยทำการเจือแมงกานีสเข้าไปในตำแหน่งบี (B-site) ของเซรามิกเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเซรามิกที่ศึกษาคือโซเดียมบิสมาทแบเรียมสตรอนเชียมแคลเซียมไททานเนต  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  : NBSCT) ที่เจือด้วยแมงกานีสตามสูตรเคมีดังนี้  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ในการเจือแมงกานีสนั้นจะทำการกำหนดความเข้มข้นของแมงกานีสเท่ากับ  $x$  โดย  $x$  มีค่าเป็น 0, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 การเตรียมผงเซรามิกนั้นเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 975 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และทำการเผาผนึกภายในถ้วยอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที นำเซรามิกหลังจากการสังเคราะห์นำไปวิเคราะห์ผลพบว่าผงเซรามิกหลังจากการเผาแคลไซน์นั้นมีโครงสร้างเป็นรูปแบบคิวบิก ( $Pm-3m$ ) และมีการตรวจพบเจือเฟสทุติยภูมิโครงสร้างแบบออโรธอมบิก แต่เมื่อศึกษาโครงสร้างของเซรามิกหลังจากเผาผนึกแล้วพบว่าทุกปริมาณการเจือพบโครงสร้างรูปแบบคิวบิกและไม่มีการปรากฏของเฟสทุติยภูมิ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคพบว่าเพื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้นส่งผลให้แนวโน้มของขนาดเกรนมีขนาดลดลง ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าประมาณ 11.08-8.07 ไมโครเมตร ( $\mu\text{m}$ ) และจากการวัดความหนาแน่นของเซรามิก NBSCT พบว่าค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเช่นกันเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้น โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 5.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density) อยู่ที่เท่ากับ 97.18% การศึกษาองค์ประกอบเคมีพบว่าปริมาณธาตุที่ปรากฏมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณธาตุตามที่ได้คำนวณไว้ นอกจากนี้เมื่อศึกษาสถานะทางเคมีของแมงกานีสที่เจือเข้าไปในเซรามิก NBSCT พบว่าที่ปริมาณการเจือแมงกานีส  $x=0.05$  และ 0.10 แมงกานีสแสดงเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 และ +4 แต่ที่ปริมาณการเจือแมงกานีสสูงขึ้นไปเท่ากับ  $x=0.15$  และ 0.20 แมงกานีสแสดงค่าเลขออกซิเดชัน 3 สถานะ ได้แก่ +2 +3 และ +4 เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก NBSCT พบว่าเซรามิก NBSCT ซึ่งไม่ได้เจือแมงกานีสแสดงพฤติกรรมเป็นแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อเริ่มเจือแมงกานีสเซรามิก NBSCT เริ่มสูญเสียพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อีกทั้งเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสสูงมากขึ้นค่าการสูญเสียอิเล็กทริกมีค่าสูงเพิ่มขึ้นตาม สมบัติการกักเก็บพลังงานนั้นแสดงค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานสูงสุด ( $\eta$ ) เท่ากับ 85.91 % ในเซรามิก

NBBSCT ซึ่งไม่ได้เจอแมงกานีส ภายใต้สนามไฟฟ้า 30 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ในการศึกษาสมบัติแม่เหล็กพบว่าเซรามิก NBBSCT เมื่อมีการเจือแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแมงกานีสที่สูงมากขึ้นส่งผลให้ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่าสูงเพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นจากงานวิจัยนี้เห็นได้ว่าการเจือแมงกานีสเข้าไปในระบบของเซรามิก NBBSCT ส่งผลทำให้สมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก NBBSCT เปลี่ยนแปลงไป แต่โครงสร้างของเซรามิกยังคงมีรูปแบบเป็นแบบเพอรอฟสไกต์

## 5.2. ข้อเสนอแนะ

1. ในระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์สารนั้น เมื่อได้ผงเซรามิก NBBSCT ซึ่งผ่านการเผาแคลไซน์ แล้วนั้นควรหาตะแกรงหรือแผ่นกรองมากรองระหว่างเทสารใส่ภาชนะเพื่อให้ได้ผงเซรามิกที่มีขนาดใกล้เคียง โดยจัดส่งผลดีหากนำผงเซรามิกซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกันไปเผาผนึก เช่น ขนาดเกรนมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน หรือเซรามิกมีความหนาแน่นสูง
2. ควรมีการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิครีฟายน์ (Rietveld refine method) ซึ่งเป็นการศึกษาเชิงลึกเกี่ยวกับโครงสร้างของสาร ผลมีความละเอียดสูงและมีความแม่นยำ
3. ควรมีการศึกษาโครงสร้างตัวอย่างในระดับอะตอมเพิ่มเติมด้วยเทคนิค XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคการตรวจสอบคุณสมบัติของสาร โดยอาศัยการกระตุ้นอะตอมด้วยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเหมาะสม
4. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเซรามิก NBBSCT ด้วยเทคนิค EDS ในโหมดแมปปิง (mapping analysis) เพื่อศึกษาการกระจายของธาตุชนิดต่างๆที่ได้ผสมกันในขั้นตอนการสังเคราะห์เซรามิก เนื่องจากเซรามิก NBBSCT ที่ได้รับการเจือแมงกานีสนั้นมีชนิดของธาตุที่แตกต่างกันหลายชนิดจึงควรมีการศึกษาเพื่อดูการกระจายตัวของธาตุแต่ละชนิด หากธาตุมีการกระจายตัวไม่ดีนั้นแล้วจะส่งผลต่อสมบัติต่างๆของเซรามิกที่เปลี่ยนแปลงไป หรือการกระจายตัวของธาตุแต่ละชนิดในเซรามิกนั้นอาจจะมีความเชื่อมโยงถึงความเหมาะสมในขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นและสังเคราะห์เซรามิก ความเหมาะสมของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และเผาผนึก รวมไปถึงความเหมาะสมของวิธีการในการสังเคราะห์สาร
5. ควรศึกษาสมบัติเฟโรอิเล็กทริกในความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าด้วยสนามไฟฟ้าที่มีความเข้มมากขึ้น โดยเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าไปจนถึงความเข้มที่สามารถทำให้เซรามิกเกิดการแตกหักได้ เพื่อทดสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกและความสามารถในการกักเก็บพลังงานของเซรามิกที่ความเข้มสนามไฟฟ้ามากขึ้น

6. ควรมีการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันกับอุณหภูมิ (M-T curve) เพิ่มเติมเพื่อศึกษาพฤติกรรมของค่าแมกนีไทเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป รวมไปถึงควรเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็กซึ่งใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันกับความเข้มสนามแม่เหล็ก โดยความเข้มสนามแม่เหล็กควรมีเข้มมากถึง 30 kOe เนื่องจากที่ความเข้มสนามแม่เหล็กมากขึ้น เซรามิก NBBST อาจจะแสดงพฤติกรรมซึ่งน่าสนใจเพิ่มเติม



## บรรณานุกรม

- [1] A. Jain, Y. G. Wang, and L. N. Shi, "Recent developments in BaTiO<sub>3</sub> based lead-free materials for energy storage applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 928, p. 167066, 2022/12/20/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167066>.
- [2] Z. Yang, H. Du, L. Jin, and D. Poelman, "High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: design strategies and challenges," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 34, pp. 18026-18085, 2021, doi: 10.1039/d1ta04504k.
- [3] V. Veerapandiyar, F. Benes, T. Gindler, and M. Deluca, "Strategies to Improve the Energy Storage Properties of Perovskite Lead-Free Relaxor Ferroelectrics: A Review," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 24, Dec 16 2020, doi: 10.3390/ma13245742.
- [4] L. C. C. B. Oliveira *et al.*, "Reviewing perovskite oxide sites influence on electrocatalytic reactions for high energy density devices," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 81, pp. 1-19, 2023, doi: 10.1016/j.jechem.2023.02.013.
- [5] C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, "High-entropy ceramics," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 295-309, 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
- [6] J. Chen *et al.*, "Band gap modulation and improved magnetism of double perovskite Sr<sub>2</sub>KMoO<sub>6</sub> (K = Fe, Co, Ni, Mn) doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics," *Ceramics International*, vol. 48, no. 6, pp. 7629-7635, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.307.
- [7] Z. Liu *et al.*, "Recent progress in bismuth-based high Curie temperature piezo-/ferroelectric perovskites for electromechanical transduction applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 26, no. 5, p. 101016, 2022/10/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.101016>.
- [8] B. Aïssa, A. Ali, and F. El-Mellouhi, "Oxide and Organic-Inorganic Halide Perovskites with Plasmonics for Optoelectronic and Energy Applications: A Contributive Review," *Catalysts*, vol. 11, no. 9, 2021, doi: 10.3390/catal11091057.
- [9] M. H. Rubel *et al.*, "Superconducting double perovskite bismuth oxide (Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub>(Bi<sub>1.00</sub>)<sub>4</sub>O<sub>12</sub> prepared by low-temperature hydrothermal reaction."
- [10] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, and K. Zhu, "Stabilizing Perovskite

- Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 284-292, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [11] M. Dragoman, A. Cismaru, M. Aldrigo, A. Radoi, A. Dinescu, and D. Dragoman, "MoS<sub>2</sub> thin films as electrically tunable materials for microwave applications," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 24, 2015, doi: 10.1063/1.4938145.
- [12] J. Su and J. Zhang, "Recent development on modification of synthesized barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) and polymer/BaTiO<sub>3</sub> dielectric composites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 3, pp. 1957-1975, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-0494-y.
- [13] A. K. Bain and P. Chand, *Ferroelectrics: Principles and applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [14] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, and W. Cao, "Losses in ferroelectric materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 89, pp. 1-48, 2015.
- [15] T. Garg, N. Dabra, and J. S. Hundal, "Ferroelectric Ceramic-Polymer Nanocomposites for Applications in Dielectric Energy Storage Capacitors," in *Encyclopedia of Materials: Electronics*, 2023, pp. 463-498.
- [16] I. Kajiwara, S. Kitabatake, N. Hosoya, and S. Maeda, "Design of dielectric elastomer actuators for vibration control at high frequencies," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 157-158, pp. 849-857, 2019/07/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2019.05.019>.
- [17] T. M. Levitskaya and B. K. Sternberg, "Parameters describing the material behavior in an electromagnetic field," *Electrical Spectroscopy of Earth Materials*, pp. 3-15, 2019.
- [18] M. Ohring, "14 - MAGNETIC PROPERTIES OF MATERIALS," in *Engineering Materials Science*, M. Ohring Ed. San Diego: Academic Press, 1995, pp. 711-746.
- [19] J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz, "Chapter 14 - Physical properties," in *Introduction to Materials Science*, J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz Eds. Oxford: Elsevier, 2002, pp. 339-377.
- [20] S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, and K. Edalati, "High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*,

vol. 146, 2021, doi: 10.1016/j.msar.2021.100644.

[21] C. M. Rost *et al.*, "Entropy-stabilized oxides," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, p. 8485, 2015.

[22] L. Zhang, Y. Pu, M. Chen, X. Peng, B. Wang, and J. Shang, "Design strategies of perovskite energy-storage dielectrics for next-generation capacitors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, no. 14, pp. 5713-5747, 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.037.

[23] Y. B. Adediji, A. M. Adeyinka, D. I. Yahya, and O. V. Mbelu, "A review of energy storage applications of lead-free BaTiO<sub>3</sub>-based dielectric ceramic capacitors," *Energy, Ecology and Environment*, pp. 1-19, 2023.

[24] Y. B. Adediji, A. M. Adeyinka, D. I. Yahya, and O. V. Mbelu, "A review of energy storage applications of lead-free BaTiO<sub>3</sub>-based dielectric ceramic capacitors," *Energy, Ecology and Environment*, vol. 8, no. 5, pp. 401-419, 2023, doi: 10.1007/s40974-023-00286-5.

[25] S. Islam, A. Siddika, N. Khatun, M. S. Hossain, M. H. A. Begum, and N. A. Ahmed, "Structural, dielectric and electric properties of manganese-doped barium titanate," *Int. J. Nanoelectron. Mater*, vol. 11, no. 4, pp. 419-426, 2018.

[26] M. Lallart, *Ferroelectrics: Material Aspects*. BoD-Books on Demand, 2011.

[27] S. Anwar *et al.*, "Structural, dielectric, ferroelectric, and electromechanical performance of Mn modified (BaCa)(ZrTi)O<sub>3</sub> ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 292, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126829.

[28] M. Zhu, H. Hu, N. Lei, Y. Hou, and H. Yan, "MnO Modification on Microstructure and Electrical Properties of Lead-Free Bi<sub>0.485</sub>Na<sub>0.425</sub>K<sub>0.06</sub>Ba<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub> Solid Solution Around Morphotropic Phase Boundary," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, pp. E107-E113, 2009, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02444.x.

[29] R. Pramanik, M. K. Sahukar, Y. Mohan, B. Praveenkumar, S. R. Sangawar, and A. Arockiarajan, "Effect of grain size on piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of PMN-PT ceramics," *Ceramics International*, vol. 45, no. 5, pp. 5731-5742, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.039.

[30] R. Verma *et al.*, "Structural, optical, and electrical properties of vanadium-doped, lead-free BCZT ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 869, p.

159520, 2021.

[31] R. Barman, S. K. Singh, and D. Kaur, "Structural phase transition and enhanced ferroelectricity in Bi (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films deposited by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 594, pp. 80-87, 2015.

[32] L. Jin *et al.*, "Diffuse phase transitions and giant electrostrictive coefficients in lead-free Fe<sup>3+</sup>-doped 0.5Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 45, pp. 31109-31119, 2016.

[33] R. A. M. Gotardo *et al.*, "Improved magnetic properties and structural characterizations in Mn doped 0.9BiFeO<sub>3</sub>-0.1BaTiO<sub>3</sub> compositions," *Scripta Materialia*, vol. 130, pp. 161-164, 2017/03/15/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.034>.

[34] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, Y. Lee, H. Zhou, and S. S. Wong, "Composition-dependent magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solution nanostructures," *Physical Review B*, vol. 82, no. 2, p. 024431, 2010.

[35] J. Sahadevan, M. Radhakrishnan, N. Padmanathan, S. Esakki Muthu, P. Sivaprakash, and M. Kadiresan, "Effect of Mn substitution on magnetic behaviour of oxygen defective LaCoO<sub>3</sub> perovskite oxide," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 284, p. 115875, 2022/10/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115875>.

[36] S. Zhou, L. He, S. Zhao, Y. Guo, J. Zhao, and L. Shi, "Size-dependent structural and magnetic properties of LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 31, pp. 13522-13526, 2009.

[37] D. Seth, N. Seth, and P. Dhariwal, "Application of value stream mapping (VSM) for lean and cycle time reduction in complex production environments: a case study," *Production Planning & Control*, vol. 28, no. 5, pp. 398-419, 2017.

[38] J. Epp, "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016, pp. 81-124.

[39] U. B. Gawas, V. K. Mandrekar, and M. S. Majik, "Chapter 5 - Structural analysis of proteins using X-ray diffraction technique," in *Advances in Biological Science Research*, S. N. Meena and M. M. Naik Eds.: Academic Press, 2019, pp. 69-84.

[40] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review,"



in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, vol. 2018, pp. 7-9.

[41] K. V. Chandekar, M. Shkir, A. Khan, and S. AlFaify, "3 - Novel magnetic materials preparation, characterizations and their applications," in *Fundamentals and Industrial Applications of Magnetic Nanoparticles*, C. M. Hussain and K. K. Patankar Eds.: Woodhead Publishing, 2022, pp. 67-116.

[42] C. Wang *et al.*, "Preparation of optimum degreasing–sintering process for metal–polymer blending low temperature 3D printing," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 25, no. 3, pp. 515-529, 2018, doi: 10.1108/rpj-03-2018-0071.

[43] D. N. G. Krishna and J. Philip, "Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges," *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, p. 100332, 2022/12/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.

[44] S. G. Pandya, "Modification of Inert Gas Condensation Technique to Achieve Wide Area Distribution of Nanoparticles and Synthesis and Characterization of Nanoparticles for Semiconductor Applications," 2016.

[45] Y. H. Huang, B. Liu, X. Q. Liu, J. Li, and Y. J. Wu, "Defect dipoles induced high-energy storage density in Mn-doped BST ceramics prepared by spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 4, pp. 1904-1911, 2018, doi: 10.1111/jace.16088.

[46] X.-P. Jiang, L. Li, C. Chen, X.-J. Wang, and X.-H. Li, "Effects of Mn-doping on the properties of  $(\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  lead-free ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 574, pp. 88-91, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.048.

[47] P. Liu *et al.*, "Structure variation and energy storage properties of acceptor-modified PBLZS antiferroelectric ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, doi: 10.1111/jace.16094.

[48] P. Maneesha *et al.*, "Effect of oxygen vacancies and cationic valence state on multiferroicity and magnetodielectric coupling in  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot (x)\text{LaFeO}_3$  solid solution," *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172587.

[49] J. Fang, T. Wang, K. Li, Y. Li, and W. Gong, "Energy storage properties of Mn-

modified  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_3$  high-entropy relaxor-ferroelectric ceramics," *Results in Physics*, vol. 38, p. 105617, 2022.

[50] K. Xue, J. Xie, M. Wang, and L. Li, "Defect structure and dielectric properties of Mn-doped X8R  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics with high permittivity: Experiments and first-principle calculations," *Ceramics International*, vol. 49, no. 11, pp. 16514-16523, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.12.043.

[51] K. Yi, Q. Tang, Z. Wu, and X. Zhu, "Unraveling the Structural, Dielectric, Magnetic, and Optical Characteristics of Nanostructured  $\text{La}_{2}\text{NiMnO}_{6}$  Double Perovskites," *Nanomaterials (Basel)*, vol. 12, no. 6, Mar 16 2022, doi: 10.3390/nano12060979.

[52] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, and F. L. Cras, "Thorough XPS analyses on overlithiated manganese spinel cycled around the 3V plateau," *Applied Surface Science*, vol. 411, pp. 449-456, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.205.

[53] H. Sawaguri, D. Yasuhara, and N. Gokon, "Redox Performance and Optimization of the Chemical Composition of Lanthanum–Strontium–Manganese-Based Perovskite Oxide for Two-Step Thermochemical  $\text{CO}_2$  Splitting," *Processes*, vol. 11, no. 9, 2023, doi: 10.3390/pr11092717.

[54] H. Nesbitt and D. Banerjee, "Interpretation of XPS Mn (2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of  $\text{MnO}_2$  precipitation," *American Mineralogist*, vol. 83, no. 3-4, pp. 305-315, 1998.

[55] M. Oku, K. Hirokawa, and S. Ikeda, "X-ray photoelectron spectroscopy of manganese–oxygen systems," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 7, no. 5, pp. 465-473, 1975/01/01/ 1975, doi: [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)85010-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(75)85010-9).

[56] Y. Noguchi, "Defect chemistry in perovskite ferroelectrics—History, present status, and future prospects—," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 129, no. 6, pp. 271-285, 2021, doi: 10.2109/jcersj2.21039.

[57] J.-Y. Baek, L. T. Duy, S. Y. Lee, and H. Seo, "Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on  $\text{SrTiO}_3$ ," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 42, pp. 28-37, 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.12.006.

[58] Y. Pu, Q. Zhang, R. Li, M. Chen, X. Du, and S. Zhou, "Dielectric properties and

electrocaloric effect of high-entropy  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  ceramic," *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 22, 2019, doi: 10.1063/1.5126652.

[59] L. Zhang *et al.*, "Defect structure-electrical property relationship in Mn-doped calcium strontium titanate dielectric ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 10, pp. 4638-4648, 2017, doi: 10.1111/jace.14994.

[60] S. Shalu, S. Roy, A. Mukherjee, T. Bal, S. K. Rout, and B. Dasgupta Ghosh, "Effect of Mn-doping on the morphological and electrical properties of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  materials for energy storage application," *Ceramics International*, vol. 48, no. 18, pp. 25816-25825, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.256.

[61] Z. Chai *et al.*, "Structural transition, defect complexes and improved ferroelectric behaviors of  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sr}_{0.03}\text{Gd}_{0.09}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3/\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  bilayer thin films," *Ceramics International*, vol. 44, no. 13, pp. 15770-15777, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.253.

[62] H. Zheng *et al.*, "Comprehensive optimization of piezoelectric coefficient and depolarization temperature in Mn-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead-free piezoceramics," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 172, pp. 255-263, 2024, doi: 10.1016/j.jmst.2023.06.043.

[63] P. Singh, B. Singh, and M. Gupta, " $\text{Fe}^{+3}$ -  $\text{Mn}^{+4}$  and  $\text{Ti}^{+4}$ -  $\text{Mn}^{+3}$  interactions effect on the structural, electronic, magnetic and magnetoelectronic properties of perovskite manganites," *Ceramics International*, vol. 48, no. 3, pp. 4074-4079, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.197.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พีระพัศ เมลืองศิลป์
วัน เดือน ปี เกิด	7 กรกฎาคม 2541
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลนพรัตนราชธานี กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยี
ที่อยู่ปัจจุบัน	83/84 หมู่บ้านสัมมากรมีนบุรี 2 ซอยสามวา 20 ถนนสามวา แขวงบางชัน เขตคลองสามวา กรุงเทพมหานคร 10510
ผลงานตีพิมพ์	Peerapat Malaungsila & Natthaphon Raengthon (2023, May 25-26). Influence of Manganese Dopants on Electrical and Magnetic Properties of High Entropy Perovskite Oxides. The 29th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 14th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology, Mandarin Hotel Managed by Centre Point, Bangkok, Thailand