

อภิธานการ



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาโครงสร้างเฟสของเซรามิกไดอิเล็กทริก (1-x)BNKLT-xBZT ด้วยเทคนิค

การดูดกลืนรังสีเอกซ์

Phase structure study of (1-x)BNKLT-xBZT dielectric ceramics by

X-ray absorption technique

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน 1 ส.ค. 2562

เลขทะเบียน 1020203

เลขเรียกหนังสือ ๖ ๖๐

๕๘๕

.5
ฉบับที่ ๖๖๖๖
๒๕๖๑

กันยายน 2561

สัญญาเลขที่ R2561B083

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาโครงสร้างเฟสของเซรามิกไดอิเล็กทริก (1-x)BNKLT-xBZT ด้วยเทคนิค

การดูดกลืนรังสีเอกซ์

Phase structure study of (1-x)BNKLT-xBZT dielectric ceramics by

X-ray absorption technique



รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2561

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร ปีงบประมาณ 2561 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และคณะ



หัวข้อวิจัย	การศึกษาโครงสร้างเฟสของเซรามิกไดอิเล็กทริก (1-x)BNKLT-xBZT ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์
นักวิจัย	รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของงานนี้คือศึกษาโครงสร้างเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ((1-x)BNKLT-xBZT) ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ x ระหว่าง 0.025 ถึง 0.150 mol% ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ ศึกษาโครงสร้างเฟสของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) รามานสเปกโตรสโคปี และสเปกโตรสโคปีของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ที่ประกอบไปด้วยการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบโครงสร้าง (XANES) และการขยายสัญญาณโครงสร้างของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (EXAFS) โดยพบว่ารูปแบบ XRD และเส้นสเปกตรัมรามานบ่งชี้ถึงการเกิดเฟสรวมระหว่างรอมโบอีดรัล (R) และเทตระโกนัล (T) ในทุกองค์ประกอบ ขณะที่ปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น การก่อตัวของเฟสในตัวอย่างไม่แสดงความเป็นเทตระโกนัลมากขึ้น โดยปริมาณของโครงสร้างเฟสในเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT สามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค XAS ที่มีการวัดอะตอม Ti ในช่วงพลังงาน K-edge โดยการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BZT จาก 0 ถึง 0.15 mol% ส่งผลให้เกิดการลดลงอย่างรวดเร็วของเฟสรอมโบอีดรัลจากร้อยละ 61.9 เป็น 20 ในขณะที่เฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากร้อยละ 39.1 เป็น 80 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถตรวจสอบโครงสร้างเฟสสามารถทำได้หลากหลายเทคนิค ประกอบไปด้วย XRD รามาน และ XAS

Research Topic: Phase structure study of (1-x)BNKLT-xBZT dielectric ceramics by X-ray absorption technique

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

The aim of this work is to study the structural phase of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ((1-x)BNKLT-xBZT) ceramics with various x content between 0.025 and 0.150 mol% synthesized via the combustion method. The X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy (XAS), including X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), were used to investigate the structural phases of all samples. The XRD pattern and Raman spectra revealed coexisting phases of rhombohedral (R) and tetragonal (T) in all compositions. As the BZT content increased, the phase formation in these samples exhibited higher tetragonality. The quantity of each phase in (1-x)BNKLT-xBZT ceramics can be determined by the XAS technique with Ti K-edge measurements. Increasing the BZT content from 0 to 0.15 mol%. caused the R phase to suddenly decreased from 61.9% to 20% while the T phase rapidly increased from 39.1% to 80%. The phase of the structural was determined by several alternative strategies including XRD, Raman and XAS techniques.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของปัญหา

เป็นที่ทราบกันดีว่าเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) เป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม แต่อย่างไรก็ตามสนามลบล้างที่มีค่ามากของเซรามิก BNT ทำให้เป็นข้อจำกัดในการนำมาประยุกต์ใช้งานเพื่อเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ อีกทั้งเซรามิกชนิดนี้ยังเป็นเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความเป็นโพซิโวลีอิเล็กทริกต่ำ[1] ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆดังกล่าวให้ดีขึ้นจึงเลือกเติมไอออนบวกบางชนิดลงไปในเซรามิก BNT [2-3]

Yang และคณะ [4] ปรับปรุงสมบัติของ BNT โดยนำ K^+ เข้ามาแทนที่ Na^+ ในระบบด้วยปริมาณ 10-20 mol.-% จากผลการทดลองพบว่าเมื่อแทนที่ด้วย K ในปริมาณ 18 mol.-% ทำให้เกิดเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล หรือเรียกว่าบริเวณ MPB ซึ่งเป็นบริเวณที่เซรามิกแสดงค่าที่ดีที่สุดโดยค่า d_{33} , k_p , ϵ_r , และ $\tan\delta$ มีค่าเป็น 144 pC/N, 0.29, 893 และ 0.037 ตามลำดับ ต่อมา Lu และคณะ [5] ศึกษาเซรามิกในระบบ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT) ซึ่งเป็นการแทนที่ Na^+ ด้วย K^+ และ Li^+ ซึ่งเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัลกับเททระโกนัลเมื่อเซรามิกมีองค์ประกอบเป็น $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ซึ่งเซรามิก BNKLT สามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆให้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับเซรามิก BNT ได้ โดยสามารถเพิ่มค่า d_{33} จาก 78 ไปเป็น 160 pC/N เพิ่มค่า k_p จาก 0.16 ไปเป็น 0.35 และเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) จาก 420 เป็น 1080 นอกจากนี้คณะนักวิจัยจำนวนมากได้รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT โดยการสังเคราะห์เซรามิกแบบทวิภาคและไตรภาคขึ้นเช่น เซรามิก BNT-BZT[6-7], เซรามิก BNT-KNN[8] หรือเซรามิก BNT-BKT-BF[9-10] ตัวอย่างเช่น Parija และคณะ [1] แสดงให้เห็นว่าเซรามิกในระบบทวิภาคโดยการเติม BZT ในปริมาณ 5 mol.-% ลงใน BNT ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกดีขึ้นโดย ϵ_{max} เพิ่มจาก 1020 เป็น 3533 ทั้งยังเพิ่มสมบัติโพซิโวลีอิเล็กทริก (d_{33}) จาก 41 เป็น 131 pC/N และยังทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (P) เพิ่มจาก 2.5 ไปเป็น 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ อีกด้วย และเมื่อไม่นานมานี้ Jarupoom และคณะ [11] สังเคราะห์เซรามิก 0.9BNLT-0.1BT ที่มี La^{3+} ปริมาณ 1.7 mol% พบว่าค่า ϵ_r และ ϵ_{max} ของเซรามิกเพิ่มมากขึ้นโดยมีค่าเป็น 1615 และ 4250 ตามลำดับ อีกทั้งยังช่วยลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่การเติม BT ในระบบส่งผลให้ T_c ลดต่ำลงเช่นกัน สำหรับเซรามิก BNKLT-BZT [12] เป็นเซรามิกที่มีโครงสร้างเฟสร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล จากสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกชนิดนี้พบว่าเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเลื่อนของ T_m มาที่อุณหภูมิต่ำแต่ปริมาณ BZT ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ T_d แสดงให้เห็นว่าปริมาณ BZT ส่งผลต่อโครงสร้างเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสของเซรามิก BNT-based ส่งผลต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยพบว่าเมื่อโครงสร้างเฟสของเซรามิกแสดงเฟสรวมที่บริเวณ MPB ทำให้เซรามิกแสดงค่าทางไฟฟ้าสูงสุด ดังนั้นการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนโครงสร้างเฟสจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะทำให้ทราบถึงข้อเท็จจริงในการเปลี่ยนไปของสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยทั่วไปแล้วการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างเฟสของสามารถศึกษาได้อย่างหลากหลาย เช่น เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) [13], เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี [14], เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) [15] ที่ประกอบไปด้วย X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษา local structure ของอะตอมที่เราสนใจ ทำให้ทราบถึงโครงสร้างที่แน่ชัดโดยสามารถบ่งบอกได้ทั้งลักษณะเชิงคุณภาพและลักษณะเชิงปริมาณ

เมื่อไม่นานมานี้การศึกษาโครงสร้างเฟสในวัสดุเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากการศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นการศึกษาภาพรวมของโครงสร้างในแต่ละระนาบ (global structure) เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสที่แน่นอนจึงจำเป็นต้องศึกษาโครงสร้างเฟสในระบบ local structure ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังนั้นงานวิจัยจำนวนมาก เช่น BCTZ [16], BT-BZ [17], BZT [18] และ B(T,S) [19] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถยืนยันพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะของสมบัติไดอิเล็กทริกในเซรามิกแต่ละตัวอย่าง

เมื่อเร็วๆ นี้ การสังเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย [20-21] เนื่องจากอนุภาคที่ได้หลังจากการแคลไซน์มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนซึ่งเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วที่ได้จากการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิด ทำให้การสังเคราะห์เซรามิกใช้ต้นทุนต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อีกทั้งยังใช้ระยะเวลาในการเผาแห้งน้อย นอกจากนี้ทำให้ผงผลึกที่ได้มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะสังเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ พร้อมทั้งศึกษาผลของการเปลี่ยนโครงสร้างเฟส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รามานสเปกโตรสโคปีและเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ รวมถึงศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบทวิภาค $(1-x)\text{BNKLT}-x\text{BZT}$ โดยที่ $0.025 \leq x \leq 0.150$

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกและเซรามิก $(1-x)\text{BNKLT}-x\text{BZT}$ ที่ปริมาณ $0.025 \leq x \leq 0.150$ ด้วยวิธีการเผาไหม้

2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณ BZT ที่มีต่อการก่อเกิดเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{BNKLT-xBZT}$ ที่ปริมาณ $0.025 \leq x \leq 0.150$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รามานสเปกโตรสโคปีและเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์
3. เพื่อศึกษาผลของปริมาณ BZT ที่มีต่อความสัมพันธ์ของโครงสร้างเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BNKLT-xBZT}$ เมื่อปริมาณ $0.025 \leq x \leq 0.150$
4. เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาให้มีขีดความสามารถในด้านการวิจัยระดับสูง
5. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์ผงผลึกและเซรามิก $(1-x)\text{BNKLT-xBZT}$ ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. ศึกษาผลของโครงสร้างเฟสจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รามานสเปกโตรสโคปีและเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ รวมทั้งศึกษาผลของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก
3. วิเคราะห์ผลที่ได้ สรุป และนำเสนอผลงานโดยการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ 1 เรื่อง

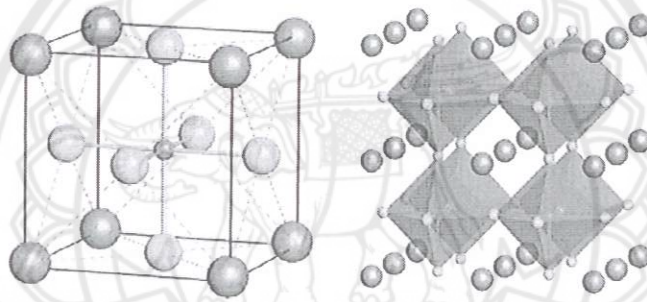


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

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



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

2.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิหาระบบโครงสร้างผลึก [13]

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี

3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจาก กลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ใน รูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่น แม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการ ปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

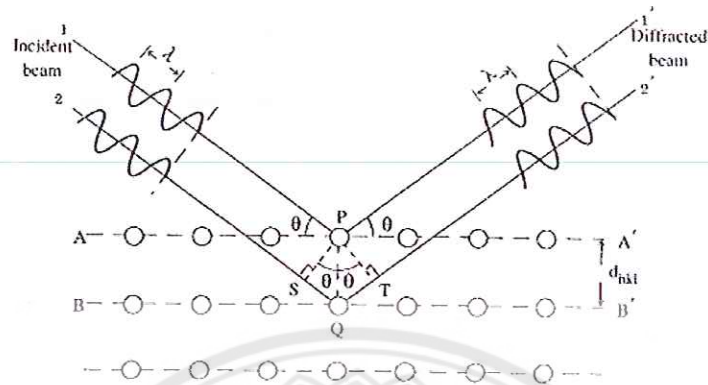
(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจาก การลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มี ประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอน พลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะ ลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับ พลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูป รังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงาน ยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงาน อย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมี พลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่า ปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่ สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของ เป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [13]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ a , b และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และจากสมการที่ (4)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b และ c จากสมการที่ (4) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5)$$

2.3 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานเป็นปรากฏการณ์ในการกระเจิงของแสงรูปแบบหนึ่ง ที่เกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุและ ส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า (หากพิจารณาให้ลึกซึ่งเข้าไปในระดับโมเลกุล ก็คือ การที่พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกชักนำให้มีสภาพขั้วหรือ polarizability เปลี่ยนแปลงไป) และเมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) ก็จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา ซึ่งการกระเจิงแสงดังกล่าวข้างต้น จะมีทั้งกระบวนการกระเจิงแสงแบบ elastic process (พลังงาน แสงคงที่) และกระบวนการกระเจิง

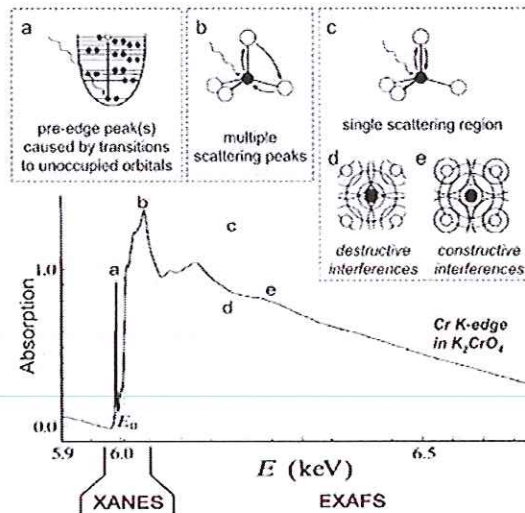
แสงแบบ inelastic process (ที่แสงที่กระเจิงออกมา มีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ)

ข้อดีของเทคนิครามาน

1. เนื่องจากปรากฏการณ์รามานเป็นกระบวนการกระเจิงของแสง ดังนั้น สารตัวอย่างที่ใช้ อาจจะมีรูปทรงหรือขนาดใดๆ ก็ได้
2. สามารถใช้วัดสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นหรือปริมาณน้อยได้
3. สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่ละลายในน้ำได้ เนื่องจากโมเลกุลน้ำซึ่งมีสภาพขั้ว สูงจะไม่เกิดสัญญาณรบกวนสเปกตรัมรามาน
4. ที่ใส่สารตัวอย่าง (sample holder) เป็นวัสดุประเภทแก้ว ซึ่งมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับ IR window บางตัว เช่น ZnSe
5. สามารถใช้วิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ

2.4 สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy ; XAS) [15]

อะตอมของสสารเมื่อได้รับรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม นั้น อะตอมจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมในชั้นพลังงานระดับลึกเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปอยู่ในชั้นบนสุดที่ยังว่าง อยู่หากรังสีเอกซ์มีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพียงเล็กน้อย หรือจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมหากพลังงานรังสีเอกซ์มีค่ามากขึ้น การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอกซ์นี้เองที่ปรากฏเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES จะบอกถึงสถานะทางเคมีของอะตอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสถานะออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังมีรูปแบบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์ตามองค์ประกอบทางเคมี จึงสามารถใช้จำแนกชนิดของโมเลกุลหรือสารประกอบได้ สำหรับโครงสร้าง EXAFS นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์สูงขึ้นซึ่งมีพฤติกรรมเป็นแบบคลื่นซึ่งจะถูกสะท้อนกลับโดยอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่โดยรอบ ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS จึงบอกเราเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่ล้อมรอบอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอม ชนิดของอะตอม และจำนวนของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ การทดลอง EXAFS จึงมีประโยชน์อย่างยิ่งกับการวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นผลึกในระยะสั้น รวมทั้งโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกได้อีกด้วย



รูปที่ 3 แสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และพฤติกรรมแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง [22]

2.5 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) [23]

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

1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในรูปที่ 4 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 6

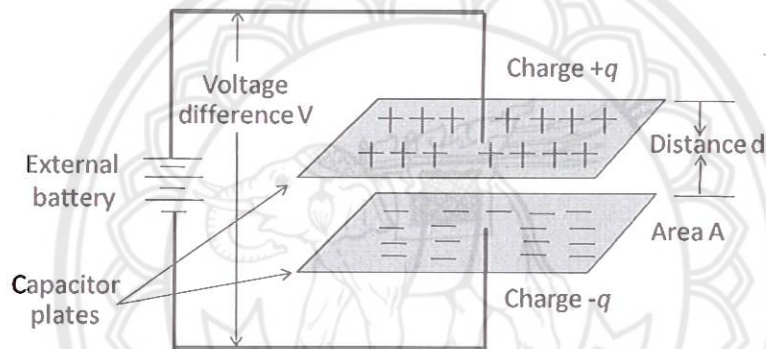
$$Q = CV \tag{6}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V}$$

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

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (7)



รูปที่ 4 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

(7)

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

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ

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

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

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย

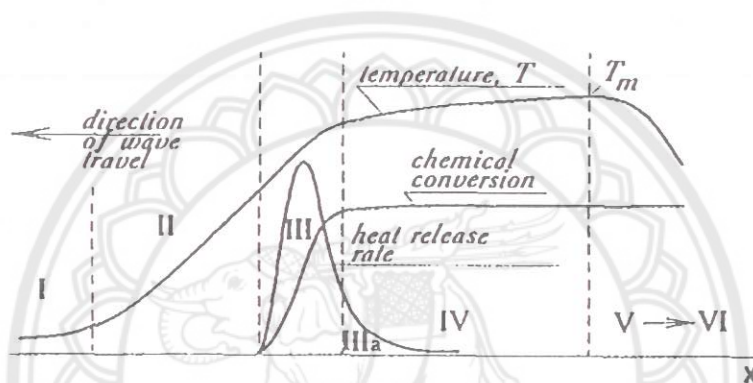
2. แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor)

ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ θ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \theta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

2.6 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ [24] เป็นการใช้อยู่ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบ

ปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหันภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูป 5



รูปที่ 5 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [24]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟสโครงสร้าง เส้นใย และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

2.7 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าสูง สามารถนำมาใช้งานได้แมงวงจรต่างๆ ได้ แต่ปัญหาของการระเหยของสารประกอบที่เป็นออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ก่อให้เกิดความเป็นพิษสูงต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวัสดุไร้สารตะกั่ว ให้มีบทบาทและมีประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เนื่องจากเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในส่วนนี้จะพูดถึงข้อมูลและอธิบายเกี่ยวกับเซรามิกที่เป็นพื้นฐาน เช่น BNT, BKT, BT และ BZT เป็นต้น

บิส്മัทโซเดียมไททานेट [(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃; BNT] [25-27]

เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากเพื่อนำมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ เนื่องจากเซรามิกดังกล่าวมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องที่ต่ำโดยมีค่าสภาพขั้วคงค้างที่สูง (P_r) ประมาณ 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ มีค่าสนามลบข้างที่สูง (E_C) ประมาณ 7.3 kV/mm และมีอุณหภูมิคูรีสูง ($T_C = 320^\circ\text{C}$) นอกจากนี้ได้มีการรายงานว่าเซรามิก BNT เปลี่ยนโครงสร้างเฟสเป็นสองช่วง โดยเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรัลแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเทตระโกนัลเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_d) และเปลี่ยนโครงสร้างเฟสจากเทตระโกนัลเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี (T_C)

บิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट [(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃]; BKT [28]

เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ ที่อุณหภูมิห้อง BKT มีโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัล ซึ่งมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนัลไปเป็นคิวบิกเสมือน (pseudo-cubic) ที่อุณหภูมิ 270°C และการเปลี่ยนแปลงภายในบริเวณคิวบิกพบว่าจะอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 410°C ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของ BKT วัดได้ 69.8 ซึ่ง BKT นั้นเป็นสารไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจอย่างมาก

แบเรียมไททานेट (BaTiO₃ ; BT)

วัสดุไร้สารตะกั่วแบเรียมไททานेटเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1941 [29] ซึ่งวัสดุชนิดนี้เป็นวัสดุที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง โดยมีค่าประมาณ 4045 และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 338 \text{ pC/N}$) [30] ถึงแม้ว่าวัสดุไร้สารตะกั่วชนิดนี้จะเป็มิตรกับสิ่งแวดล้อมและแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูงแต่ก็ยังน้อยกว่าวัสดุ Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ซึ่งมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อเพิ่มสมบัติไดอิเล็กทริกให้สูงขึ้นจึงเลือกไอออนบางชนิดเข้าไปแทนที่ในบริเวณ B-site โดย Zr เป็นไอออนที่ถูกเลือกมาแทนที่ไอออน Ti เนื่องจากมีรัศมีและคุณสมบัติใกล้เคียงกับ Ti เนื่องจากเป็นธาตุทรานซิชันที่อยู่ในหมู่เดียวกัน

แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेट ($\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$; BZT)

BZT ได้รับความสนใจในการศึกษาคุณสมบัติเป็นจำนวนมากในปี ค.ศ. 1980 โดยมุ่งเน้นที่จะศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟส และ สมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ของเซรามิกชนิดนี้ [31] ซึ่งการแทนที่ Ti^{4+} (รัศมีไอออนเป็น 74.5 pm) ด้วย Zr^{4+} (รัศมีไอออน 86 pm) แสดงลักษณะที่น่าสนใจหลายประการสำหรับพฤติกรรมของไดอิเล็กทริก โดย Moura และคณะ [32] รายงานเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสจากไดอิเล็กทริกที่พีคแรกเกิดการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรัลไปเป็นออร์โธโรมบิก และที่พีคที่สองเกิดการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนัล เมื่อไม่นานมานี้ Atipong และคณะ [33] ศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสบริเวณ local structure ของเซรามิก $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0, 0.08, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.95$ และ 1 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าเซรามิกมีความเป็นคิวบิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น เนื่องจากโดยปกติแล้วเซรามิก BT แสดงลักษณะของโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัล และเซรามิก BZ แสดงลักษณะโครงสร้างเฟสแบบคิวบิก เมื่อ $0.25 \leq x \leq 0.7$ ความสูงของพีคจาก XRD ลดต่ำลงและที่ฐานมีลักษณะกว้างมากขึ้น (broad peaks) และเมื่อ $x \geq 0.75$ พบว่าโครงสร้างแสดงลักษณะของคิวบิกแต่อย่างไรก็ตามลักษณะความสมมาตรของโครงสร้างผลึกไม่สามารถระบุได้อย่างแม่นยำโดยใช้ XRD ซึ่งโครงสร้างคิวบิกนี้อาจเป็นเพียง pseudo-cubic เท่านั้น ดังนั้นเพื่อการศึกษาการเปลี่ยนเฟสอย่างแม่นยำจึงศึกษา local structure ด้วยเทคนิค XAS โดยผลของ XAS ที่ประกอบไปด้วย XANES และ EXAFS ระบุว่าโครงสร้างเฟสของเซรามิก BZT เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก pseudo-cubic ไปเป็น perfect cubic หรือเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก relaxor ferroelectric ไปเป็น polar cluster โดยผลจาก XAS นี้สอดคล้องกับผลของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก โดยเซรามิก BZT เมื่อ $x = 0.25$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดประมาณ 9000 และแสดงลักษณะของ relaxor ferroelectric

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
3. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98%
4. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
5. ไททานเนียมออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
6. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
7. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
8. ยูเรีย
9. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

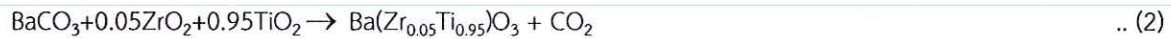
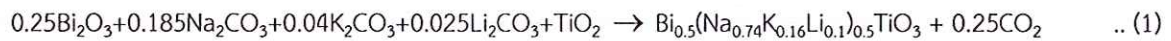
1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการ ทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงที่สุดในการอบสาร 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกป้องกันที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 10.7 เซนติเมตร
4. ลูกบดรูปทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 200)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบด (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็ก 2 แกน วางตามแนวราบ ใช้มอเตอร์ประเภท single phase induction motor
6. Hot plate สำหรับทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับทำให้สารระเหยออก
8. ข้อนตักสาร
9. บีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. กระดาษฟอยล์ (Foil)
11. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
12. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
13. เครื่องรามานสเปกโตรสโคป (Raman spectroscopy)

14. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy)

3.3 วิธีการทดลอง

การเตรียมผงผลึก BNKLT และ BZT

1. ชั่งสารตั้งต้นตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ



2. นำสารตั้งต้นที่ได้ในข้อที่ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางไปบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำสารตั้งต้นที่ผสมเข้าด้วยกันเทลงบนตะแกรงลวดเพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากัน แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออกจากของผสม
4. ทำให้ผงของสารตั้งต้นที่ผสมเข้าด้วยกันแห้งแล้วนำไปอบที่ 120°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (Agate) แล้วนำไปบดผสมกับยูเรียในอัตราส่วน 1:2
6. นำผงผสมระหว่างสารตั้งต้นกับยูเรียเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับผงผลึก BNKLT และ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สำหรับผงผลึก BZT โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

การเตรียมเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT

1. นำผงผลึก BNKLT และ BZT ผสมกันตามอัตราส่วนต่างๆ เพื่อผลิตเป็นเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT โดยเปลี่ยนปริมาณ x ตั้งแต่ 0.025 ถึง 0.150 mol%
2. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างเฟส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องรามาโนสเปกโตรสโคป และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

๑ ๐๐
๕๕๕
.5
๐๖๖๖๕
๒๕๖๑
10/20/20๑3

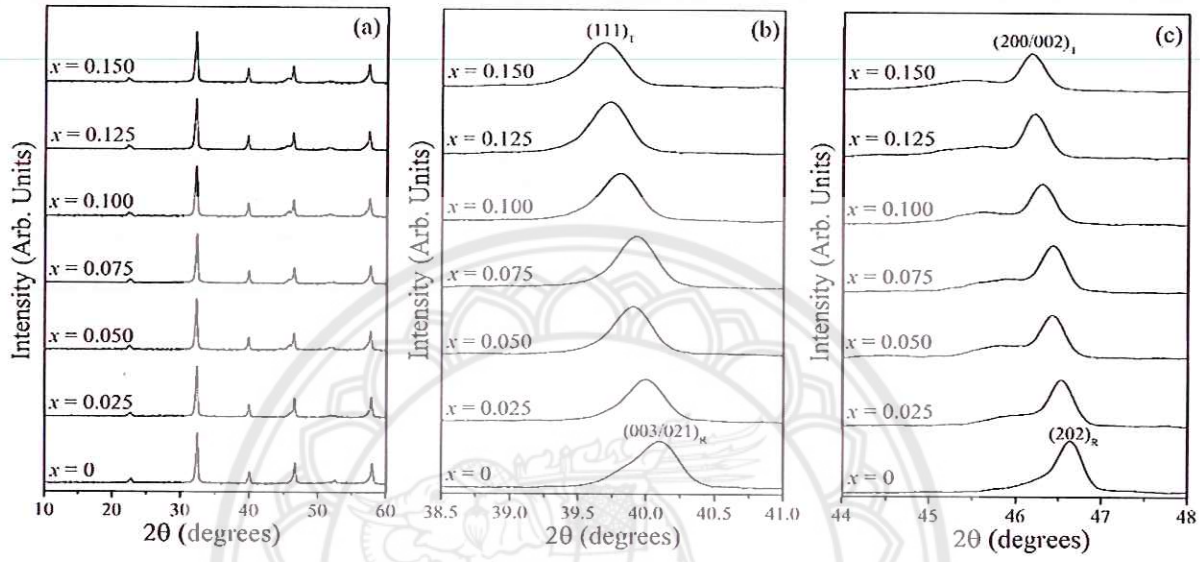


สำนักหอสมุด
-1 ส.ค. 2562

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT



รูปที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT โดยที่: (a) มุมการตรวจวัด (2θ) เป็น 10°-60° (b) การขยายมุมการตรวจวัด (2θ) เป็น 38.5°-41.0° (c) มุมการตรวจวัด (2θ) เป็น 44.0°-48.0°

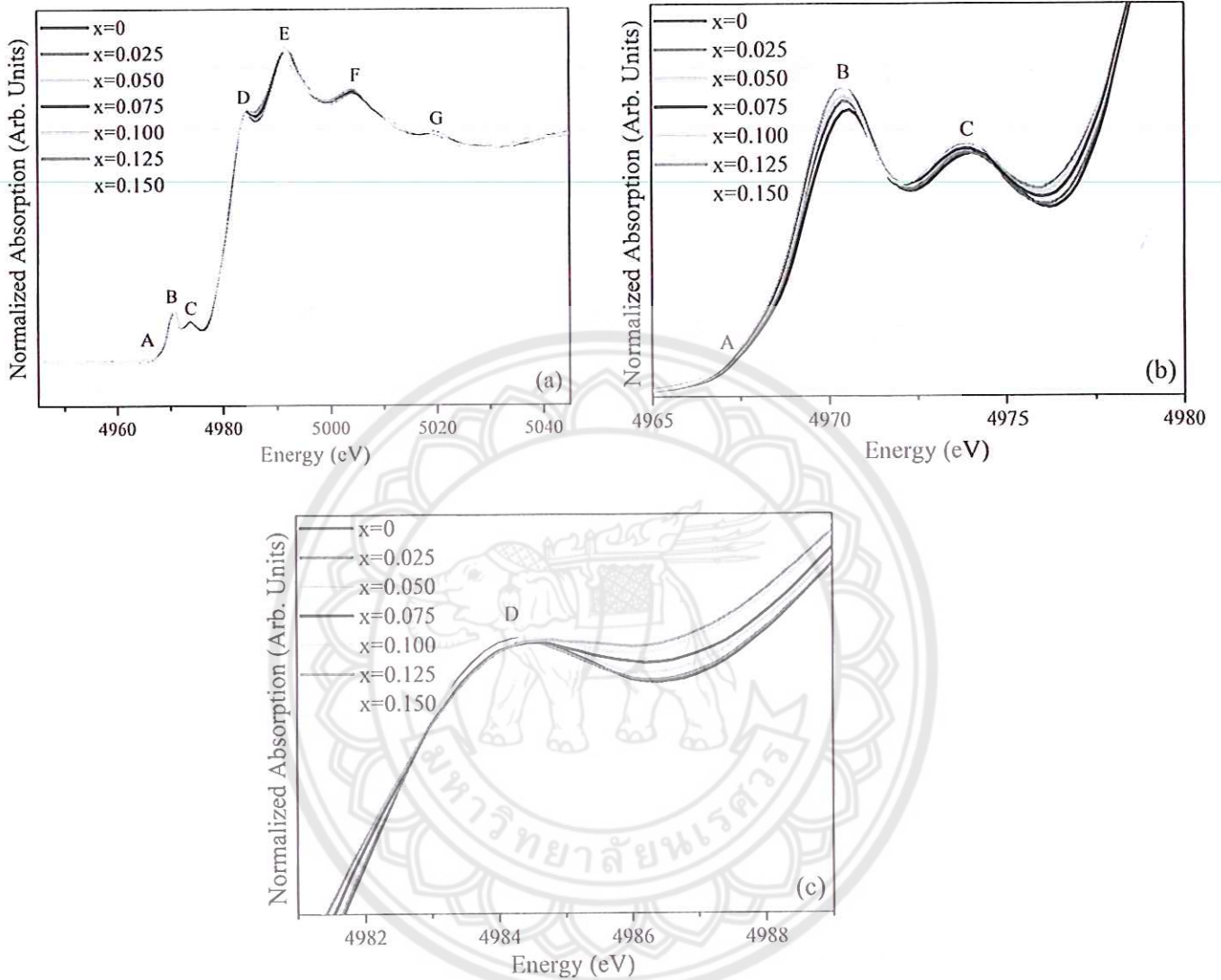
รูปที่ 6 (a) แสดงรูปแบบ XRD ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ x อยู่ในช่วงระหว่าง 0 ถึง 0.150 mol% โดยทุกองค์ประกอบแสดงเฟสเดี่ยวเพอรอฟสไกต์ และไม่ปรากฏเฟสแปลกปลอม ซึ่งบ่งชี้ว่าสารประกอบ BZT สามารถรวมเข้าไปอยู่ภายในแลตทิซของโครงสร้าง BNKLT เกิดการผสมเป็นสารละลายของแข็งเชิงซ้อน BNKLT-BZT การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเฟสของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT สามารถสังเกตได้จากการขยายมุมการตรวจวัดในรูปที่ 6 (b) และ (c) ในช่วง 2θ เป็น 38.5°-41.0° และ 44.0°-48.0° ตามลำดับ โดยปกติแล้วรูปแบบ XRD ของเฟสเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบอีดรัลถูกระบุด้วยพีคคู่ (003)/(021)_R ที่มุมประมาณ 40° และพีคเดี่ยว (202)_R ที่มุม 46° [34] สำหรับเฟสเพอรอฟสไกต์แบบเทตระโกนัลถูกระบุด้วยพีคเดี่ยว (111)_T ที่มุมประมาณ 40° และพีคคู่ (200)/(002)_T ที่มุม 46° [35] ในงานวิจัยนี้ เซรามิก BNKLT แสดงความกว้างของพีค (003)/(021)_R ที่มุมประมาณ 40° และความไม่สมมาตรที่มุม 46° แสดงว่าโครงสร้างของเซรามิก BNKLT แสดงการอยู่ร่วมกันของเฟสรอมโบอีดรัลและเทตระโกนัล ขณะที่การเพิ่มปริมาณสารประกอบ BZT จาก 0.025 ถึง 0.150 ส่งผลให้

พีครอบมุม 40° เริ่มรวมตัวกลายเป็นพีคเดี่ยว $(111)_T$ และมีความสมมาตรมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ x สำหรับมุม 46° พีค $(202)_R$ แยกออกเป็นพีคคู่ $(200)/(002)_T$ และการแยกออกเด่นชัดมากขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น จากผลที่เกิดขึ้นนี้สามารถสันนิษฐานได้ว่าการเติมปริมาณ BZT นำมาซึ่งความเป็นเทอร์โกนัลที่สูงขึ้นภายในระบบ นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ BZT ยังนำไปสู่การเลื่อนไปยังมุมต่ำของ ซึ่งพีคบ่งชี้ได้ว่าการขยายขนาดของหน่วยเซลล์ ซึ่งเป็นไปได้ว่าการเลื่อนของพีคมีสาเหตุมาจากความแข็งแรงของแลตทิซพารามิเตอร์เนื่องจากการนำไอออนที่มีการใหญ่กว่าแทนที่ลงในตำแหน่งของไอออนที่มีขนาดเล็กกว่า เช่นการนำ Ba^{2+} ions (161 pm) แทนที่ Bi^{3+} ions (130 pm) หรือ Na^+ ions (139 pm) ในตำแหน่ง A ของโครงสร้าง และการนำ Zr^{4+} (72 pm) แทนที่ Ti^{4+} (60.5 pm) ในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง อย่างไรก็ตามข้อมูลจาก XRD สามารถบอกโครงสร้างเฟสได้อย่างคร่าวๆ หรือบอกโครงสร้างโดยทั่วไป (global structure) ของเซรามิกเท่านั้น ดังนั้นเพื่อการศึกษาโครงสร้างเฟสอย่างแม่นยำของเซรามิก $(1-x)BNKLT-xBZT$ จึงนำเทคนิคสเปกโทรสโคปีของรามาน และ XAS วิเคราะห์โครงสร้างเฟสในระดับ local structure ต่อไป

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยการใช้สเปกโทรสโคปีของรามาน (Raman spectroscopy) ของเซรามิก $(1-x)BNKLT-xBZT$

สเปกตรัมรามานที่ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $(1-x)BNKLT-xBZT$ ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ x ตั้งแต่ 0 ถึง 0.015 mol% แสดงดังรูปที่ 7 โดยสเปกตรัมรามานครอบคลุมอยู่ในช่วงของเลขคลื่นตั้งแต่ 100 ถึง 1000 cm^{-1} ทุกตัวอย่างแสดงความกว้างของพีครามานที่เกิดจากการกระจายอย่างสุ่มของเวกเตอร์คลื่นโฟนอนที่เกิดขึ้นจากการจัดเรียงเกรนอย่างสุ่มในเซรามิก [36-39] โดยทั่วไปแล้ว เซรามิก $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ มีโครงสร้างแบบบรอมโบอีตรัล (R3c) โดยแสดง 13 โหมดที่พบในรามาน (Raman-actives modes) นั่นคือ $\Gamma_{Raman} = 4A_1 + 9E$ [38] อย่างไรก็ตาม พีครามานในเซรามิก BNT ที่สังเกตเห็นได้มีเพียง 4 โหมดเท่านั้น ประกอบไปด้วย โหมด $A_1(TO_1)$ ที่ 144 cm^{-1} โหมด $E(TO_2)$ ที่ 276 cm^{-1} โหมด LO_2 ที่ 541 cm^{-1} และโหมด LO_3 ที่ 813 cm^{-1} ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากกลุ่มการบิดเบี้ยวออกตะฮีดรัล $[BiO_6]$ และ $[NaO_6]$ ในตำแหน่ง A กับ O ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ การยึดเหนี่ยวของพันธะระยะสั้นของกลุ่มออกตะฮีดรัล $[TiO_6]$ การยึดเหนี่ยวที่เป็นสมมาตรการสั้นของ (O-Ti-O) และแรงการยึดเหนี่ยวกันด้วยไฟฟ้าสถิตย์ที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของออกซิเจนในระบบ [40-41] ในงานวิจัยนี้พบว่า โหมด $A_1(TO_1)$ มีความเข้มที่ลดลงและเลื่อนไปทางความถี่ต่ำ (ประมาณ 130 cm^{-1}) เมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น ความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้อาจมีสาเหตุมาจากความไม่เป็นระเบียบในบริเวณ A เมื่อเกิดการแทนที่อะตอม Ba^{2+} (มวลอะตอม; $m_{Ba}=137.34$) ลงใน Bi^{3+} ($m_{Bi}=208.98$), Na^+ ($m_{Na}=22.99$), K^+ ($m_K=39.09$) และ Li^+ ($m_{Li}=6.94$) ที่โหมด $E(TO_2)$ ในช่วง 250 ถึง 350 cm^{-1} และโหมด (LO_2) ในช่วงระหว่าง 500 ถึง 600 cm^{-1} โดยพฤติกรรมสองช่วงนี้แสดงการเปลี่ยนแปลงที่คล้ายคลึงกันโดยที่ทั้งสองช่วงแสดงการแยกออกเป็นสองพีคเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น บ่งชี้ถึงการ

4.3 ผลการวิเคราะห์ FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer)



รูปที่ 8 สเปกตรัม XANES โดยปกติของการวัดอะตอม Ti ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT ที่มีปริมาณ x อยู่ในช่วงระหว่าง 0 ถึง 0.150 mol% ในช่วงพลังงาน (a) 4945-5045 eV (b) 4965-4980 eV และ (c) 4981-4989 eV

เพื่ออธิบายโครงสร้างระดับลึกของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT โดยใช้เทคนิค XAS ที่ประกอบไปด้วยสเปกตรัมในส่วน XANES และ EXAFS รูปที่ 8 แสดงสเปกตรัม XANES ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง จากรูปที่ 8 (a) แสดงการดูดกลืนของ Ti ในระดับพลังงาน K สำหรับพีค A (ประมาณ 4967 eV) อ้างถึงการเปลี่ยนแปลง quadrupolar ของออร์บิทัลระดับ t_{2g} ในโมเลกุลซึ่งมีขนาดเล็กหรือแทบจะหายไป [47] พีค B ที่พลังงานเป็น 4972 eV เป็นสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลง quadrupole และ dipole ของ Ti จาก 1s เป็น 3d [48-52] สำหรับพีค C ที่พลังงานประมาณ 4974 eV เป็นผลของจำนวนเฉลี่ย 4d ของโคออร์ดิเนตชั้นที่ 3 แบบวงกลม รอบการดูดกลืนของอะตอมชั้น 3d ในบริเวณ B ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ [51-52] นอกเหนือจากนั้นที่พลังงานหลังจาก 4982 eV ที่พีค D, E, F และ G คือการเปลี่ยนแปลงอเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างอะตอมของชั้นที่ 2 และ 3 ของอะตอม Ti ที่ระยะห่างมากกว่า 8 Å [47,53]

การขยายสเปกตรัม XANES ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT แสดงดังรูปที่ 8 (b) และ (c) จากรูปพบว่าความเข้มของพีค B ที่มีผลมาจากการที่อะตอม Ti ออกจากศูนย์กลางของโครงสร้างซึ่งเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ BZT อะตอม Ti เคลื่อนออกจากศูนย์กลางของ TiO_6 มากขึ้นโดยเกิดจากการแพร่ของอะตอม Zr ที่แทนที่ตำแหน่ง Ti ในบริเวณ B ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวมากขึ้นเนื่องจากรัศมีไอออนที่ต่างกันโดย Zr^{4+} (0.72 Å) มีรัศมีไอออนมากกว่า Ti^{4+} (0.605 Å) นอกจากนี้ที่พีค C พบว่าเกิดการลดลงของความเข้มเมื่อเพิ่มปริมาณ BZT ซึ่งบ่งชี้ได้ว่า Zr^{4+} แพร่และแทนที่เข้าไปในส่วนของ Ti^{4+} เป็นผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของ hybridization ที่ชั้น 4d-2p ของ Zr-O และเกิดการลดลงของ hybridization ที่ชั้น 3d-2p ของ Ti-O [54] สำหรับสเปกตรัม XANES ที่พีค D แสดงการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญโดยพบว่าเมื่อปริมาณ BZT มากขึ้นสเปกตรัมมีความกว้างมากขึ้นชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงรอบอะตอม Ti [47] การเปลี่ยนแปลงบริเวณ D ยังสามารถระบุลักษณะของการแทนที่ของไอออนที่มีขนาดใหญ่ Ba^{2+} (1.35 Å) ลงในบริเวณของไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าคือ Bi^{3+} (1.03 Å), Na^+ (1.02 Å) และ Li^+ (0.76 Å) ที่บริเวณ A ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสโดยการแทนที่ไอออนเหล่านี้ ผลจากการสังเกตสเปกตรัม XANES เหล่านี้เป็นผลที่สอดคล้องกับผลของสเปกตรัมรามาน

รูปที่ 9 (a)-(c) แสดงสเปกตรัม EXAFS (R-space) ของข้อมูลการทดลอง (เส้นสัญลักษณ์) และข้อมูลการฟิต (เส้นทึบ) ในช่วงของ 0-5 Å ของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT ที่ $x = 0, 0.075$ และ 0.150 ตามลำดับ การแปลงฟูเรียร์ของสเปกตรัมการฟิต EXAFS ในชั้นระดับพลังงานแรกที่จะอ้างอิงพันธะของ Ti-O ($\times 6$) และใช้โมเดลในการฟิตที่มีโครงสร้างรวมโบฮีตริล (R3c) และเททระโกนัล (P4mm) โดยใช้โปรแกรม Artemis ในการฟิต สำหรับพารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตประกอบไปด้วย จำนวนโคออร์ดิเนต (N), เฟคเตอร์การลดลงของแอมพลิจูด (S_0^2), เฟคเตอร์ Debye-Waller (σ^2) และ ระยะห่างระหว่างอะตอมภายใน (R) ดังแสดงในตารางที่

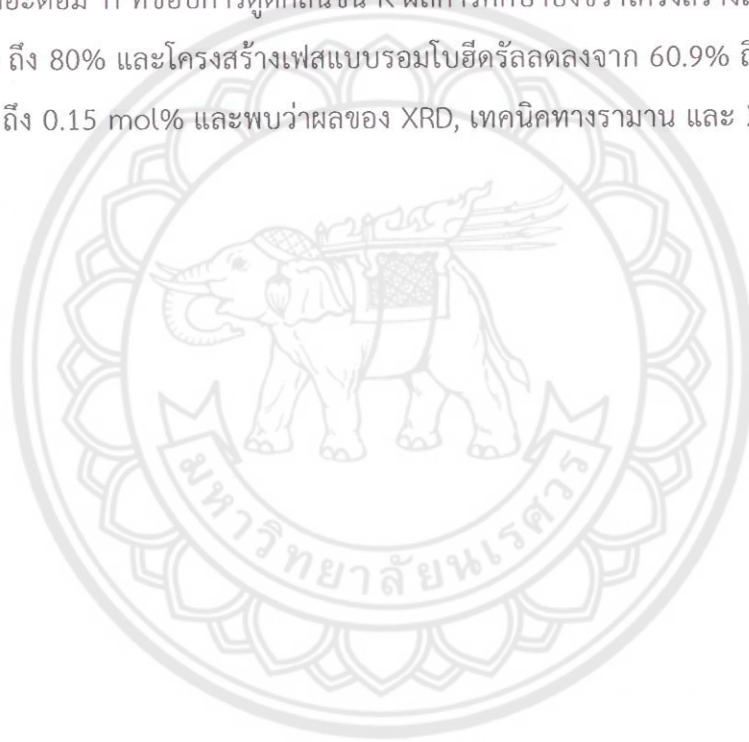
1 สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้ ค่าของเฟคเตอร์ Debye-Waller (σ^2) ที่เป็นค่าบ่งชี้ให้ทราบถึงการฟิตที่ดีที่สุดของระยะห่างระหว่าง Ti-O ในออกตะฮีดรัล TiO_6 และ σ^2 ควรมีค่าน้อยกว่า 0.08 Å [35] เฟคเตอร์ σ^2 ที่ได้อยู่ในช่วง 0.0020-0.0052 Å ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดการฟิตที่ดีในทุกตัวอย่าง ค่าความยาวของการสร้างพันธะ Ti-O (พารามิเตอร์ R) สามารถคำนวณอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5-2.5 Å ดังแสดงในตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์ S_0^2 สามารถใช้ในการกำหนดเฟสรวมโบฮีดรัล และเฟสเทอร์โกนัล ซึ่งยืนยันได้ว่าโครงสร้างที่ได้สำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BNKLT}-x\text{BZT}$ มีทั้งเฟสรวมโบฮีดรัลและเทอร์โกนัลอยู่ร่วมกันในอัตราส่วนที่ต่างกันเมื่อปริมาณ x ต่างกัน โดยที่ความเป็นเทอร์โกนัลเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลจาก XRD และสเปกตรัมรามาน



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สังเคราะห์เซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT ที่มีปริมาณ x ระหว่าง 0 ถึง 0.015 (ระยะห่างครึ่งละ 0.025) ด้วยวิธีการเผาไหม้ โครงสร้างเฟสของเซรามิก (1-x)BNKLT-xBZT ถูกศึกษาด้วย XRD สเปกตรัมรามาน และ XAS ที่วัดในอุณหภูมิห้อง จากการสังเกตรูปแบบ XRD ในระดับโครงสร้างโดยรวม (global structure) และ สเปกตรัมรามานในโครงสร้างระดับกลาง ทั้งสองเทคนิคบ่งชี้การเกิดเฟสที่คล้ายกัน โดยพบว่าเกิดการอยู่ร่วมกันของเฟสแบบรอมโบฮีดรัลและเทอร์โกนัลในทุกองค์ประกอบ โดยแสดงความเป็นเทอร์โกนัลที่มากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ BZT ในโครงสร้างระดับลึก (local structure) ที่ศึกษาโดยเทคนิค XAS (XANES และ EXAFS) ที่ทำการวัดอะตอม Ti ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ผลการศึกษาบ่งชี้ว่าโครงสร้างเฟสแบบเทอร์โกนัล เพิ่มขึ้นจาก 39.1% ถึง 80% และโครงสร้างเฟสแบบรอมโบฮีดรัลลดลงจาก 60.9% ถึง 20% เมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.15 mol% และพบว่าผลของ XRD, เทคนิคทางรามาน และ XAS สนับสนุนซึ่งกัน และกัน



- [10] M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, Microstructure and electrical properties of $(1-x)[0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Alloys Compd.*, 2010, 495, 280–283.
- [11] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramic system, *Curr. Appl. Phys.*, 2009, 9, 460–466.
- [12] P. Julphunthong, T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique, *Mater. Res. Innov.*, 2014, 18, 151-156.
- [13] สุรินทร์ ลิ้มปนาท และศรีเอน ขุนทน. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2543), (หน้า 309-322)
- [14] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์, การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี, สืบค้นเมื่อ 5, สิงหาคม, 2559, จาก <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%20%20Polymer%20Spectroscopy.pdf>
- [15] ประพงษ์ คล้ายสุบรรณ, แสงซินโครตรอนกับงานวิจัย, สืบค้นเมื่อ 27, มิถุนายน, 2559, จาก http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=401:2011-03-15-03-57-51&catid=50:2010-11-02-00-08-36
- [16] V.R. Mastelaro, H.R. Favarim, A. Mesquita, A. Michalowicz, J. Moscovici, J.A. Eiras, Local structure and hybridization states in $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramic compounds: Correlation with a normal or relaxor ferroelectric character, *Acta Mater.*, 2015, 84, 164-171.
- [17] A. Bootchanont, J. Jutimoosik, S. Chandarak, M. Unruan, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla, Investigation of local structure in $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ system by synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Ceram. Int.*, 2013, 39, S579-S582
- [18] A. Bootchanont, J. Jutimoosik, S. Chandarak, M. Unruan, P. Kidkhunthod, W. Klysubun, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of

- [29] H. Thurnauer, J. Deaderick, Insulating Material, U.S. Patent No. 2,429,588, Oct. 21, 1947 (Filed in 1941)
- [30] P. Zheng, J.L. Zhang, Y.Q. Tan, C.L. Wang, Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics, *Acta Materialia*, 2012, 60, 5022–5030
- [31] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ solid solutions, *Mater. Lett.*, 2007, 61, 326–329.
- [32] F. Moura, A.Z. Simoes, B. D.Stojanovic, M.A. Zaghete, E. Longo, J.A. Varela, Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method, *J. Alloys Compd.*, 2008, 462, 129–134.
- [33] A. Bootchanont, J. Jutimoosik, S. Chandarak, M. Unruan, P. Kidkhunthod, W. Klysubun, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure transformation behavior in perovskite Ba(Ti,Zr)O₃ system, *J. Alloys Compd*, 2014, 616 430–435.
- [34] P. Bhupaijit , C. Kornphom , N. Vittayakorn , T. Bongkarn, Structural, microstructure and electrical properties of La₂O₃-doped Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics synthesized by the combustion technique. *Ceram. Int.* 2015, 44 S81-S86.
- [35] M.E. Montero-Cabrera, M. Garcia-Guaderrama, A. Mehtac, S. Webb, L. Fuentes-Montero, J.A. Duarte Moller and L. Fuentes-Cobas, EXAFS determination of cation local order in layered perovskites. *Rev. mex. fis.* 2008, 54 42-45.
- [36] F. Moura, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, E. Longo and J.A. Varela, Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. *J. Alloys. Comp.* 2008, 462 129–134.
- [37] B. Parija, T. Badapanda, S. Panigrahi, Morphotropic Phase boundary in BNT-BZT solid solution: A study by Raman spectroscopy and electromechanical parameters. *J. ceram. Process. Res.* 2015, 16 565-571.

- [38] K. N. Singh, Versha Sao, P. Tamrakar, S. Soni, V. K. Dubey and P. K. Bajpai, Structural and Raman Spectroscopic Study of Antimony Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Electroceramics. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2015, 3 43-49.
- [39] M. Pham, G. March and P. Colomban, Phase diagram and Raman Imaging of Grain Growth Mechanisms in Highly Textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics. *J. Eur. Ceram.* 2005, 25 3335-3346.
- [40] J. Anthoniappen, C.S. Tu, P.-Y. Chen, C.-S. Chen, Y.U. Idzerda and S.J. Chiu, Raman spectra and structural stability in B-site manganese doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015, 35 3495-3506.
- [41] V. Sao, Structural study of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xLiNbO}_3$ solid-ceramics. *Int. J. innov. Res. Dev.* 2015, 4 15-20.
- [42] W. Bai, F. Liu, P. Li, B. Shen, J. Zhai and H. Chen, Structure and electromechanical properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - based lead-free piezoceramics with calculated end-member $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015, 35 3457-3466.
- [43] D. Rout, K. S. Moon, V. Rao and S. J. L. Kang, Study of the morphotropic phase boundary in the lead-free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system by Raman spectroscopy. *J. ceram. Soc. JPN.* 2009, 117, 797-800.
- [44] J. Suchanicz, I. Jankowska-Sumara and T. V. Kruzina, Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *J. Electroceram.* 2011, 27 45-50.
- [45] Y. Pu, M. Yao, H. Liu and T. Frömling, Phase transition behavior, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBa}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016, 36 2461-2468.
- [46] H. Lidjici, B. Lagoun, M. Berrahal, M. Rguitti, M. A. Hentatti and H. Khemakhem, XRD, Raman and electrical studies on the $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ lead free ceramics. *J. Alloys Comp.* 2015, 618 643-648.

[47] A. Mesquita, F. R. Estrada, V. R. Mastelaro, J. A. Eiras and D. Garcia, Titanium K-edge XAS study on local structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Adv. Mat. Res.* 2014, 975 29-35.

[48] V. Krayzman, I. Levin, J. C. Woicik, D. Yoder and D. A. Fischer, Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the Ti K x-ray absorption spectra of perovskite $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.* 2006, 74 224104.

[49] A. I. Frenkel, D. M. Pease, J. Giniewicz, E. A. Stern, D. L. Brewe, M. Daniel and J. Budnick, Concentration-dependent short-range order in the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc},\text{Ta})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. *Phys. Rev. B.* 2004, 70 014106.

[50] P. Phaktapha, J. Jutimoosik, A. Bootchanont, P. Kidkhunthod, S. Rujirawat and R. Yimnirun, Temperature dependent local structure in BaTiO_3 single crystal. *Integr. Ferroelectric* 2017, 177 74-78.

[51] I. Levin, E. Cockayne, V. Krayzman, J. C. Woicik, S. Lee and C. A. Randall, Local structure of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite-like solid solutions and its relation to the band-gap behavior. *Phys. Rev. B.* 2011, 83 094122.

[52] A. Bootchanont, J. Jutimoosik, S. Chandarak, M. Unruan, P. Kidkhunthod, W. Klysubun, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo and A. Bhalla, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure transformation behavior in perovskite $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ system. *J. Alloys Comp.* 2014, 616 430-435.

[53] P.P. Neves, A.C. Doriguetto, V.R. Mastelaro, L.P. Lopes, Y.P. Mascarenhas, A. Michalowicz, J.A. Eiras, XAS and XRD structural characterization of lanthanum-modified PbTiO_3 ceramic materials. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108 14840-14849.

[54] V.R. Mastelaro, H.R. Favarim, A. Mesquita, A. Michalowicz, J. Moscovici and J.A. Eirase, Local structure and hybridization states in $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramic compounds: Correlation with a normal or relaxor ferroelectric character. *Acta Materialia* 2015, 84 164-171.