



บทที่ 5

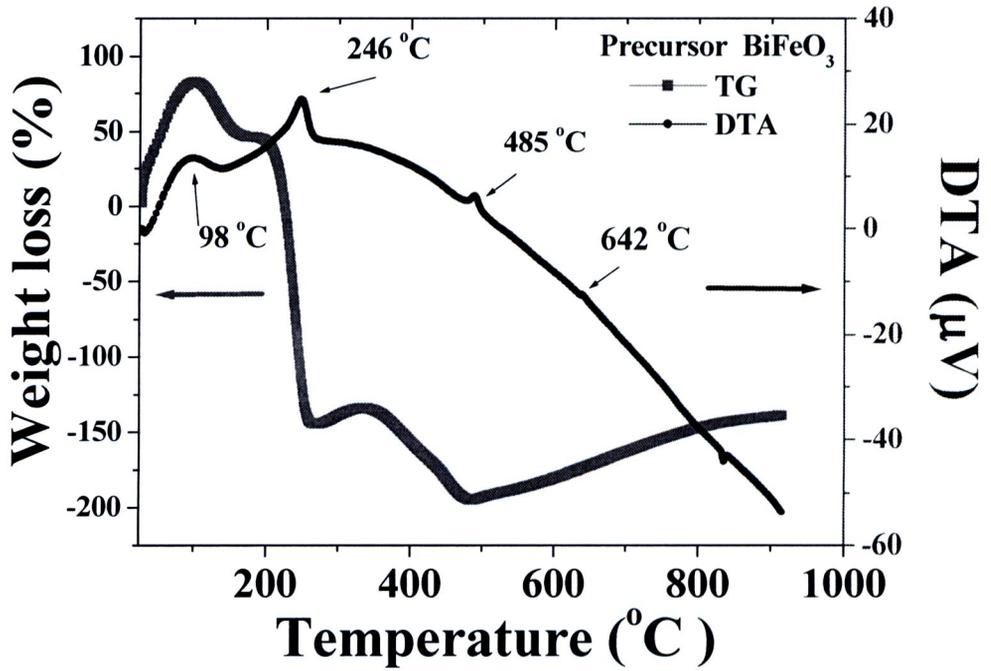
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ผลการวิจัยในบทนี้ประกอบด้วยรายละเอียดของผลการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคและการเตรียมวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ และ 0.40) โดยส่วนแรกเป็นการอภิปรายผลการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคที่ได้จากการศึกษาสมบัติพื้นฐานด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ TG-DTA, FT-IR, XRD, SEM, XANES, VSM และ UV-Vis และส่วนที่สองเป็นการอภิปรายผลการศึกษาสมบัติพื้นฐานที่ได้จากการศึกษาสมบัติพื้นฐานด้วยเทคนิค XRD, SEM, และ Impedance/Grain-phase analyzer โดยในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและทางไดอิเล็กทริกเป็นหลัก ซึ่งมีรายละเอียดของผลการวิจัยและอภิปรายผลดังต่อไปนี้

5.1 ผลการศึกษาวัสดุผงของ BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

5.1.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์โดยเทคนิค TG-DTA ของวัสดุผง BiFeO_3

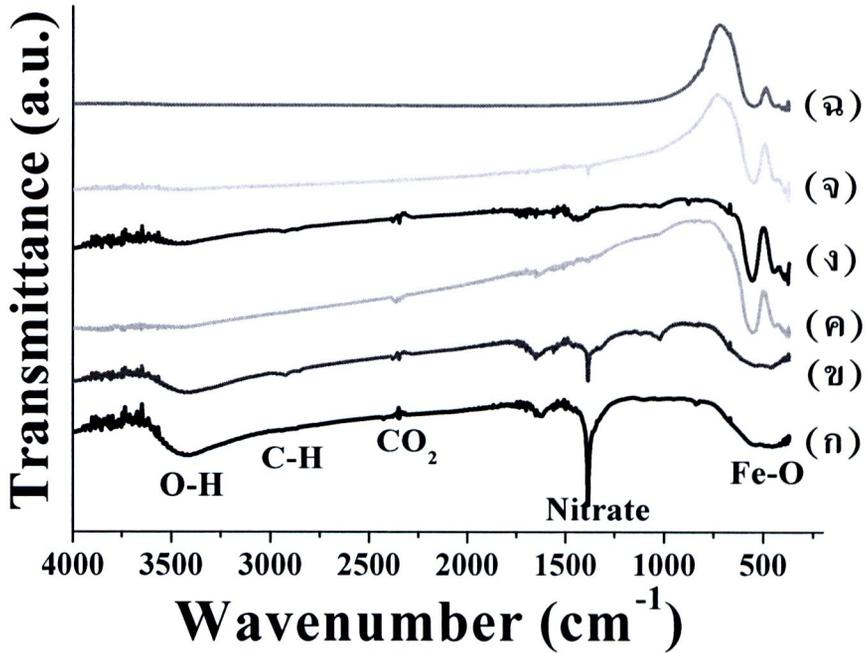
ในการศึกษาการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน เพื่อประมาณอุณหภูมิของการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารตั้งต้นหรือสารประกอบอื่นๆ ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 5.1 ซึ่งแสดงกราฟ TG-DTA ของสารตั้งต้น BiFeO_3 ที่ทำการวัดที่อุณหภูมิห้องจนถึง 1000°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ จากการศึกษาสารตั้งต้น BiFeO_3 พบว่า การเปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิสามารถแบ่งการพิจารณาออกเป็น 4 ช่วงหลัก คือในช่วงแรกที่อุณหภูมิ $50-200^\circ\text{C}$ เป็นกระบวนการที่เกิดจากการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายที่คงเหลืออยู่ ส่วนช่วงที่สองที่อุณหภูมิ $200-300^\circ\text{C}$ แสดงให้เห็นว่าเกิดการสลายตัวของสารกลุ่มไนเตรตในสารและคาดว่ามีการเกิดการสลายพันธะของสารประกอบ PEG ที่อุณหภูมิในช่วงนี้ด้วย (Liu et al., 2000) และช่วงที่สามที่อุณหภูมิ $430-550^\circ\text{C}$ พบว่ามียอดกราฟเนื่องจากการคายพลังงานความร้อน (exothermic) เพื่อใช้ในการสร้างตัวพันธะของสารประกอบใด ๆ เกิดขึ้น นั่นคือมีการเกิดการรวมตัวและเกิดเป็นโครงสร้างของสารประกอบ BiFeO_3 นั่นเอง ส่วนในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิตั้งแต่ $550-670^\circ\text{C}$ คาดว่ามีการเปลี่ยนเฟสอีกครั้งหนึ่งของสารประกอบ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ และ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ เป็นต้น ซึ่งจากข้อมูลกราฟ TG-DTA พบว่าที่อุณหภูมิ 600°C น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะทำการแคลไซน์สารตั้งต้นที่ได้เพื่อให้ได้สารประกอบ BiFeO_3 ซึ่งข้อมูลดังกล่าวนี้สามารถยืนยันด้วยเทคนิค FT-IR ได้เช่นเดียวกัน



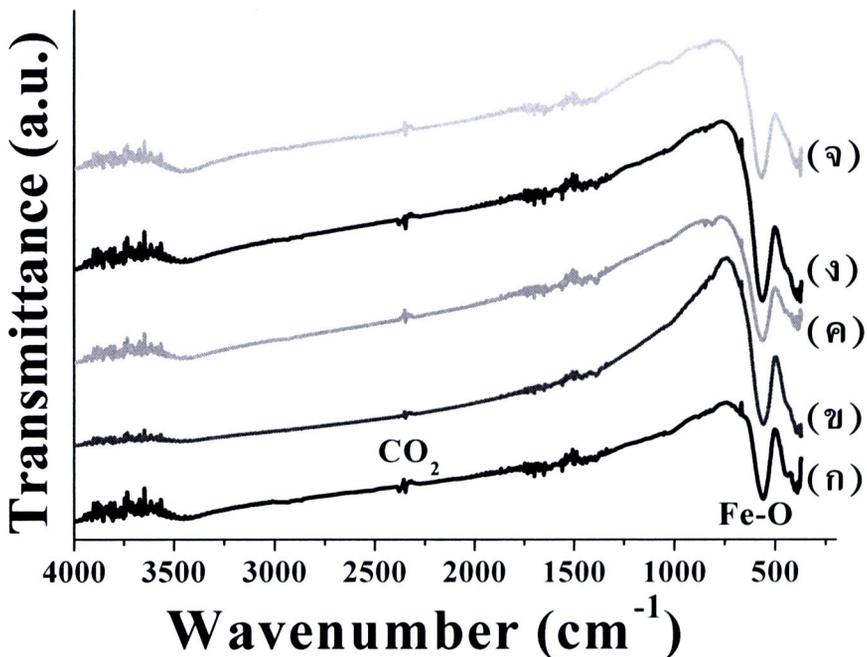
ภาพที่ 5.1 กราฟ TG-DTA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารตั้งต้นของ BiFeO_3 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอน

5.1.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์โดยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผง BiFeO_3 และวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

ผลการวิเคราะห์วัสดุผง BiFeO_3 ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600, 700 และ 800 °C และวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ และ 0.40) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงความถี่ 200-4000 cm^{-1} ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.2 และ 5.3 ตามลำดับ จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุผง BiFeO_3 (ภาพที่ 5.2) พบว่า สเปกตรัมของวัสดุที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ปรากฏยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 559, 1018, 1388, 1655, 2367, 2929 และ 3200-3700 cm^{-1} โดยยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 559 และ 1018 cm^{-1} เป็นยอดกราฟที่เกิดจากการสั่นของไอออนของโลหะที่เกิดการโคออร์ดิเนตกับอะตอมของออกซิเจน (Chen et al., 2006) ส่วนยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1388.7 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของหมู่ไนเตรตและยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2367.6 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของหมู่ CO_2 (Ghosh et al., 2005) สำหรับยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1655 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของหมู่ H_2O และยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2929 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของหมู่ C-H (Liu et al., 2000) ส่วนยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3200-3700 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบ symmetric stretching และ asymmetric stretching ของหมู่ O-H และ H_2O (Chen et al. 2006) และพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 500 °C ยอดกราฟที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1388 (Nitrate), 1655 (H_2O), 2929 (C-H) และ 3200-3700 cm^{-1} (O-H และ H_2O) เหล่านี้จะหายไป นั้นแสดงว่ามีการสูญเสียน้ำในช่วงอุณหภูมิ 50-400 °C สอดคล้องกับผลของกราฟ TG-DTA ที่วัดได้ และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าความเข้มของยอดกราฟของหมู่ C-H ลดลงเนื่องจากเกิดการสลายตัวและยอดกราฟที่ตำแหน่งต่ำกว่าเลขคลื่น 559 cm^{-1} จะกว้างขึ้นและยังคงปรากฏเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น นั้นแสดงว่ายังคงมีการเกิดพันธะระหว่างโลหะและออกซิเจนอยู่ในสารตัวอย่าง หมายความว่าสารเกิดการสลายตัวหมดไปที่อุณหภูมิแคลไซน์นี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลกราฟ TG-DTA เป็นอย่างดี ซึ่งเหลือเพียงการสั่นของไอออนของโลหะที่เกิดการโคออร์ดิเนตกับอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นและเห็นได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่ 800 °C ขณะที่อินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แสดงดังภาพที่ 5.3 มีลักษณะคล้ายกับอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุผง BiFeO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C กล่าวคือ ยังพบว่า มีรูปแบบการสั่น (vibrational mode) ของ CO_2 และ Nitrate ที่ยังคงเผาไหม้ไม่หมดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2367.6 และ 1388 cm^{-1} ตามลำดับ



ภาพที่ 5.2 กราฟ FT-IR แสดงตำแหน่งการสั่นของโมเลกุลของวัสดุผง BiFeO_3 (ก) สารตั้งต้น, และที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) 400°C , (ค) 500°C , (ง) 600°C , (จ) 700°C และ (ฉ) 800°C



ภาพที่ 5.3 กราฟ FT-IR แสดงตำแหน่งการสั่นของโมเลกุลของวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $x = 0.05$, (ข) $x = 0.1$, (ค) $x = 0.2$, (ง) $x = 0.3$, และ (จ) $x = 0.4$

5.1.3 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดและการเปลี่ยนแปลงเฟสโดยเทคนิค XRD ของวัสดุผง BiFeO_3 และวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างของอนุภาค BiFeO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังภาพที่ 5.4 จากการพิจารณาโครงสร้างเฟสของอนุภาค BiFeO_3 พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ $400\text{ }^\circ\text{C}$ อนุภาคมีลักษณะเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) เพราะไม่ปรากฏยอดกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเลย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น $500\text{ }^\circ\text{C}$ ปรากฏเห็นยอดกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เกิดขึ้น ซึ่งบ่งบอกการเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์นี้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น $600, 700$ และ $800\text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนสูงขึ้นและความกว้างของกราฟมีลักษณะที่แคบลง และพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในช่วงอุณหภูมิ $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ มียอดกราฟหลักที่ค่า 2θ เท่ากับ $22.54, 31.99, 32.05, 40.54,$ และ 45.54 องศา ซึ่งสอดคล้องกับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BiFeO_3 ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีตรอล (rhombohedral) มี space group เป็น $R\bar{3}m$ (JCPDS ไฟล์เลขที่ 73-0548) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ

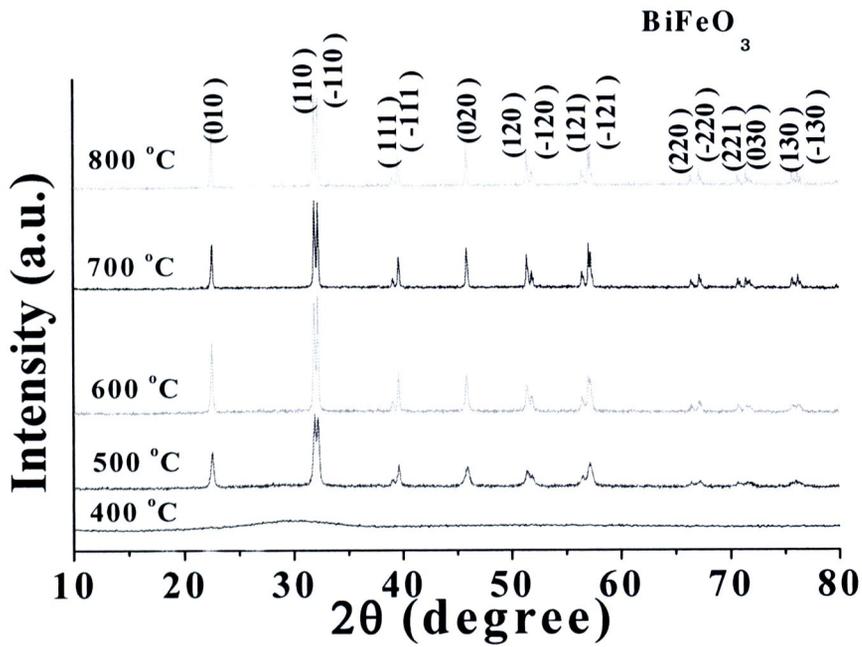
ส่วนผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อมีการเจือ Mn เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Fe ในโครงสร้างในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.4$ พบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 5.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสหลักมีความคล้ายคลึงกันมากกับเฟสของ BiFeO_3 แต่ยอดกราฟที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 31.54 และ 32.04 องศา ซ้อนทับรวมกันเป็นยอดกราฟเดียว นั้นหมายความว่า มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุเกิดขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้คาดว่าวัสดุที่ได้น่าจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบบรอมโบฮีตรอลไปเป็นแบบโมโนคลีนิก (monoclinic) สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Singh et al. (2006) ซึ่งได้ทำการศึกษโครงสร้างเฟสของวัสดุ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.5$ โดยพบว่าเมื่อทำการเจือ Mn ปริมาณมากขึ้นจะส่งผลให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบบรอมโบฮีตรอลไปเป็นโครงสร้างแบบโมโนคลีนิก (monoclinic) หรือแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ส่วนในกรณีที่มีการเจือ Mn ในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.1$ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ แต่เมื่อมีการเจือ Mn ในช่วง $0.2 \leq x \leq 0.4$ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีเฟสแปลกปนของสารประกอบอื่นเกิดขึ้น เช่น $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ และ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS ไฟล์เลขที่ 25-0090 และ 46-0416 ตามลำดับ) ซึ่งสาเหตุของการเกิดเฟสเหล่านั้นขึ้น เนื่องจากความสามารถในการแทนที่ของ Mn ในตำแหน่งของ Fe ในโครงสร้างได้น้อยลงเมื่อเจือ Mn มากกว่า 0.1 ทำให้เกิดความไม่สมดุลของอัตราส่วนทางเคมีของสารส่งผลให้มีเฟสของสารประกอบเหล่านี้เกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่พบว่ามีเฟสส่วนเกินของสารประกอบแมงกานีสเช่น MnO และ

MnO₂ เกิดขึ้นเลย นั้นหมายความว่าเฟสปลอมปนของ Bi₂Fe₄O₉ และ Bi₂₅FeO₄₀ อาจเกิดจาก Bi และ Fe ส่วนเกินระหว่างการเตรียมสารเป็นต้น

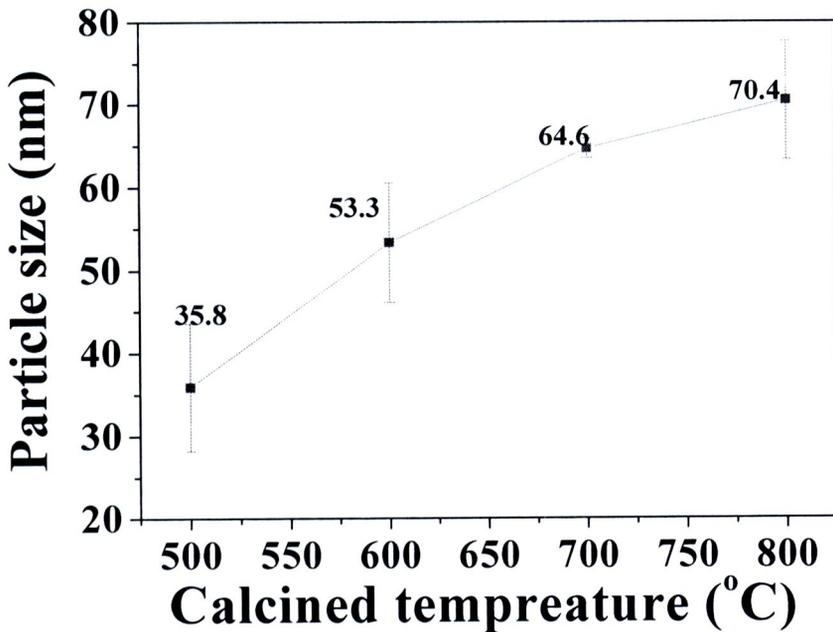
ผลจากการคำนวณหาขนาดของอนุภาค BiFeO₃ โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งคือ $D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$ เมื่อ D คือ ขนาดของอนุภาค, θ คือ มุมเลี้ยวเบน, λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray (ในกรณีของ Cu-K α , $\lambda = 0.15406$ nm), k คือ ค่าคงที่ (= 0.89), β คือ full width at half maximum (FWHM) โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนจากระนาบ (010) (110) (-110) และ (020) ภาพที่ 5.6 และ 5.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกกับอุณหภูมิที่แคลไซน์ ซึ่งจากภาพที่ 5.6 เห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขนาดผลึกของ BiFeO₃ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ ซึ่งขนาดของผลึกที่ได้มีขนาดระหว่าง 30-100 nm ในขณะที่ขนาดผลึกของ BiFe_{1-x}Mn_xO₃ มีแนวโน้มลดลงเมื่อเจือ Mn ซึ่งขนาดผลึกที่ได้มีขนาดระหว่าง 20-60 nm (เฉพาะแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง) สาเหตุของการลดลงของขนาดผลึกเกิดเนื่องจากการเจือ Mn จะยับยั้งการโตของขนาดผลึกส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง แต่อย่างไรก็ตามขนาดผลึกค่อนข้างคงที่เมื่อเจือ Mn มากขึ้น

ตารางที่ 5.1 ขนาดผลึกของวัสดุผสม BiFeO₃ และ BiFe_{1-x}Mn_xO₃ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

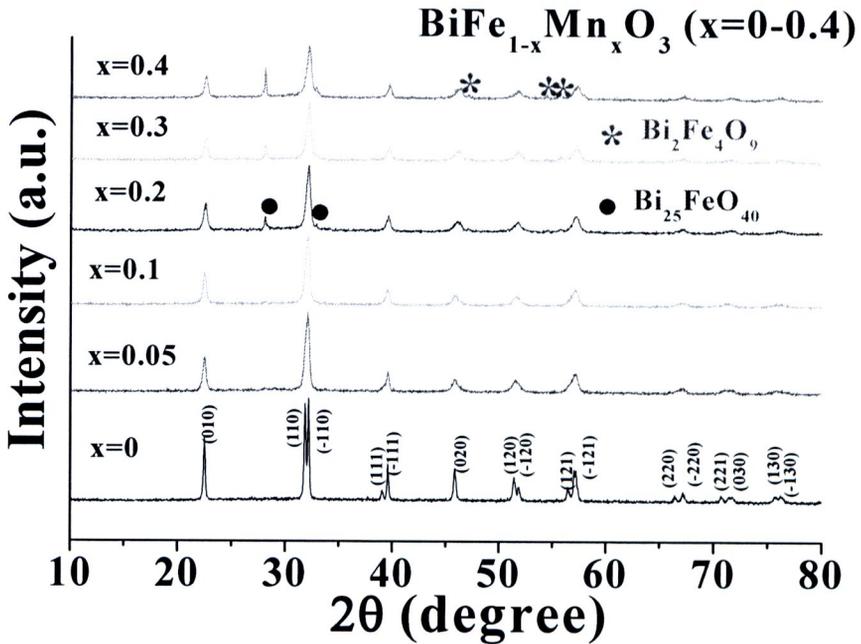
สารตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)
BiFeO ₃	อสังฐาน (400 °C)
BiFeO ₃	35.8 ± 7.7 (500 °C)
BiFeO ₃	53.3 ± 7.2 (600 °C)
BiFeO ₃	64.6 ± 1.2 (700 °C)
BiFeO ₃	70.4 ± 7.2 (800 °C)
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃ (x= 0.05)	25.2 ± 6.2 (600 °C)
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃ (x= 0.1)	23.5 ± 6.0 (600 °C)
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃ (x= 0.2)	22.2 ± 7.2 (600 °C)
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃ (x= 0.3)	21.7 ± 7.2 (600 °C)
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃ (x= 0.4)	20.1 ± 3.3 (600 °C)



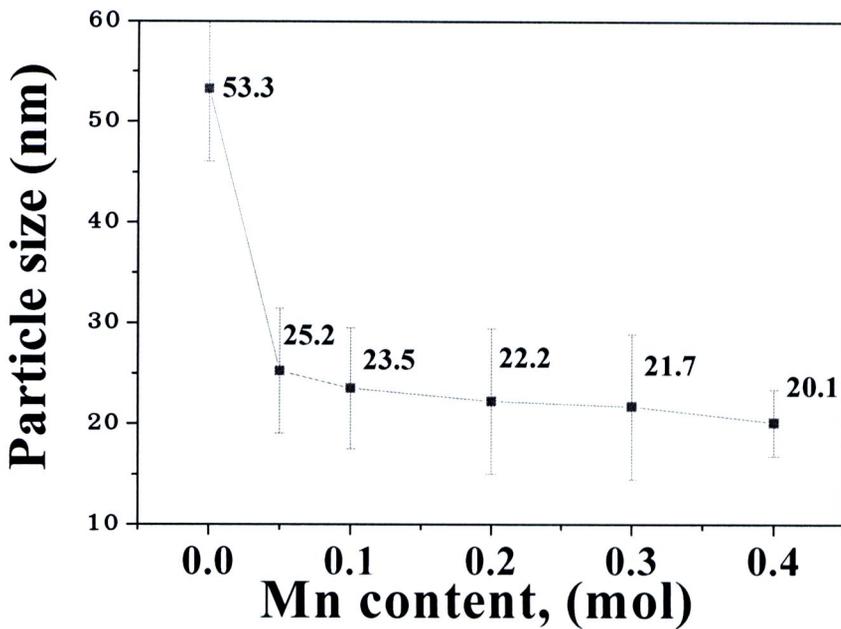
ภาพที่ 5.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของวัสดุผง BiFeO₃ เมื่อแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 400-800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผง BiFe_{1-x}Mn_xO₃ เมื่อแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



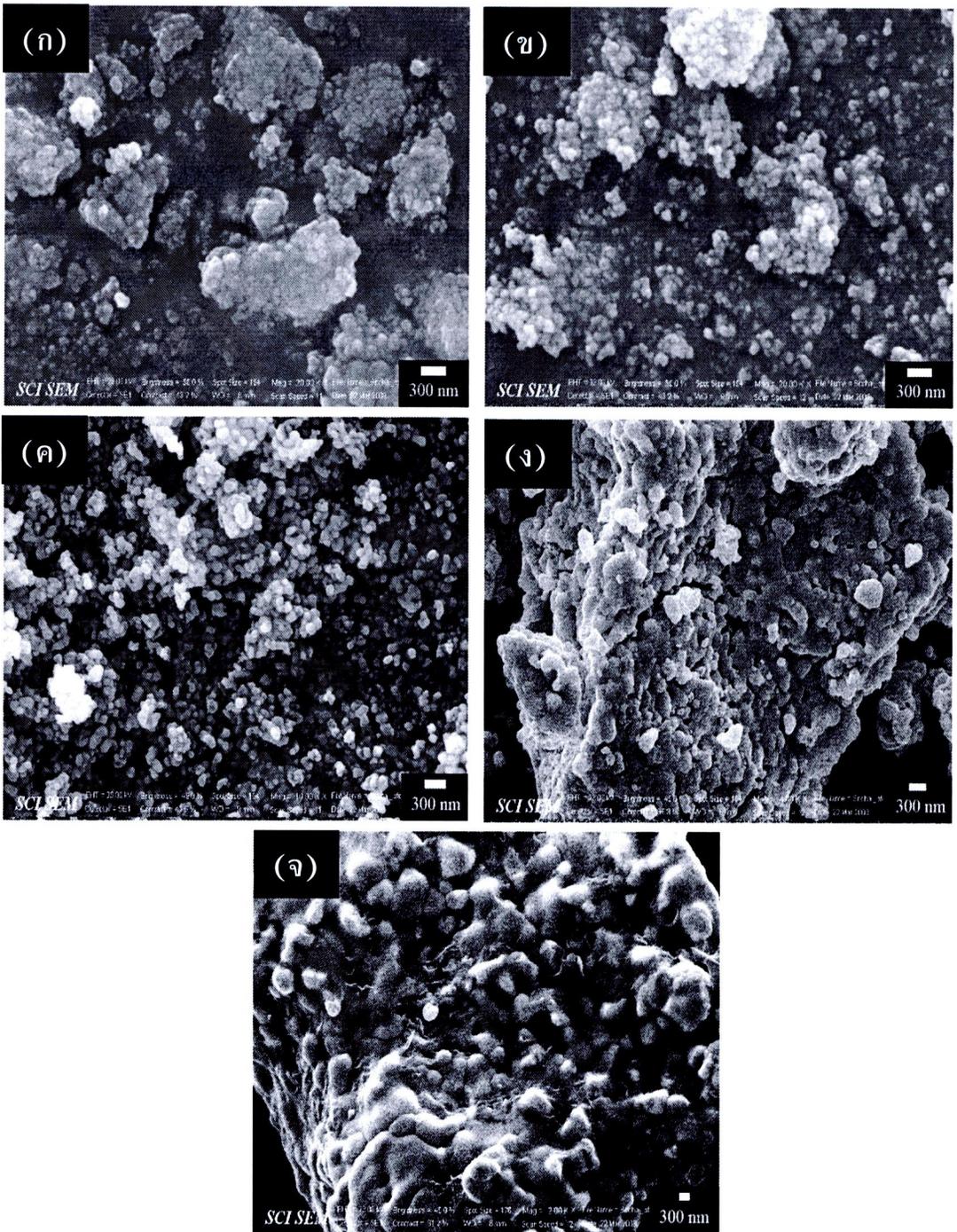
ภาพที่ 5.7 ขนาดผลึกของวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ที่ค่าปริมาณการเจือ Mn ต่าง ๆ กัน เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5.1.4 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของวัสดุผง BiFeO_3 และ วัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

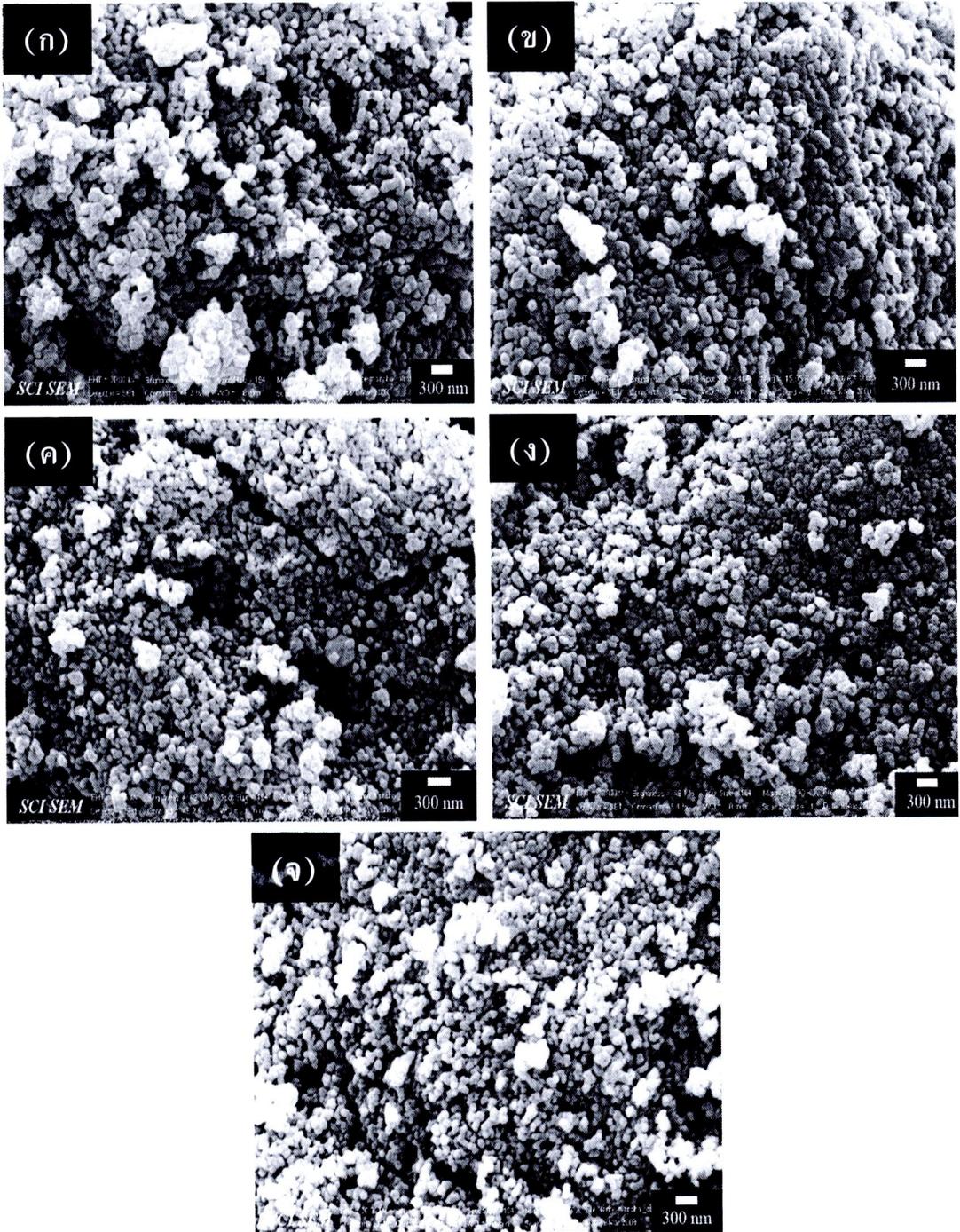
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ BiFeO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400–800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค SEM ซึ่งแสดงดังภาพที่ 5.8 พบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 400–500 °C อนุภาคมีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและส่วนใหญ่ค่อนข้างขรุขระกระจายตัวกันน้อย และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 °C อนุภาคกระจายตัวได้ดียิ่งขึ้น อนุภาคที่ได้มีขนาดระหว่าง 100–200 nm ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิ 700–800 °C อนุภาคที่ได้มีลักษณะหลอมรวมตัวกันเป็นก้อนที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ซึ่งอนุภาคที่ได้มีขนาดระหว่าง 300–500 nm

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อมีการเจือ Mn ในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.4$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค SEM ซึ่งแสดงดังภาพที่ 5.9 พบว่า อนุภาคมีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนแต่ส่วนใหญ่ค่อนข้างกลมและมีการกระจายตัวกันเป็นอย่างดีเมื่อมีการเจือ Mn มากขึ้น และขนาดของอนุภาคที่สังเกตจากเทคนิค SEM มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน อนุภาคที่ได้มีขนาดระหว่าง 100–200 nm

จากการผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน พบว่า อนุภาคที่มีการกระจายตัวดีและอนุภาคที่ได้มีขนาดสม่ำเสมอระหว่าง 100–200 nm ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรายงานวิจัยของ He et al. (2007) ซึ่งได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 3 พบว่า อนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เช่นกันมีการกระจายตัวดี แต่อนุภาคที่ได้มีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีขนาดมากกว่า 0.3 μm แต่อย่างไรก็ตาม อนุภาคที่ไดยังมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับรายงานวิจัยของ Wang et al. (2007) ที่สังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยอนุภาคที่ได้มีขนาดน้อยกว่า 25 nm เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำกว่า แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นว่า อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้มีการกระจายตัวและมีขนาดสม่ำเสมอสูงเมื่อเทียบกับงานวิจัยดังกล่าว ซึ่งการกระจายได้ดีดังที่กล่าวมาแล้ว



ภาพที่ 5.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค BiFeO₃ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400 °C, (ข) 500 °C, (ค) 600 °C, (ง) 700 °C, และ (จ) 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

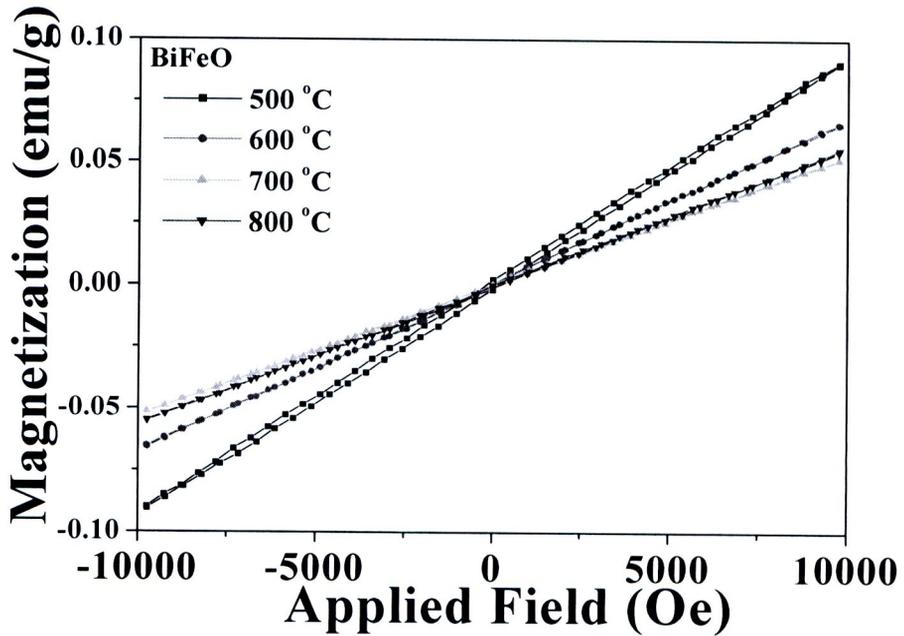


ภาพที่ 5.9 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $x = 0.05$, (ข) $x = 0.1$, (ค) $x = 0.2$, (ง) $x = 0.3$, และ (จ) $x = 0.4$

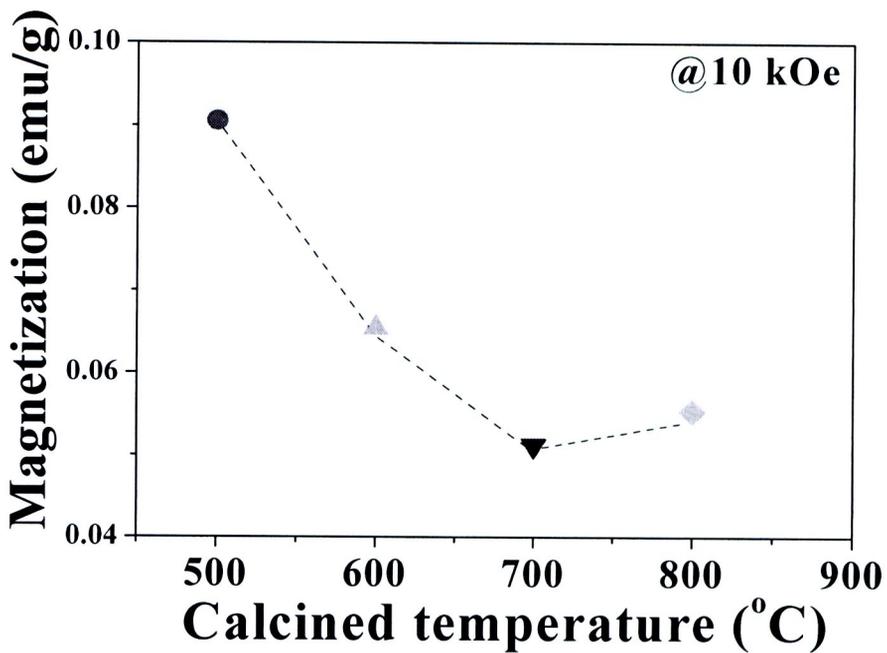
5.1.5 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กโดยเทคนิค VSM ของวัสดุผง BiFeO_3 และวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

อนุภาค BiFeO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $500-800\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค VSM ซึ่งศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีโตเซชันที่อุณหภูมิต่างกัน แสดงดังภาพที่ 5.10 จากการศึกษาพบว่าอนุภาคที่ได้แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกในสารตัวอย่างทุกช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ และพบว่าค่าแมกนีโตเซชันลดลงเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น) โดยมีค่าเท่ากับ 0.090, 0.065, 0.051 และ 0.055 emu/g ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, และ $800\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ที่สนามแม่เหล็ก 10 kOe แสดงดังภาพที่ 5.11 ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Liu et al. (2006) ซึ่งได้ทำการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค BiFeO_3 ที่มีขนาดแตกต่างกันคือ 14, 4, 51, 75, 95 และ 250 nm ซึ่งจากการทดสอบพบว่า ค่าแมกนีโตเซชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง และยังพบว่า ที่ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 95 nm อนุภาค BiFeO_3 จะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกนีติก ซึ่งสาเหตุที่ค่าแมกนีโตเซชันเพิ่มขึ้นและแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกนีติกนั้น Liu et al. (2006) ได้เสนอว่า สาเหตุที่ค่าแมกนีโตเซชันเพิ่มขึ้นเกิดเนื่องจากสปีนภายในแกนของอนุภาค (core) ซึ่งมีสปีนสุทธิเป็นศูนย์ มีค่าน้อยกว่าที่บริเวณผิวสัมผัส (surface) ของอนุภาค ซึ่งมีสปีนสุทธิไม่เป็นศูนย์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยภาพที่ 5.9 ถ้าขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่สภาวะทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกภายในเกรนมากกว่าสภาวะแบบเฟอร์โรแมกนีติกที่บริเวณผิวสัมผัส จะทำให้วัสดุแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกออกมามาก ในทางตรงกันข้าม ถ้าขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กสภาวะทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกภายในเกรนน้อยกว่าสภาวะแบบเฟอร์โรแมกนีติกที่บริเวณผิวสัมผัส จะทำให้วัสดุแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกออกมาน้อย ซึ่งถ้ามีขนาดเล็กมากพออนุภาค BiFeO_3 ก็สามารถที่จะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกนีติกมากขึ้นได้เช่นเดียวกัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาค BiFeO_3 ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีขนาดใหญ่ประมาณ 200-300 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่า 95 nm ดังนั้นอนุภาค BiFeO_3 ที่สังเคราะห์ได้จึงแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกนีติกเพียงอย่างเดียว ขณะที่อนุภาค BiFeO_3 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ $800\text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าค่าแมกนีโตเซชันมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสาเหตุที่น่าจะเกิดจากผลของช่องว่างออกซิเจน เนื่องจากอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูง

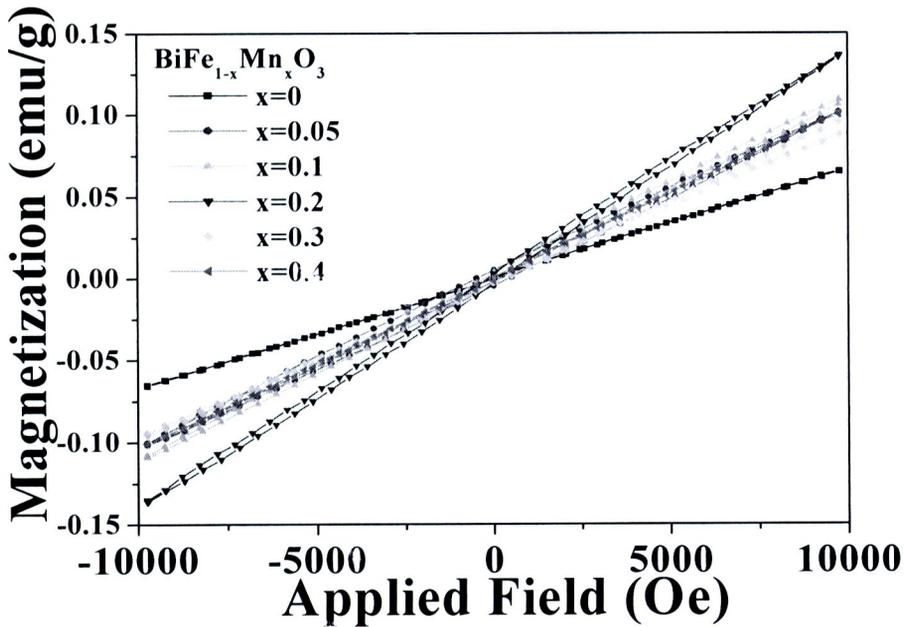
ผลการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อมีการเจือ Mn ในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.4$ ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค VSM นั้นได้แสดงไว้ดังภาพที่ 5.12 พบว่าวัสดุตัวอย่างทุกค่าของการเจือแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกเช่นเดียวกับวัสดุ BiFeO_3 และมีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิในการเคลือบเดียวกัน โดยที่ค่าแมกนีโตเซชันมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเจือ Mn ในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.2$ และลดลงเมื่อเจือในปริมาณมากขึ้นมีค่าเท่ากับ 0.101, 0.109, 0.136, 0.087 และ 0.099 emu/g สำหรับ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3,$ และ 0.4 ตามลำดับ ที่สนามแม่เหล็ก 10 kOe แสดงดังภาพที่ 5.13 สาเหตุของค่าแมกนีโตเซชันมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อทำการเจือ Mn นั้นสามารถอธิบายได้โดยใช้พฤติกรรมที่ขึ้นกับขนาดของอนุภาคดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่าที่ปริมาณการเจือ 0.3 และ 0.4 โมล พบว่าค่าแมกนีโตเซชันไม่ขึ้นกับขนาดของอนุภาคเพียงอย่างเดียว ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวอาจมีสาเหตุเนื่องจากวัสดุเกิดอันตรกิริยาที่เรียกว่า super exchange interaction ซึ่งเกิดจากการคู่ควบของไอออนที่มากขึ้นเมื่อเจือในปริมาณมากขึ้นเช่น $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$ และ $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang & Nan (2006) ซึ่งได้เสนอว่าค่าแมกนีโตเซชันมีค่าลดลงในวัสดุ $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ และวัสดุ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ เมื่อทำการเจือ Ti^{4+} มาก เนื่องจากการลดลงของอัตราส่วนระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} โดยมีค่าเท่ากับ 36:64 และ 40:60 ตามลำดับ ทำให้การเกิดอันตรกิริยาที่เรียกว่า double exchange interaction ระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ลดลง ส่งผลให้ค่าแมกนีโตเซชันลดลงตามไปด้วย



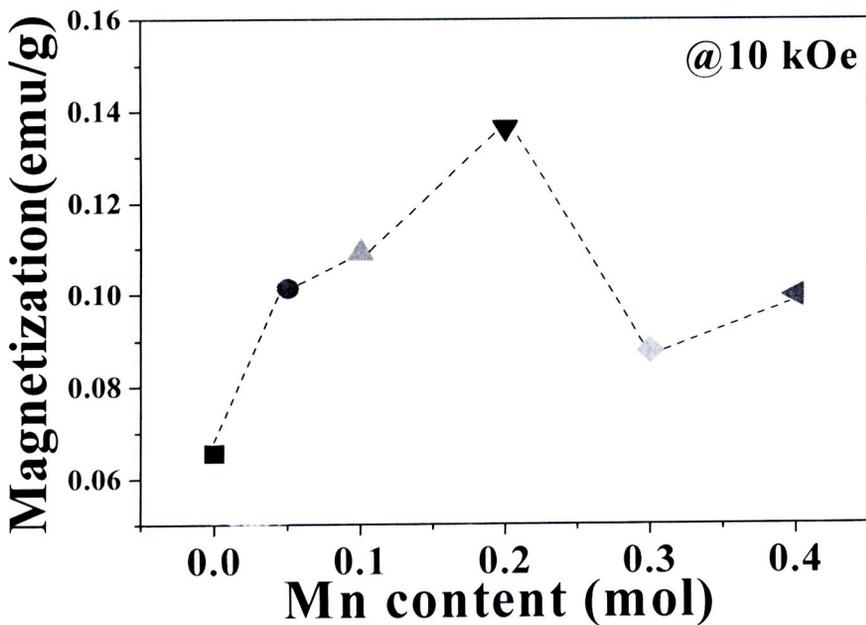
ภาพที่ 5.10 ค่าแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่อุณหภูมิห้องของอนุภาค BiFeO₃ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500–800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันที่ 10 kOe กับอุณหภูมิการแคลไซน์ของอนุภาค BiFeO₃



ภาพที่ 5.12 ค่าแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่อุณหภูมิห้อง ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของอนุภาค BiFeO_3 เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

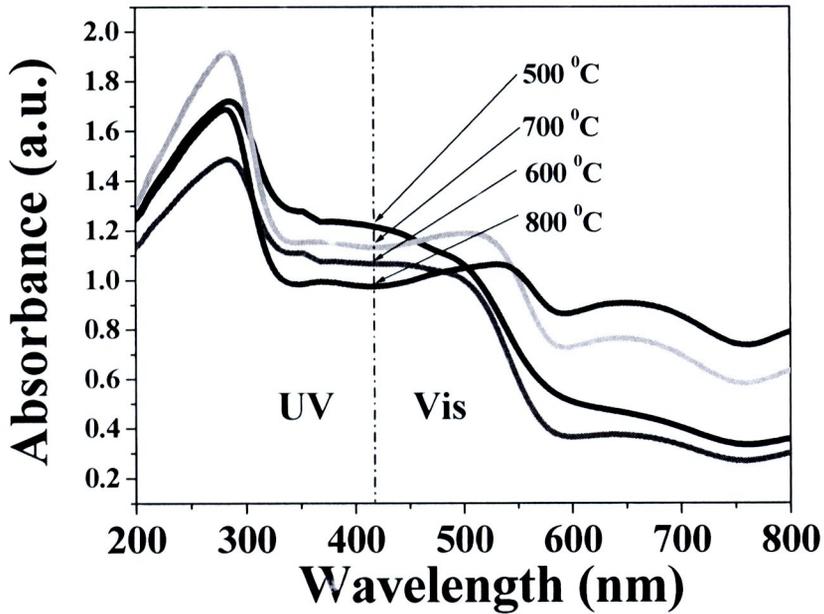


ภาพที่ 5.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันที่ 10 kOe กับอุณหภูมิการแคลไซน์ของอนุภาค BiFeO_3

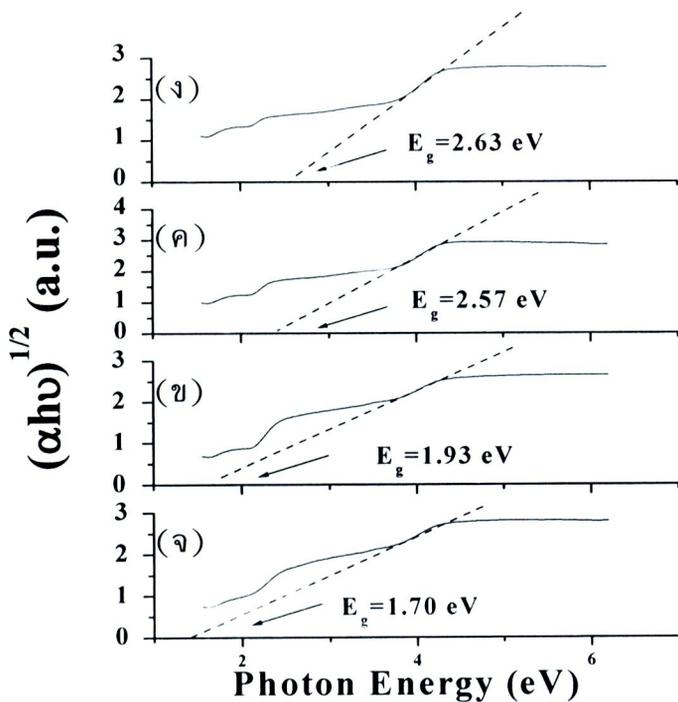
5.1.6 การศึกษาสมบัติทางแสงโดยเทคนิค UV-vis ของวัสดุผง BiFeO_3 และวัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

ในการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของอนุภาค BiFeO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $400-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.14 และ 5.16 จากการพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่าน UV คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 288 nm (4.30 eV) ซึ่งการดูดกลืนแสงของอนุภาค BiFeO_3 เนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) จากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) และผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบไม่ตรงของอนุภาค BiFeO_3 โดยใช้สมการ $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$ เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน, E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน, A คือ ค่าคงที่ ($= 1$) พบว่าค่า E_g มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 1.70, 1.93, 2.57 และ 2.63 eV สำหรับ BiFeO_3 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, และ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรายงานของ Gao et al. (2007) ซึ่งรายงานผลการทดลองในอนุภาค BiFeO_3 ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล พบว่ามีลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงในย่าน UV-vis เหมือนกัน ซึ่งมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 568 nm โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 2.18 eV และ Xiaomeng et al. (2007) ซึ่งรายงานผลการทดลองในอนุภาค BiFeO_3 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่ามีลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงในย่าน UV-vis คล้ายกัน ซึ่งมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ $300 - 600\text{ nm}$ โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 2.1 eV กราฟแสดงการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบไม่ตรงของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 5.15 และ 5.17 ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า E_g มีค่าค่อนข้างคงที่และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเจือ Mn ในปริมาณสูงขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.8, 1.72, 1.69, 1.69, และ 1.59 eV สำหรับ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3,$ และ 0.4 ตามลำดับ

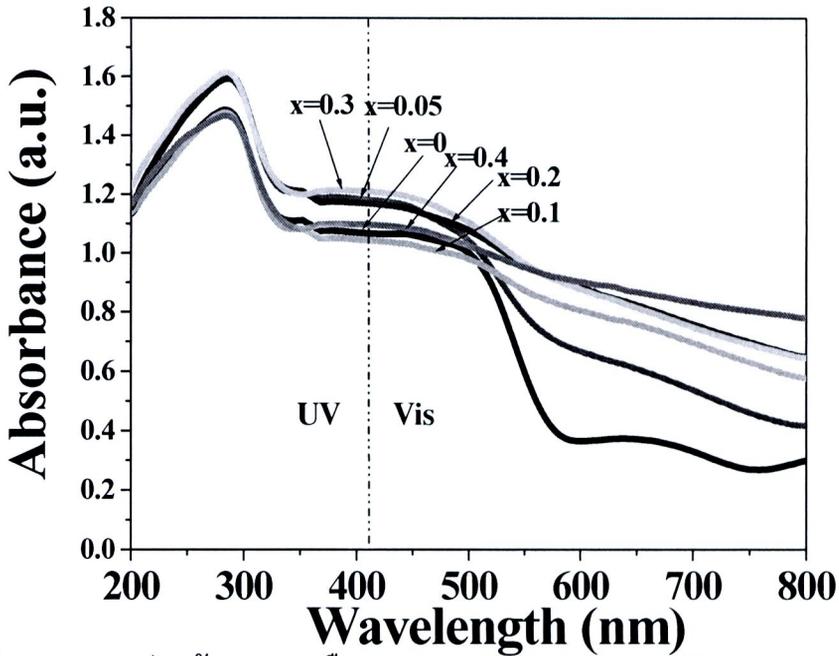




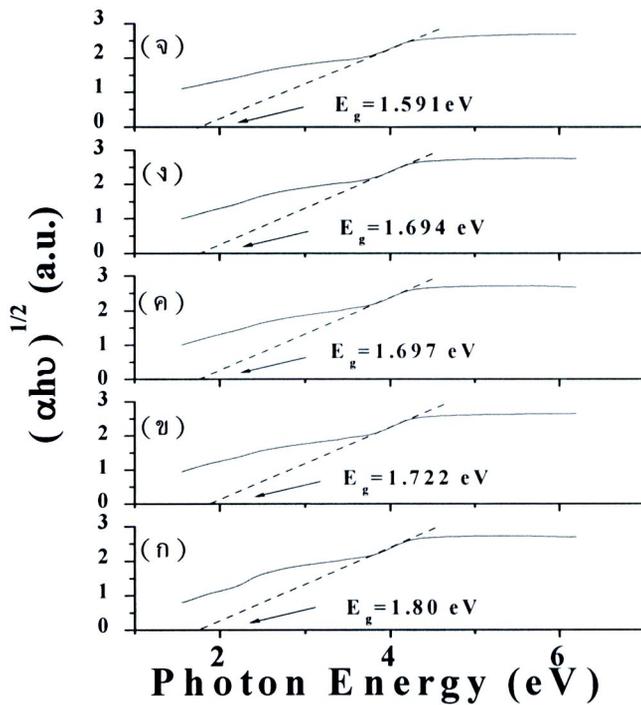
ภาพที่ 5.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงจากเทคนิค Uv-Vis ของอนุภาค BiFeO_3 เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-800 °C



ภาพที่ 5.15 ช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาค BiFeO_3 เมื่อแคลไซน์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) 400, (ข) 500, (ค) 600, (ง) 700 และ (จ) 800 °C



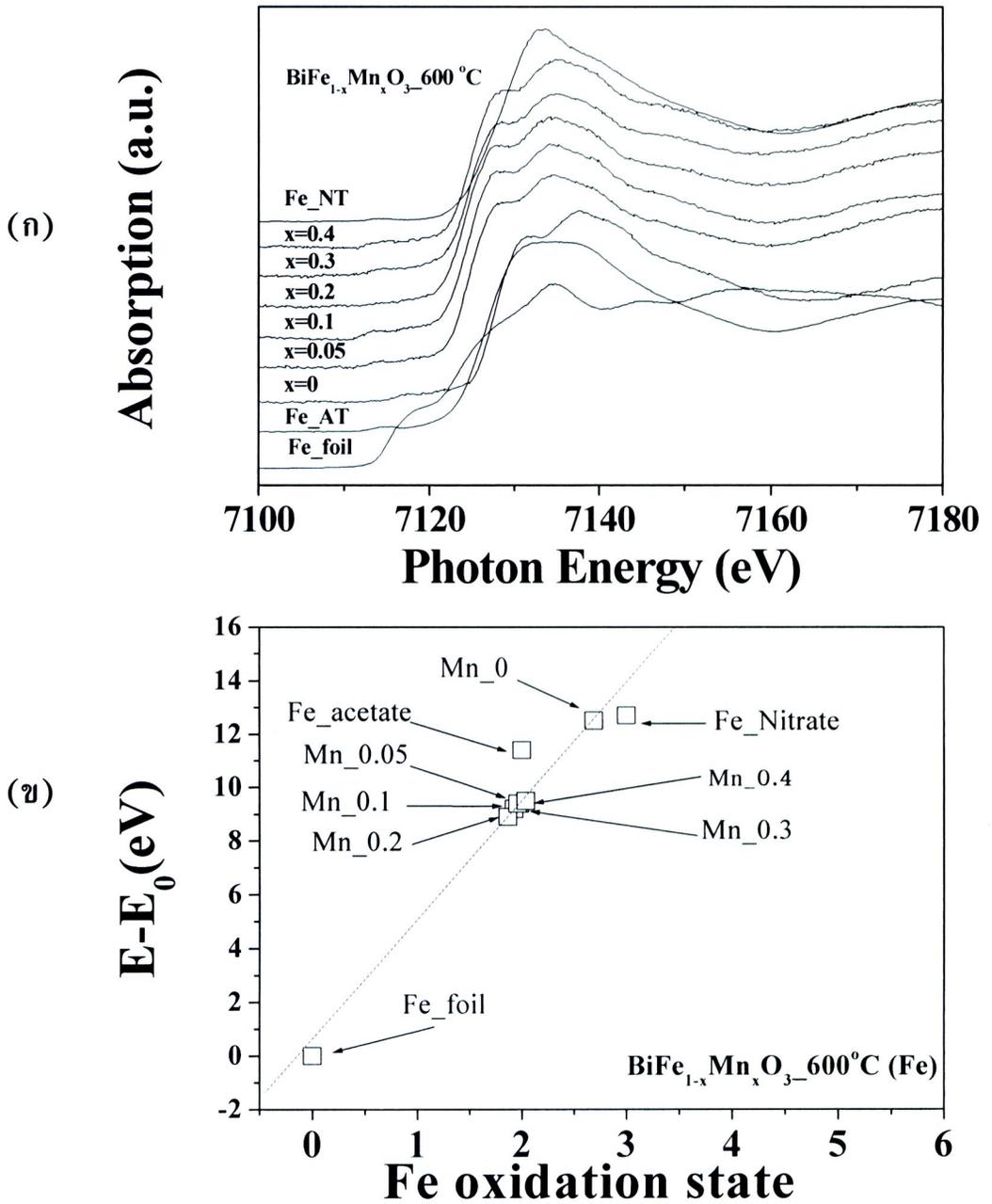
ภาพที่ 5.16 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง Uv-Vis ของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



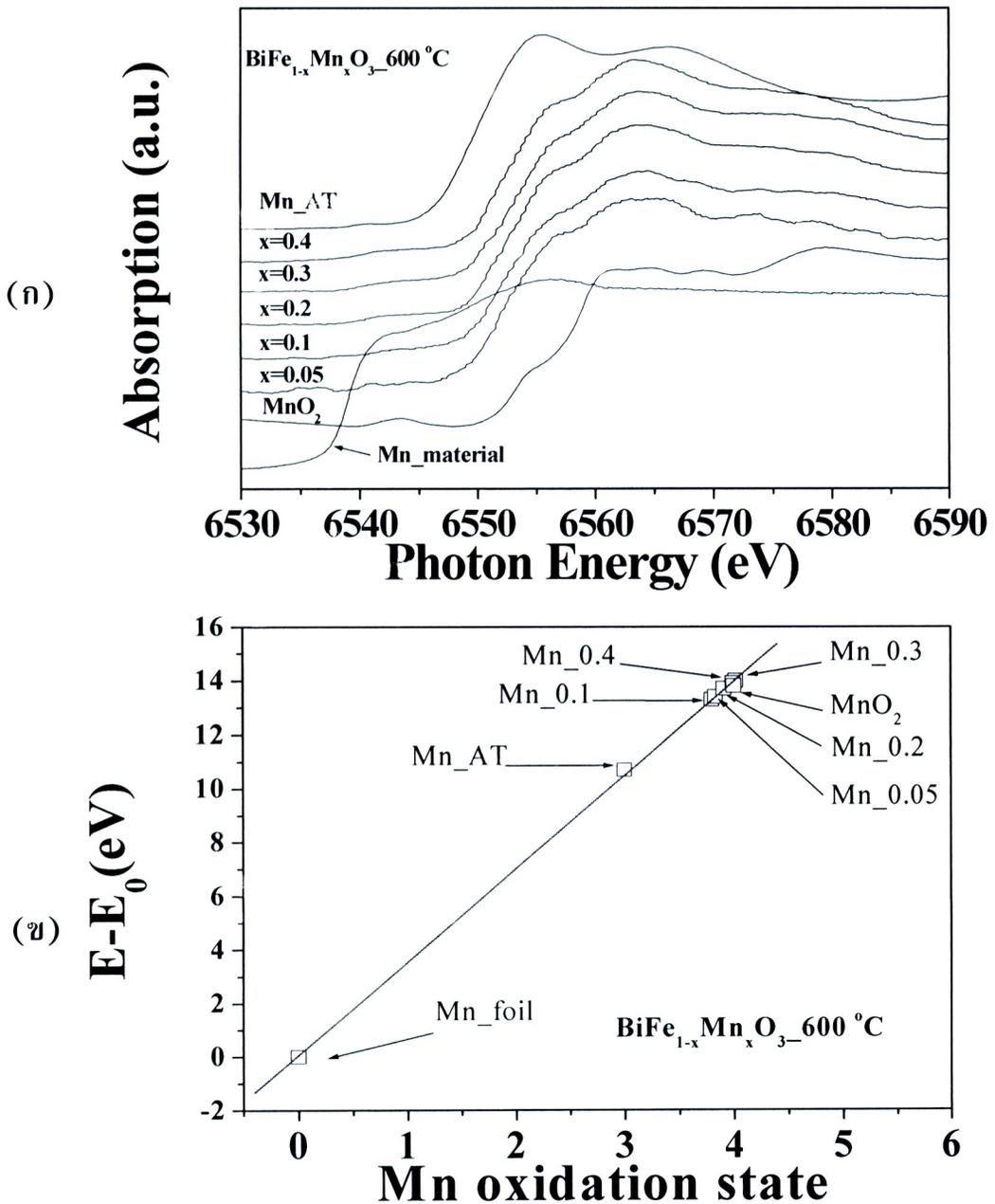
ภาพที่ 5.17 ช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C
(ก) $x=0.05$, (ข) $x=0.1$, (ค) $x=0.2$, (ง) $x=0.3$ และ (จ) $x=0.4$

5.1.7 การศึกษาสถานะออกซิเดชันโดยเทคนิค XANES ของวัสดุผง BiFeO_3 และ วัสดุผง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

ในการศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอนุภาค BiFeO_3 และอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $600\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค XANES แสดงดังภาพที่ 5.18(ก) และ 5.19(ก) จากการพิจารณาภาพที่ 5.18(ก) พบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ความคล้ายคลึงกัน และเมื่อพิจารณาขอบการดูดกลืนเทียบกับสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานเพื่อศึกษาสถานะออกซิเดชันที่ขอบการดูดกลืน K ของ Fe โดยที่ โลหะ Fe มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $3+$ และ $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $2+$ โดยพบว่า สถานะออกซิเดชันของ Fe ของอนุภาค BiFeO_3 มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $3+$ และสถานะออกซิเดชันของ Fe ของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ มีแนวโน้มสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $2+$ แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณการเมื่อเจือ Mn ซึ่งมีค่าเท่ากับ $2.67+$, $1.97+$, $1.92+$, $1.86+$, $1.96+$ และ $2.04+$ เมื่อ x เท่ากับ 0.05 , 0.1 , 0.2 , 0.3 และ 0.4 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.18(ข) ส่วนสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบการดูดกลืน K ของ Mn เทียบกับสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐาน โดยที่ โลหะ Mn มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0, MnO_2 มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $4+$ และ $\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3$ มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $3+$ โดยพบว่า สถานะออกซิเดชันของ Mn ของอนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ มีแนวโน้มสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $2+$ แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณการเจือ Mn ซึ่งมีค่าเท่ากับ $3.80+$, $3.83+$, $3.91+$, $4.01+$ และ $3.99+$ เมื่อ x เท่ากับ 0.05 , 0.1 , 0.2 , 0.3 และ 0.4 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.19(ข)



ภาพที่ 5.18 (ก) สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ K-edge ของ Fe และ
 (ข) สถานะออกซิเดชันของ BiFe_{1-x}Mn_xO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



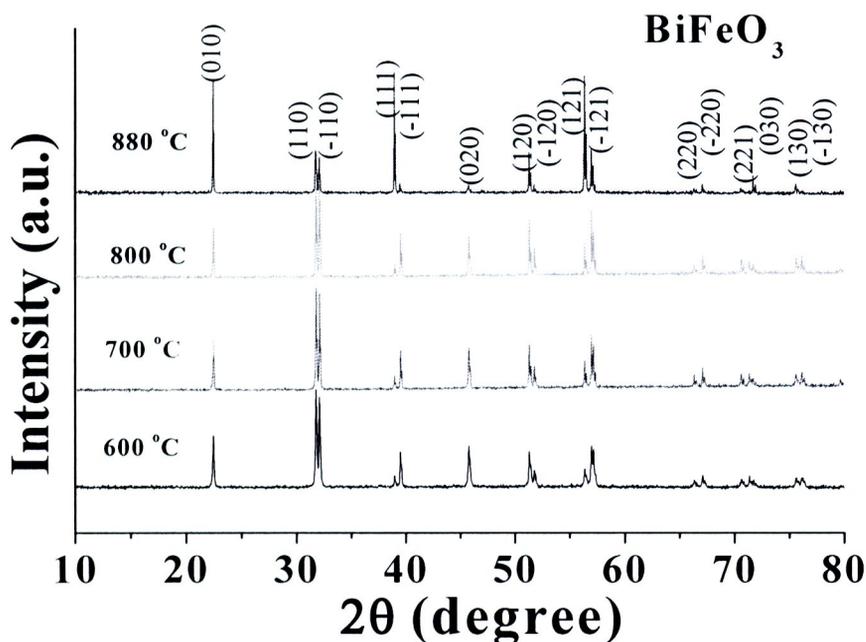
ภาพที่ 5.19 (ก) สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ K-edge ของ Mn และ
 (ข) สถานะออกซิเดชันของ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C
 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5.2 ผลการศึกษาวัสดุเซรามิกของ BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

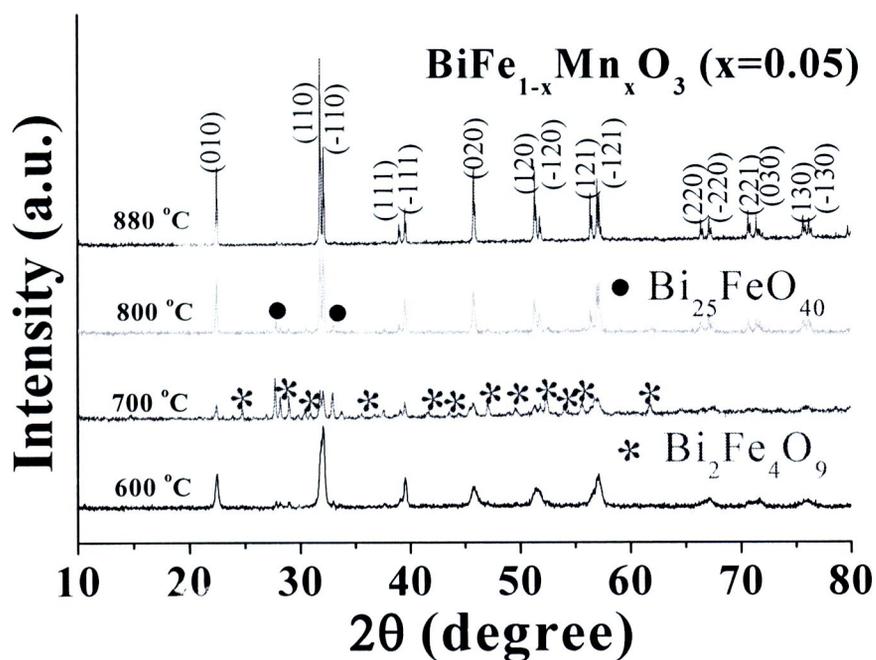
5.2.1 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดและการเปลี่ยนแปลงเฟสโดยเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600–880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังภาพที่ 5.20 จากการพิจารณาเซรามิก BiFeO_3 พบว่าที่อุณหภูมิเผาผนึก 600 °C ยอดกราฟของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นไม่มีเฟสปลอมปน สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BiFeO_3 ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) มี space group เป็น $R\bar{3}m$ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700–880 °C พบว่าลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่มีเฟสปลอมปนของสารประกอบ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ และ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ เป็นต้น

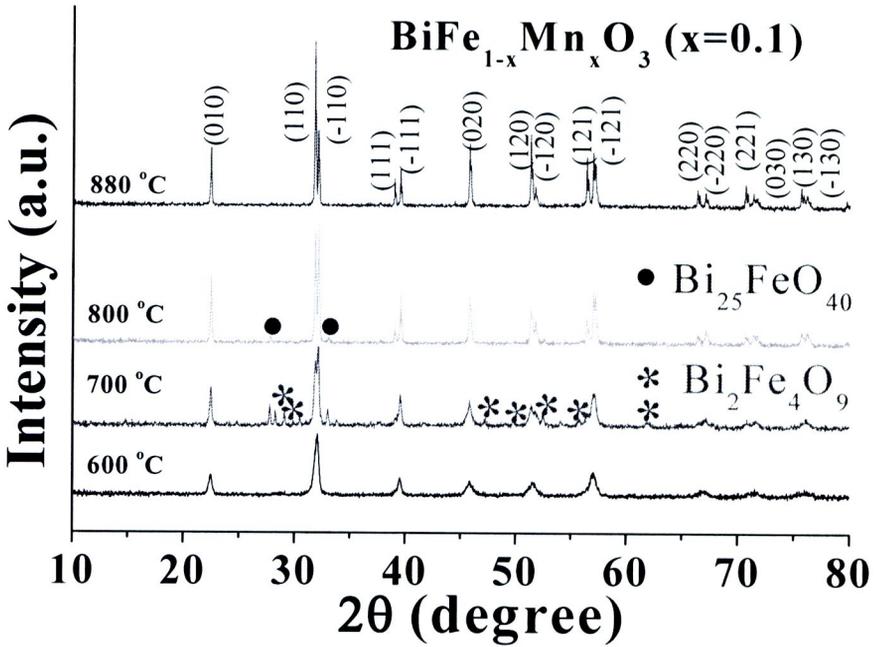
ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างเฟสของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อมีการเจือ Mn เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Fe ในโครงสร้างในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.4$ ที่อุณหภูมิเผาผนึก 600–880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 5.21–5.25 พบว่าลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสหลักมีความคล้ายคลึงกันมาก ในเซรามิกที่เจือ Mn ในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.1$ ไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น แต่เมื่อทำการเจือ Mn ในช่วง $0.2 \leq x \leq 0.4$ พบว่าลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นเกิดขึ้นเช่น $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกเป็น 700 °C พบว่า มีการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นมากขึ้นเช่น $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างมากในช่วงนี้ อาจตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิค TG และการสูญเสียของ Bi ระหว่างการเผาผนึก (Chen et al. 2006)



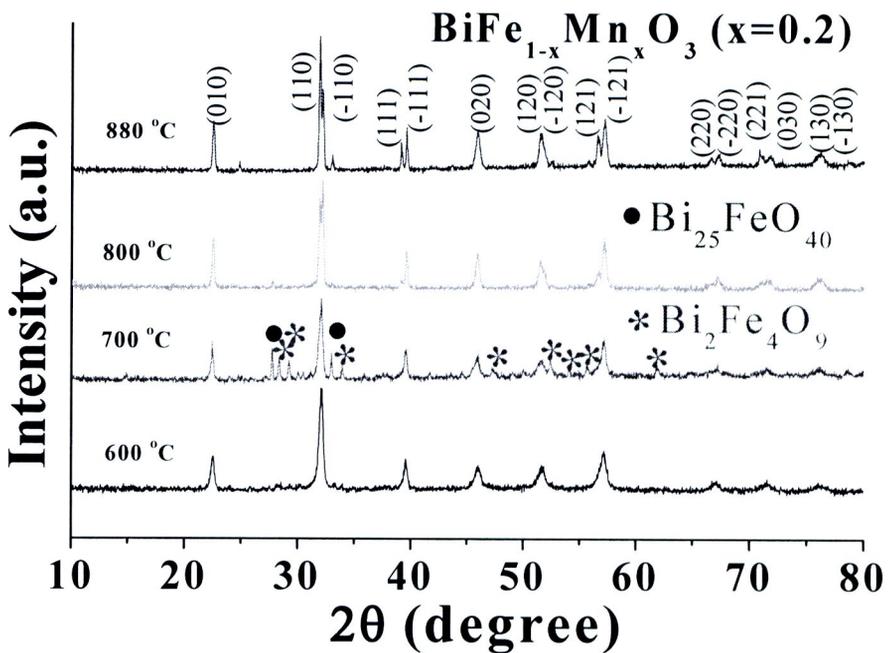
ภาพที่ 5.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 600°C , (ข) 700°C , (ค) 800°C และ (ง) 880°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



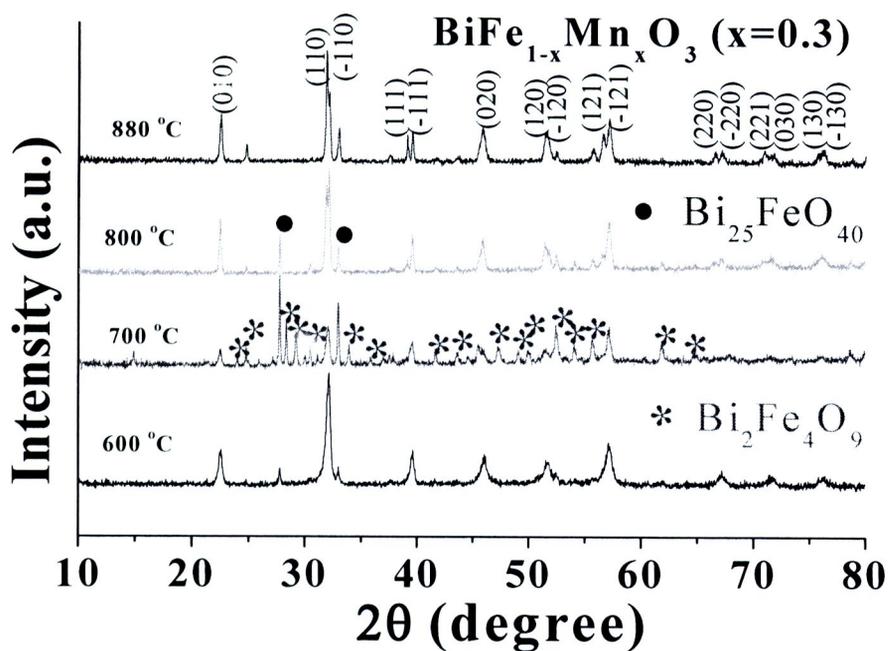
ภาพที่ 5.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 600°C , (ข) 700°C , (ค) 800°C และ (ง) 880°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



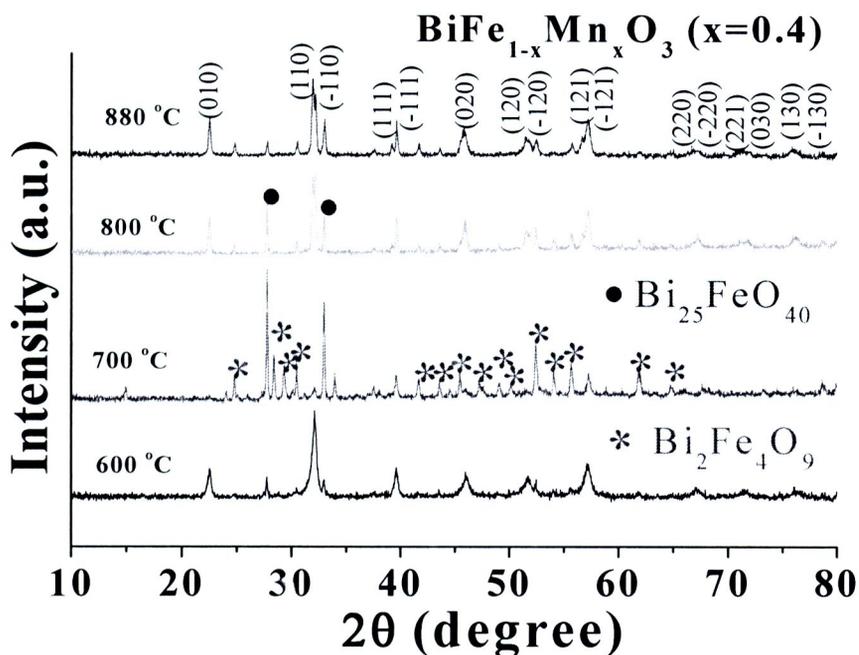
ภาพที่ 5.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (ข) $700\text{ }^\circ\text{C}$, (ค) $800\text{ }^\circ\text{C}$ และ (ง) $880\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (ข) $700\text{ }^\circ\text{C}$, (ค) $800\text{ }^\circ\text{C}$ และ (ง) $880\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 600°C , (ข) 700°C , (ค) 800°C และ (ง) 880°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

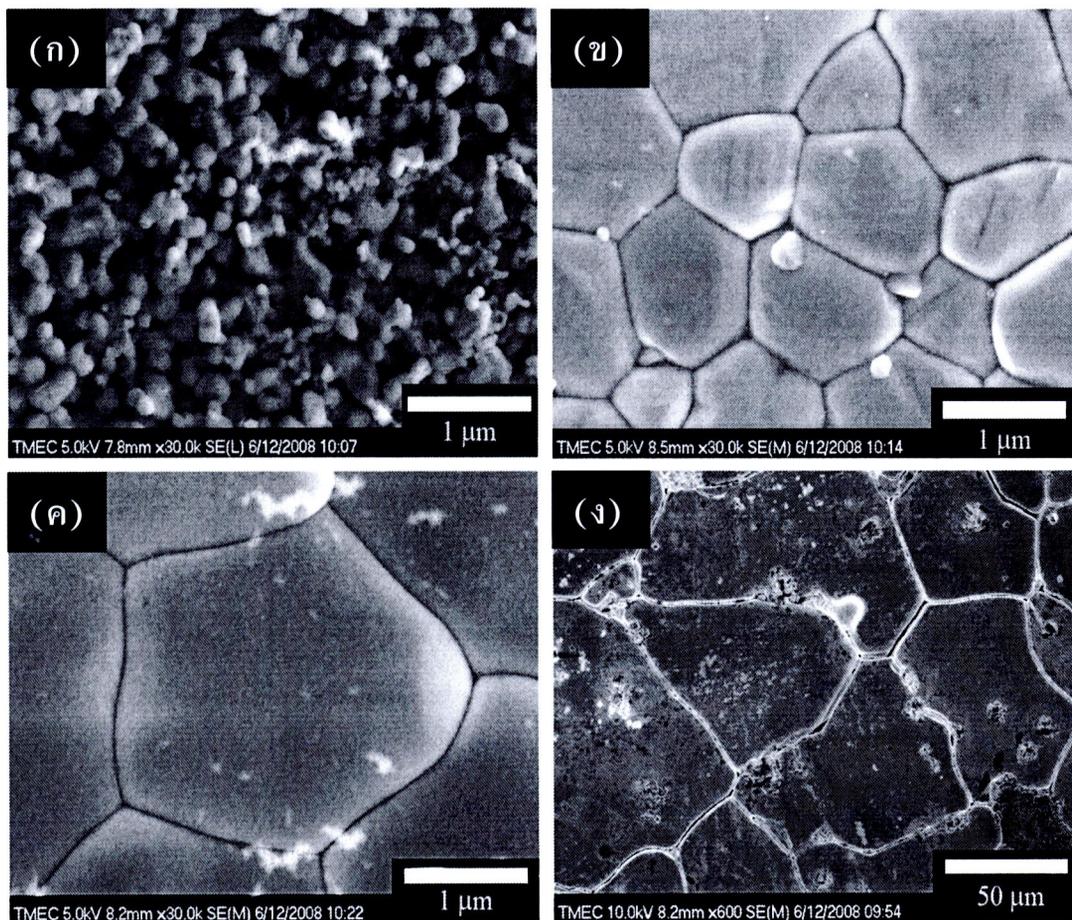


ภาพที่ 5.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 600°C , (ข) 700°C , (ค) 800°C และ (ง) 880°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

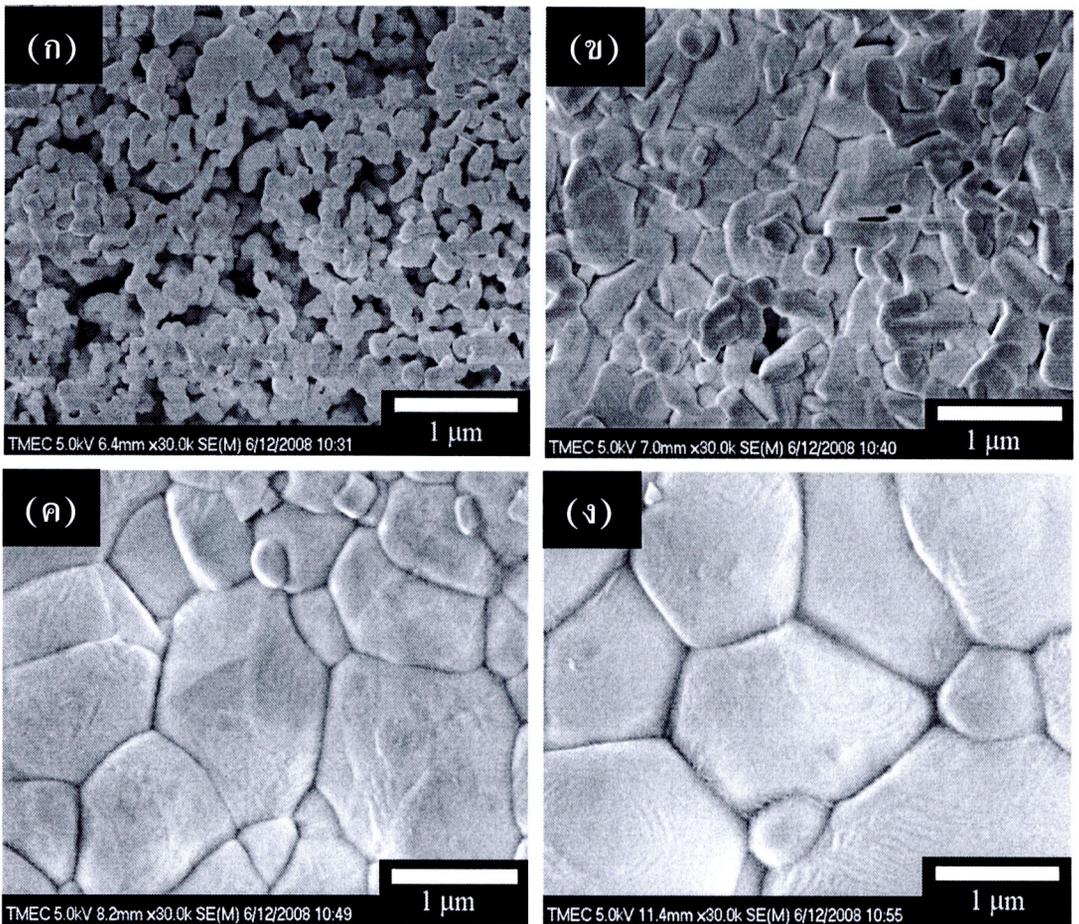
5.2.2 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600–880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค SEM แสดงดังภาพที่ 5.26 พบว่า ที่อุณหภูมิเผาผนึก 600 °C เกรนมีขนาดเล็กโดยมีค่าเท่ากับ 0.3–0.5 μm และมีรูพรุนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกนั้นมีค่าต่ำ ส่วนวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่เผาผนึกระหว่าง 700–800 °C พบว่าเกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้นและมีลักษณะสม่ำเสมอโดยมีขนาดอยู่ระหว่าง 1.2–1.5 μm และมีการอัดเรียงตัวของเกรนที่แน่นขึ้นและไม่มีรูพรุนเกิดขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิเผาผนึก 880 °C สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่า เกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 50 μm ซึ่งมากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกระหว่าง 700–800 °C ประมาณ 50 เท่า และพบว่ามีเกรนขนาดเล็กเกิดขึ้นระหว่างขอบเกรนด้วยเช่นกัน

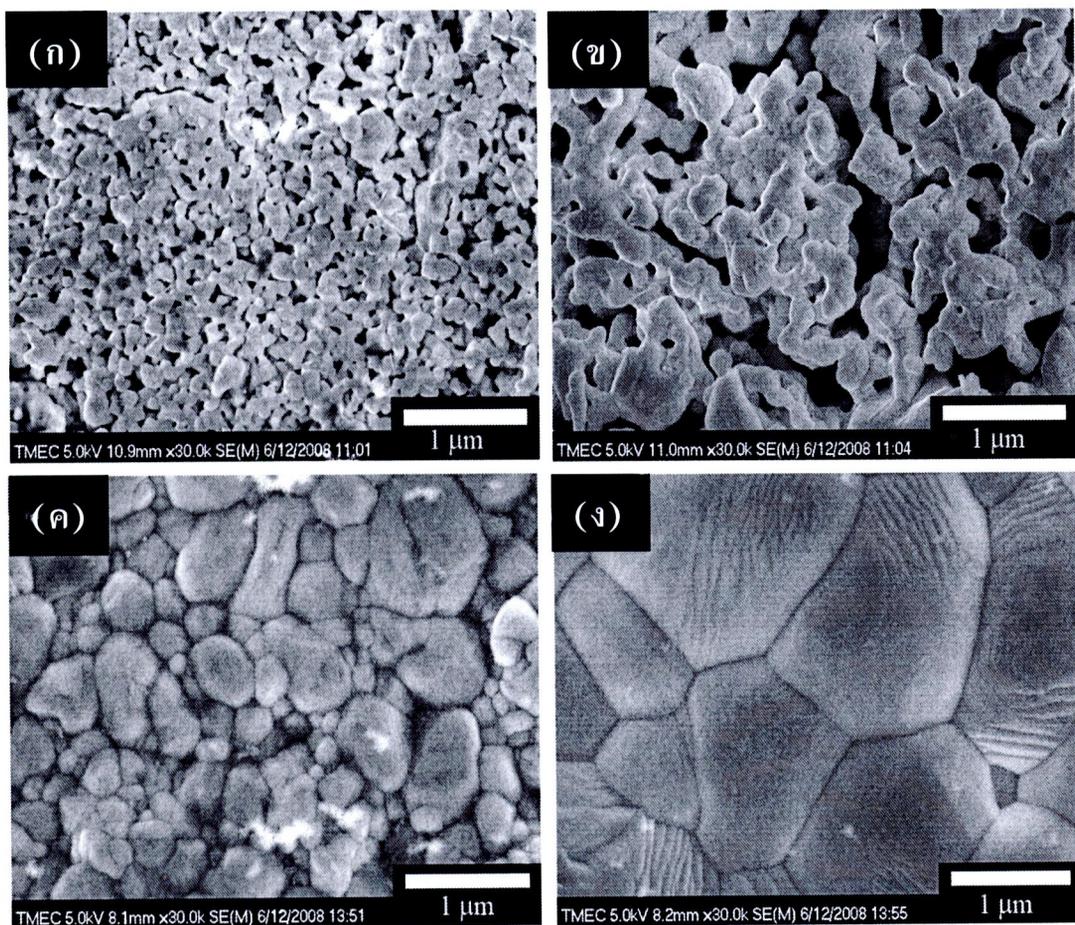
ผลจากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ และ $\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ แสดงดังภาพที่ 5.27–5.31 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600–880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ที่อุณหภูมิเผาผนึก 600 °C วัสดุตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกับวัสดุเซรามิก BiFeO_3 คือเกรนมีขนาดเล็กโดยมีค่าเท่ากับ 0.3–0.4 μm และวัสดุมีรูพรุนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากกระจายทั่วทั้งวัสดุเซรามิก สำหรับวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่เผาผนึกระหว่าง 700–800 °C พบว่าเกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้น แต่มีลักษณะไม่สม่ำเสมอโดยมีขนาดอยู่ระหว่าง 0.8–1.5 μm และมีการอัดเรียงตัวของเกรนหนาแน่นน้อยลงเมื่อเจือ Mn ปริมาณมากขึ้น และมีรูพรุนเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน นั่นหมายความว่า การเจือ Mn มีผลต่ออุณหภูมิในการเผาผนึกมากขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิเผาผนึก 880 °C สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ที่บริเวณขอบเกรนเริ่มมีการหลอมรวมกันของอนุภาคที่มีขนาดเล็กมากขึ้น



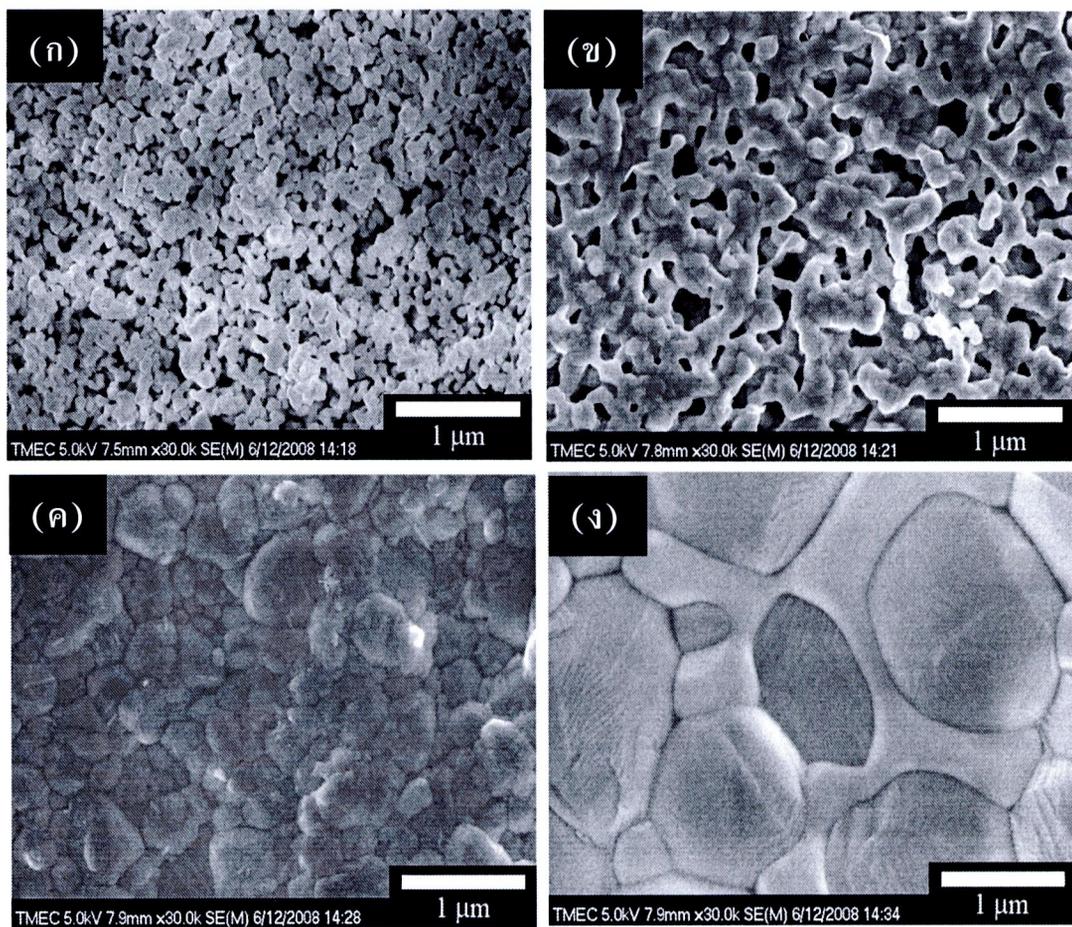
ภาพที่ 5.26 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BiFeO₃ เผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C



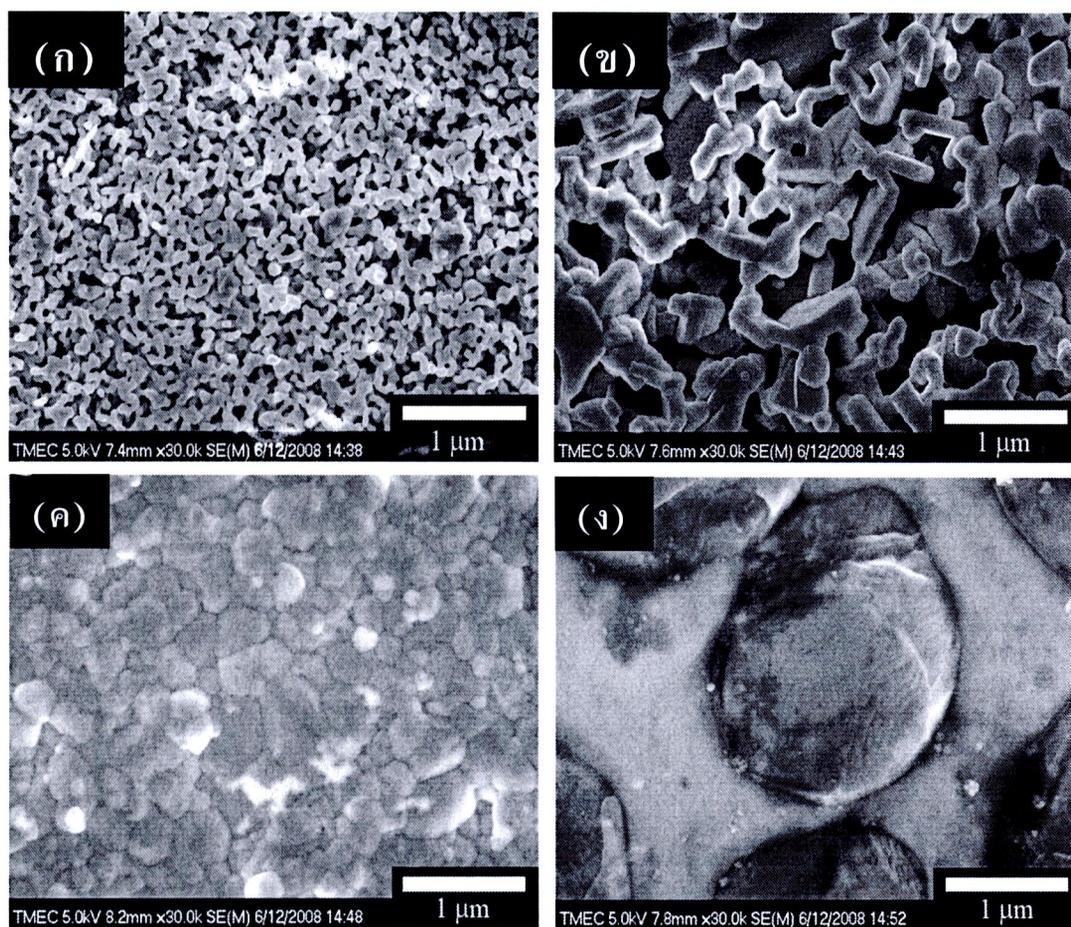
ภาพที่ 5.27 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ เผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
 (ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C



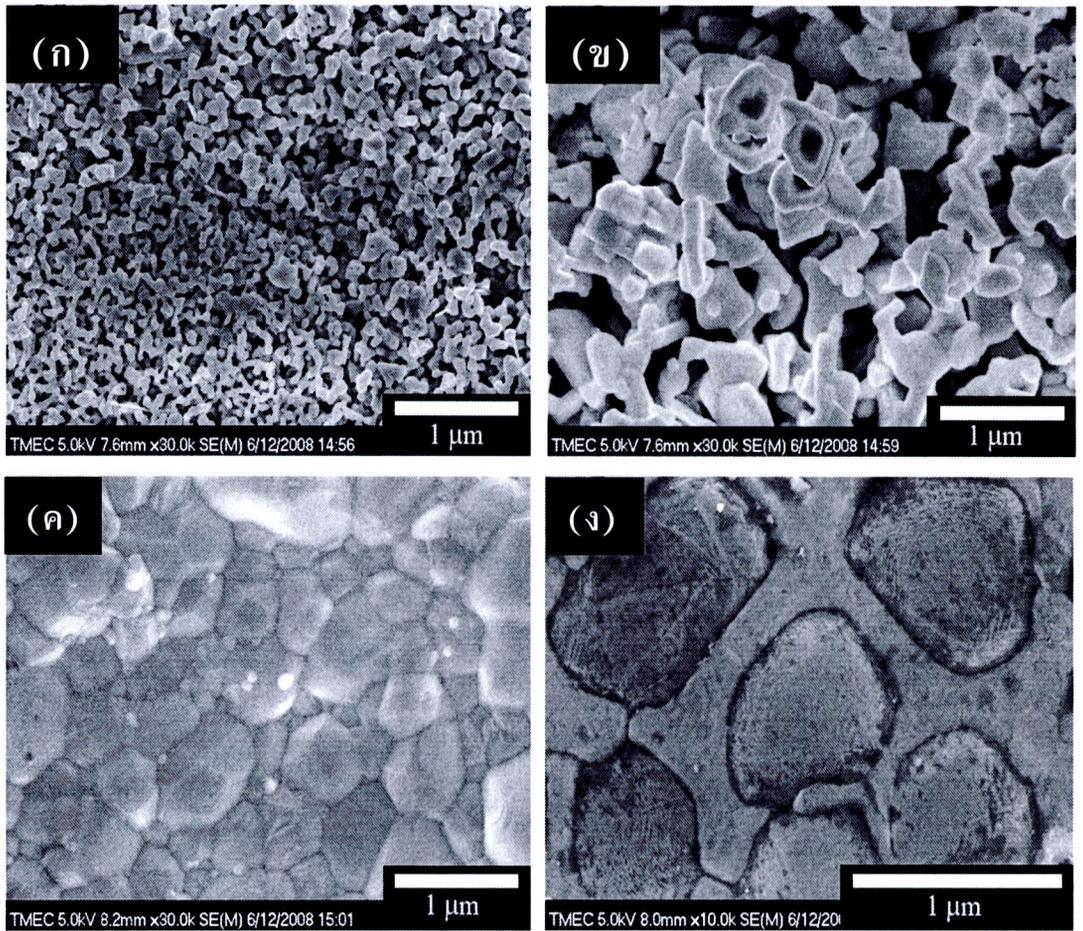
ภาพที่ 5.28 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ เผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
(ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C



ภาพที่ 5.29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ เผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
(ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C



ภาพที่ 5.30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ เผาขึ้นเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
 (ก) 600 °C (ข) 700 °C (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C



ภาพที่ 5.31 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ เผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
(ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 800 °C และ (ง) 880 °C

5.2.3 การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และวัสดุเซรามิก

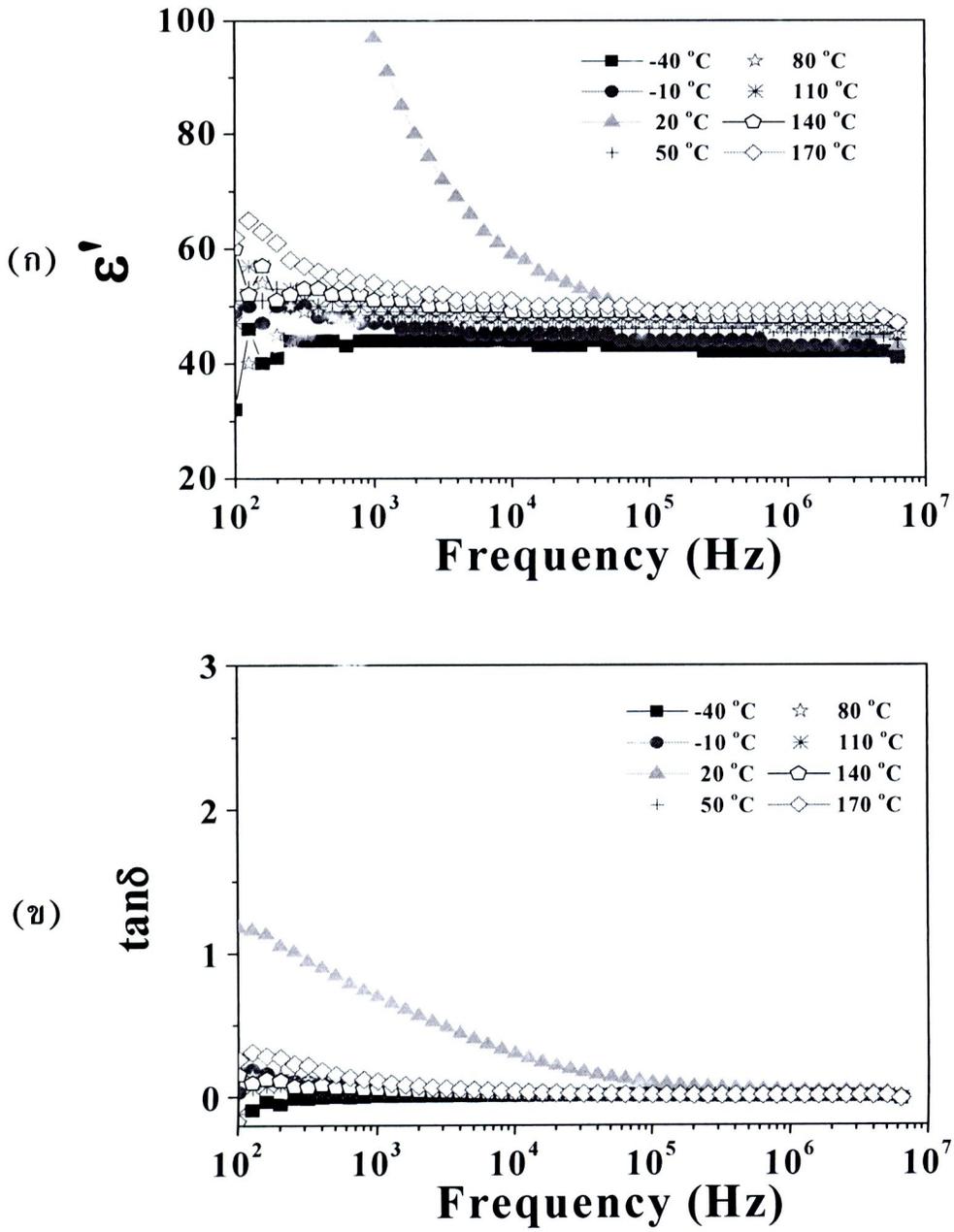
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

5.2.3.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่และอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3

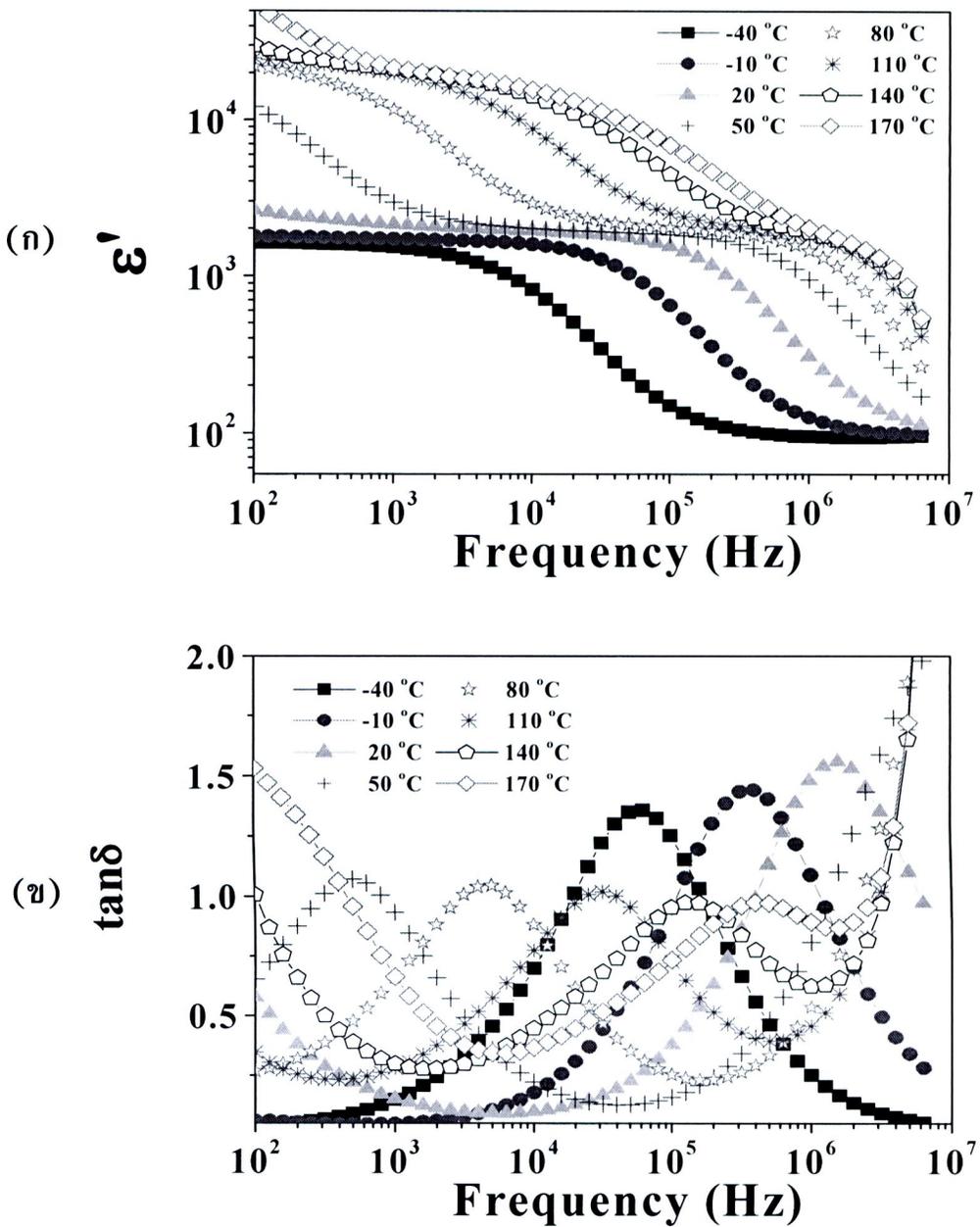
วัสดุเซรามิกตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างผลึกถูกนำมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้าน โดยวัสดุตัวอย่างที่ผ่านการขัดผิวหน้าที่มีความหนาที่สม่ำเสมอถูกนำมาทำขั้วไฟฟ้าโดยทากาวเงิน (Silver paint) บนผิวหน้าทั้งสองด้านเพื่อศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C และช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz โดยได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่และอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก) ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 , 700 , 800 และ 880 °C แสดงดังภาพที่ 5.32-5.39 ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งเป็นวัสดุที่โครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยรูพรุนเป็นจำนวนมาก (ดังแสดงในภาพที่ 5.28 (ก)) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุตัวอย่างอื่นๆ โดยมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง $600 - 700$ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้รายงานในงานวิจัยของ Das et al. (2007) และ Jiang et al. (2007) ขณะที่วัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 , 800 และ 880 °C (ภาพที่ 5.37-5.39) พบพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกที่ไม่ปกติ กล่าวคือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุทั้งสามมีค่าสูงมาก โดยมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้รายงานในงานวิจัยอื่นๆ ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับผลการทดลองนี้จะกล่าวในส่วนของผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เหล่านี้มีค่าที่สูงโดยอยู่ในช่วงระหว่าง $10^3 - 10^4$ ในช่วงความถี่ต่ำกว่าความถี่ของการเกิดรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริก (dielectric relaxation) โดยการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ทั้งสามตัวอย่างนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสามช่วงเดียวกันคือ คือ ช่วงอุณหภูมิต่ำ (low-temperature dielectric relaxation, LTDR) ระหว่าง -40 และ 50 °C ช่วงอุณหภูมิกึ่งกลาง (middle-temperature dielectric relaxation, MTDR) ระหว่าง 50 และ 170 °C และ ช่วงอุณหภูมิสูง (high-temperature dielectric relaxation, HTDR) กว่า 170 °C ซึ่งสามารถสังเกตได้บางส่วนเท่านั้น

จากผลการศึกษาพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 แสดงดังภาพที่ 5.37-5.39 พบว่า ช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกและยอดกราฟของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการกระตุ้นด้วยความร้อนของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (Wu et al., 2002; Thongbai et al., 2008) เมื่อพิจารณาพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ช่วงอุณหภูมิต่ำพบว่า

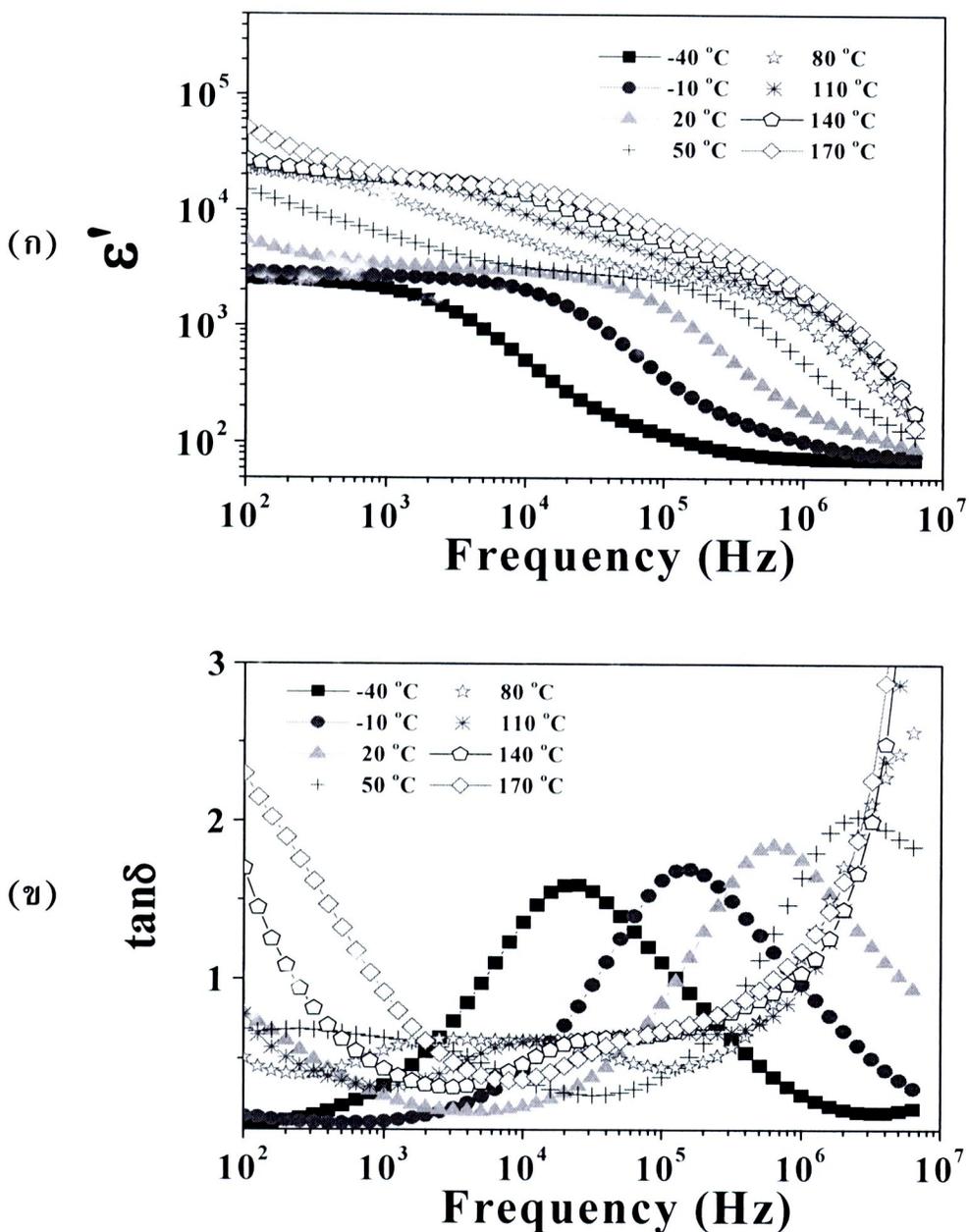
ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงคล้ายกับที่ได้กล่าวไว้ในรายงานของ Kamba et al. (2007) งานวิจัยนี้ได้เสนอว่า ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงนั้น เกิดเนื่องจากการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner โดยเป็นผลเนื่องมาจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุ (inhomogeneity) ส่งผลให้เกิดค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างเกรนและขอบเกรน โดยที่เกรนมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง ส่วนขอบเกรนมีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามผลจากงานวิจัยนี้ยังพบว่า พฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุตัววัสดุเซรามิก BiFeO_3 ทั้งสามตัวอย่างนี้คล้ายกับพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{O}_3$ (Wu et al., 2007) และ $\text{Y}_3\text{F}_5\text{O}_{12}$ (Liu et al., 2007) ถึงแม้ว่าค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของวัสดุตัววัสดุเซรามิก BiFeO_3 จะมีค่าน้อยกว่าวัสดุเหล่านั้นก็ตาม ภาพที่ 5.38-5.41 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 880 °C ตามลำดับ จากภาพที่ 5.40 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C มีการเกิดขดกราฟในช่วงอุณหภูมิประมาณ 0-30 °C ผลการทดลองดังกล่าวนี้ อาจมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของน้ำและไอน้ำในระบบของการวัดที่สามารถเข้าไปในโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุตัวอย่าง เนื่องจากวัสดุนี้มีโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยรูพรุนเป็นจำนวนมาก จากภาพที่ 5.41-5.43 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700-880 °C ที่ความถี่ต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงมาก โดยมีค่าประมาณ 10^3 ถึง 10^4 (ตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัดและความถี่ต่ำกว่า 1 MHz) เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด (ที่ความถี่ต่างๆ) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิอย่างมาก โดยพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลันเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นและมีลักษณะเป็นขั้นบันไดสอดคล้องกับการเกิดรีแลกเซชันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่



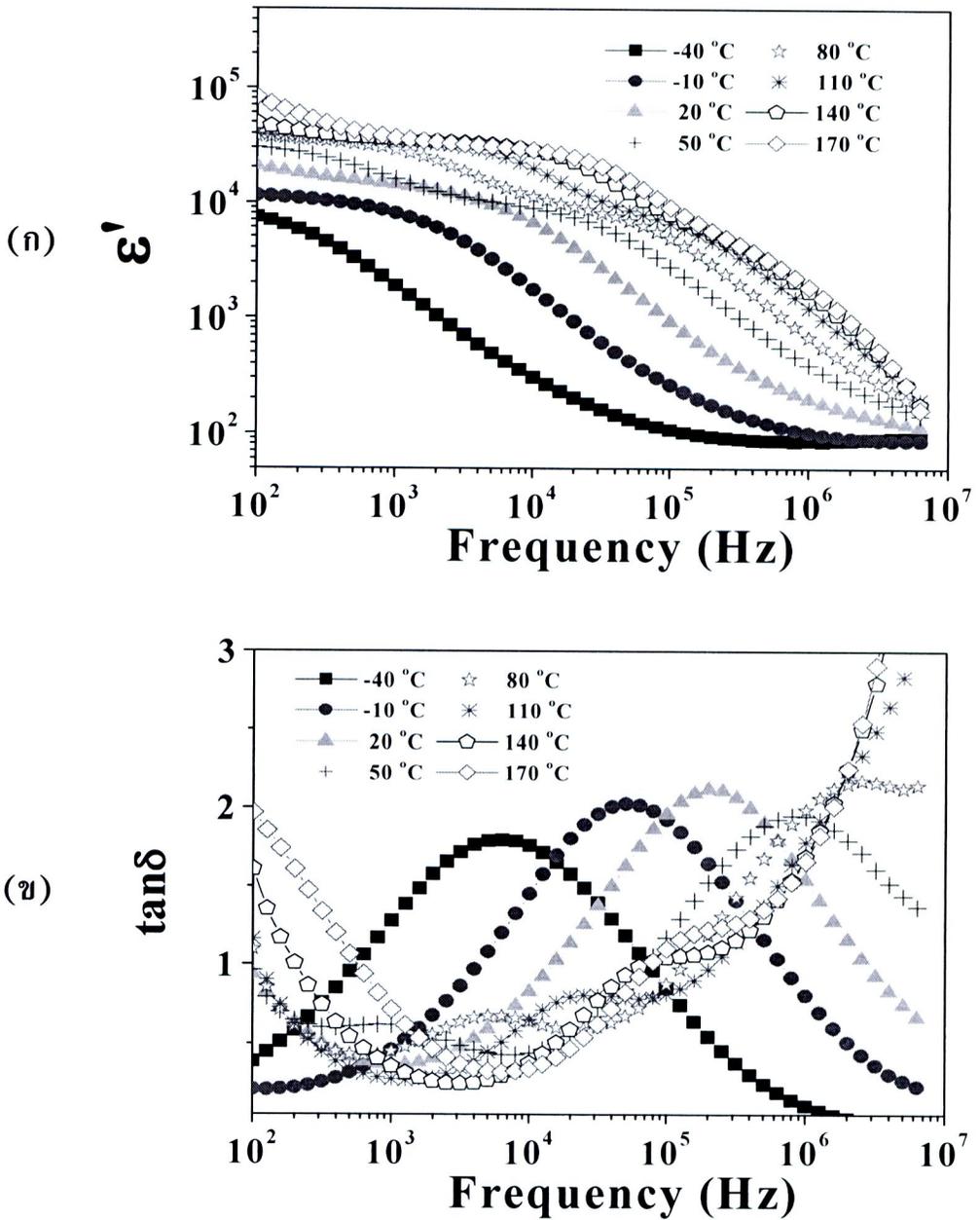
ภาพที่ 5.32 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz



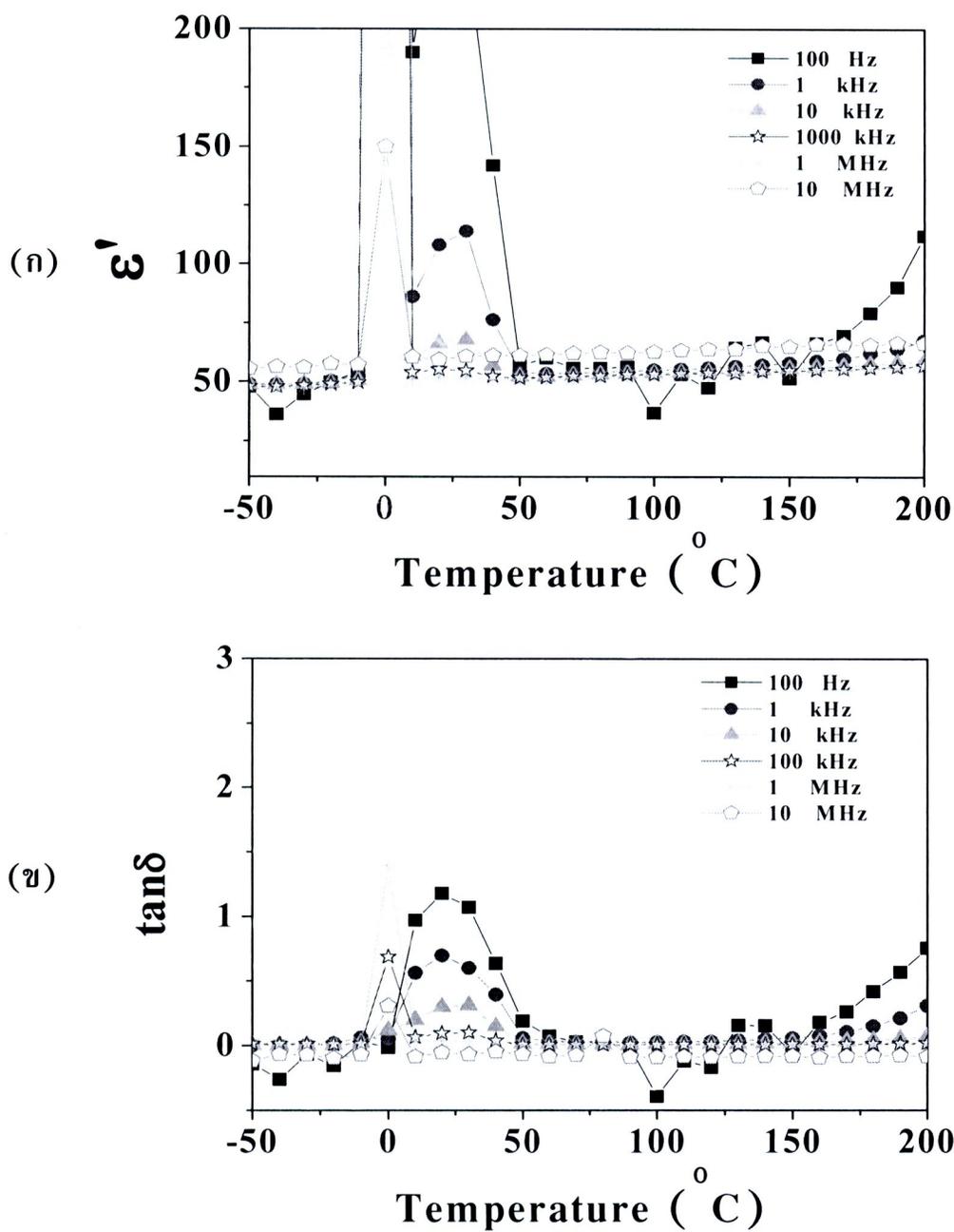
ภาพที่ 5.33 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz



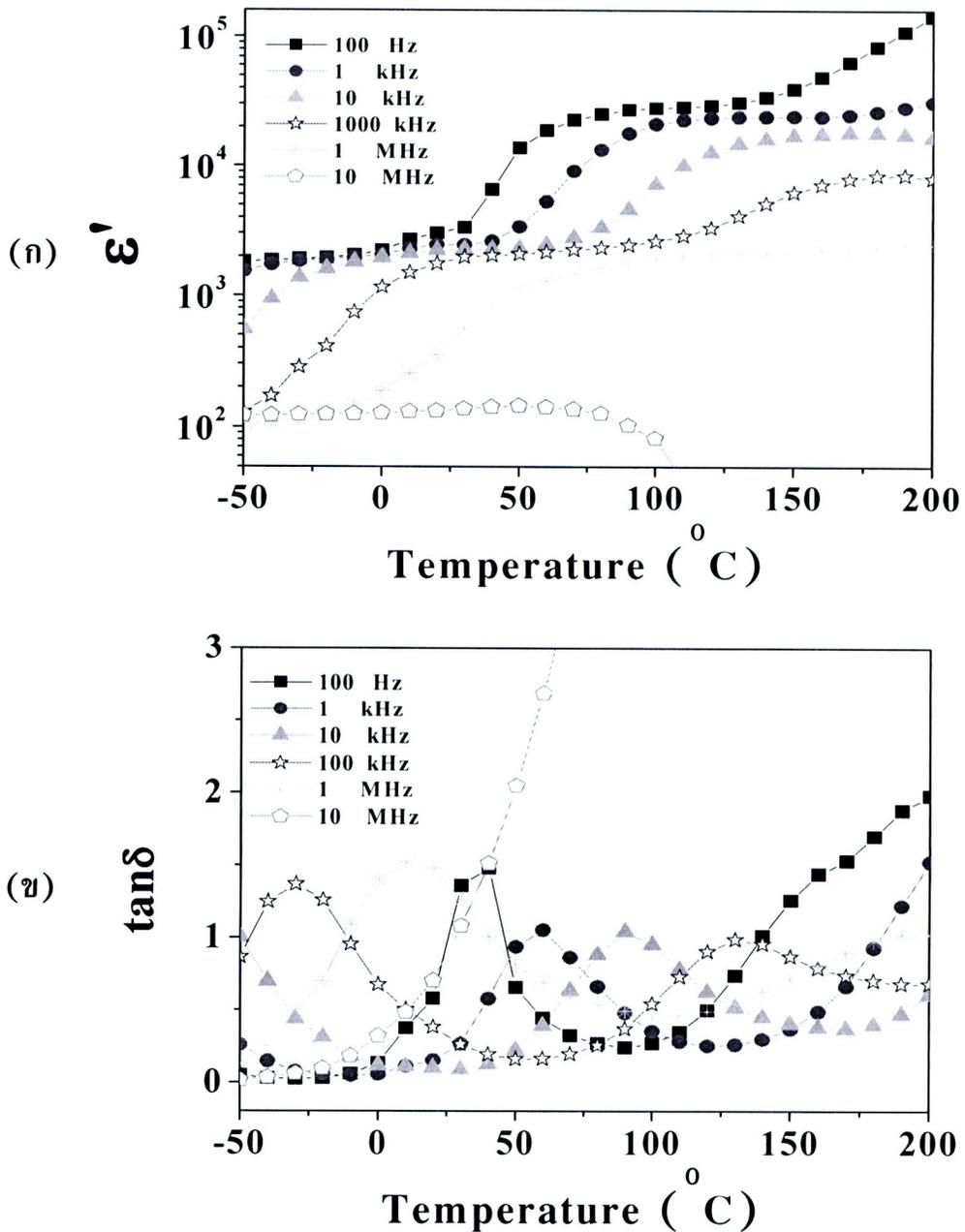
ภาพที่ 5.34 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO₃ เผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz



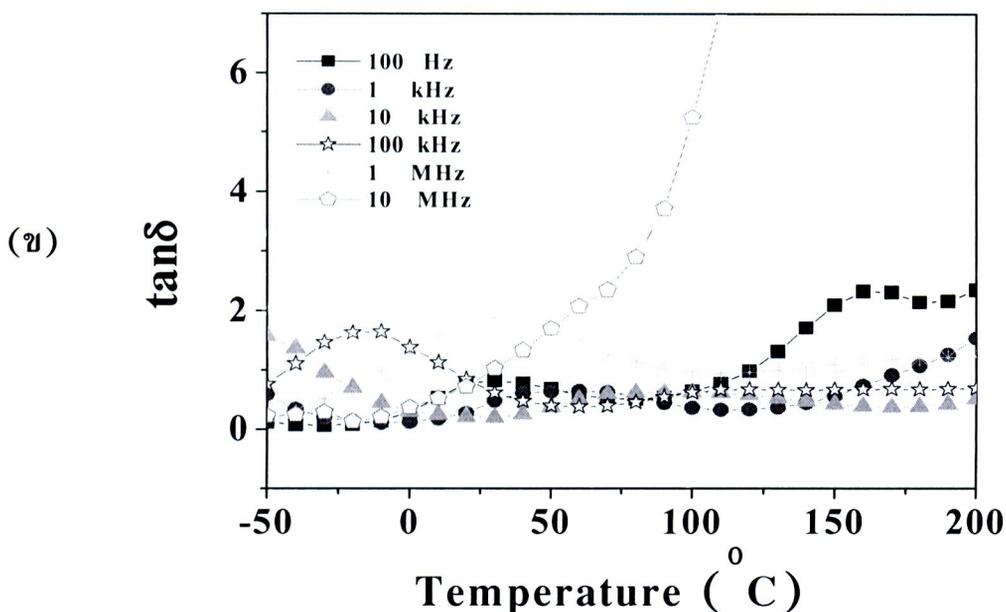
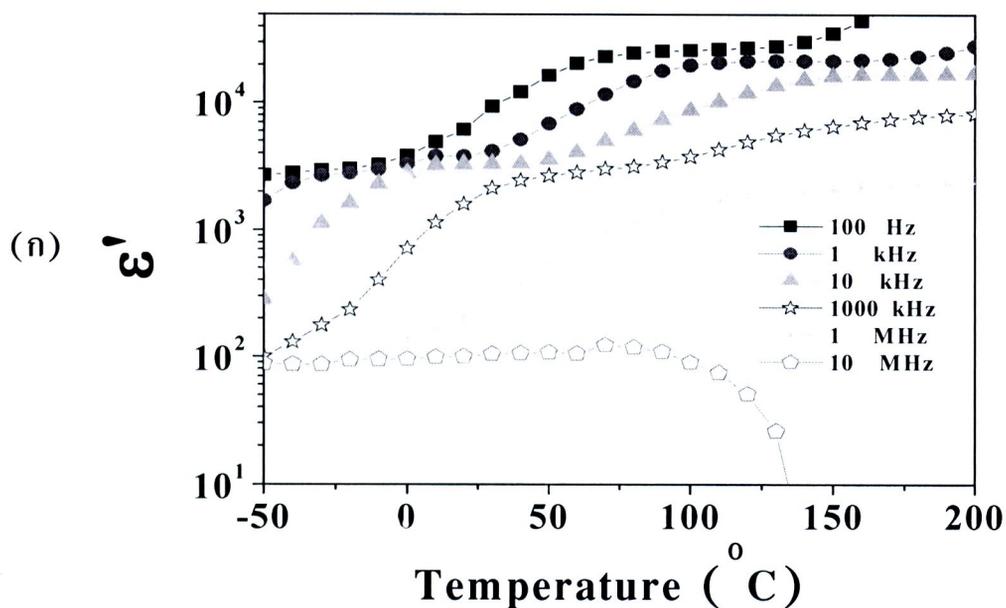
ภาพที่ 5.35 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz



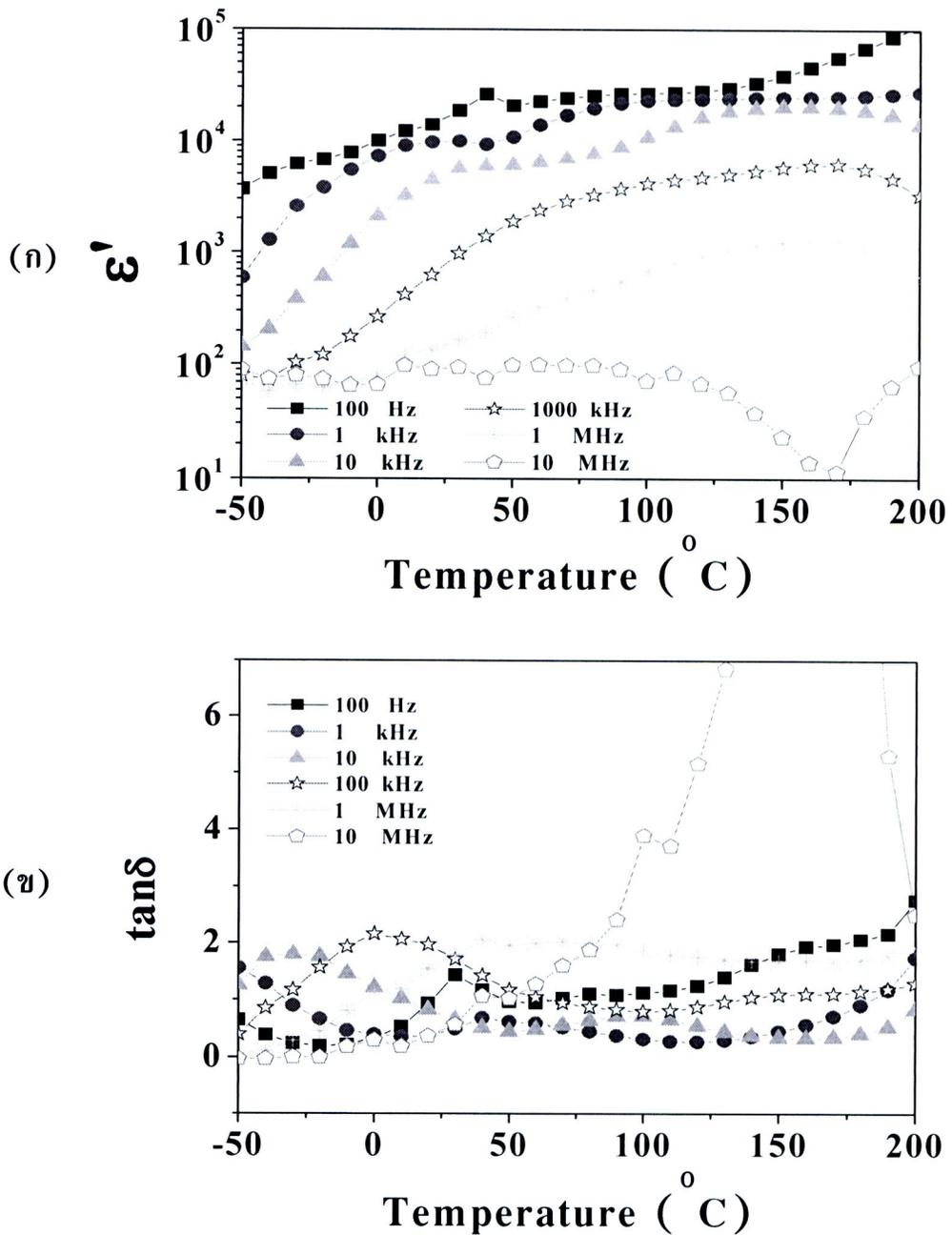
ภาพที่ 5.36 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เผาผืนที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ $-50 - 100^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 5.37 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ -50 - 100 °C



ภาพที่ 5.38 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เหนือพื้นที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ $-50 - 100^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 5.39 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่า Dielectric constant และ (ข) ค่า $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เผาผนึกที่อุณหภูมิ 880 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ -50 - 100 °C

เพื่ออธิบายกลไกของการเกิดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ดังแสดงในภาพที่ 5.40-5.42 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมการรีแลกเซชันสามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองการรีแลกเซชันของ Cole-Cole (cole et al., 1941) ตามสมการที่ 5.1 ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายพฤติกรรมการรีแลกเซชันโดยไม่พิจารณาผลของการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในไดอิเล็กทริก

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / [1 + (j\omega\tau)^\alpha] \quad (5.1)$$

เมื่อ ε_s และ ε_∞ คือ ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำ (static frequency limits of dielectric permittivity) และ ความถี่สูง (high frequency limits of dielectric permittivity) ตามลำดับ τ คือ เวลาของการรีแลกเซชัน และ α คือค่าคงที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 กับ 1 ตามแบบจำลองของการรีแลกเซชันในอุดมคติของเดอบาย (Debye relaxation) α จะมีค่าเป็น 1 ถ้า $\alpha < 1$ แสดงว่า ไดโพลแต่ละตัวมีเวลาของการรีแลกเซชันที่ต่างกัน ดังนั้นค่า α จัดเป็นค่าที่แจกแจงของเวลาของการรีแลกเซชันของไดโพลไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กทริก ส่งผลให้ฐานยอดกราฟของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกว้างมากขึ้น บ่งชี้โดยตรงถึงการแจกแจงที่เพิ่มมากขึ้นของเวลาของการรีแลกเซชัน

ผลของการปรับเทียบแบบจำลองการ รีแลกเซชันตามสมการที่ 5.1 กับข้อมูลจากการทดลอง แสดงดังภาพที่ 5.40-5.42 จากผลการปรับเทียบสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนว่าสมการของแบบจำลองการรีแลกเซชันดังกล่าวนี้สามารถปรับเทียบให้ตรงกับข้อมูลของ LTDR และ MTDR จากผลการทดลองที่ได้เป็นอย่างดี ซึ่งตัวแปรต่างๆ ที่ได้จากการปรับเทียบข้อมูลแสดงดังตารางที่ 5.2 แบบจำลองไม่สามารถปรับเทียบได้กับผลการทดลองของ HTDR เนื่องจากพฤติกรรมการรีแลกเซชันในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวนี้สามารถสังเกตได้บางส่วนเท่านั้น

ผลการปรับเทียบแบบจำลองกับผลการทดลองพบว่า เวลาของการรีแลกเซชันมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้า และ(หรือ) การโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบพฤติกรรมที่น่าสนใจ กล่าวคือ การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของเวลาของการรีแลกเซชันของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 (ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 880 °C เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังสมการที่ 5.2

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (5.2)$$

เมื่อ τ_0 คือ prefactor, E_a คือ พลังงานกระตุ้นสำหรับการรีแลกชัน (activation energy for relaxation), k_B คือ ค่าคงที่โบลซ์ซมานน์ (Boltzmann constant) โดยมีค่าเท่ากับ 1.38×10^{-23} J/K และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

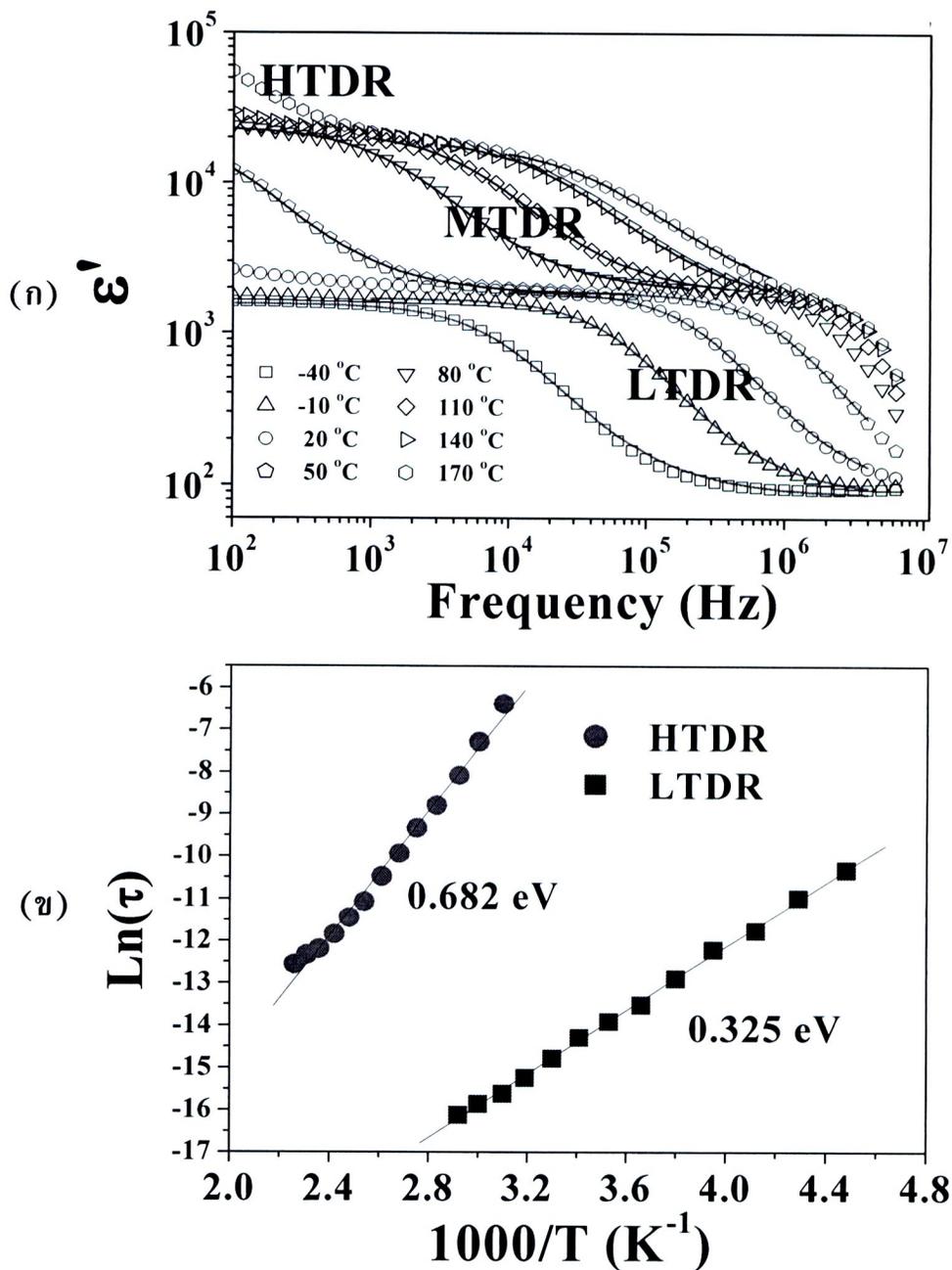
จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $1000/T$ ดังภาพที่ 5.40(ข)-5.42(ข) สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟ (s) ดังสมการ

$$E_a = \frac{S \times k_B}{1.6 \times 10^{-19}} \text{ eV} \quad (5.3)$$

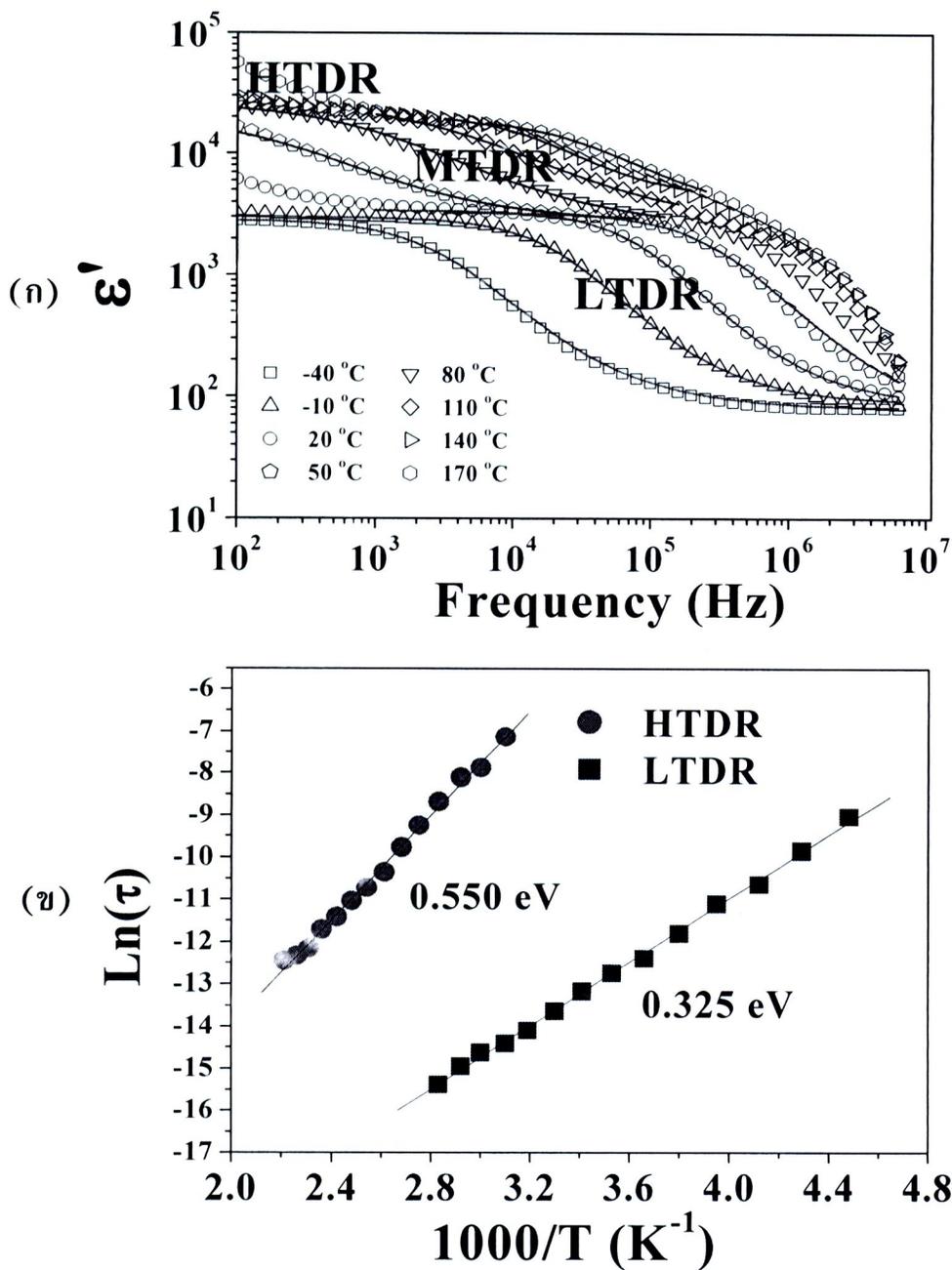
โดยค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกชันวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 5.2 จากค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกชันของ LTDR พบว่ามีค่าสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Ikeda et al. (2005) งานวิจัยนี้ได้เสนอว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกชันในวัสดุเซรามิก LiFe_2O_4 เกิดเนื่องจากการกระโดด (hopping) ของประจุไฟฟ้าระหว่างคู่อิออนของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ซึ่งเกิดขึ้นภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LiFe_2O_4 การโพลาริเซชันดังกล่าวนี้เรียกว่าการรีแลกชันแบบโพราลอน (polaron relaxation) ผลการคำนวณค่าพลังงานดังกล่าวนี้พบว่ามีค่าประมาณ 0.290 eV โดยค่าดังกล่าวนี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานที่คำนวณได้จากการรีแลกชันของ LTDR ในวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ของงานวิจัยนี้ ด้วยเหตุดังกล่าวนี้จึงมีความเป็นไปได้ว่าว่าพฤติกรรมดังนี้สามารถเกิดขึ้นกับวัสดุเซรามิกที่ธาตุเหล็ก (Fe) เป็นองค์ประกอบ เช่นเดียวกันกับกรณีของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 นอกจากนี้ยังพบว่าค่าพลังงานกระตุ้น 0.290 eV ยังมีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกชันที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำของวัสดุเซรามิก LiFe_2O_4 (Ikeda et al., 2005) และ $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (Liu et al., 2007) โดยมีค่า 0.290 และ 0.325 eV ตามลำดับ ดังนั้น การตอบสนองทางไดอิเล็กทริกในช่วง LTDR ของวัสดุ BiFeO_3 ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้อาจเกิดจากผลของการกระโดดของประจุไฟฟ้าระหว่างตำแหน่งอิออนของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} โดยพิสูจน์ได้จากการทดลองในส่วนของเกรน ในขณะที่ค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกชันช่วง MTDR พบว่า มีพฤติกรรมการรีแลกชันทางไดอิเล็กทริกคล้ายกับพฤติกรรมการรีแลกชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Shao et al., 2006) และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Zhang et al., 2005) สำหรับพฤติกรรมการรีแลกชันในช่วง HTDR นั้นไม่สามารถที่จะใช้สมการของ Cole-Cole เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการวัด ซึ่งอาจเลือกใช้สมการอื่นที่เหมาะสมช่วยในการอธิบายต่อไป

ตารางที่ 5.2 ตัวแปรต่างๆที่ได้จากการปรับเทียบแบบจำลองของเดอบายกับข้อมูลการทดลองของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700, 800, และ 880 °C

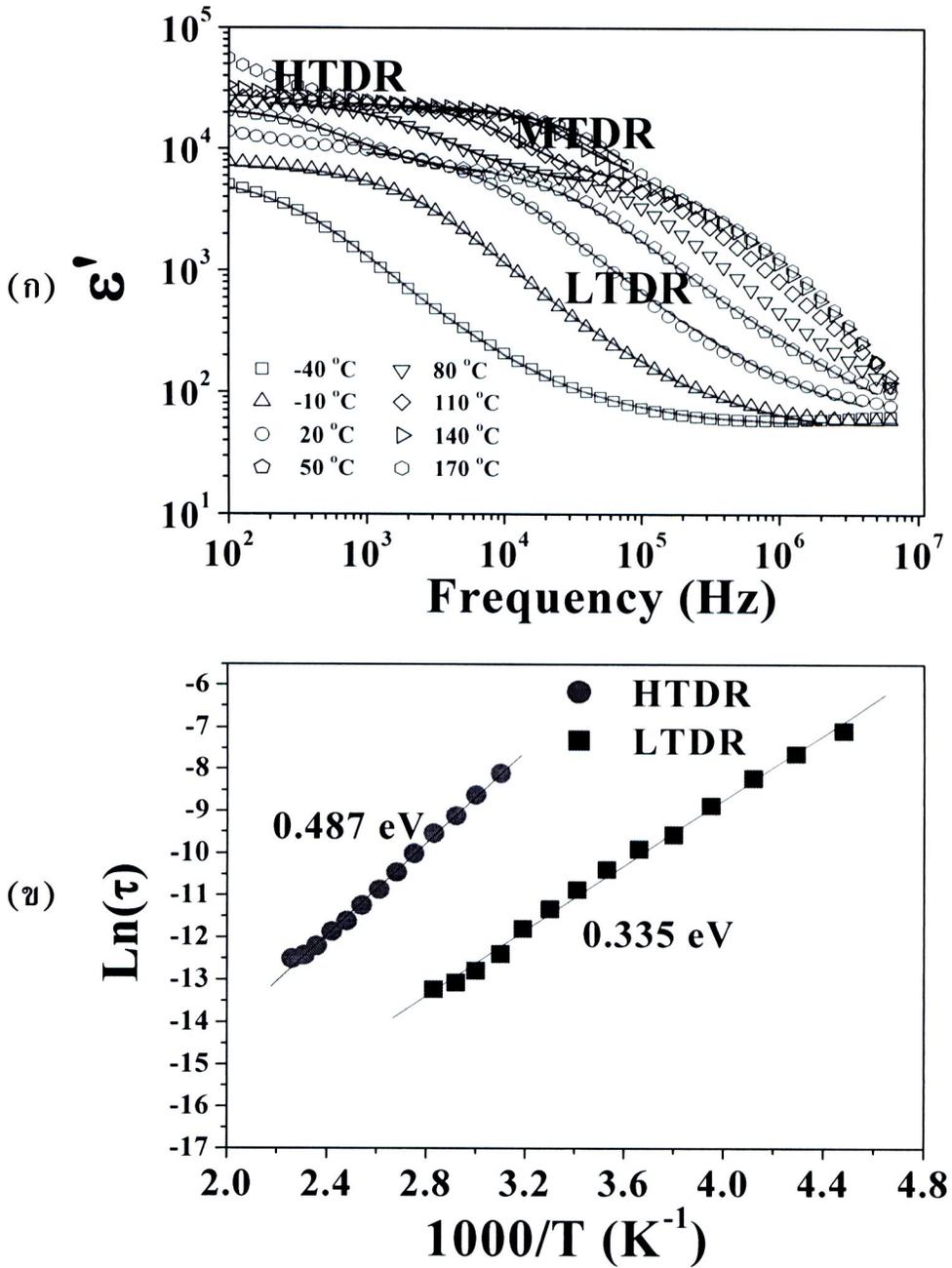
700 °C	T	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$	α	$\tau(\mu s)$	E_a (eV)
ช่วงอุณหภูมิ LTDR	-40	1500	08.83	170	0.325
	-10	1620	0.86	2.5	
	20	1850	0.87	0.62	
	50	1830	0.88	0.165	
ช่วงอุณหภูมิ MTDR	80	19000	0.85	150	0.682
	110	20000	0.81	28	
	140	18300	0.77	7.2	
	170	18000	0.76	3.5	
800 °C	T	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$	α	$\tau(\mu s)$	E_a (eV)
ช่วงอุณหภูมิ LTDR	-40	2780	0.82	53	0.325
	-10	2910	0.86	7.5	
	20	3300	0.87	1.9	
	50	3200	0.85	0.55	
ช่วงอุณหภูมิ MTDR	80	18500	0.82	170	0.550
	110	16600	0.86	32	
	140	15500	0.88	11	
	170	15000	0.83	4.4	
880 °C	T	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$	α	$\tau(\mu s)$	E_a (eV)
ช่วงอุณหภูมิ LTDR	-40	5900	0.97	400	0.487
	-10	7400	0.8	69	
	20	10000	0.78	19	
	50	7200	0.78	4.1	
ช่วงอุณหภูมิ MTDR	80	20000	0.81	72	0.335
	110	19200	0.89	19	
	140	17900	0.94	7	
	170	19600	0.88	3.7	



ภาพที่ 5.40 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.3 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน



ภาพที่ 5.41 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.3 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน



ภาพที่ 5.42 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 880 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.3 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน

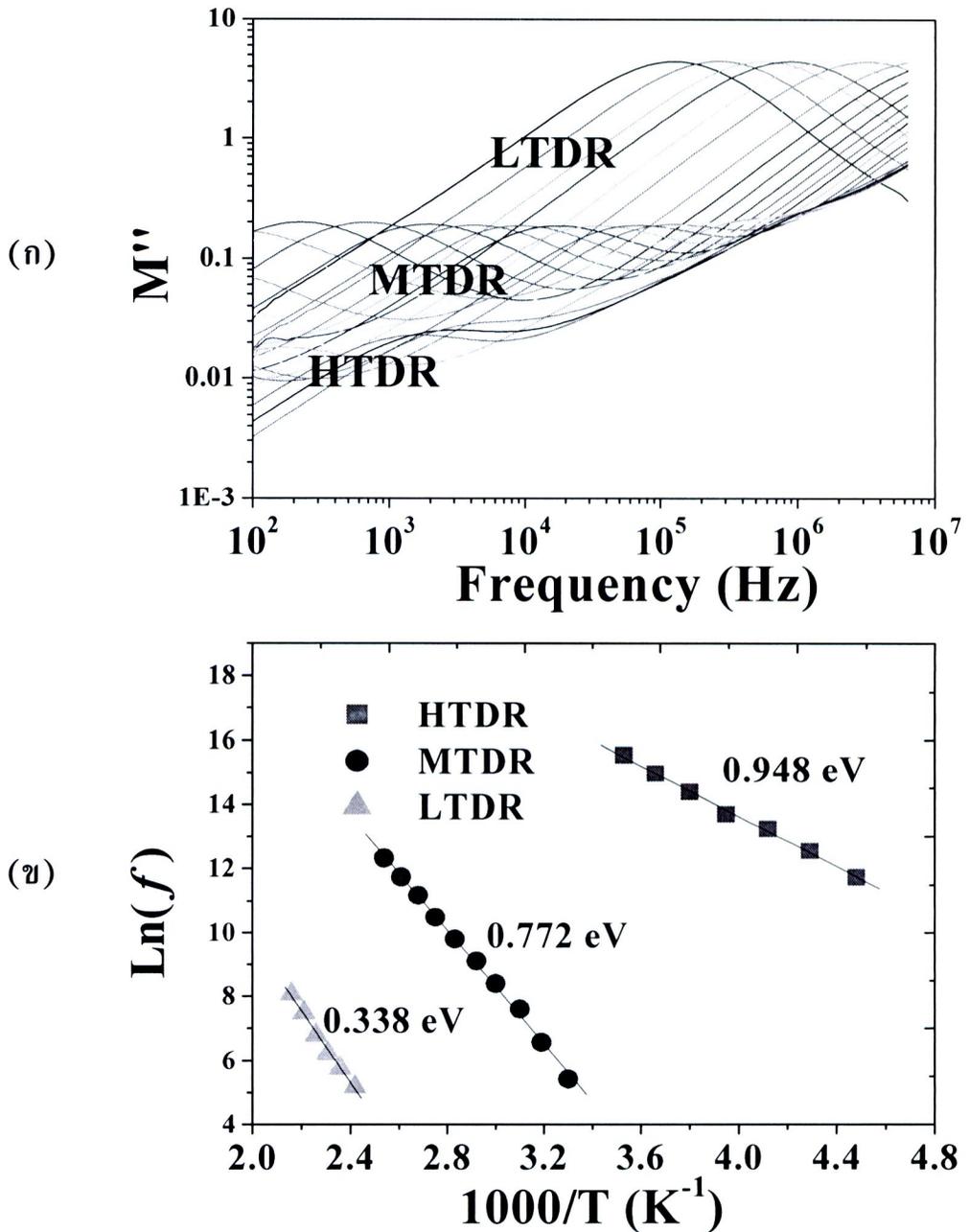
เพื่ออธิบายกลไกของพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกในช่วง HTDR งานวิจัยนี้ได้เลือกนำเสนอข้อมูลในรูปแบบของโมดูลัส (modulus) ดังแสดงในสมการที่ 5.4

$$M^* = M' + jM'' = 1/\epsilon^* \quad (5.4)$$

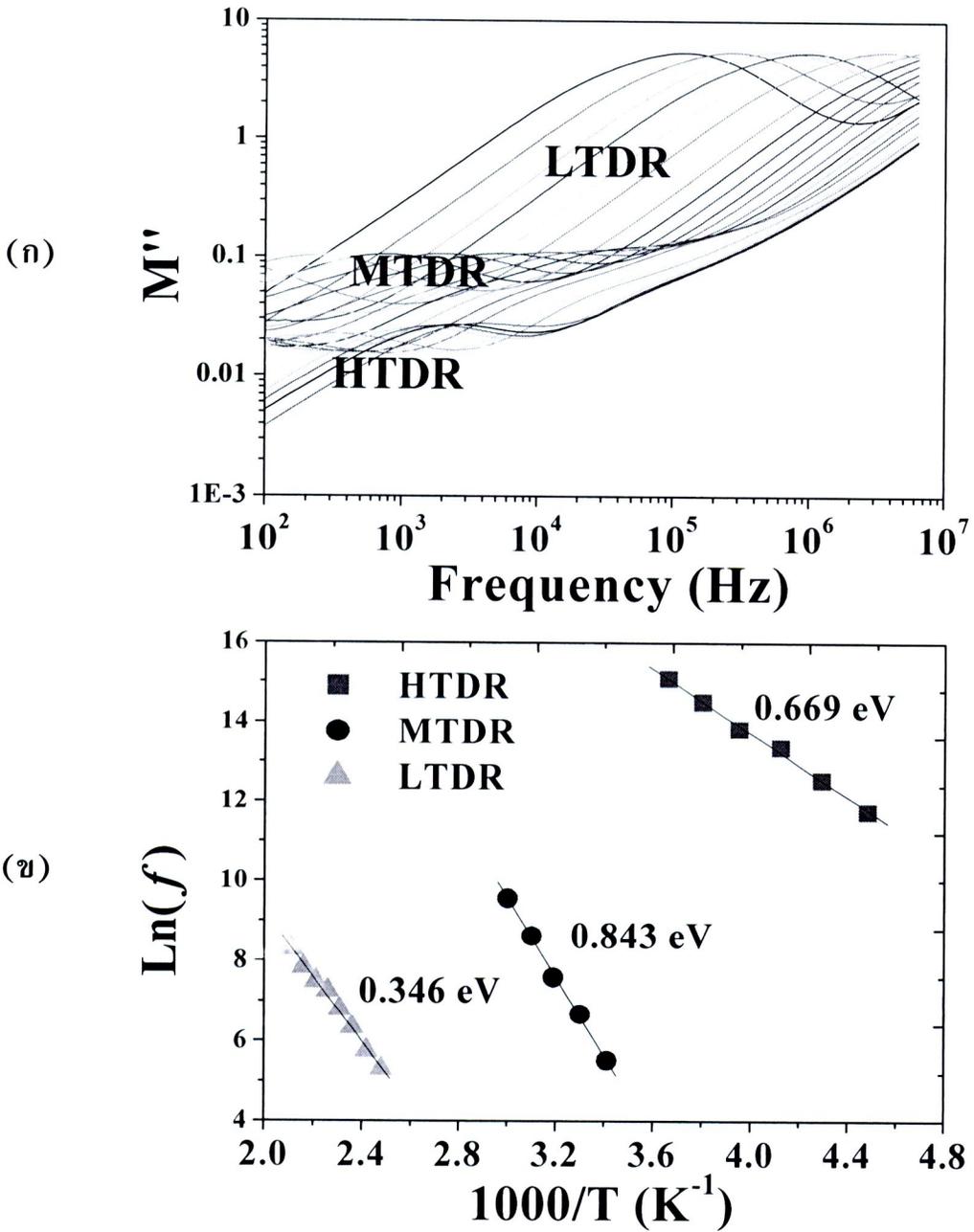
เมื่อ M^* คือ Modulus, M' คือ ส่วนจริงมอดูลัส (Real Modulus), และ M'' คือ ส่วนจินตภาพมอดูลัส (Imaginary Modulus) โดยการวิเคราะห์โดยเทคนิคดังกล่าวนี้ สามารถสังเกตการเกิดรีแลกเซชันในช่วง HTDR ได้ ดังแสดงในภาพที่ 5.43(ก) - 5.45(ก) การรีแลกเซชันทั้งสามช่วงของอุณหภูมิมีทิศทางการเคลื่อนที่ไปสู่ความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่มีสามารถกระตุ้นด้วยความร้อน พลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟดังแสดงในภาพที่ 5.43(ข) - 5.45(ข) โดยอาศัยความสัมพันธ์จากสมการที่ 5.5

$$f_m = f_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (5.5)$$

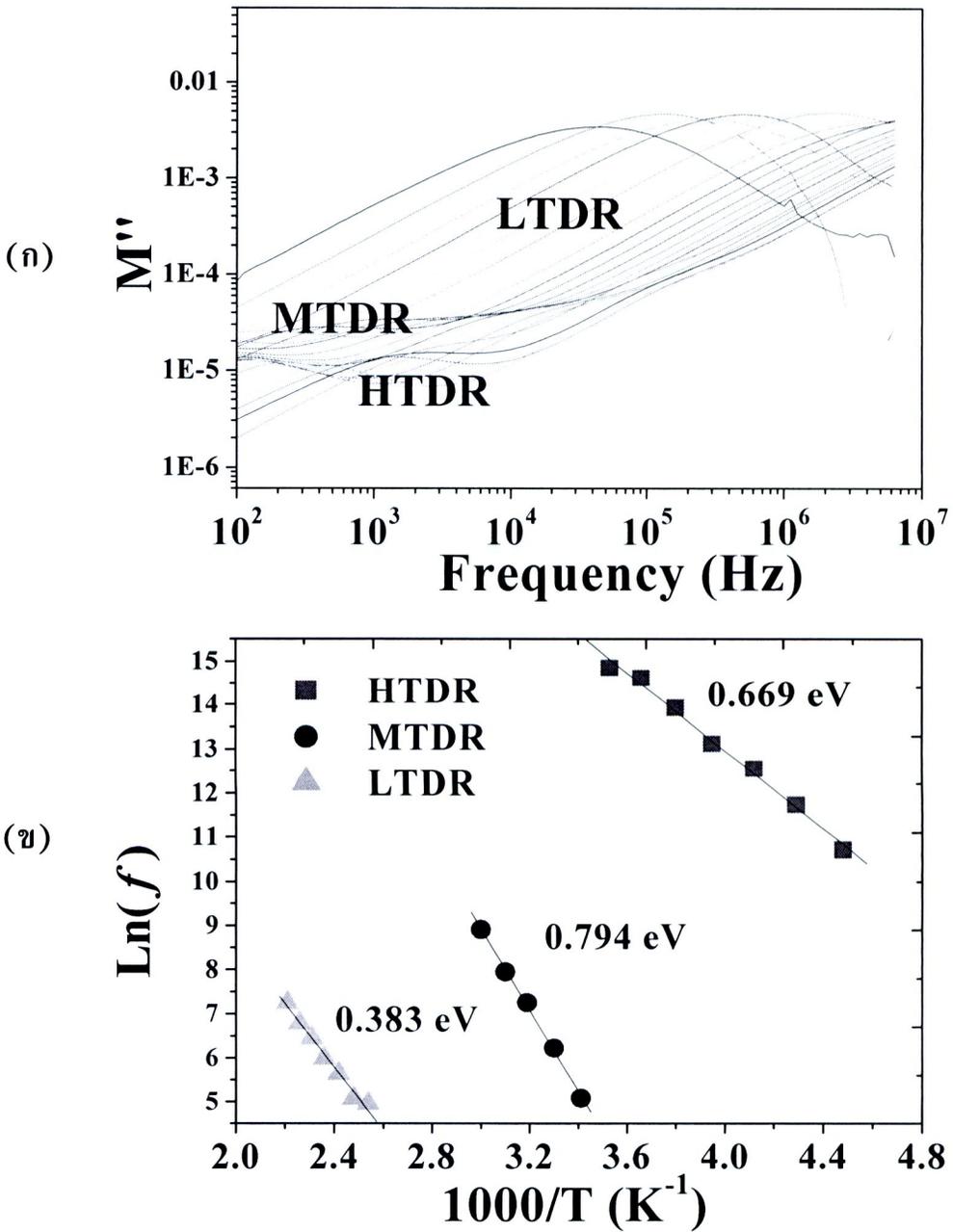
เมื่อ f_0 คือ ความถี่ของเดอรับาย (Debye frequency), E_a คือ พลังงานกระตุ้นสำหรับการรีแลกเซชัน (activation energy for relaxation), k_B คือ ค่าคงที่โบลซ์มันน์ (Boltzmann constant) และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) ค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกเซชันวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่ LTDR, MTDR และ HTDR มีค่าประมาณ 0.325, 0.325 และ 0.690 eV ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากกราฟของโมดูลัสในช่วง LTDR และ MTDR มีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานที่ความหนาแน่นจากกราฟในรูปแบบของไดอิเล็กทริก เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นในที่ช่วง HTDR กับรายงานวิจัยอื่นๆ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับรายงานการวิจัยของ Wu et al. (2007) และ Liu et al. (2007) ซึ่งจากรายทั้งสองนี้ได้เสนอว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกเซชันในวัสดุเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{O}_3$ และ $\text{Y}_3\text{F}_5\text{O}_{12}$ โดยมีค่าประมาณ 1.2 และ 1.0 eV ตามลำดับ รายงานวิจัยทั้งสองนี้ได้พิสูจน์ว่า การรีแลกเซชันที่เกิดในช่วงอุณหภูมินี้เกิดเนื่องจากการสูญเสียของออกซิเจนในระหว่างการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ซึ่งส่งผลให้เกิดความแตกต่างระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าที่ภายในของวัสดุและบริเวณผิวหน้าของวัสดุ



ภาพที่ 5.43 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 700 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.4 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน



ภาพที่ 5.44 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.4 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน



ภาพที่ 5.45 (ก) การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 880 °C จากการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 5.4 และ (ข) การเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าของการรีแลกเซชัน

5.2.3.2 การศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่และอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก) ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

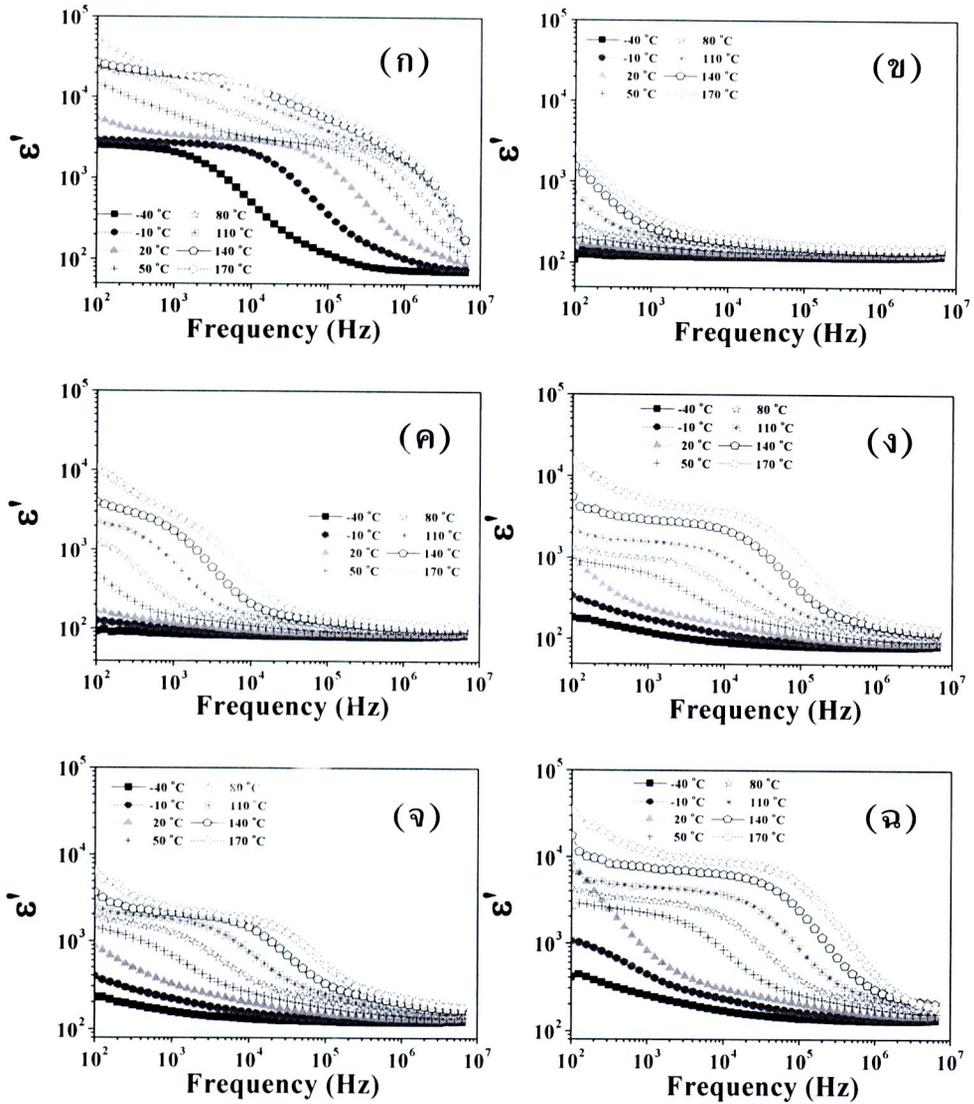
ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาผลการเจือไอออนของ Mn ต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และผลของปริมาณการเจือไอออนของ Mn ในวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ และ 0.40) โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 880 °C ในรายงานส่วนนี้ได้เลือกนำเสนอผลการทดลองที่อุณหภูมิ 800 °C เท่านั้น

ผลการทดลองการศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (ϵ' และ $\tan \delta$) แสดงดังภาพที่ 5.46(ก)-(จ) และ 5.47(ก)-(จ) พบว่า การเจือไอออนของ Mn เพื่อแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Fe ในโครงสร้างผลึก ได้ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอน โดยพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BiFeO_3 มีค่าลดลงอย่างฉับพลันเมื่อเจือด้วยไอออนของ Mn ในปริมาณเพียง 0.05 โดยโมล จากนั้นยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือ และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่า $\tan \delta$ กับปริมาณของไอออนของ Mn พบว่า ค่า $\tan \delta$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือ นอกจากนี้ยังพบว่า ชุดของการรีแลกเซชันที่พบในวัสดุ BiFeO_3 ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ (สามช่วงอุณหภูมิ) ถูกลดลงเหลือเพียงชุดเดียวและเกิดที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น และการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ มีแนวโน้มที่จะเกิดขึ้นตามปริมาณการเจือไอออนของ Mn และที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการกระจายตัวตามอุณหภูมิต่างกันอย่างมาก ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ได้อย่างชัดเจนว่า การเจือไอออนของ Mn มีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3

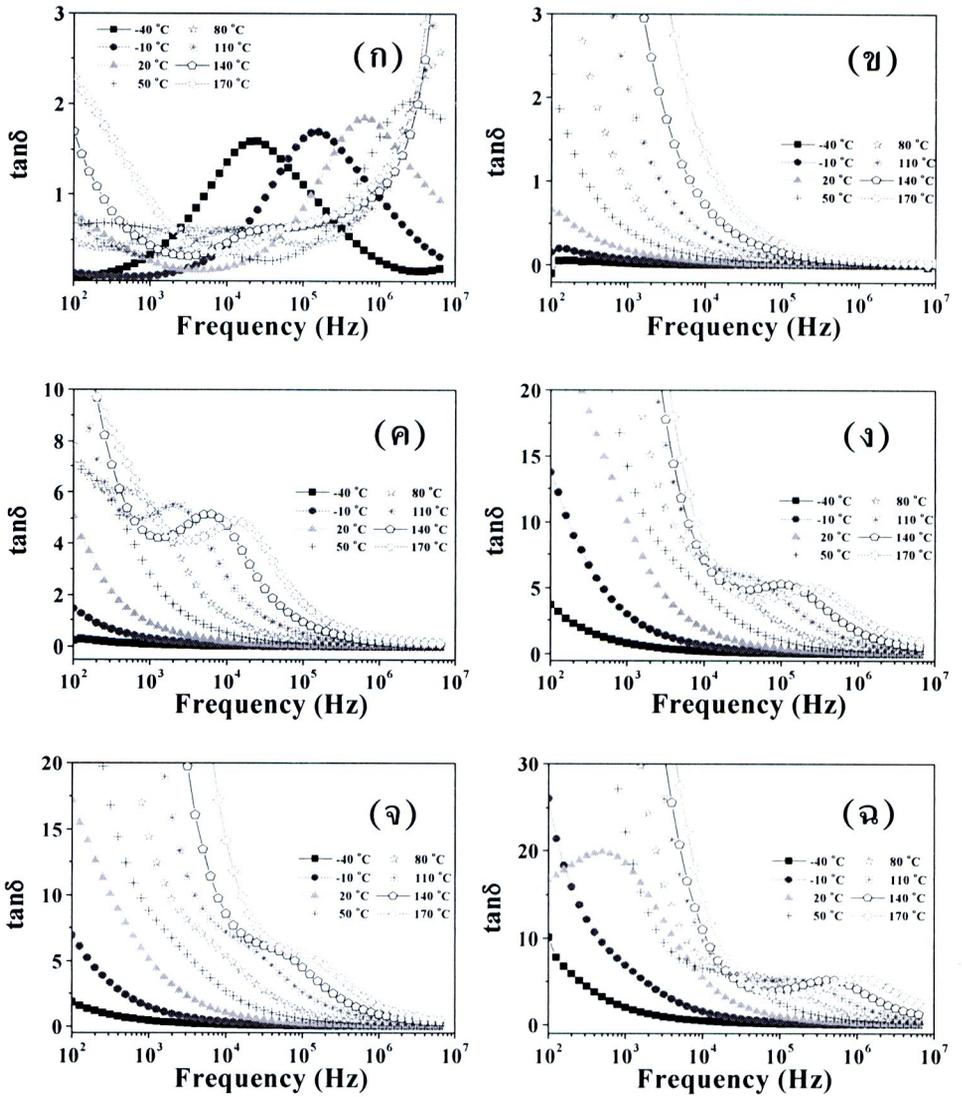
เมื่อพิจารณาผลการทดลองของวัสดุตัวอย่าง $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่ความถี่ต่ำและลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลเมื่อความถี่สูงขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 600-880 ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำ (10^2) ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองของ Sahu et al. (2007) และเมื่อพิจารณาผลการทดลองของสารตัวอย่าง $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณของไอออนของ Mn ที่มากกว่า 0.05 โดยโมล ($x = 0.1-0.4$) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่ความถี่ต่ำ และมีค่าลดลงอย่างฉับพลันที่ความถี่ที่สูงขึ้น ในช่วงความถี่ของการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของทุกวัสดุเซรามิกตัวอย่างจะเกิดในช่วงความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการวัด ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยความร้อน โดยพลังงานความร้อนที่ให้กับสารตัวอย่างอาจจะทำให้เกิดโพลไฟฟ้าในวัสดุตัวอย่างการอัตราการเกิดโพรไลเซชันที่รวดเร็วขึ้น รวมทั้งอาจจะมีผลทำให้ความหนาแน่นของโพลไฟฟ้ามีค่าเพิ่มมากขึ้น

ผลการทดลองการศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (ϵ' และ $\tan \delta$) แสดงดังภาพที่ 5.48(ก)-(ง) และ 5.49(ก)-(ง) พบว่า การเจือไอออนของ Mn ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 เช่นเดียวกันกับผลของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงอย่างฉับพลันเมื่อเจือด้วยไอออนของ Mn ในปริมาณเพียง 0.05 โดยโมล ที่อุณหภูมิต่ำ (-50°C) และความถี่ต่ำ (10^2) โดยมีค่าประมาณ 600 จากนั้นยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการวัด และปริมาณของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่า การรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ มีแนวโน้มที่จะเกิดขึ้นที่ความถี่สูงขึ้น ตามปริมาณการเจือไอออนของ Mn และชุดของการรีแลกเซชันของ BiFeO_3 ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ (สามช่วงอุณหภูมิ) ถูกลดลงเหลือเพียงชุดเดียวและเกิดที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น และที่อุณหภูมิดังกล่าวนี้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการกระจายตัวตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ได้อย่างชัดเจนว่า การเจือไอออนของ Mn มีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3

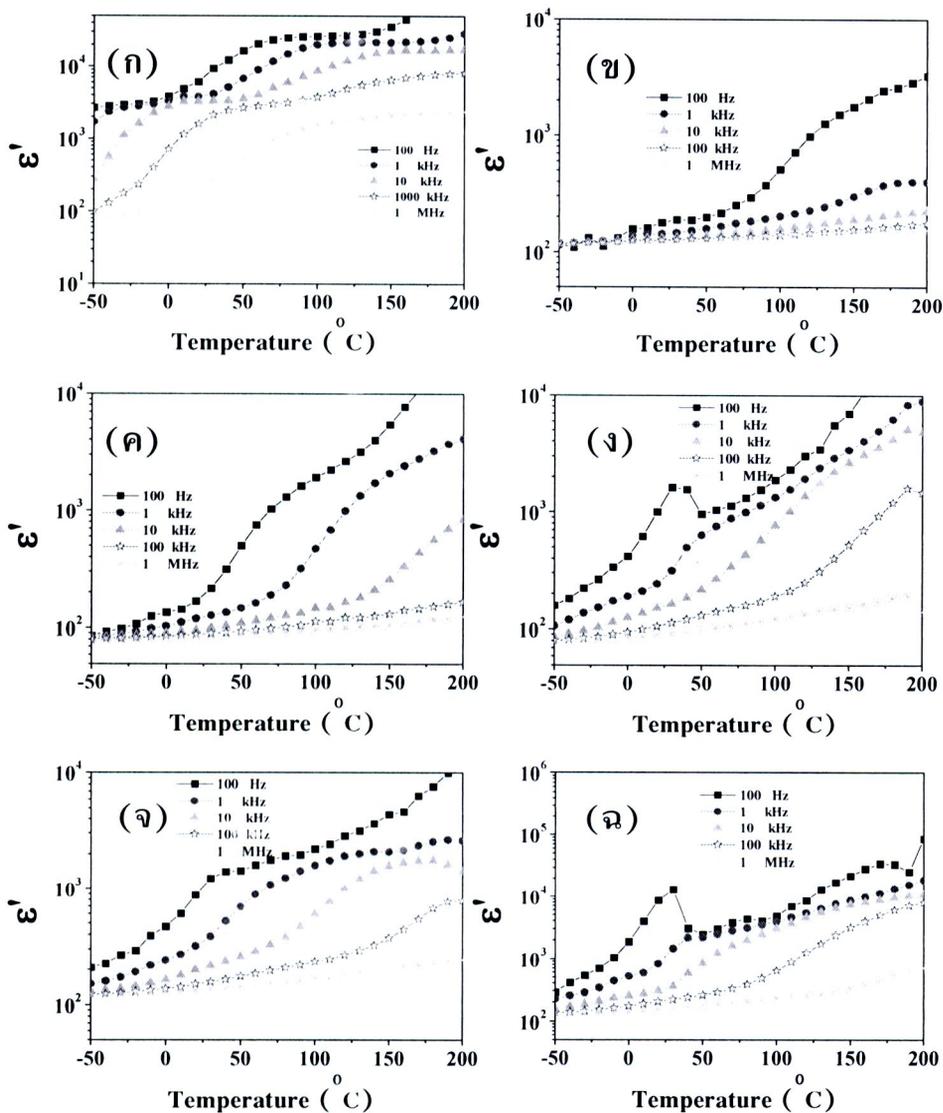
เมื่อทำการพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ และ 0.40) ที่อุณหภูมิห้องและ 100°C ดังภาพที่ 5.50 (ก) และ (ข) ตามลำดับเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของ Mn มีค่าลดลงอย่างมาก และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือ และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 100°C พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นและไม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือ และช่วงการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขยายไปในช่วงความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือไอออนของ Mn ซึ่งสาเหตุที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของ Mn ที่ใช้เจือ สามารถพิจารณาได้จากผลของขนาดของเกรนต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งจากภาพที่ 5.50 (ก) และ (ข) พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ มีขนาดของเกรนเท่ากับ 0.56, 0.38, 0.36 และ $0.34 \mu\text{m}$ ตามลำดับ สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ถึงแม้ว่าจะมีขนาดของเกรนใหญ่กว่าวัสดุเหล่านั้นโดยมีค่าเท่ากับ $0.75 \mu\text{m}$ แต่วัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ มีพหุหน้าที่เกิดจากการเจือ Mn น้อยที่สุดซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำดังภาพที่ 5.50 (ก) ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำด้วยเช่นกัน ส่วนสาเหตุการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขยายไปในช่วงความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือไอออนของ Mn เกิดเนื่องจากการเจือ Mn ทำให้มีพหุหน้าที่มากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำดังภาพที่ 5.50 (ก) สอดคล้องกับผลการทดลองของ Sahu et al. (2007)



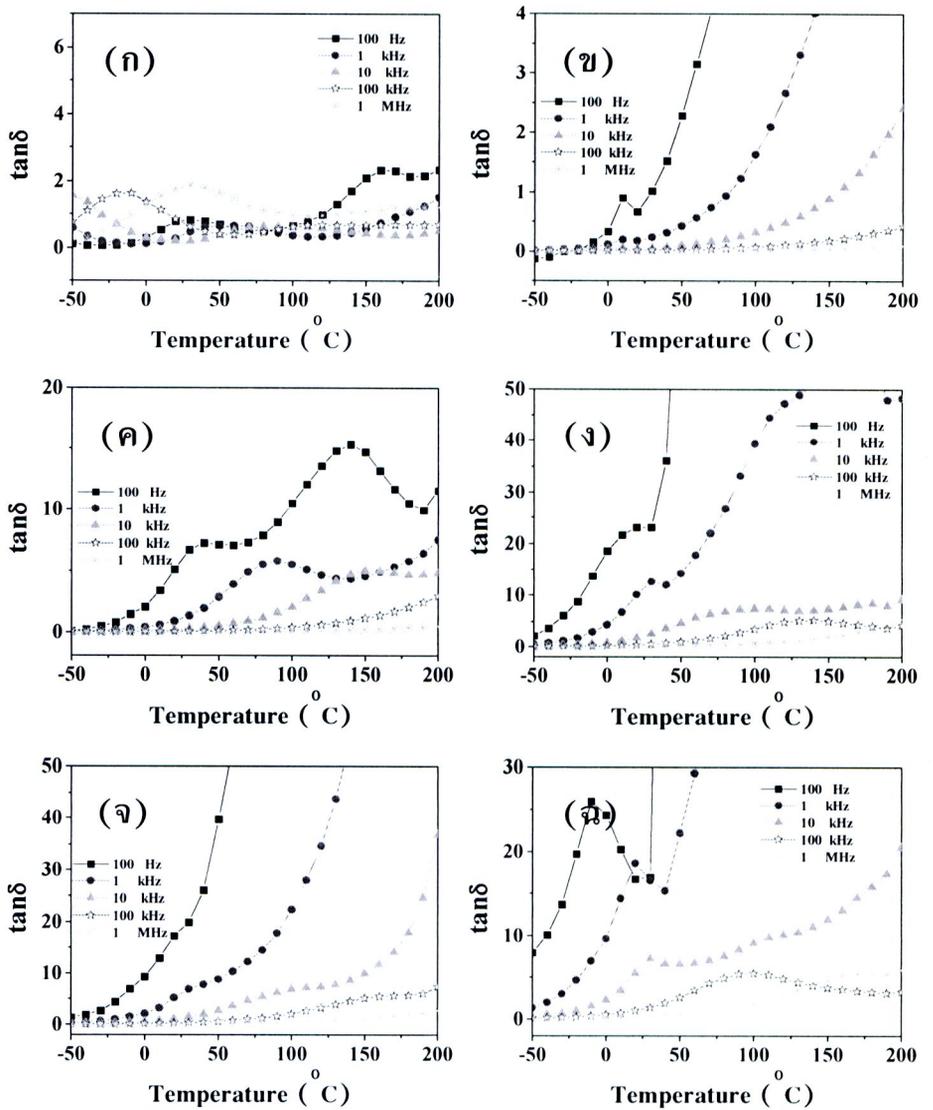
ภาพที่ 5.46 การเปลี่ยนแปลงค่าคงไดอิเล็กทริกกับความถี่ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.05$, (ค) $x=0.1$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ (ฉ) $x=0.4$ เผาผนังที่อุณหภูมิ $800\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ $100\text{ Hz} - 10\text{ MHz}$



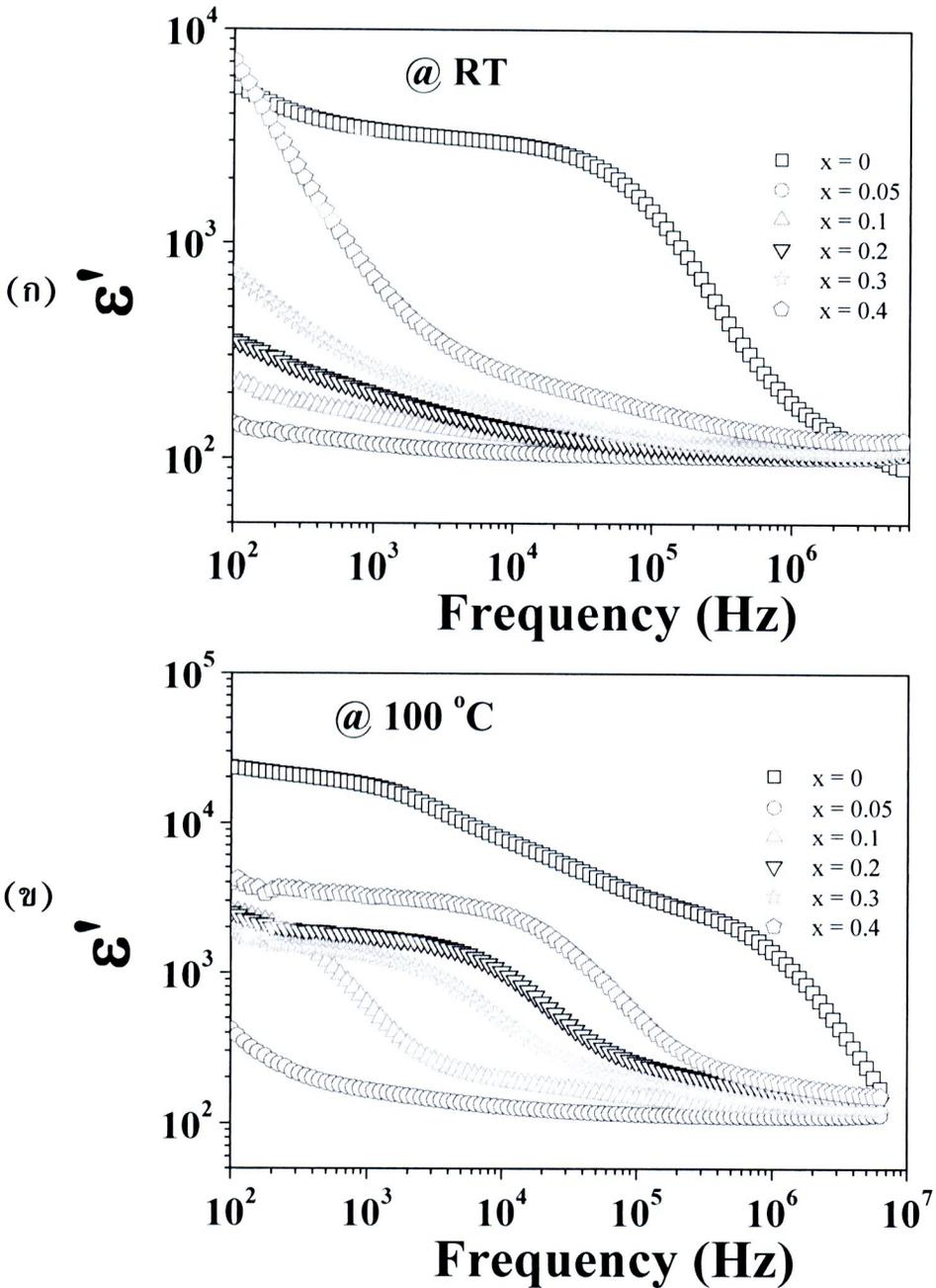
ภาพที่ 5.47 การเปลี่ยนแปลงค่า $\tan \delta$ กับความถี่ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$
 (ก) $x=0$, (ข) $x=0.05$, (ค) $x=0.1$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ
 (ฉ) $x=0.4$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ $800\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
 ในช่วงความถี่ $100\text{ Hz} - 10\text{ MHz}$



ภาพที่ 5.48 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.05$, (ค) $x=0.1$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ (ฉ) $x=0.4$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz



ภาพที่ 5.49 การเปลี่ยนแปลงค่า $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (ก) $x=0.05$, (ข) $x=0.1$, (ค) $x=0.2$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ (ฉ) $x=0.4$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz

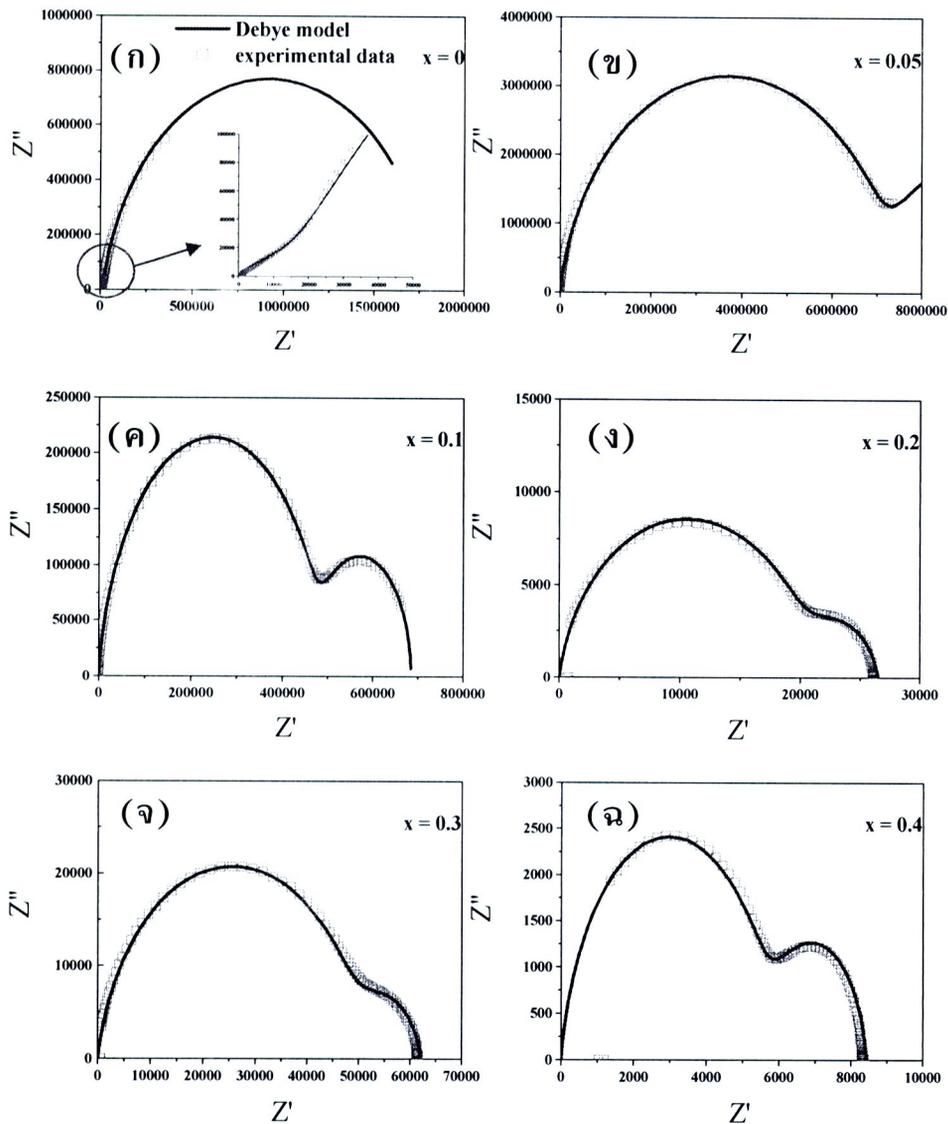


ภาพที่ 5.50 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz - 10 MHz ที่อุณหภูมิห้อง และ 100 °C

เมื่อพิจารณาผลการทดลองโดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เทคนิคนี้นิยมใช้ในการศึกษาการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนต่างๆ ของวัสดุเซรามิก เช่น ส่วนของเกรนและขอบเกรน ซึ่งการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนจะมีการตอบสนองที่ความถี่สูงกว่าการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของขอบเกรน จากผลการทดลอง แสดงดังภาพที่ 5.51 พบว่า อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิกทั้งหกตัวอย่าง (ที่อุณหภูมิห้อง) แสดงลักษณะเป็นเส้นโค้งรูปครึ่งวงกลมสองวง ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่าวัสดุเซรามิกมีองค์ประกอบทางไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอภายในเนื้อสาร โดยองค์ประกอบด้วยส่วนที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูงและต่ำ คือ ส่วนของเส้นโค้งที่ปรากฏที่ความถี่ต่ำแสดงถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรน และส่วนของเส้นโค้งที่ปรากฏที่ความถี่สูงแสดงถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรน จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ เราสามารถประมาณค่าความต้านทานไฟฟ้าในแต่ละสารตัวอย่างได้จากจุดตัดของเส้นกราฟกับแกน $x (Z')$ เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นโค้งวงกลมวงแรกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเจือ Mn ในปริมาณ 0.05 โดยโมล และเล็กลงเมื่อเจือ Mn ในปริมาณมากขึ้น ผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าความต้านทานไฟฟ้าของเกรนมีค่ามากขึ้นเมื่อเจือ Mn ในปริมาณ 0.05 โดยโมล และน้อยลงเมื่อเจือ Mn ในปริมาณมากขึ้น ซึ่งสามารถประมาณค่าของความต้านทานทางไฟฟ้าและสภาพการนำของเกรนและขอบเกรนในวัสดุเหล่านี้ที่ปริมาณการเจือต่างๆ ผลการประมาณค่า แสดงในตารางที่ 5.3

ภาพที่ 5.3 ค่าความต้านทานคำนวณโดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

วัสดุตัวอย่าง	$R_g (\Omega.\text{cm})$	$R_{gb} (\Omega.\text{cm})$
BiFeO_3	170000	1800000
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	7200000	500000
$\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	485000	200000
$\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	25000	6000
$\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$	50000	12000
$\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$	5780	2650

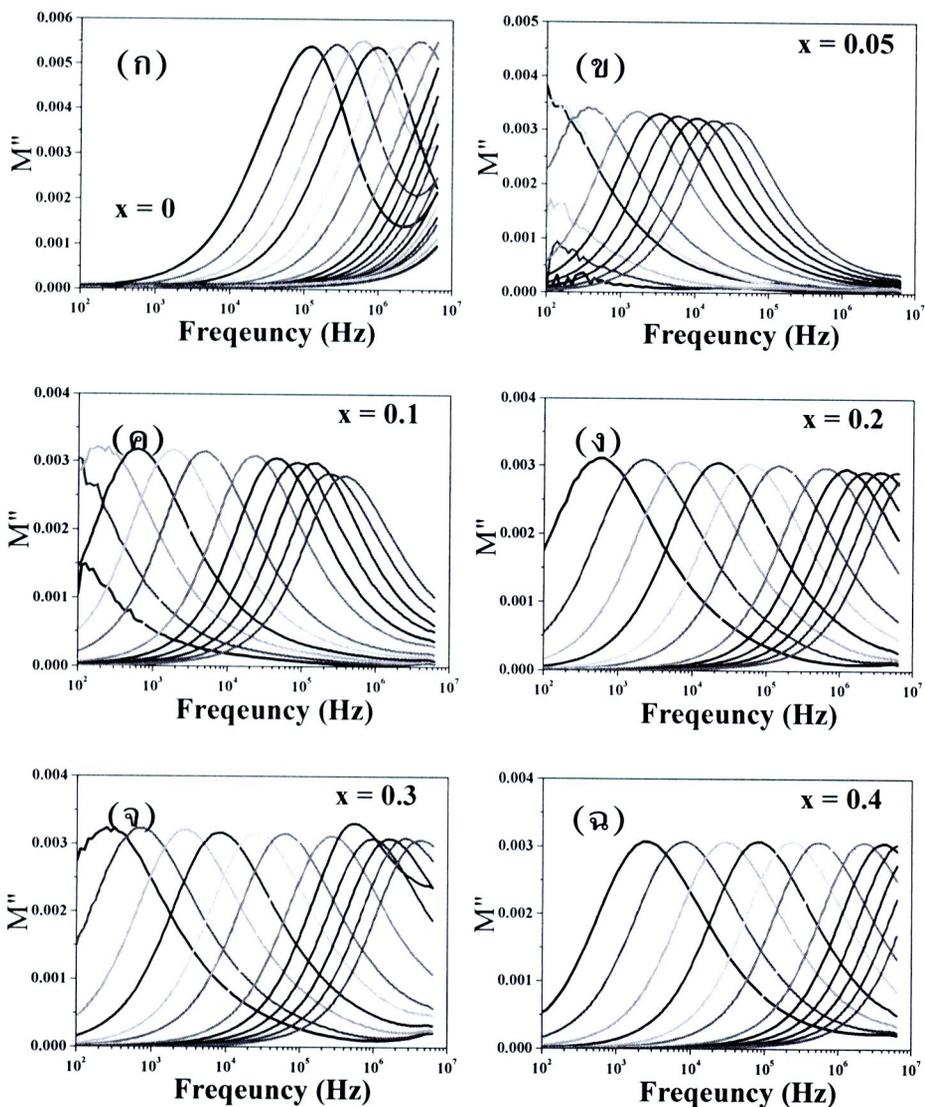


ภาพที่ 5.51 การเปรียบเทียบค่าอิมพีแดนซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.05$, (ค) $x=0.1$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ (ฉ) $x=0.4$ เสาผืนนี้ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วัดที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$

ผลจากการศึกษากระบวนการทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของมอดูลัส โดยการเขียนกราฟ M^* ที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับความถี่ เป็นเครื่องมือที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับ กลไกการถ่ายโอนประจุ (Charge transport mechanism) เช่น การถ่ายโอนประจุโดยสนามไฟฟ้า (electrical transport) และ การรีแลกเซชันของการนำไฟฟ้า (conductivity relaxation) เป็นต้น แสดงดังภาพที่ 5.52 พบว่า สามารถสังเกตเห็นยอดกราฟ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีกระบวนการนำเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก และยอดกราฟของ M^* มีลักษณะเคลื่อนไปในทิศทางที่เพิ่มของอุณหภูมิเมื่อความถี่สูงขึ้น ผลดังกล่าวสามารถนำมาคำนวณหาค่าเวลาของการรีแลกเซชันที่อุณหภูมิต่ำ ตามสมการที่ 5.4 แสดงดังตารางที่ 5.4 ซึ่งพบว่าค่าดังกล่าว สอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Karmakar et al. (2009) ซึ่งจากรายทั้งนี้ได้เสนอว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกเซชันในวัสดุเซรามิก $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.53–0.361 eV ซึ่ง Karmakar et al. (2009) ยืนยันว่าค่าที่คำนวณได้เป็นผลที่เกิดเนื่องจาก การโพลาไรซันของคู่อิออนระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ซึ่งเกิดขึ้นภายในเกรนของวัสดุ จึงอาจกล่าวได้ว่าพฤติกรรมดังนี้สามารถเกิดขึ้นกับวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ที่พบในงานวิจัยนี้ได้ด้วยเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 5.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของการรีแลกเซชันคำนวณแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของมอดูลัส ในวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

วัสดุตัวอย่าง	E_a (eV)
BiFeO_3	0.346
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	0.399
$\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	0.380
$\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	0.373
$\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$	0.286
$\text{BiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$	0.362



ภาพที่ 5.52 การเปรียบเทียบค่ามอดูลัส ของวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (ก) $x=0$, (ข) $x=0.05$, (ค) $x=0.1$, (ง) $x=0.2$, (จ) $x=0.3$ และ (ฉ) $x=0.4$ เฝ้าบันทึกที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



