

ผลการเจือสาร Nb และ Fe ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BCTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

The Effect of Nb and Fe on Crystal Structure, Electrical Properties and Magnetic Properties of BCTS Ceramics Synthesized Solid-State Combustion Technique

ณัฐนันท์ เรียบเรียง* และ จิตรกร กรพรม

Nathanun Reabreang* and Chittakorn Kornphom

ภาควิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่
Department of General Sciences and Physics, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University

สุนันทา ยิ้มสบาย

Sununta Yimsabai

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University

สุรรัตน์ ยอดเดือน

Surirat Yotthuan

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Department of Science Service

สุปรีย์ พิณจสุนทร

Supree Pinitsoontorn

สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น

Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy (IN-RIE), Khon Kaen University

ธีระชัย บงการณ

Theerachai Bongkarn

สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านฟิสิกส์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

Research Center for Academic Excellence in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University

E-mail : nathanun_rea@g.cmru.ac.th*, chittakorn_kor@g.cmru.ac.th, sununtay63@nu.ac.th,

s.yotthuan@gmail.com, psupree@kku.ac.th and theerachaib@nu.ac.th

*Corresponding author

(Received: 21 July 2025, Revised: 7 January 2026, Accepted: 16 January 2026)

<https://doi.org/10.57260/stc.2026.1255>

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเจือจุ่มสาร Nb และ Fe ในเซรามิกปราศจากตะกั่ว $Ba_{0.945}Ca_{0.055}(Ti_{0.9946-x}Sn_{0.0054})(Nb_{0.5}Fe_{0.5})_xO_3$ โดยที่ $x = 0.0, 0.010, 0.020$ และ 0.030 ซึ่งเรียกว่าเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ $x = 0.00, 0.01, 0.02$ และ 0.03 โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง ทั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการเจือจุ่มสารต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) แสดงว่าเซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ และเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบเทตระโกนัลเป็นแบบลูกบาศก์ เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าอุณหภูมิคูรี (T_C) ลดลงตามการเพิ่มปริมาณ x และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีแนวโน้มอ่อนลง ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) แสดงว่าเซรามิกที่ $x = 0.02$ มีขนาดเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่นสูงที่สุด ขณะที่การวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (vibrating sample magnetometer; VSM) พบว่าการเจือจุ่มสารสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสมบัติแม่เหล็กในระบบเซรามิก โดยตัวอย่างที่ $x = 0.02$ แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กที่เด่นชัดที่สุด ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าการเจือจุ่มสาร Nb และ Fe ในเซรามิก BCTS สามารถปรับสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กได้พร้อมกัน และมีศักยภาพสำหรับการพัฒนาเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกปราศจากตะกั่วในอนาคต

คำสำคัญ: เซรามิกไพโซอิเล็กทริก วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติแม่เหล็ก วิธีการเผาไหม้ของแข็ง

Abstract

This study investigates the effects of niobium (Nb) and iron (Fe) co-doping on lead-free $Ba_{0.945}Ca_{0.055}(Ti_{0.9946-x}Sn_{0.0054})(Nb_{0.5}Fe_{0.5})_xO_3$ ceramics denoted as BCTS-xNF, where $x = 0.00, 0.01, 0.02,$ and 0.03 . The ceramics were synthesized using the solid-state combustion method. The objective of this work was to examine the influence of Nb and Fe co-doping on the crystal structure, microstructure, electrical properties, and magnetic properties of the ceramics. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that all samples exhibited a pure perovskite structure, with a structural transition from tetragonal to cubic symmetry as the doping concentration increased. Dielectric measurements indicated that the Curie temperature (T_C) decreased with increasing x , accompanied by a gradual weakening of ferroelectric properties. Microstructural analysis using scanning electron microscopy (SEM) showed that the sample with $x = 0.02$ possessed the largest average grain size and the highest density. Magnetic characterization performed using a vibrating sample magnetometer (vibrating sample magnetometer; VSM) demonstrated that Nb and Fe co-doping induced magnetic behavior in the BCTS ceramic system, with the $x = 0.02$ composition exhibiting the most pronounced magnetic response.

Keywords: Piezoelectric ceramics, Multiferroic materials, Electrical properties, Magnetic properties, Solid-state reaction method

บทนำ

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic materials) เป็นวัสดุที่แสดงสภาพเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetism) สภาพเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) หรือสภาพเฟอร์โรยืดหยุ่น (ferroelasticity) ในเฟสเดียวกัน โดยวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่เกิดอันตรกิริยาคู่ควบระหว่างสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกในเฟสเดียวกัน จะเกิดเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า ปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect (ME)) ซึ่งการตอบสนองของปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก คือ การเกิดขั้วไฟฟ้า (electric polarization; P) เมื่อให้สนามแม่เหล็ก (magnetic field; H) เข้าไป หรือเกิดสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization; M) เมื่อให้สนามไฟฟ้า (electric field; E) เข้าไปวัสดุชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในกลุ่มของสปินทรอนิกส์ (spintronics) ตัวแปลงความถี่ หรือกระแส (transducers) ตัวขับเคลื่อน (actuators) ตัวเก็บประจุ (capacitors) เครื่องตรวจจับ (sensors) และหน่วยความจำ (memory) เป็นต้น (Chawla et al., 2021, Fiebig et al., 2016, Hill et al., 2000) อย่างไรก็ตามเซรามิกส่วนใหญ่ที่แสดงปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกจะมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษอย่างมากและนำไปสู่ปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากความเป็นพิษสูงของตะกั่วออกไซด์ จึงมีความจำเป็นอย่างมากในการพัฒนาเซรามิกแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่ปราศจากตะกั่ว เพื่อทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่ว ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยจำนวนมากพยายามปรับปรุงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรอิกของเซรามิกที่ปราศจากตะกั่วในหลายรูปแบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาเซรามิกคอมโพสิตที่ปราศจากตะกั่วในกลุ่มของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) และ BaTiO_3 (BT) เพื่อนำมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (Kornphom et al., 2023, Zheng et al. 2018) ในบรรดาวัสดุโพซิโวลีอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว เซรามิก BaTiO_3 (BT) ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง อย่างไรก็ตาม ค่าโพซิโวลีอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient; d_{33}) ของเซรามิก BT ยังอยู่ในระดับต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Dang et al., 2011, Redhu et al., 2018) ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยจึงพยายามปรับปรุงสมบัติโพซิโวลีอิเล็กทริกของเซรามิก BT เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทน โดยอาศัยกลยุทธ์การเจือสารแทนที่ไอออนในตำแหน่ง A-site และ B-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในรูปของสารละลายของแข็ง ตัวอย่างของระบบวัสดุที่ได้รับการศึกษามาแล้ว ได้แก่ $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$, และ $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ เป็นต้น (Zhu et al., 2016, Wang et al. 2016)

ในช่วงที่ผ่านมา Zhu และคณะ (Zhu et al., 2016) ได้รายงานการสังเคราะห์เซรามิกโพซิโวลีอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ x ต่าง ๆ โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าที่ปริมาณ $x = 0.45$ ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น $(\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055})(\text{Ti}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})\text{O}_3$ หรือที่เรียกว่า BCTS เซรามิกดังกล่าวแสดงค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีอิเล็กทริกสูง ($d_{33} \approx 630$ pC/N) และมีสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ (coercive field; $E_C \approx 0.81$ kV/cm) นอกจากนี้ยังปรากฏโครงสร้างเฟสแบบผสมของออร์โธโรมบิก เทตระโกนัล และ รอมโบฮีดรัล (R+O+T) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นลักษณะที่เอื้อต่อการปรับปรุงสมบัติโพซิโวลีอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ด้วยเหตุนี้ เซรามิก BCTS จึงเป็นระบบวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับการพัฒนาต่อยอดไปสู่วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก

ต่อมา Lia และคณะ (Lia et al., 2020) ได้ศึกษาผลของการเจือจุ่มสาร ($\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$)⁴⁺ ที่ปริมาณต่าง ๆ แทนที่บางส่วนของไทเทเนียมในตำแหน่ง B-site ของเซรามิก ($\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Ti}_{1-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผลการศึกษาพบว่าเซรามิกที่มีการเจือจุ่มสารในปริมาณ $x = 0.02$ แสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิก พร้อมทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยมีค่าสภาพขั้วคงค้าง (remanent polarization; P_r) เท่ากับ $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่า d_{33} เท่ากับ $117 \text{ pC}/\text{N}$ นอกจากนี้ยังตรวจพบสมบัติทางแม่เหล็กในระบบวัสดุดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าการเจือจุ่มด้วยไอออนเหล็กและนีโอเบียมสามารถส่งเสริมการเกิดสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กควบคู่กัน อันเป็นพื้นฐานสำคัญของการก่อตัวของสมบัติมัลติเฟอร์โรอิก นอกเหนือจากองค์ประกอบทางเคมีและกลยุทธ์การเจือจุ่มแล้ว วิธีการสังเคราะห์เซรามิกยังมีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติเชิงฟังก์ชันของเซรามิกในระบบ BaTiO_3 -based โดยทั่วไป การเตรียมเซรามิก BCTS มักใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิและระยะเวลาในการแคลไซน์และซินเตอร์ที่ค่อนข้างสูง ส่งผลให้เกิดการเติบโตของเกรนมากเกินไปและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอในบางกรณี ในทางตรงกันข้ามวิธีการเผาไหม้ของแข็งเป็นแนวทางการสังเคราะห์ที่มีข้อได้เปรียบหลายประการ ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วจากพลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยภายในระบบ การผสมในระดับโมเลกุลของสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพ และความสามารถในการลดอุณหภูมิและระยะเวลาในการแคลไซน์ ส่งผลให้ได้ผงเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์ของเฟสสูง ขนาดผลึกละเอียด และการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่สม่ำเสมอ สำหรับระบบเซรามิก BCTS ซึ่งมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเฟสและข้อบกพร่องในแลตทิซ การใช้วิธีการเผาไหม้ของแข็งยังช่วยควบคุมความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนและลดการเกิดเฟสแปลกปลอม อันเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็กของวัสดุ ดังนั้น วิธีการเผาไหม้ของแข็งจึงเป็นแนวทางที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เซรามิก BCTS ที่เจือจุ่มสาร เพื่อให้สามารถประเมินผลของการแทนที่ไอออนที่ตำแหน่ง B-site ต่อสมบัติเชิงฟังก์ชันของวัสดุได้อย่างชัดเจน

แม้ว่าจะมีรายงานจำนวนมากเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BaTiO_3 และระบบสารละลายของแข็งที่เกี่ยวข้องผ่านการเจือจุ่มแทนที่ทั้งในตำแหน่ง A-site และ B-site ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ แต่การเจือจุ่มที่ตำแหน่ง B-site ยังคงเป็นแนวทางที่น่าสนใจเป็นพิเศษสำหรับการพัฒนาวัสดุมัลติเฟอร์โรอิก (Liu et al., 2020, Rahman et al., 2023) เนื่องจากตำแหน่ง B-site มีบทบาทโดยตรงต่อการบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรอน BO_6 ซึ่งเป็นกลไกสำคัญที่ควบคุมสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุ ขณะเดียวกัน การแทนที่ไอออน Ti^{4+} ด้วยไอออนโลหะทรานซิชันที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก เช่น Fe^{3+} ยังสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กภายในโครงสร้างเดียวกันได้ นอกจากนี้ การเจือจุ่มด้วยไอออนที่มีเวเลนซ์ต่างกัน เช่น Nb^{5+} และ Fe^{3+} ยังเอื้อต่อการปรับสมดุลประจุภายในแลตทิซ ลดการเกิดเฟสแปลกปลอม และช่วยควบคุมความเข้มข้นของข้อบกพร่องจำพวกช่องว่างออกซิเจน ซึ่งล้วนส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก

จากรายงานก่อนหน้าพบว่า การเจือคู่สาร ($\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$)⁴⁺ ที่ตำแหน่ง B-site สามารถส่งเสริมการเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติทางแม่เหล็กควบคู่กันในเซรามิก BaTiO₃-based ได้ อย่างไรก็ตาม งานวิจัยที่ศึกษาผลของการเจือคู่สารดังกล่าวในระบบเซรามิก BCTS ซึ่งมีโครงสร้างเฟสใกล้ขอบเขตการเปลี่ยนเฟสและแสดงสมบัติโพธิโซอิเล็กทริกสูง ยังมีรายงานอยู่อย่างจำกัด ด้วยเหตุนี้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของการเจือคู่สาร ($\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$)⁴⁺ ที่ตำแหน่ง B-site ของเซรามิก BCTS ต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็ก เพื่อประเมินศักยภาพของระบบวัสดุนี้สำหรับการพัฒนาเซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกปราศจากตะกั่วในอนาคต

ระเบียบวิธีวิจัย

1. การเตรียมเซรามิกปราศจากตะกั่ว $\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055}(\text{Ti}_{0.9946-x}\text{Sn}_{0.0054})(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$ (BCTS-xNF) ที่ปริมาณ $x = 0.00, 0.01, 0.02$ และ 0.03 สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้น ได้แก่ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และไกลซีน (glycine) เป็นเชื้อเพลิง สารตั้งต้นทั้งหมดมีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 98% สารตั้งต้นถูกชั่งตามอัตราส่วนที่คำนวณจากสมการเคมี และบดผสมแบบเปียกด้วยลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ทานอลเป็นตัวกลาง จากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และบดให้ได้ผงที่มีขนาดสม่ำเสมอ ผงที่ได้ถูกผสมกับไกลซีนในอัตราส่วนโดยมวล 1:1.11 และนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

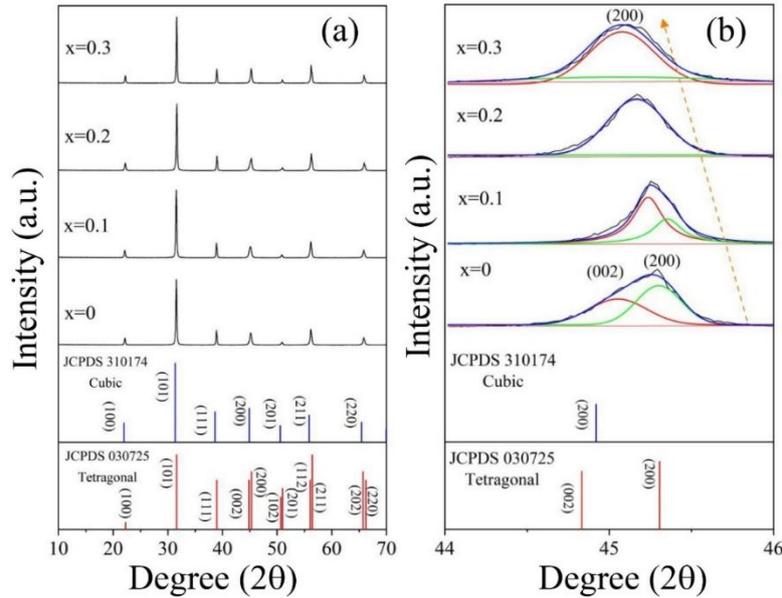
2. การขึ้นรูปและการเผาผนึก นำผงที่ผ่านการแคลไซน์ผสมกับสารยึดเกาะโพลีไวนิลบิวทียรัล (polyvinyl butyral; PVB) ในอัตราร้อยละ 3 โดยมวล และบดผสมแบบเปียกเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งและบดอีกครั้ง ก่อนอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร ภายใต้ความดัน 80 เมกะปาสคาล (MPa) ตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง $10-70^\circ$ เพื่อระบุเฟสผลึกและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยขนาดเกรนเฉลี่ยคำนวณจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม ImageJ และหาความหนาแน่นของเซรามิกโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle)

4. การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก โดยตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของตัวอย่างวัดด้วยเครื่องวัด LCR ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ (kHz) ในช่วงอุณหภูมิ 25-150 องศาเซลเซียส สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกศึกษาจากวงวนโพลาริเซชัน-สนามไฟฟ้า (P-E hysteresis loop) ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร (kV/cm) โดยใช้วงจร Sawyer-Tower ที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ สมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (vibrating sample magnetometer; VSM) ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามแม่เหล็กสูงสุด ± 10 กิโลโอเอิร์สเทด (kOe)

ผลการวิจัย

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก $Ba_{0.945}Ca_{0.055}(Ti_{0.9946-x}Sn_{0.0054})(Nb_{0.5}Fe_{0.5})_xO_3$ (BCTS-xNF) ที่ปริมาณ $x = 0, 0.01, 0.02$ และ 0.03 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) แสดงในภาพที่ 1 (a) ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง $10 - 70^\circ$ (ภาพที่ 1 (a)) จากผลการวิเคราะห์พบว่าเซรามิกทุกตัวอย่างแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์โดยไม่พบเฟสแปลกปลอม สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS PDF No. 03-0725 ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล และ JCPDS PDF No. 31-0174 ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Kornphom, et al. 2018) นอกจากนี้ไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าไอออน Nb^{5+} และ Fe^{3+} ได้กระจายอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างแลตทิซของเซรามิก BCTS ในรูปของสารละลายของแข็ง โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกของโครงสร้างเทตระโกนัลแสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบพีคคู่ระนาบ (200)/(002) ที่มุม 2θ ประมาณ 45° สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบพีคเดี่ยวระนาบ (200) ที่มุม 2θ ประมาณ 45° ดังแสดงในภาพที่ 1 (b) เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 45° โดยใช้การสแกนแบบขยายของรูปแบบ XRD ที่ 2θ ระหว่าง $44-46^\circ$ ทำการปรับแต่งด้วยโปรแกรม Origin ภายใต้ฟังก์ชัน Gaussian-Lorentzian และผลลัพธ์ของการปรับแต่งมีค่า χ^2 และ R^2 ต่ำกว่า 1.0 ผลการวิเคราะห์พบว่าเซรามิกที่ปริมาณ x เท่ากับ 0 พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงพีคคู่ของระนาบ (200)/(002) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทตระโกนัล เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.03 พบว่าพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการรวมกันจากพีคคู่ของระนาบ (200)/(002) เป็นพีคเดี่ยวของระนาบ (200) ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากเทตระโกนอลเป็นแบบลูกบาศก์ นอกจากนี้พบว่าพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ประมาณ 45° มีการเลื่อนไปที่มุมต่ำขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น แสดงถึงการขยายตัวของหน่วยเซลล์เนื่องจากการแทนที่ของอะตอม Nb^{5+} (0.64 \AA) และ Fe^{3+} (0.645 \AA) ในตำแหน่ง B-site มีรัศมีอะตอมที่มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีอะตอมของ Ti (0.61 \AA) ดังแสดงในภาพที่ 1 (b) (Lia et al., 2020, Kornphom, et al. 2024)



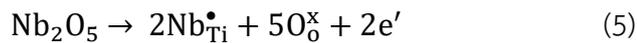
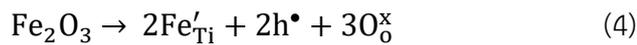
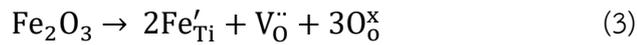
ภาพที่ 1 (a) รูปแบบ XRD ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BCTS-xNF โดยที่ $x = 0.0-0.030$ ในช่วง 2θ ที่ $10-70^\circ$ (b) การสแกน XRD แบบขยายที่มุม 2θ ที่ $44-46^\circ$

ขนาดผลึกและความเครียดแลตทิซของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x เท่ากับ $x = 0.0, 0.010, 0.020$ และ 0.030 คำนวณโดยใช้สมการ (1) และ (2) ตามลำดับ (Habiba et al., 2023)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$B_r \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \varepsilon \sin\theta \quad (2)$$

โดยที่ D แทนขนาดผลึก k คือ ค่าคงที่ของเชอเรอร์ (Scherer's constant = 0.89) λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ β คือ ความกว้างเต็มที่ครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (FWHM) ของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (101) θ คือ มุมการเลี้ยวเบนเป็นเรเดียน B_r คือ การขยายของค่าสูงสุดการเลี้ยวเบน (FWHM เป็นเรเดียน) และ ε คือ การกระจายความเค้นภายในวัสดุ ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $B_r \cos\theta / \lambda$ และ $\sin\theta / \lambda$ ตามหลักการของ Hall-Williamson (Bhardwaj et al. 2023) ขนาดผลึกและความเครียดแลตทิซที่คำนวณได้ของเซรามิกที่ปริมาณ x ต่างๆ แสดงอยู่ในตารางที่ 1 พบว่าขนาดผลึกและความเครียดแลตทิซมีค่าเพิ่มเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกและความเครียดแลตทิซสามารถอธิบายได้จากการแทนที่ของอะตอม Nb^{5+} (0.64 Å) และ Fe^{3+} (0.645 Å) ในตำแหน่งของ Ti^{4+} (0.61 Å) ที่ B-site ซึ่ง Nb และ Fe รัศมีอะตอมที่มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีอะตอมของ Ti ทำให้หน่วยเซลล์ขยายตัวส่งผลขนาดผลึกเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของพีคกราฟ XRD ที่มุม 2θ ประมาณ 45° นอกจากนี้ความแตกต่างของไอออนของ Nb^{5+} และ Fe^{3+} แทนที่ Ti^{4+} ก่อให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) และโฮล (Hole) เกิดขึ้นในโครงสร้างแลตทิซตามสมการที่ (3) - (5) ส่งผลให้เกิดข้อบกพร่องในโครงสร้างของเซรามิกส่งผลให้ความเครียดแลตทิซของเซรามิกเพิ่มขึ้น (Kornphom, et al. 2024)



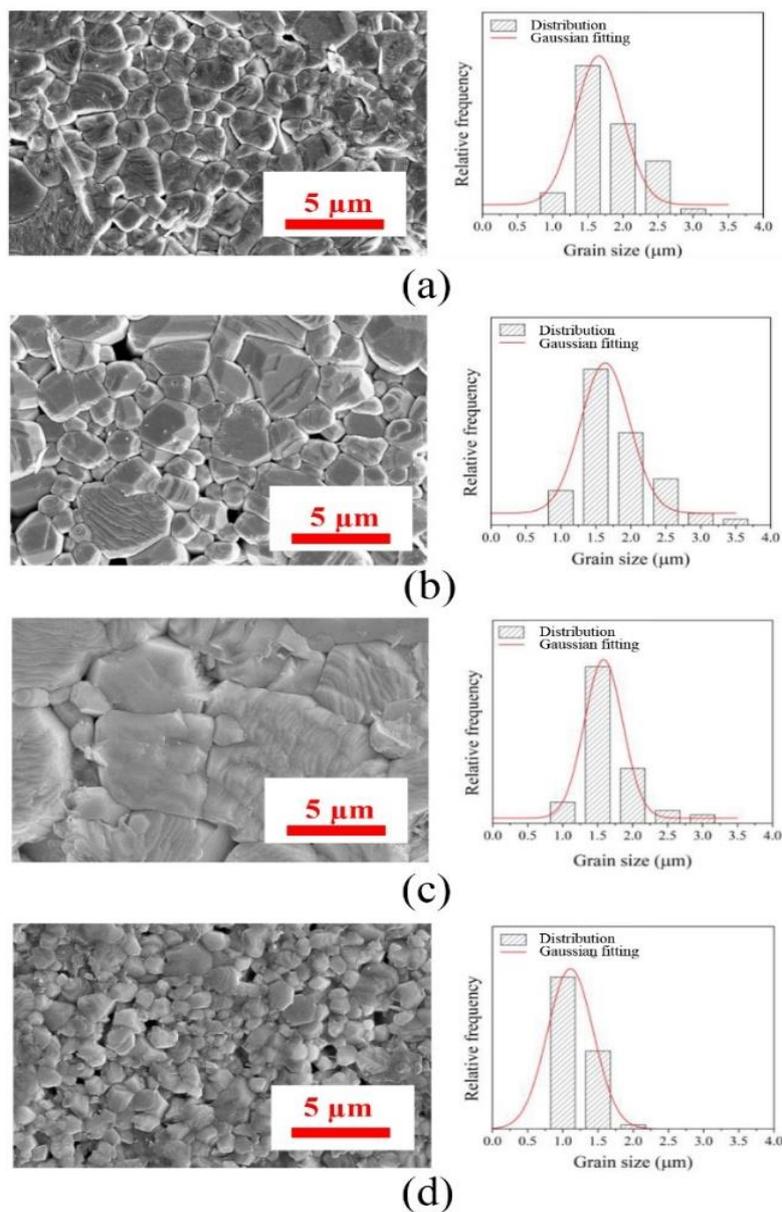
จากสมการข้างต้น การเจือคู่สาร Fe^{3+} และ Nb^{5+} ในสัดส่วนเท่ากันสามารถรักษาสมดุลประจุเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B-site ให้ใกล้เคียงกับ Ti^{4+} ได้โดยไม่จำเป็นต้องสร้างข้อบกพร่องเพิ่มเติมในเชิงอุดมคติ ดังแสดงในสมการที่ (6) อย่างไรก็ตาม ในสภาวะการสังเคราะห์จริง โดยเฉพาะกระบวนการเผาไหม้ของแข็งที่อุณหภูมิสูง อาจเกิดความไม่สมบูรณ์เชิงสมมาตรและการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของไอออนบางส่วน ส่งผลให้ยังคงเกิดช่องว่างออกซิเจนหรือพาหะประจุ (h^\bullet , e') ในโครงสร้างแลตทิซ ซึ่งมีบทบาทต่อการเจริญเติบโตของเกรน การสูญเสียไดอิเล็กทริก และสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก อย่างไรก็ตาม การเจือคู่สาร $(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$ ในเชิงอุดมคติสามารถรักษาสมดุลประจุเฉลี่ยเทียบเท่า Ti^{4+} ได้โดยไม่จำเป็นต้องเกิดช่องว่างออกซิเจน อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์จริง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงและสภาวะเผาไหม้ อาจเกิดการเบี่ยงเบนของสัดส่วนออกซิเดชันของ Fe และ Nb รวมถึงการสูญเสียออกซิเจนบางส่วน ส่งผลให้เกิดช่องว่างออกซิเจนและโฮลในโครงสร้างแลตทิซ ซึ่งมีบทบาทต่อการเจริญเติบโตของเกรนและสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก

ภาพที่ 2(a)-(g) แสดงโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกที่ผ่านการกัดผิวด้วยความร้อน (thermally etched surface) และการกระจายขนาดเกรนของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x เท่ากับ 0.0, 0.010, 0.020 และ 0.030 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกทั้งหมดแสดงลักษณะเกรนที่มีรูปร่างหลายเหลี่ยมมีขอบเกรนที่ชัดเจน โดยที่ปริมาณ x เท่ากับ 0-0.02 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่หนาแน่น ขณะที่ x เท่ากับ 0.03 โครงสร้างจุลภาคปรากฏโครงสร้างรูพรุนเกิดขึ้นจำนวนมาก ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 2.3 ถึง 7.8 μm เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.0 ถึง 0.02 (ตารางที่ 1) เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 0.03 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในตารางที่ 1 สำหรับการกระจายตัวของขนาดเกรนในภาพที่ 2(a)-(g) พบว่าการกระจายตัวของขนาดลดลง สามารถสังเกตจากจำนวนกราฟแท่งที่ลดลง ซึ่งแสดงถึงขนาดเกรนมีขนาดที่สม่ำเสมอมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณ x มากขึ้น

ความหนาแน่นของเซรามิกทั้งหมดโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' Principle) พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.63 ถึง 5.78 g/cm^3 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.02 ตามที่แสดงในตารางที่ 1 หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.03 ซึ่งเกิดจากความพรุนที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2) ค่าความหนาแน่นสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาค การเพิ่มขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเป็นผลมาจากช่องว่างออกซิเจนที่เกิดจากการแทนที่ของ Nb และ Fe เพิ่มขึ้นตามสมการ (3) และ (5) ซึ่งช่วยส่งเสริมการถ่ายเทมวลขององค์ประกอบทางเคมีระหว่างกระบวนการเผาไหม้ทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้น (Yang et al., 2009, Dou et al. 2019) อย่างไรก็ตามขนาดเกรนเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงอย่างมากที่ปริมาณ x = 0.03 อาจเกิดจากข้อบกพร่องของช่องว่างออกซิเจนและโฮลที่มีปริมาณมากเกินไป ส่งผลให้ยับยั้งการเจริญเติบโตบริเวณขอบเกรนและเกิดโครงสร้างของรูพรุนในเซรามิก (Kornphom, et al. 2024)

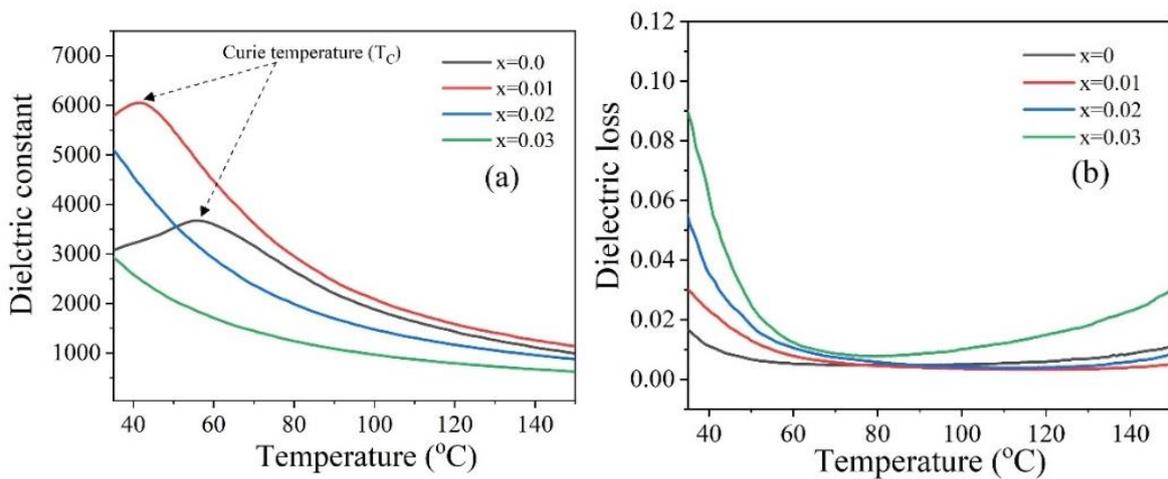
ตาราง 1 ขนาดผลึก ความเครียดแลตทิซ ขนาดเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่น ของเซรามิก BCTS-xNF ที่ ปริมาณ x ต่างๆ

ปริมาณ x	ขนาดผลึก (nm)	ความเครียดแลตทิซ (%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)
0	350	0.151	2.3	5.63
0.01	466	0.241	3.7	5.67
0.02	526	0.271	7.8	5.78
0.03	843	0.362	2.1	5.57



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง SEM ของเซรามิก BCTS-xNF และการกระจายขนาดเกรนของ เซรามิกที่มีปริมาณ x ต่างๆ (a) x = 0, (b) x = 0.010, (c) x = 0.020, และ (d) 0.030

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ในช่วงอุณหภูมิในช่วง 25 ถึง 150°C ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่างๆ แสดงในภาพที่ 3 (a) และ (b) เมื่อพิจารณารูปกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ปริมาณ x เท่ากับ 0 และ 0.01 แสดงการเปลี่ยนแปลงความโค้งที่จุดสูงสุดสอดคล้องกับอุณหภูมิคูรี (T_C) ซึ่งแสดงการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างผลึกจากเทอร์โกนัลเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นแบบลูกบาศก์พาราอิเล็กทริก (Kornphom, et al. 2025) โดยพบว่า T_C ลดลงจากอุณหภูมิ 56 เป็น 42°C เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.01 และที่ปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.02 และ 0.03 พบว่าส่วนโค้งของกราฟที่แสดง T_C ไม่ปรากฏ ซึ่งสันนิษฐานว่า T_C เลื่อนไปอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากเทอร์โกนัลเป็นแบบลูกบาศก์ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ค่าของ ϵ และ $\tan\delta$ ที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r , $\tan\delta_r$) และที่ T_C (ϵ_c , $\tan\delta_c$) แสดงอยู่ในตารางที่ 2 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) เพิ่มขึ้นจาก 2963 เป็น 5751 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.01 หลังจากนั้นเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.02 ถึง 0.03 ค่า ϵ_r มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2 สำหรับค่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C (ϵ_c) เพิ่มขึ้นจาก 3667 เป็น 6051 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.01 ดังแสดงในตารางที่ 2 หลังจากนั้นเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.02 ถึง 0.03 ไม่ปรากฏพีคกราฟ T_C ทำให้ไม่สามารถระบุค่า ϵ_c ค่าสภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ($\tan\delta_r$) สำหรับเซรามิกทั้งหมดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.016 เป็น 0.088 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0.0 ถึง 0.03 ดังแสดงในตารางที่ 2 ในขณะที่ค่าสภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_C ($\tan\delta_c$) ปรากฏเฉพาะที่ปริมาณ x 0.0 ถึง 0.01 เช่นเดียวกับค่า ϵ_c ดังแสดงในตารางที่ 2



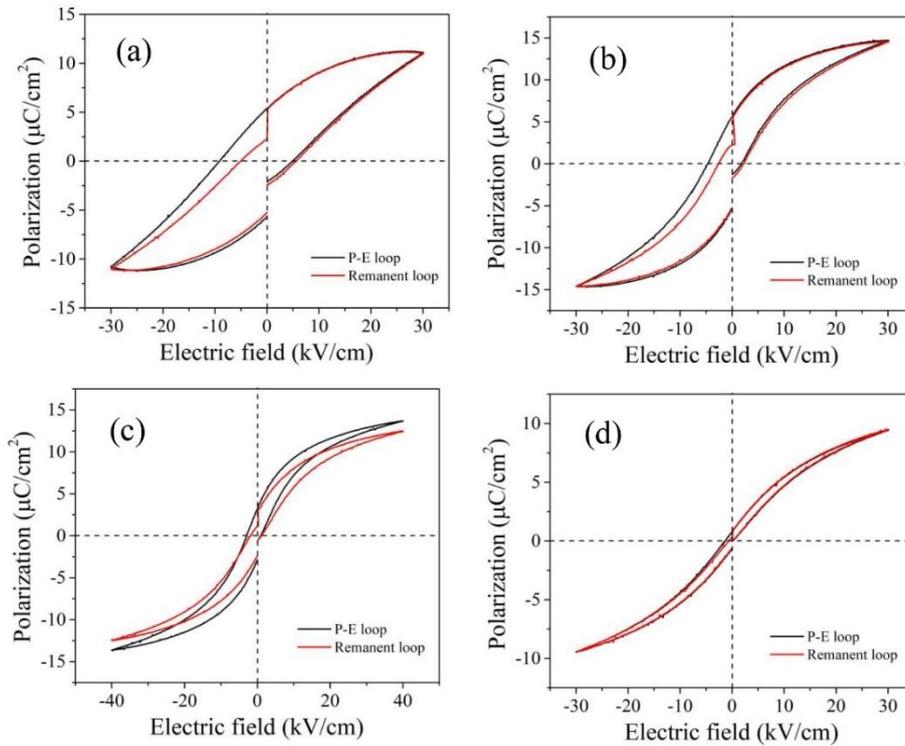
ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่างๆ (a) $x=0$, (b) $x=0.010$, (c) $x=0.020$, และ (d) $x=0.030$

ตาราง 2 อุณหภูมิคูรี ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิคูรี และ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่างๆ

ปริมาณ x	T _c (°C)	ε _{RT}	tanδ _{RT}	ε _c	Tanδ _c	P _r (μC/cm ²)	P _s (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)
0	56	3083	0.016	3667	0.005	5.40	11.09	5.70
0.01	42	5793	0.029	6051	0.022	5.58	14.69	2.47
0.02	-	4727	0.053	-	-	3.42	12.42	1.26
0.03	-	3109	0.088	-	-	0.83	9.43	0.54

ภาพที่ 4 (a)-(d) แสดงวงวน P-E ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่างๆ ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ใช้ที่ 30 kV/cm โดยเส้นกราฟสีดำแสดงวงวน P-E โดยใช้การวัดปกติ และเส้นกราฟวงวนสีแดงโดยใช้การวัด PUND พบว่าเส้นกราฟวงวน P-E สีดำและสีแดงแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติทั้งหมด โดยเส้นกราฟมีลักษณะค่อนข้างทับกัน ซึ่งบ่งบอกถึงไม่มีการเกิดการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า (leakage current) ในทุกตัวอย่างของเซรามิก เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.03 พบว่าลักษณะวงวน P-E บางมากขึ้น ซึ่งแสดงถึงเซรามิกมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอ่อนลง (soft ferroelectric behavior) เนื่องจากเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากเฟสเทระโกนอลเข้าสู่โครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD

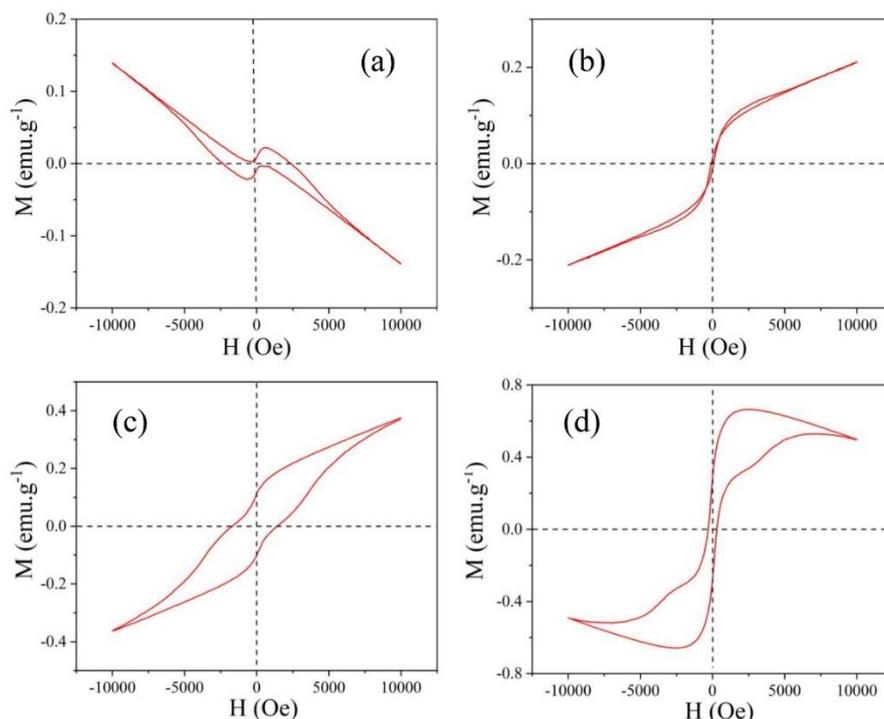
ค่าสภาพขั้วอิ่มตัว (saturation polarization: P_s) สภาพขั้วคงค้าง (remnant polarization: P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field: E_c) ของเซรามิกที่ปริมาณ x ต่างๆ แสดงในตารางที่ 2 พบว่าค่า P_s P_r และ E_c มีค่าลดลง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.03 แสดงให้เห็นว่าที่ปริมาณ x มากขึ้นเซรามิกแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อ่อนมากขึ้น เนื่องจากการเจือ Fe³⁺ และ Nb⁵⁺ เข้าแทนที่ของ Ti⁴⁺ ส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกทำให้การจัดเรียงตัวของขั้วไฟฟ้าในช่วงยาว (long-rang order) ของโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนอลมีจำนวนลดลง และเปลี่ยนเป็นขั้วไฟฟ้าในช่วงสั้น (short-rang order) ส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอ่อนลง (Lia et al., 2020, Kornphom, et al. 2025)



ภาพที่ 4 วงวน P-E ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณต่างๆ ภายใต้สนามไฟฟ้า 30 kV/cm (a) $x=0$, (b) $x=0.010$, (c) $x=0.020$, และ (d) $x=0.030$

การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามแม่เหล็ก 10000 Oe ดังแสดงในภาพที่ 5 (a)-(d) จากภาพจะเห็นว่ากราฟวงวน M-H ของเซรามิกที่ปริมาณ x เท่ากับ 0 วงวน M-H แสดงพฤติกรรมไดอะแมกเนติก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์เชิงมุมวงโคจร d^0 ใน 3d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชัน (Ti) ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ใช้ (Komphom, et al. 2025) เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.01 และ 0.02 พบว่ากราฟแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกมากขึ้น โดยมีค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetic: M_s) และค่าแม่เหล็กคงค้าง (remnant magnetic; M_r) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.210 ถึง 0.375 emu/g และ 0.014 ถึง 0.114 emu/g ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งสันนิษฐานว่าความเข้มข้นที่สูงขึ้นของไอออน Fe^{3+} และ Nb^{5+} จะสร้างโมเมนต์แม่เหล็กเฉพาะที่ภายในแลตทิซเซรามิก ซึ่งช่วยสนับสนุนการเรียงตัวของโมเมนต์ของแม่เหล็กอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น (Komphom, et al. 2025) เซรามิกที่ปริมาณ x เท่ากับ 0.03 พบว่าวงวน M-H มีลักษณะคล้ายมีสองวงวน คือวงวนทางสนามแม่เหล็กด้านบวกและวงวนทางสนามแม่เหล็กด้านลบ ดังแสดงในภาพที่ 5 (d) ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแม่เหล็กจากสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกเข้าสู่สมบัติแอนติเฟอร์โรแมกเนติก อาจเกิดจากปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแกร่งมากขึ้นระหว่างไอออน Nb^{5+} - Nb^{5+} (Lia et al., 2020, Komphom, et al. 2025) นอกจากนี้เซรามิกที่ x เท่ากับ 0.03 มีค่า M_s และ M_r มีค่าเป็น 0.512 ถึง 0.268 emu/g ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3 สำหรับค่าสนามบังคับ (coercive field; H_c) พบว่าค่า H_c มีค่าอยู่ระหว่าง 79.16 – 1678 Oe ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยค่า H_c มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเปลี่ยนพฤติกรรมทางแม่เหล็กจากเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน เป็นเฟอร์โรแมกเนติกแข็งแกร่งมากขึ้น และเข้าสู่แอนติเฟอร์โรแมกเนติก เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.03 สอดคล้องกับลักษณะวงวน M-H ดังที่แสดงในภาพที่ 5 (b)-(d)

การเปลี่ยนพฤติกรรมทางแม่เหล็กของเซรามิก BCTS-xNF เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ $x = 0.03$ จากลักษณะเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) ไปสู่พฤติกรรมที่มีลักษณะใกล้เคียงแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ไม่สามารถอธิบายได้จากปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Nb^{5+} โดยตรง เนื่องจาก Nb^{5+} เป็นไอออนชนิด d^0 (d^0 electronic configuration) ซึ่งไม่ก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของ Nb^{5+} สามารถส่งผลทางอ้อมต่อปฏิสัมพันธ์ทางแม่เหล็กภายในแลตทิซ (lattice) ผ่านการเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมเชิงโครงสร้างและเส้นทางการแลกเปลี่ยนทางแม่เหล็ก (magnetic exchange pathways) เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มสูงขึ้น จำนวนและความถี่ของเส้นทางการแลกเปลี่ยนแบบซูเปอร์เอ็กซ์เชนจ์ (superexchange interaction) ระหว่างไอออน $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ และ $Fe^{3+}-O^{2-}-Nb^{5+}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเอื้อต่อการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามกัน และนำไปสู่การแข่งขันของปฏิสัมพันธ์ทางแม่เหล็ก ระหว่างสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Kiran et al., 2014, Lv et al., 2015, Kmječ et al., 2022, Shukla et al., 2023) นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของข้อบกพร่อง และความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเมื่อปริมาณ x สูง อาจส่งผลให้เกิดพฤติกรรมแม่เหล็กที่ไม่เป็นระเบียบเชิงระยะยาว (long-range magnetic disorder) เช่น พฤติกรรมแอนติเฟอร์โรแมกเนติกเอียง (canted antiferromagnetic-like behavior) หรือสถานะแม่เหล็กแบบกลุ่มสปีนไม่เป็นระเบียบ (cluster-glass-like state) ซึ่งสะท้อนออกมาในลักษณะของวงวนความเป็นแม่เหล็กต่อสนามแม่เหล็ก (ที่เบี่ยงเบนไปจากพฤติกรรมเฟอร์โรแมกเนติกเชิงอุดมคติ (Raevski et al., 2014, Yuan et al., 2015, Kmječ et al., 2022, Jena et al., 2023))



ภาพที่ 5 วงวน M-H ของเซรามิก BCTS-xNF ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณต่างๆ ภายใต้สนามไฟฟ้า 30 kV/cm (a) $x=0$, (b) $x=0.010$, (c) $x=0.020$, และ (d) $x=0.030$

ตารางที่ 3 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BCTS-xNF ที่ปริมาณ x ต่างๆ

ปริมาณ x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0	-	-	-
0.010	0.210	0.014	79.16
0.020	0.375	0.114	1674
0.030	0.512	0.268	305

การอภิปรายผล

การเปลี่ยนแปลงสมบัติของเซรามิก BCTS-xNF เมื่อปริมาณการเจือจุ่มสารนีโอเปียมและเหล็กเพิ่มขึ้นสามารถอธิบายได้จากความสัมพันธ์เชิงกลไกระหว่างโครงสร้างผลึก ข้อบกพร่องในแลตทิซ และปฏิสัมพันธ์ระดับจุลภาคภายในวัสดุ การแทนที่ไอออน Ti^{4+} ด้วยไอออน Fe^{3+} และ Nb^{5+} ที่ตำแหน่งบีไซต์ (B-site) ส่งผลโดยตรงต่อการบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรอน BO_6 (BO_6 octahedral distortion) ซึ่งเป็นกลไกสำคัญที่ควบคุมสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ การลดลงของอุณหภูมิคูรี (T_c) และการอ่อนตัวของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น สะท้อนถึงการลดลงของการจัดเรียงตัวของขั้วไฟฟ้าในช่วงระยะยาว (long-range polar order) และการเปลี่ยนผ่านไปสู่โครงสร้างที่มีลักษณะใกล้เคียงสภาพพาราอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบเททรากอนัล เป็นแบบลูกบาศก์ ที่ตรวจพบจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในระดับโครงสร้างจุลภาค การเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน และความหนาแน่นของเซรามิกที่ปริมาณการเจืออยู่ในช่วงต่ำถึงปานกลาง ($x \leq 0.02$) สามารถอธิบายได้จากบทบาทของข้อบกพร่องประเภทช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) และพาหะประจุ (charge carriers) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเผาไหม้ของแข็ง ซึ่งช่วยส่งเสริมการแพร่และการถ่ายเทมวลขององค์ประกอบภายในระหว่างการเผาไหม้ ส่งผลให้การเจริญเติบโตของเกรนเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นถึง $x = 0.03$ ความเข้มข้นของข้อบกพร่องที่มากเกินไปอาจทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างบริเวณขอบเกรน ส่งผลให้การเจริญเติบโตของเกรนถูกยับยั้งและเกิดความพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งสะท้อนออกมาในค่าความหนาแน่นที่ลดลงและการเสื่อมของสมบัติทางไฟฟ้า สำหรับสมบัติทางแม่เหล็ก การเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กในเซรามิก BCTS-xNF มีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับการปรากฏของไอออน Fe^{3+} ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดโมเมนต์แม่เหล็กภายในแลตทิซ ในขณะที่ไอออน Nb^{5+} ซึ่งเป็นไอออนชนิด d^0 (d^0 electronic configuration) ไม่ก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กโดยตรง แต่มีบทบาททางอ้อมผ่านการเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมเชิงโครงสร้างและเส้นทางการแลกเปลี่ยนทางแม่เหล็ก (magnetic exchange pathways) เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น จำนวนเส้นทางการแลกเปลี่ยนแบบซูเปอร์เอ็กซ์เชนจ์ (superexchange interaction) ระหว่าง $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ และ $Fe^{3+} - O^{2-} - Nb^{5+}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการแข่งขันของปฏิสัมพันธ์ทางแม่เหล็ก (magnetic interaction competition) ระหว่างสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติก การแข่งขันดังกล่าวสามารถอธิบายลักษณะของวงวนความเป็นแม่เหล็กต่อ

สนามแม่เหล็ก (M-H hysteresis loop) ที่เปลี่ยนไปเมื่อปริมาณ x สูง ซึ่งมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับสมบัติแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกเอียง (canted antiferromagnetic-like behavior) หรือสมบัติแม่เหล็กแบบกลุ่มสปินไม่เป็นระเบียบ (cluster-glass-like behavior) มากกว่าสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกเชิงอุดมคติ ดังนั้น การปรับเปลี่ยนสมบัติของเซรามิก BCTS-xNF เป็นผลร่วมของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ข้อบกพร่องในแลตทิซ และปฏิสัมพันธ์ระดับจุลภาคที่เกิดขึ้นพร้อมกันอย่างซับซ้อน ความเข้าใจเชิงกลไกดังกล่าวช่วยอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติเชิงหน้าที่ของวัสดุและเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการออกแบบและพัฒนาเซรามิกแม่เหล็กเฟอร์โรอิกปราศจากตะกั่วที่มีสมบัติเหมาะสมในอนาคต

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า การเจือสาร Nb และ Fe ในเซรามิกปราศจากตะกั่ว $\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055}(\text{Ti}_{0.9946-x}\text{Sn}_{0.0054})(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$ (BCTS-xNF) โดยที่ $x = 0.0, 0.010, 0.020$ และ 0.030 ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็งสามารถปรับแต่งโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงฟังก์ชันของวัสดุได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยการเพิ่มปริมาณการเจือทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากเฟสเทอร์โกนัลไปสู่เฟสลูกบาศก์ ส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอ่อนลง ขณะเดียวกัน การแทรกของไอออนโลหะทรานซิชันที่ตำแหน่ง B-site สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดพฤติกรรมแม่เหล็กในระบบเซรามิกได้ ผลการศึกษานี้ยืนยันศักยภาพของการเจือสาร Nb และ Fe ในการพัฒนาเซรามิก BCTS ไปสู่วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกปราศจากตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอนาคต

ข้อเสนอแนะของงานวิจัยนี้ เพื่อยืนยันการเกิดอันตรกิริยาคู่ควบระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กอย่างชัดเจน ควรมีการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกโดยตรงในงานวิจัยต่อไป รวมถึงการขยายช่วงความเข้มข้นของการเจือสารและการประเมินสมรรถนะของวัสดุในระดับอุปกรณ์ต้นแบบ ทั้งนี้ การพัฒนาวัสดุปราศจากตะกั่วยังสอดคล้องกับแนวคิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน โดยช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของผู้ใช้งานในระยะยาว

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ประจำปี 2568 เลขที่สัญญา 29/68

เอกสารอ้างอิง

- Bhardwaj, S., Kumar, S., & Thakur, N. (2023). Effect of calcination temperature on structural and electrical properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics prepared by solid-state route. *Bulletin of Materials Science*, 46, 170. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-03014-1>
- Chawla, A., Singh, A., Babu, P. D., & Singh, M. (2021). Composition dependent high M–E coupling strength, multiferroic behaviour and phase analysis of Fe doped BCT solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 158255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158255>
- Dang, N. V., Thanh, T. D., Hong, L. V., Lam, V. D., & Phan, T.-L. (2011). Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline $BaTi_{1-x}FexO_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 110, 043914. <https://doi.org/10.1063/1.3625235>
- Dou, R., Yang, L., Xu, J., Zhang, X., Xie, H., Yuan, C., Zhou, C., Chen, G., & Wang, H. (2019). The modification of $(Nd_{0.5}Ta_{0.5})^{4+}$ complex-ions on structure and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $BaTiO_3$ ceramics. *Materials Research*, 22(2), 20180720. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0720>
- Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., & Trassin, M. (2016). The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1, 16046. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>
- Jena, S. K., Seehra, M. S., Sarkar, T., Reehuis, M., Hoser, A., Weise, B., & Thota, S. (2023). Spin-liquid state with precursor ferromagnetic clusters interacting antiferromagnetically in frustrated glassy tetragonal spinel $Zn_{0.8}Cu_{0.2}FeMnO_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35(37), 375802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/acdbfa>
- Habiba, U., Esha, I. N., Kasem, M. R., Khan, M. N. I., & Maria, K. H. (2023). Exploring the coupling effect of ferromagnetic $Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ with the ferroelectric $Ba_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ at different concentrations in composite multiferroics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 580, 170890. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170890>
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics?. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694–6709. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- Kmječ, T., Kohout, J., Dopita, M., Záveta, K., Veverka, M., Kaman, O., Knížek, K., Maryško, M., Jiráček, Z., & Buixaderas, E. (2022). Magnetic properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of $Pb_{1-x}Ba_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ perovskites. *Materials Science and Engineering: B*, 278, 115627. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115627>

- Kiran, R. R., Mondal, R. A., Dwivedi, S., & Markandeyulu, G. (2014). Structural, magnetic and magnetoelectric properties of Nb substituted cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 517–522. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.05.051>
- Kornphom, C., Saenkam, K., Jantaratana, P., Pinitsoontorn, S., & Bongkarn, T. (2023). Investigations on the multiferroic properties of lead-free BNT-BCTS:MFO ceramic composites fabricated by the solid-state combustion technique. *JOM*, 75(7), 2669–2683. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05835-1>
- Kornphom, C., Saenkam, K., Yotthuan, S., Vittayakorn, N., & Bongkarn, T. (2024). Enhanced electrical and energy storage performances of Fe, Sb co-doped BNBCTS ceramics synthesized via the solid-state combustion technique. *Ceramics International*, 50(23), 51789–51803. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.203>
- Kornphom, C., Sonchaopri, N., Yimsabai, S., Jantaratana, P., Pinitsoontorn, S., Vittayakorn, N., & Bongkarn, T. (2025). Multifunctional properties of Mn and Fe co-doped lead-free BCT perovskite ceramics synthesized via solid-state combustion. *Radiation Physics and Chemistry*, 235, 112822. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.112822>
- Kornphom, C., Yotthuan, S., Chootin, S., & Bongkarn, T. (2018). The influence of the firing temperatures on the phase evolution, microstructure, dielectric and strain responses of BCTS ceramics prepared by the solid-state combustion technique. *Physica Status Solidi (a)*, 215(21), 1701058. <https://doi.org/10.1002/pssa.201701058>
- Lia, C.-X., Honga, Y.-N., Yang, B., Zhang, S.-T., Liu, D.-Q., Wang, X.-M., Liu, Q., Zhao, L., & Cao, W.-W. (2020). Phase transition, ferroelectric and piezoelectric properties of B-site complex cations (Fe_{0.5}Nb_{0.5})⁴⁺-modified Ba_{0.70}Ca_{0.30}TiO₃ ceramics. *Ceramics International*, 46(7), 9519–9529. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.214>
- Liu, W., Ma, X., Ren, S., Lei, X., & Liu, L. (2020). Tunable phase transition in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ by B-site cations. *Applied Physics A*, 126(4), 269. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3448-1>
- Lv, Y., Xiang, J., Wen, F., Luo, W., Liu, C., Lan, J., Yang, J., & Zhang, W. (2015). Double spin-glass-like behavior and antiferromagnetic superexchange interaction between Fe³⁺ ions in α -Ga_{2-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4). *Chinese Physics B*, 24(3), 037502. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/3/037502>

- Raevski, I. P., Titov, V. V., Malitskaya, M. A., Kubrin, S. P., Sarychev, D. A., Raevskaya, S. I., Stashenko, V. V., Titov, S. V., Prosandeev, S. A., & Bellaiche, L. (2014). Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution ceramics. *Journal of Materials Science*, *49*(19), 6459–6466.
<https://doi.org/10.1007/S10853-014-8376-Z>
- Redhu, P., Sharma, P., Hood, A., Singh, A., Sharma, G., & Puni, R. (2021). Role of charge compensation mechanism and defect dipoles on properties of Mn doped BCT ceramics. *Ceramics International*, *47*(8), 11491–11501.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.277>
- Rahman, M. A., Hasan, Z., Islam, J., Das, D. K., Chowdhury, F. I., Khandaker, M. U., & Ullah, M. H. (2023). Tailoring the properties of bulk BaTiO_3 -based perovskites by heteroatom-doping towards multifunctional applications: A review. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *12*(10), 103015. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad00da>
- Shukla, R., & Dhaka, R. (2023). Evolution of complex magnetic phases and metal-insulator transition through Nb substitution in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *Physical Review*, *107*, 165108.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.107.165108>
- Wang, D., Bokov, A. A., Ye, Z.-G., Hlinka, J., & Bellaiche, L. (2016). Subterahertz dielectric relaxation in lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Nature Communications*, *7*, 11014. <https://doi.org/10.1038/ncomms11014>
- Yang, Z., Hou, Y., Liu, B., & Wei, L. (2009). Structure and electrical properties of Nd_2O_3 -doped $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ceramics International*, *35*(4), 1423–1427.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.07.014>
- Yuan, B., Yang, J., Chen, J., Zuo, X., Yin, L., Tang, X., Zhu, X., Dai, Y., & Song, W. (2014). Magnetic and dielectric properties of Aurivillius phase $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). *Applied Physics Letters*, *104*, 062413. <https://doi.org/10.1063/1.4865422>
- Zheng, T., Wu, J., Xiao, D., & Zhu, J. (2018). Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Progress in Materials Science*, *98*, 552–624.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>
- Zhu, L.-F., Zhang, B.-P., Zhao, L., Li, S., Zhou, Y., Shi, X.-C., & Wang, N. (2016). Large piezoelectric effect of $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, *36*(4), 1017–1024.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.039>