

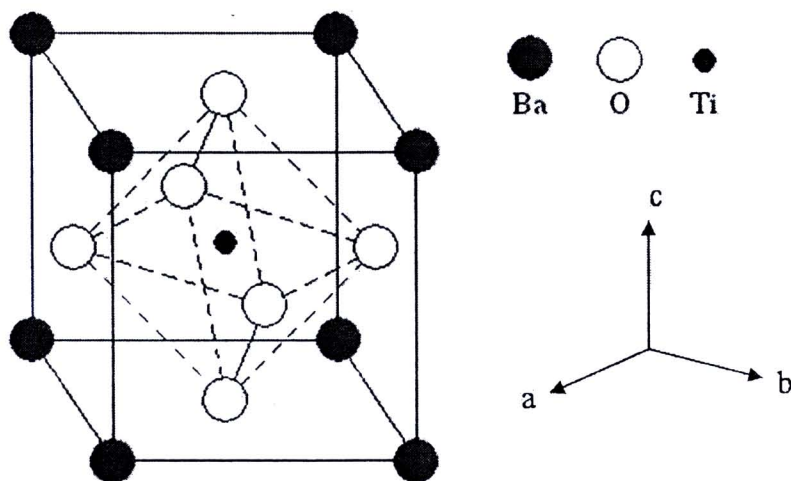
บทที่ 2

การทบทวนทฤษฎี และเอกสารทางวิชาการ

2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของสารแบเรียมไทเทเนต

หลังจากที่ Joseph Valasek [9] ได้รายงานผลการค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) ในผลึก Rochelle salt เมื่อปี ค.ศ. 1921 นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากก็ได้หันมาให้ความสนใจกับการศึกษาวิจัยผลึก Rochelle salt กันอย่างแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากผลึก Rochelle salt สามารถละลายในน้ำได้ง่ายและมีขนาดใหญ่มาก ทำให้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน จนกระทั่งราวปี ค.ศ. 1940 ในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ก็ได้มีการค้นพบสารเซรามิกชนิดที่สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดีเป็นตัวแรกนั่นก็คือ สารแบเรียมไททานेट สูตร BaTiO_3 (BT) ซึ่งถือได้ว่าเป็นก้าวที่สำคัญมากของวงการสารเฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากกระบวนการเตรียมเซรามิกนั้นสามารถทำได้ง่ายกว่ากระบวนการปลูกผลึกมาก [10,11]

สาร BaTiO_3 มีโครงสร้างผลึกเหมือนกับโครงสร้างของแร่เพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) CaTiO_3 โดยที่อุณหภูมิเหนือจุดคูรี (ประมาณ 120°C [4]) สาร BaTiO_3 จะมีเฟส (หรือ unit cell) เป็นแบบ cubic ที่มีการจัดเรียงของไอออนภายในโครงสร้างผลึกตามรูป 2.1

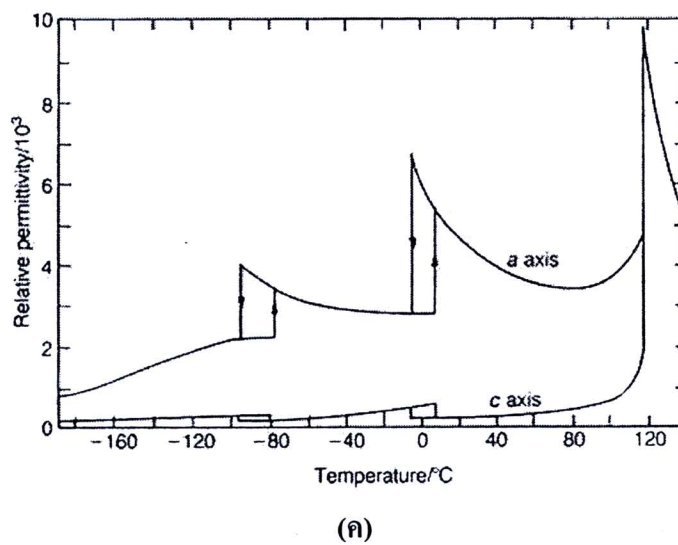
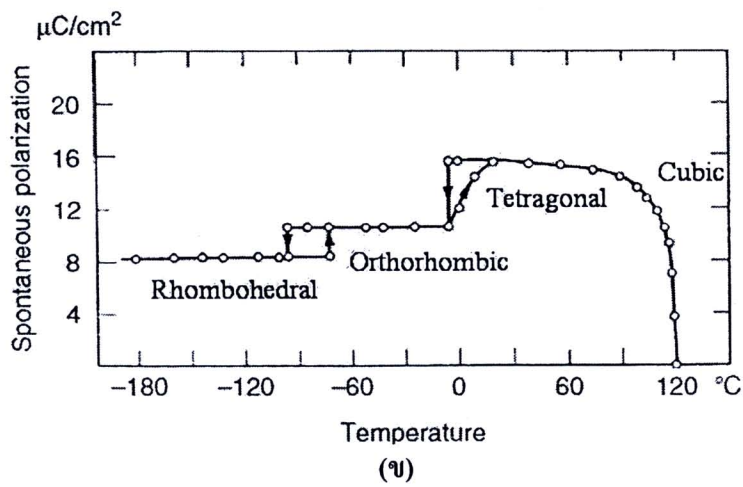
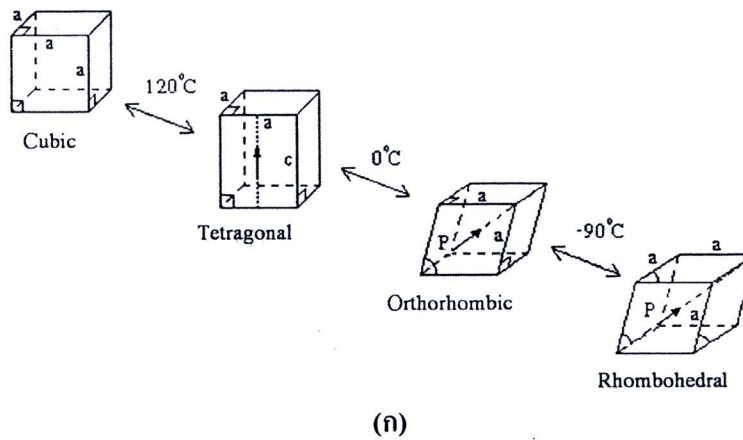


รูป 2.1 โครงสร้าง Perovskite ของสาร BaTiO_3 เฟส cubic [1]

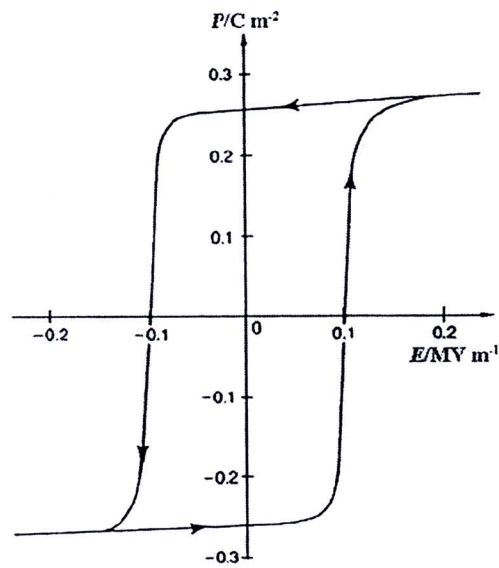
ส่วนโครงสร้างผลึกของสาร BaTiO_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรีลงมานั้น จะเกิดการบิดเบี้ยวไปจากรูป 2.1 ไปเป็นเฟส tetragonal โดยมีโมเมนต์ขั้วคู่เกิดขึ้นมาในทิศทางตามแนวแกน c จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงมาถึงที่อุณหภูมิประมาณ 0°C จึงเปลี่ยนจากเฟส tetragonal ไปเป็นเฟส orthorhombic และที่อุณหภูมิต่ำกว่า -90°C ก็จะเปลี่ยนจากเฟส orthorhombic ไปเป็นเฟส rhombohedral ตามลำดับ ดังแผนภาพแสดงในรูป 2.2 (ก) ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของสาร BaTiO_3 ตามอุณหภูมิดังที่กล่าวมานี้จะมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของค่า Spontaneous polarization และค่า Relative permittivity ดังแสดงในรูป 2.2 (ข) และ (ค) ตามลำดับ [5,12]

สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของผลึกเชิงเดี่ยว BaTiO_3 ที่มีเพียงโดเมนเดียว แสดงตามรูป 2.3(ก) ที่เกือบจะอยู่ในแนวตั้งนั้น เกิดจากกระบวนการผันกลับของ spontaneous polarization โดยมีการก่อเกิดและเติบโตขึ้นของโดเมนแบบ 180° ในขณะที่วงวนส่วนที่วางตัวเกือบจะอยู่ในแนวนอนนั้นจะแสดงถึงสถานะอิ่มตัว ซึ่งผลึกจะมีเพียงโดเมนเดียว และมีค่า relative permittivity (ϵ_r) ในแนวเชิงขั้วประมาณ 160 (รูป 2.2(ค)) [13] เมื่อให้กระแสไฟฟ้าที่มีความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ แก่ผลึกเชิงเดี่ยว BT ทำให้วงวนที่เกิดขึ้นมีค่า coercive field ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเป็น 0.1 เมกะโวลต์ต่อเมตร และมีค่า saturation polarization เท่ากับ 0.27 คูลอมบ์ต่อตารางเมตร และเมื่อให้สนามไฟฟ้าต่ำกว่า 0.1 เมกะโวลต์ต่อเมตร วงวนจะเกิดการหดตัวเล็กน้อย ซึ่งที่สนามไฟฟ้าขนาดประมาณ 1 โวลต์ต่อเมตร วงวนจะมีรูปร่างเป็นวงรีแคบ ๆ ที่มีแกนหลักขนานไปกับแนวของวงวนส่วนที่เกือบจะอยู่ในแนวนอน [1]

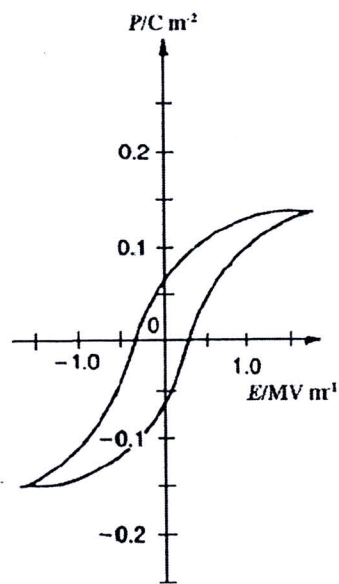
วงวนฮิสเทอรีซิสนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างของสารเซรามิก แต่โดยปกติจะมีรูปร่างทั่ว ๆ ไปคล้ายคลึงกับที่แสดงไว้ในรูป 2.3(ข) เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีของผลึกเชิงเดี่ยวจะพบว่า วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนั้นมีความ coercive field สูงกว่าแต่มีค่า remanent polarization ต่ำกว่า ซึ่งในระหว่างรอบของวงวนนั้น วัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงของโดเมนทั้งในแบบ 90° และ 180° โดยอาจจะถูกบรรดาความบกพร่องและความเครียดที่เกิดขึ้นภายในผลึกมาหน่วงเอาไว้ด้วย [1]



รูป 2.2 พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลง : (ก) เฟส หรือ unit cell (ข) Spontaneous polarization และ (ค) ค่า Relative permittivity ที่วัดตามแนวแกน a และ c ของสาร BaTiO₃ ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ [5,13]



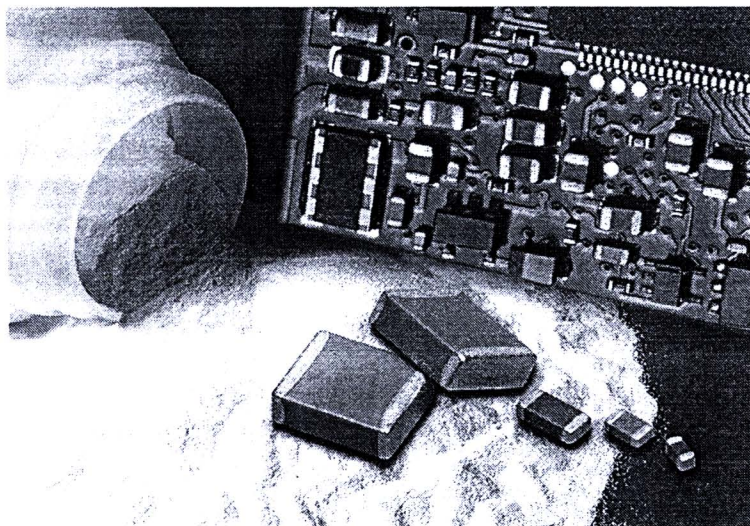
(ก)



(ข)

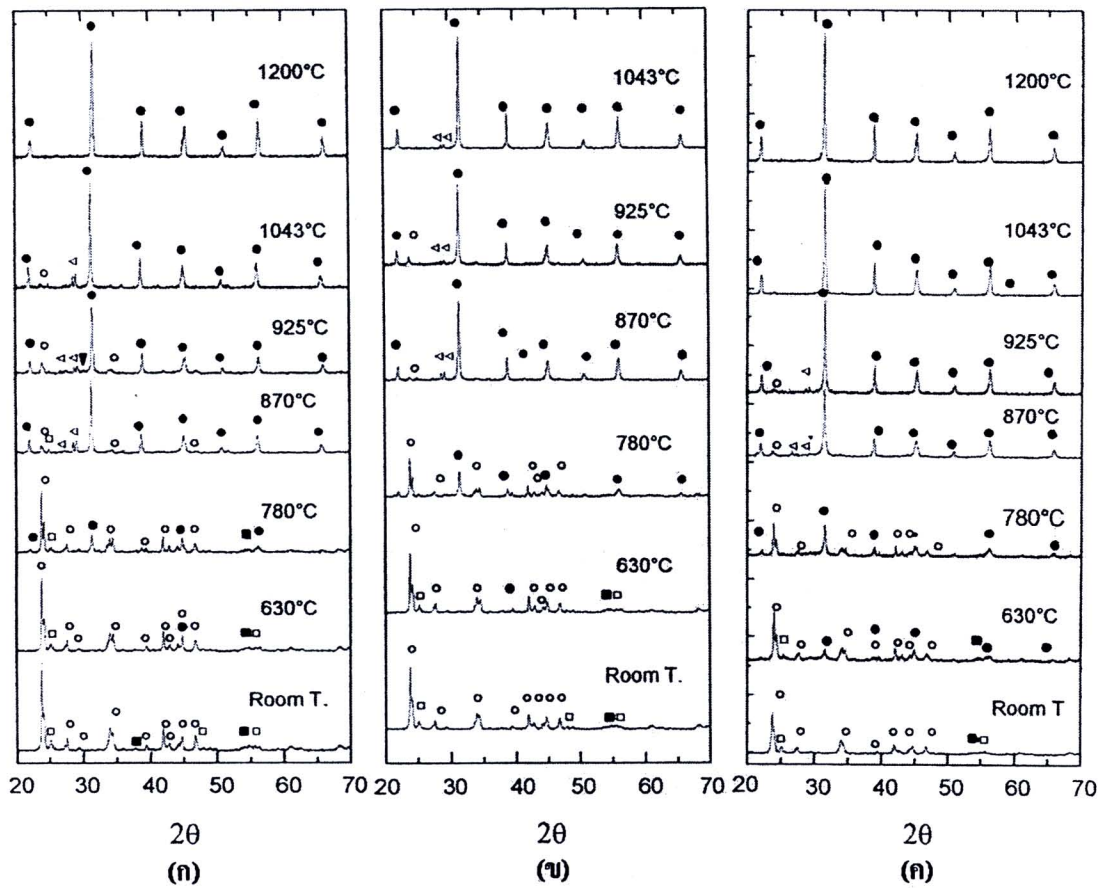
รูป 2.3 ววนฮิสเทอรีซิสของ (ก) ผลึกเชิงเดี่ยว BaTiO_3 ที่มีเพียงโดเมนเดียว และ (ข) เซรามิก BaTiO_3 ที่มีหลายโดเมน [14]

สาร BT เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำ (0.01-0.03) และเป็นฉนวนทางไฟฟ้า [15] มีรายงานว่า ผลึกเดี่ยวของสารแบเรียมไทเทเนตสามารถแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 20 °C ในทิศทางตามแนวการโพลประมาณ 230 ส่วน ในทิศทางที่ตั้งฉากกับแนวการโพลมีค่าประมาณ 4770 [1] สารเซรามิกแบเรียมไทเทเนตซึ่งเป็นผลึกเชิงซ้อนที่มีการจัดวางตัวของไอโพลเป็นแบบสลับมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ที่อุณหภูมิคูรี) ประมาณ 1740 แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปบ้างก็จะทำให้เซรามิกดังกล่าวมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้นมาอยู่ระหว่าง 2000-4500 ได้ โดยทั้งนี้ก็ขึ้นกับกระบวนการเตรียมที่ใช้และตัวแปรสำคัญอื่น ๆ [1] ดังนั้น จึงนิยมนำสาร BT ไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ อาทิ ทรานสดิวเซอร์ (transducers) ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitors) และเทอร์มิสเตอร์ (thermistors) [15-17] ดังตัวอย่างแสดงในรูป 2.4 สำหรับการสังเคราะห์สาร BT ให้ได้เฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์นั้นสามารถทำได้ง่ายเมื่อเทียบเคียงกับการสังเคราะห์สารเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สารเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) หรือเลดซิงค์ไนโอเบต $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) [1] และยังสามารถทำการสังเคราะห์สาร BT ได้หลากหลายวิธี เช่น มิกซ์ออกไซด์ การตกตะกอน และโซล-เจล เป็นต้น [5,18-20] ซึ่งแต่ละวิธีนั้นก็มีความแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตาม การเตรียมสาร BT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและมีคุณลักษณะตามที่ต้องการนั้นก็ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมสาร และเงื่อนไขที่เลือกใช้ที่สำคัญ ดังเช่นในงานวิจัยของ Brzozowski และ Castro [18] ที่ได้รายงานผลการทดลองศึกษาอิทธิพลของการเตรียมสาร BaTiO_3 ด้วยเทคนิค mixed oxide โดยการใช้สารตั้งต้น BaCO_3 และ TiO_2 เหมือนกันแต่ใช้วิธีการบดย่อยด้วยเทคนิค Ball-milling เปรียบเทียบกับเทคนิค Planetary-milling แล้วจึงนำสารผสมที่ผ่านการบดย่อยด้วยแต่ละเทคนิคไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 600-1200 °C จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้เทคนิค X-ray diffraction พบว่าได้ผลดังรูป 2.5



รูป 2.4 ตัวอย่าง Applications ของสาร BaTiO_3 [1]

ซึ่งจากผลการทดลองของ Brzozowski และ Castro [18] จะเห็นได้ว่าการเตรียมสาร BT นั้นถึงแม้ว่าจะใช้สารตั้งต้นเหมือนกัน แต่เลือกใช้กรรมวิธีในการบดย่อยที่แตกต่างกัน หรือใช้ระยะเวลาในการบดย่อยนานต่างกัน ล้วนแต่สามารถส่งผลต่อปริมาณการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ของสาร BT ได้ทั้งสิ้น นอกจากอิทธิพลของกรรมวิธีที่เลือกใช้ในการเตรียมสาร BT แล้ว ก็ยังมีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของระยะเวลาในการบดย่อยสาร BT ที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและปริมาณการเกิดเฟสของสาร BT ได้เหมือนกัน ดังเช่นในตัวอย่างผลการวิจัยของ Chaisan [5] และคณะ ที่ได้ทำการบดย่อยอนุภาคผง BT ให้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยเทคนิค vibro-milling โดยใช้เงื่อนไขของระยะเวลาในการบดย่อย ดังแสดงในตาราง 2.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการบดย่อยนานขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ให้ได้สาร BT เฟสบริสุทธิ์ และขนาดอนุภาคจะลดลง



รูป 2.5 X-ray diffraction patterns ของผงแบเรียมไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธี (ก) Ball milling นาน 2 ชั่วโมง, กับวิธี Planetary milling นาน (ข) 2 ชั่วโมง และ (ค) 10 ชั่วโมง โดย ○ แทนเฟสของ BaCO_3 , □ : TiO_2 (anatase), ■ : TiO_2 (rutile), ● : BaTiO_3 , ◁ : Ba_2TiO_4 , ▼ : BaTi_2O_5 [18]

ตาราง 2.1 แสดงอิทธิพลของเวลาในการบดย่อยต่ออุณหภูมิแคลไซน์ และขนาดอนุภาคของ BaTiO₃ ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน [5]

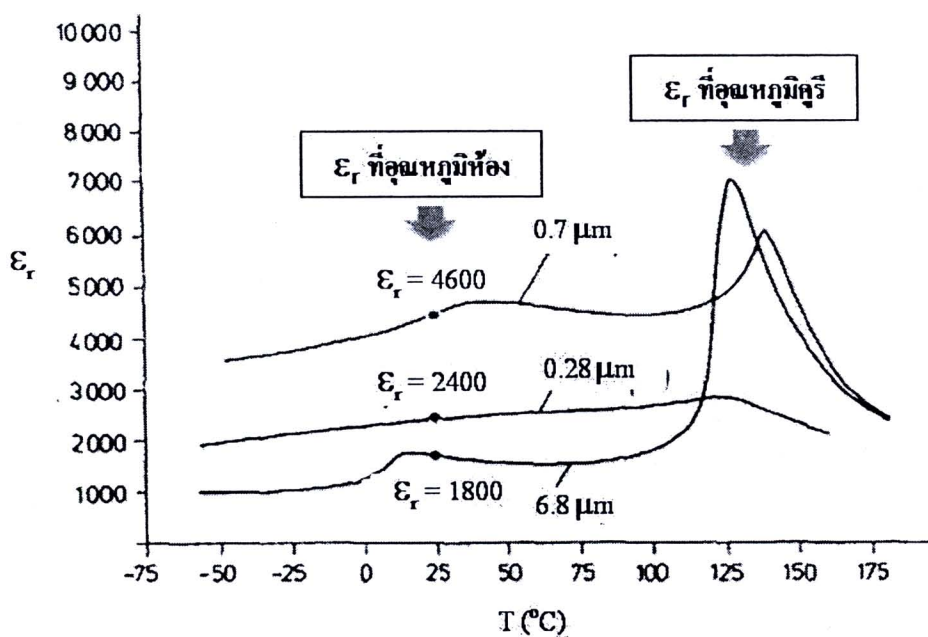
Milling time (h)	Required calcination temperature (°C)	ขนาดอนุภาคที่วัดได้จาก	
		เทคนิค XRD (nm)	เทคนิค SEM (nm)
0.5	1300	38.32	250-1400
10	1250	32.09	100-500
15	1250	32.38	100-1000
20	1250	31.95	250-700
25	1200	31.60	250-700
30	1200	31.56	100-400

การจะทำให้สาร BT เกิดเป็นเฟสเพอรอฟสไกต์ที่มีบริสุทธิ์สูงได้นั้น สามารถทำได้โดยการพัฒนา และปรับปรุงกระบวนการเตรียมสาร ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่จะทำให้ได้มาซึ่งสารเซรามิกที่มีความหนาแน่นในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ และค่าความหนาแน่นของสารเซรามิกนั่นเองที่มีบทบาทอย่างมากต่อพฤติกรรมทางไฟฟ้าของสาร รวมถึงสมบัติไดอิเล็กทริก เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก BT นั้นมีการตอบสนองต่อขนาดเกรนเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเซรามิก BT มีเกรนขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร จะมีค่า relative permittivity ที่อุณหภูมิห้องสูงสุด ซึ่งที่ผ่านมาก็มีงานวิจัยที่ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิก BT อยู่เป็นจำนวนมาก [19,20] โดยที่ส่วนใหญ่พบว่า สารเซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนในช่วงประมาณ 20-50 ไมโครเมตร จะแสดงค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 1500 – 2000 [21] ในขณะที่เซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนเล็กลงมาอยู่ในช่วงประมาณ 0.8-1 ไมโครเมตร จะให้ค่า ϵ_r สูงสุดได้สูงถึงประมาณ 5000 [22,23] แต่ทว่าในกรณีของเซรามิก BT ที่มีขนาดน้อยกว่า 0.8 ไมโครเมตร กลับให้ค่า ϵ_r ที่ลดต่ำลงมาอยู่ที่ประมาณ 4500-4600 [24-26] เป็นต้น ดังเช่น ตัวอย่างงานวิจัยของ Kinoshita และ Yamaji [25] ที่ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของขนาดเกรนต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในสารเซรามิก BT แล้วพบความสัมพันธ์ ดังแสดงในตาราง 2.2 เป็นต้น

ในปีค.ศ. 1985 Arlt และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน 3 ช่วง ดังแสดงในรูป 2.6 โดยเมื่อพิจารณาที่ค่าอุณหภูมิห้อง พบว่า เซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนอยู่ในช่วงประมาณ 0.7 ไมโครเมตร มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าสารเซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนประมาณ 0.28 และ 6.8 ไมโครเมตร ในขณะที่ ถ้าพิจารณาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี พบว่า สารเซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนใหญ่ประมาณ 6.8 ไมโครเมตร สามารถแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดได้สูงโดดเด่นกว่าในทุกกรณีที่ได้ทำการศึกษา โดยเซรามิกที่มีขนาดประมาณ 0.28 ไมโครเมตร มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสูดน้อยกว่าทุกกรณี จากนั้นในปีค.ศ. 2007 Ying และ Hsieh [27] ได้ศึกษาพฤติกรรมการเผาซินเตอร์ รวมไปถึงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก BT ที่มีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนเมตร โดยเตรียมผง BT จากเทคนิคทางเคมี (chemical dispersion) และทางกายภาพ (grinding/mixing) รวมกัน พบว่า หากเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง จะได้ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องดีที่สุด ($\epsilon_r = 8000$; $\tan\delta = 5 \times 10^{-3}$) ดังแสดงในรูป 2.7

ตาราง 2.2 อิทธิพลของขนาดเกรนต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ($\epsilon_{r(max)}$) และอุณหภูมิคูรี (T_c) ของสารเซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนเฉลี่ยค่าต่าง ๆ [25]

ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	$\epsilon_{r(max)}$ (1 kHz)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
53	10750	122
13	10910	122
3.0	10580	121
2.2	12830	121
1.5	13150	121
1.1	10780	120



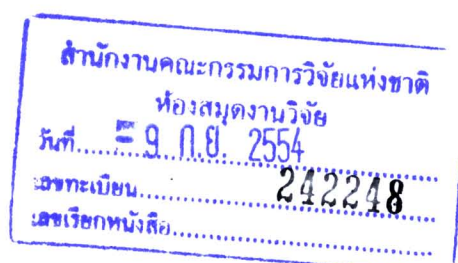
รูป 2.6 แสดงพฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz ของสารเซรามิก BaTiO₃ ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน 3 ช่วง [24]

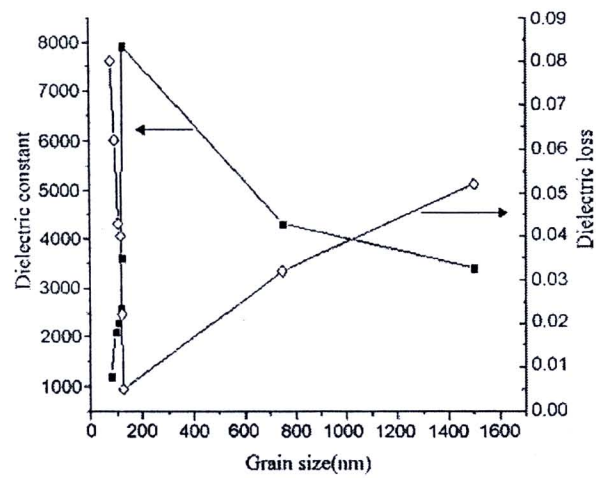
นอกจากนั้น ในปีค.ศ. 1997 ยังได้มีการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร BT ที่อยู่ในรูปของฟิล์มบาง โดย Sharma และ Mansingh [28] ซึ่งใช้เทคนิค sol-gel ในการเตรียมฟิล์มบาง BT แล้ววัดค่า P-E loop เปรียบเทียบกับสาร BT ที่อยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว และเซรามิก ดังแสดงในตาราง 2.3 พบว่า สาร BT ที่อยู่ในรูปของฟิล์มบางนั้นจะมีค่า Remanent polarization (P_r) และ Spontaneous polarization (P_s) ที่ต่ำกว่าสาร BT ที่อยู่ในรูปผลึกเดี่ยว และเซรามิก แต่ค่า Coercive field (E_c) ที่ได้กลับมีค่าสูงกว่า



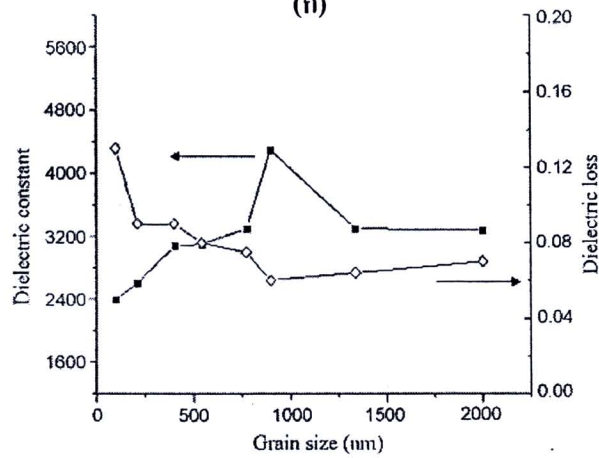
ตาราง 2.3 แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร BT ในรูปของเซรามิกและฟิล์มบาง

Samples	Remanent polarization $P_r (\mu\text{C cm}^{-2})$	Spontaneous polarization $P_s (\mu\text{C cm}^{-2})$	Coercive field $P_r (\mu\text{C cm}^{-2})$	References
Single crystal	20.0	25.0	10	[29]
Ceramic (sol-gel)	12.6	19.0	30	[30]
Thin film (sol-gel)	3.2	14.0	53	[28]

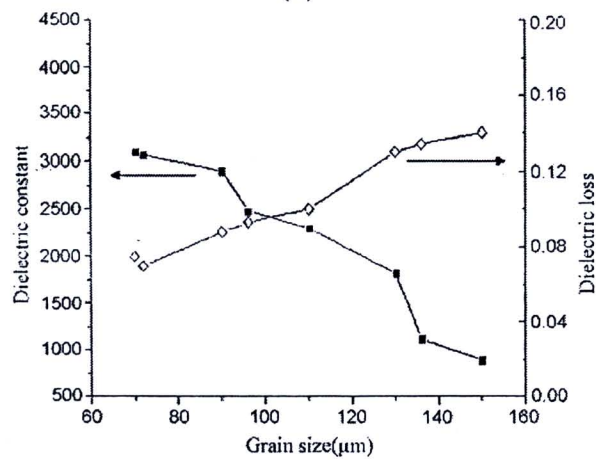




(ก)



(ข)

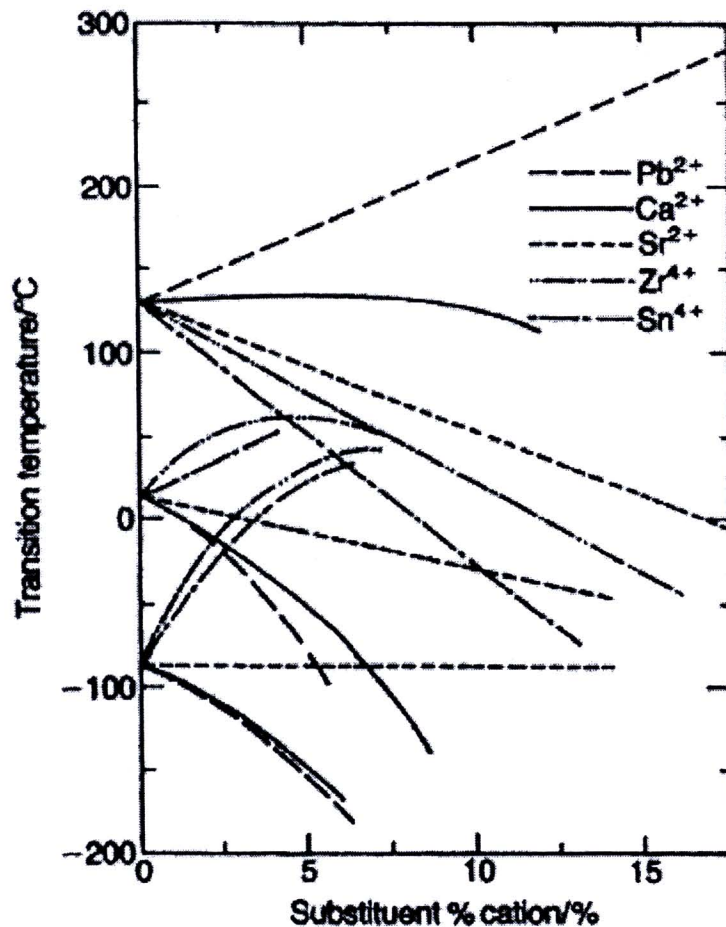


(ค)

รูป 2.7 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz ของสารเซรามิก BaTiO₃ ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100 (ข) 1200 และ (ค) 1300 °ซ เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง [27]

2.2 ข้อมูลของสารเซรามิกแบเรียมไทเทเนตชนิดที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม

มีข้อมูลจากงานวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าการเติมสารชนิดต่าง ๆ (หรือแคตไอออน) เจือลงไปในสาร BaTiO_3 นั้น ทั้งชนิดและปริมาณความเข้มข้นของสารที่เจือสามารถส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของสารได้ เช่น ค่าอุณหภูมิคูรี อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (transition temperature) รวมถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ในลักษณะที่แตกต่างกันไปตามแต่ละกรณี [1] ดังเช่นตัวอย่างแสดงในรูป 2.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่ามี พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสาร BT อยู่ 3 ชุด หลังจากที่มีการเจือแคต ไอออนชนิดต่าง ๆ ลงไป โดยในชุดแรกนั้นเมื่อเป็นสาร BT บริสุทธิ์จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส จาก cubic ไปเป็น tetragonal ประมาณ $120\text{--}130^\circ\text{C}$ แต่เมื่อเจือสารเข้าไปแทนที่ Ba^{2+} ในตำแหน่ง A-site ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดได้ 2 แบบ คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้นเมื่อเจือ Pb^{2+} ซึ่งมีขนาดอะตอมที่ใหญ่กว่า Ba^{2+} ลงไปจะทำให้สาร BT มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงขึ้น แต่เมื่อเจือ Ca^{2+} และ Sr^{2+} ที่มีขนาดอะตอมเล็กกว่า Ba^{2+} ลงไปพบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงเมื่อปริมาณ สารเจือสูงขึ้น ซึ่งการที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสาร BT เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้ก็น่าจะมีสาเหตุ มาจากระยะห่างระหว่างอะตอม (displacement) แตกต่างกันนั่นเอง และถ้าหากเจือสารเข้าบางชนิด ไปแทนที่ Ti^{4+} ในตำแหน่ง B-site เช่น Zr^{4+} หรือ Sn^{4+} จะส่งผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ BT ลดลงเมื่อปริมาณของสารเจือเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน ที่จุดเปลี่ยนเฟสจาก tetragonal ไปเป็น rhombohedral (ชุด 2) และ rhombohedral ไปเป็น orthorhombic (ชุด 3) นั้นเมื่อเติมสารเจือ เช่น Pb^{2+} และ Ca^{2+} ไปแทน Ba^{2+} ในสาร BT จะทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนเฟสลดลง ส่วนการเติมสารเจือ Zr^{4+} หรือ Sn^{4+} ไปแทน Ti^{4+} จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสาร BT สูงขึ้นเนื่องจากโครงสร้าง ของสาร BT เกิดการบิดเบี้ยวโดยมีแกนเชิงซั้วขนานไปกับแนวเส้นทแยงมุมที่ผิวหน้า (rhombohedral) และแกนเชิงซั้ววางตัวตามแนวทแยงมุมผ่านกลางเซลล์หน่วย (orthorhombic) จึง ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของสารเจือที่เติมไป แต่จะ สังเกตเห็นว่าที่จุดเปลี่ยนเฟสจาก rhombohedral ไปเป็น orthorhombic นั้น Sr^{2+} ที่เจือลงไปนั้นไม่มี ผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสาร BT [31] ดังเช่นในงานวิจัยของ Ihrig และคณะ [32] ปี 1978 ได้ศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสาร BT ด้วยการเจือสาร Ga^{3+} และ Zn^{2+} ลงไปพบว่า charge defect ทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ขึ้นภายในชิ้นงาน ส่งผลให้อุณหภูมิคูรีของสาร BT ลดลง เนื่องจาก สารที่เจือลงไปทำให้ช่องว่างระหว่างออกซิเจนที่อยู่ในรูป octahedron บิดเบี้ยว แล้วเกิดการจัดเรียง ตัวใหม่อยู่ในรูป cubic



รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสกับความเข้มข้นของแคตไอออนชนิดต่างๆ ที่เจือลงไปในสารเซรามิก BaTiO₃ [31]

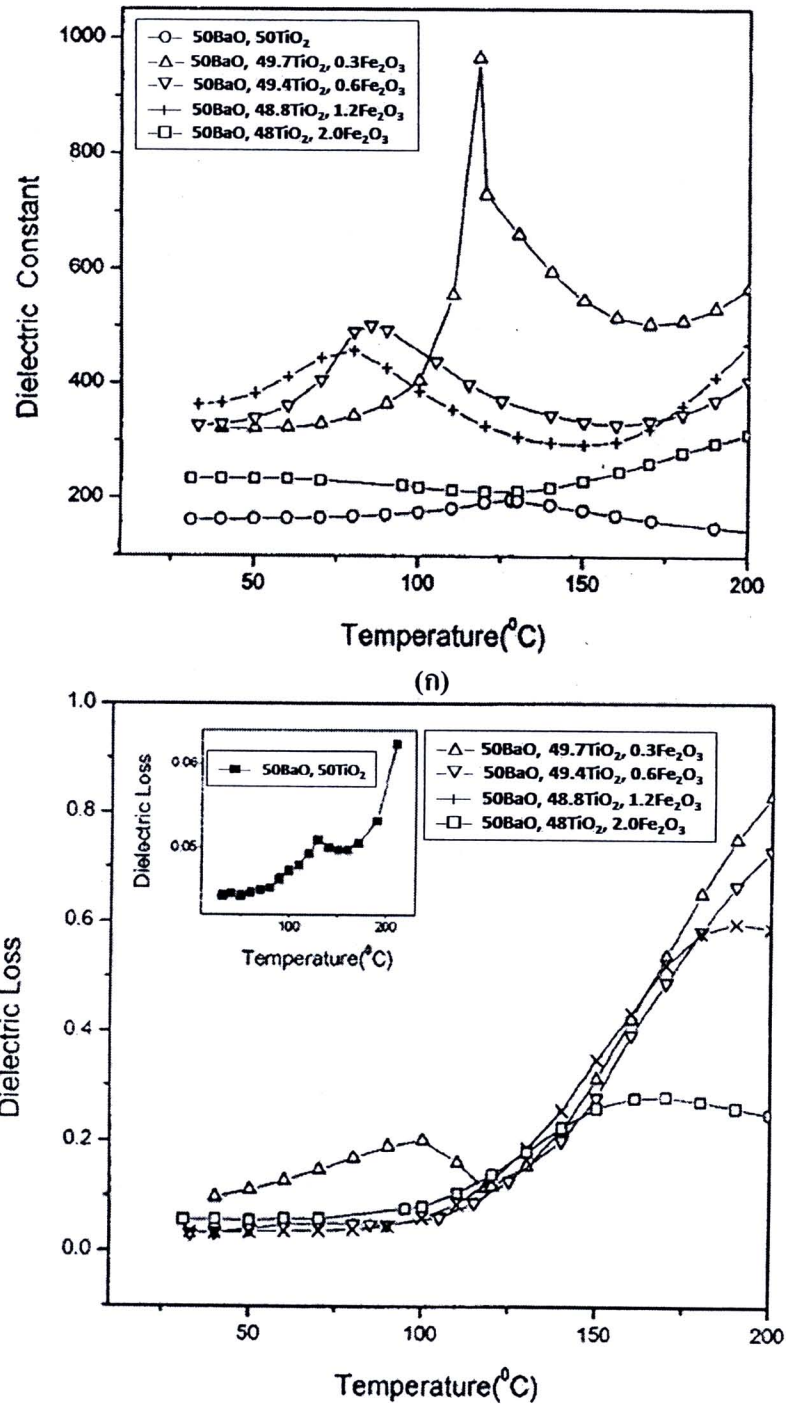
ประโยชน์ของการเจือ (doping) สารเข้าไปใน BT นั้นก็เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้มีความเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกันไป ยกตัวอย่างเช่น การเจือสารที่เป็นตัวรับ (acceptor dopants) ในกลุ่ม Fe^{3+} , Co^{3+} หรือ Mn^{3+} ให้เข้าไปแทนที่ของ Ti^{4+} ในสาร BT จะนำไปสู่กลไกการหน่วงการเคลื่อนที่ของ domain wall ที่ส่งผลทำให้สารมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลงได้ หรือในกรณีของการเจือสารที่เป็นตัวให้ (donor doping) ในกลุ่ม Nb^{5+} เข้าไปแทนที่ของ Ti^{4+} ในสาร BT พบว่าจะนำไปสู่กลไกการยับยั้งการโตของเกรน ที่ส่งผลทำให้สารมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นได้ [1] ดังที่ได้มีรายงานในปี 2005 โดย Jana และคณะ [33] พบว่า การเจือเหล็กด้วยปริมาณที่แตกต่างกันใน BT ที่มีอนุภาคนาโนเมตรนั้นส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกแตกต่างกัน และนอกจากนั้นก็พบว่า หากเจือเหล็กในปริมาณร้อยละ 0.3 โดยโมล ทำให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด ดังแสดงในรูป 2.9 นอกจากนั้น ก็มีรายงาน

ผลการวิจัยของ Abdelkafi และคณะ [34] ที่ได้ทำการทดลองเติมทั้งสารที่เป็นตัวรับ (Fe^{3+}) และตัวให้ (Nb^{5+}) ลงไปแทน Ti^{4+} ในสาร BT โดยพบว่า วิธีการดังกล่าวสามารถทำให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจาก tetragonal ไปเป็นเฟส cubic เมื่อเพิ่มปริมาณของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ให้มากขึ้น ดังแสดงในตาราง 2.4 นอกจากนี้ก็ยังพบว่า การเติมเหล็กและไนโอเบียมในสาร BT นั้นสามารถส่งผลทำให้คุณสมบัติการเปลี่ยนเฟสของสารปรับเปลี่ยนได้ และยังสามารถทำให้สาร BT ซึ่งเดิมมีพฤติกรรมแบบ normal ferroelectric แสดงพฤติกรรมแบบ relaxor ferroelectric ได้อีกด้วย

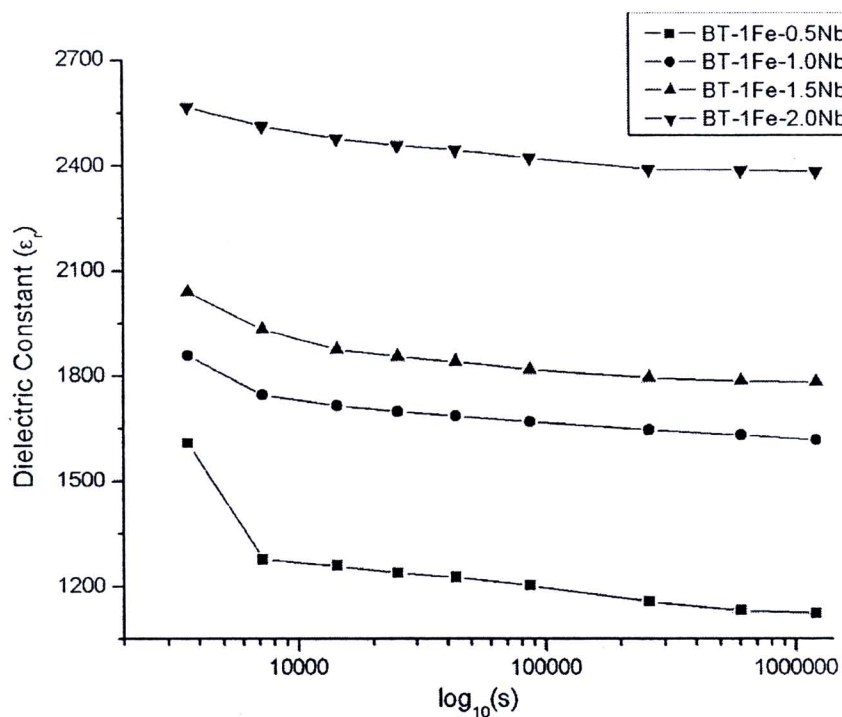
ในปี ค.ศ.2009 Prasertpalichatr และคณะ [35] ได้ศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุของสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่มีการเจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม สูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ที่มีค่า $x = 0.005-0.020$ โดยพบว่า เซรามิก BT ที่มีการเจือด้วยไนโอเบียมในปริมาณที่แตกต่างกันจะแสดงพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลกับเวลา ส่วนการเสื่อมอายุของวงวนฮิสเทอรีซิสจะปรากฏเฉพาะเซรามิกที่มีความเข้มข้นของ Nb^{5+} น้อยกว่าหรือเท่ากับ ความเข้มข้นของ Fe^{3+} ดังแสดงในรูปที่ 2.10 และ 2.11 เป็นที่น่าสังเกตว่า ยังไม่มีการรายงานผลการศึกษาถึงอิทธิพลของสารเจือ Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ที่มีต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก BT ชนิดที่เตรียมขึ้นมาจากผง BT ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรมาก่อน ด้วยเหตุนี้ ในประเด็นที่สองทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะนำสารเซรามิกที่ได้จากการศึกษาในประเด็นแรกมา ทำการศึกษาวิจัยถึงอิทธิพลของสารเจือ Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ต่อไป

ตาราง 2.4 อิทธิพลของสารเจือเหล็ก/ไนโอเบียม ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ [34]

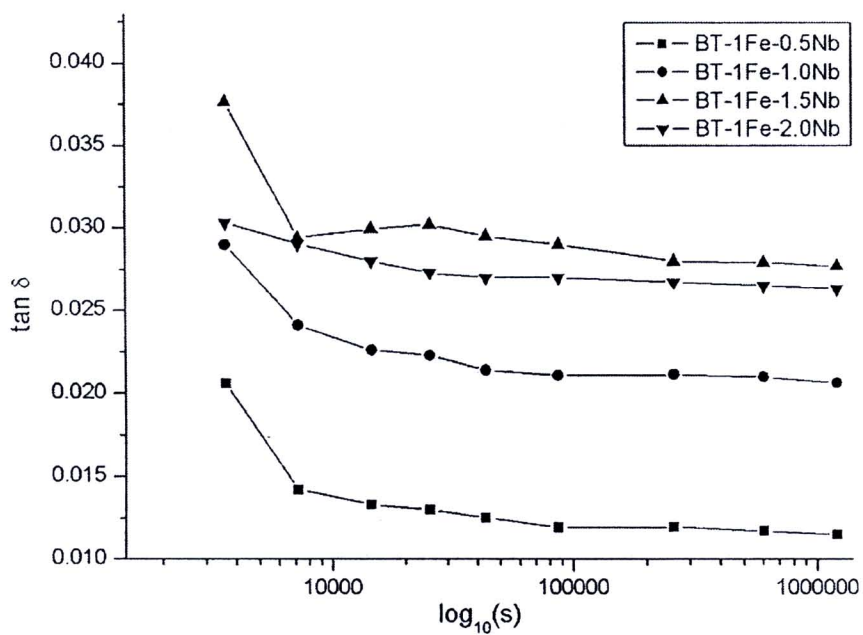
Composition (x)	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
0.025	Tetragonal	4.0006 (8)	4.0230 (6)	1.00559
0.050	Tetragonal	4.0064 (9)	4.0138 (2)	1.00183
0.075	Cubic	4.0098 (4)		
0.100	Cubic	4.0106 (1)		
0.125	Cubic	4.0119 (5)		
0.150	Cubic	4.0129 (1)		



รูป 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ϵ' และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก กับ อุณหภูมิ ของสารเซรามิก BT ที่มีการเจือสาร Fe_2O_3 ในปริมาณต่างๆ กัน (ที่ 10 kHz) [33]

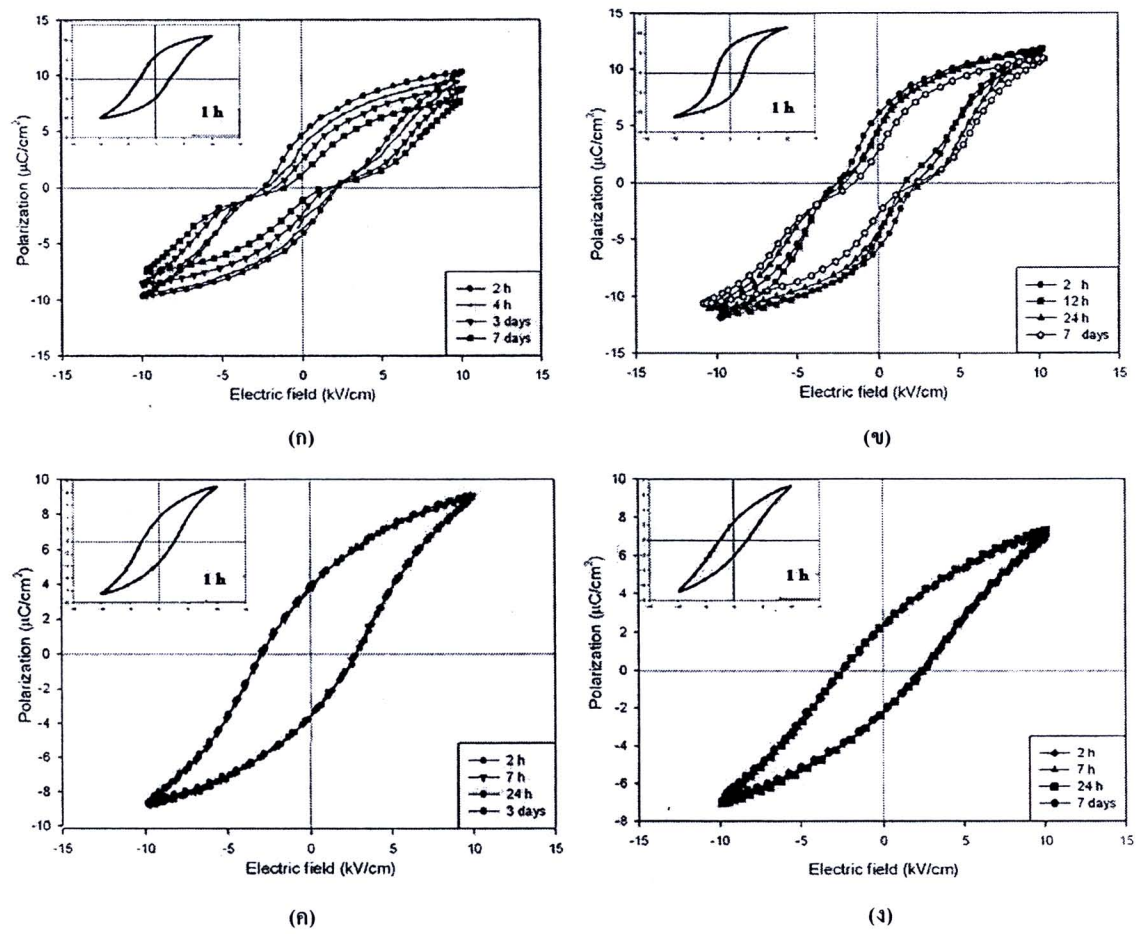


(ก)



(ข)

รูปที่ 2.10 การเสื่อมตามอายุของ (ก) ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก (ข) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกใน เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.005-0.020$ [35]



รูปที่ 2.11 การเสื่อมตามอายุของวงวนฮิสเทอรีซิสในเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $x = 0.005$, (ข) $x = 0.010$, (ค) $x = 0.015$ และ (ง) $x = 0.020$ (วัดที่ความถี่ 50 Hz และ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [35]