

## บทที่ 2

### วรรณกรรมปริทัศน์

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริก สารแบเรียมไทเทเนต (BT) และสารละลายของแข็งระหว่างแบเรียมไทเทเนตกับแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต (BMN) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 2.1 เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Ceramics)

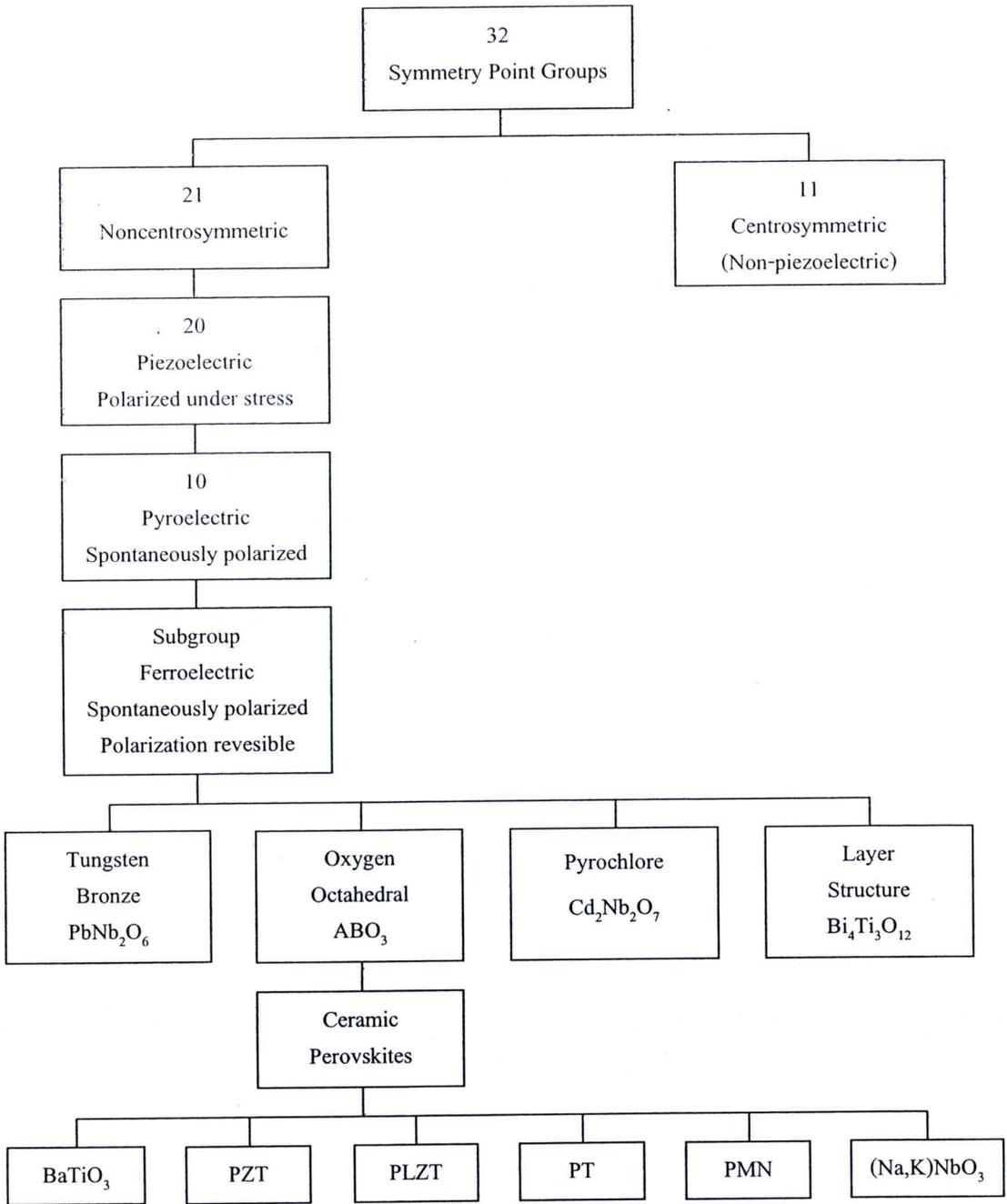
ในปี ค.ศ. 1921 ได้มีการค้นพบผลึกของ Rochelle Salt ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวแรกโดย Joseph Valasek ในขณะนั้น Rochelle Salt ถือเป็นวัสดุตัวแรกที่ได้รับการศึกษาค้นคว้ากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุที่หาง่ายและสามารถสังเคราะห์ให้เป็นผลึกเดี่ยวได้ แต่สารชนิดนี้มีข้อเสียคือสามารถละลายน้ำได้และมีขนาดใหญ่จึงทำให้ไม่มีศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องในเวลาต่อมา หลังจากนั้นในต้นปี ค.ศ. 1940 ซึ่งเป็นช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ได้มีการค้นพบสารชนิดใหม่คือ  $BaTiO_3$  สารชนิดนี้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ( $K \geq 100$ ) และเริ่มมีงานวิจัยเกี่ยวกับแบเรียมไทเทเนตเกิดขึ้นอย่างแพร่หลายในช่วงกลางปี ค.ศ. 1940 ซึ่งเป็นช่วงที่ใกล้จะสิ้นสุดสงครามโลกครั้งที่สอง งานวิจัยเหล่านี้เกิดขึ้นในหลายประเทศได้แก่ สหรัฐอเมริกา อังกฤษ รัสเซีย และญี่ปุ่น และได้มีการกำหนดให้แบเรียมไทเทเนตเป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง โดยได้มีการให้คำนิยามแก่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกว่าเป็นสารที่เกิดการโพลาไรเซชันขึ้นด้วยตัวเองตามธรรมชาติ และสามารถกลับทิศทางการโพลาไรเซชันได้เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไป และต่อมาในปี ค.ศ. 1945 Gray ได้มีการค้นพบว่าเมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุจะทำให้ขั้วเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งการจัดเรียงตัวของขั้วไฟฟ้าไปในทิศทางเดียวกันกับสนามไฟฟ้านี้เรียกว่าการโพลลิ่ง (poling) การโพลลิ่งจะทำให้วัสดุแสดงพฤติกรรมของสารเพียโซอิเล็กทริกและไพโรอิเล็กทริกที่คล้ายกันกับการเกิดพฤติกรรมในผลึกเดี่ยวออกมา การค้นพบนี้เป็นหัวใจสำคัญในการเปลี่ยนสถานะอุตสาหกรรมเซรามิกที่เฉื่อยชาให้มีการตื่นตัวและมีการนำไปใช้งานทางด้านการค้ามากขึ้น

ส่วนสารเพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie ในระหว่างที่กำลังศึกษาผลของแรงกดอัดที่มีต่อประจุไฟฟ้าในผลึกต่างๆ ไป เช่น quartz zinblende และ tourmaline คำว่า “piezo” มาจากภาษากรีกมีความหมายว่า “การกดอัด” ดังนั้นเพียโซอิเล็กทริกก็คือ

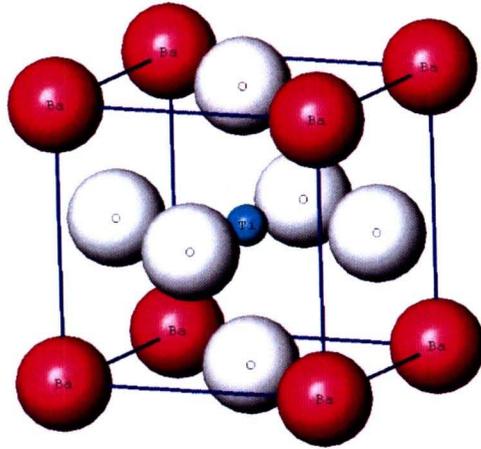
สารที่เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นเมื่อได้รับแรงกดดัน โดยเมื่อพิจารณากลุ่มของสมมาตรทั้งหมด 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ใน 32 กลุ่มนี้จะมี 21 กลุ่มที่มีสมมาตรไม่อยู่ที่จุดกึ่งกลางเซลล์และมี 20 กลุ่มที่เป็นสารเพียโซอิเล็กทริก ส่วนอีกหนึ่งกลุ่มนั้นถึงแม้ว่าจะไม่มีสมมาตรอยู่ที่จุดกึ่งกลางของหน่วยเซลล์แต่ไม่เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกเนื่องจากจะเกิดสมมาตรได้เมื่อเกิดการรวมกันกับธาตุชนิดอื่น การที่ไม่มีสมมาตรอยู่ที่จุดกึ่งกลางนั้นเป็นสิ่งสำคัญของสารเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากเมื่อผลึกมีความสมมาตรและเกิดความเค้นผลึกนั้นจะไม่เกิดปรากฏการณ์ใดๆ ขึ้น แต่ถ้าผลึกไม่มีความสมมาตรก็จะเกิดพฤติกรรมต่างๆ ขึ้นเช่น เกิดการโพลาไรเซชัน เป็นต้น โดยจะเกิดการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบที่สัมพันธ์กับความเค้นที่ให้ไป ส่วนกลุ่มของสมมาตรอีก 10 กลุ่มที่แยกออกมานั้นคือสารไพโรอิเล็กทริก สารกลุ่มนี้คือวัสดุที่เกิดการโพลาไรเซชันขึ้นอย่างถาวรเมื่อให้อุณหภูมิเข้าไป การโพลาไรเซชันนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ สารในกลุ่มนี้ได้แก่ tourmaline และ wurtzite กลุ่มของสมมาตรในชั้นถัดมาคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งคล้ายกับสารไพโรอิเล็กทริกคือสารในกลุ่มนี้จะมีขั้วโดยธรรมชาติ แต่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแตกต่างจากสารไพโรอิเล็กทริกคือมีการกลับทิศทางของขั้วตามสนามไฟฟ้า จากรูป 2.1 นั้น สามารถบอกได้ว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกตัวเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก แต่ไม่ใช่สารเพียโซอิเล็กทริกทุกตัวที่จะเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 4 ประเภทได้แก่

- The tungsten-bronze group
- The oxygen octahedral group
- The pyrochlore group
- The bismuth layer-structure group

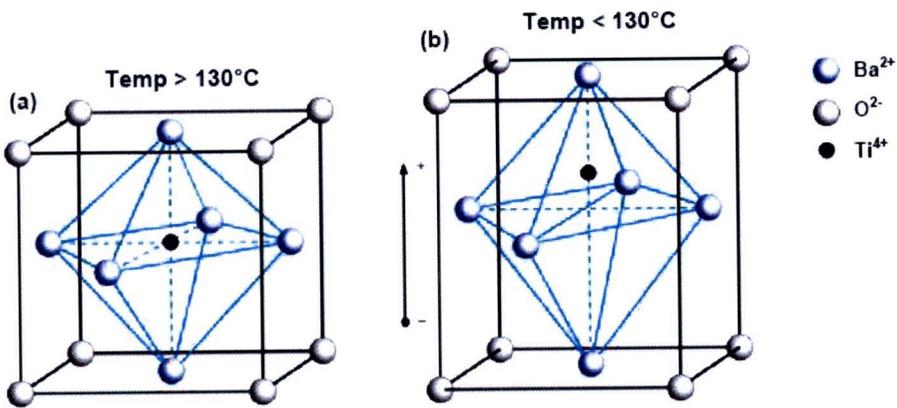
ในกลุ่ม oxygen octahedral group ( $ABO_3$ , perovskite type) เป็นกลุ่มที่มีความสำคัญมากที่สุด เนื่องจากเป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการผลิตและใช้งานเป็นจำนวนมากในปัจจุบัน สารในกลุ่มนี้ได้แก่ BT PZT PLZT PT PMN และ NKN โครงสร้างของสารกลุ่มนี้คือ  $ABO_3$  ดังแสดงในรูป 2.2 จากรูปเป็นสาร BT ในหน่วยเซลล์ประกอบด้วย  $Ba^{2+}$  อยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ซึ่งเป็นช่องว่างในตำแหน่ง A ออกซิเจนอยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางของแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ มีการยึดเกาะกันแบบออกตราระฆีตรอลและมีไอออนของ  $Ti^{4+}$  บรรจุอยู่ในช่องว่างของออกซิเจนเรียกว่าตำแหน่ง B ซึ่งอยู่บริเวณกึ่งกลางของหน่วยเซลล์ เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในหน่วยเซลล์  $Ti^{4+}$  จะเกิดการเคลื่อนตำแหน่งไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้า รูป 2.3 แสดงการเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นในหน่วยเซลล์



รูป 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างสารเพียโซอิเล็กทริกและสารเฟอร์โรอิเล็กทริก  
ในระบบสมมาตร [8]



รูป 2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสารแบเรียมไทเทเนต [8]



รูป 2.3 การเกิดการโพลาไรเซชันในหน่วยเซลล์ของสารแบเรียมไทเทเนต

## 2.2 สารไดอิเล็กทริก (Dielectric)

สารไดอิเล็กทริกและฉนวนเป็นวัสดุที่มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าสูง ซึ่งสารไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติที่สำคัญ 2 ประการคือ สภาพยอม ( $\epsilon$ ) และการสูญเสีย ( $\tan \delta$ ) การสูญเสียที่เกิดขึ้นจะเป็นการสูญเสียในรูปแบบของความร้อน ซึ่งสารไดอิเล็กทริกที่ดีนั้นจำเป็นจะต้องเป็นฉนวนที่ดีด้วยเช่นกัน แต่ฉนวนที่ดีไม่จำเป็นจะต้องเป็นสารไดอิเล็กทริกที่ดีเสมอไป ในทางปฏิบัติไม่มีฉนวนและสารไดอิเล็กทริกใดที่มีสมบัติที่สมบูรณ์ สมบัติบางตัวของสารเหล่านี้จึงได้รับความสำคัญแตกต่างกันออกไปตามการนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น ทางด้านไฟฟ้ากำลังจะให้ความสำคัญของค่า  $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$  มากที่สุดเนื่องจากเป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับสายงานโดยตรง ค่านี้เป็นค่าที่แสดงถึงการสูญเสียทาง

ความร้อน ตรงกันข้ามกับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่จะให้ความสำคัญกับค่า  $\tan \delta$  มากกว่า ส่วนงานที่เกี่ยวข้องกับวงจรแกว่ง (oscillator) และวงจรกรองเพื่อใช้ประโยชน์จากการสั่นพ้องทางไฟฟ้า ความคมชัดของการจูนที่การสั่นพ้องจะขึ้นอยู่กับค่า  $Q$  ของวงจร ถ้า  $Q$  มีค่าสูงการหน่วงก็จะต่ำลง และการสั่นพ้องก็จะมีคมชัดมากขึ้น ซึ่งค่า  $Q$  นั้นถูกกำหนดโดยชิ้นส่วนต่างๆ ที่ประกอบกันขึ้นมาเป็นวงจร โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุ เนื่องจากค่า  $Q$  มีค่าเท่ากับส่วนกลับของค่า  $\tan \delta$  และถ้าเป็นการนำสารไดอิเล็กทริกไปใช้งานทางด้านการทำความร้อน ค่าสภาพนำของไดอิเล็กทริก (dielectric conductivity)  $\sigma_{AC} = \omega \epsilon'' = \omega \epsilon' \tan \delta$  ก็จะกลายเป็นค่าที่มีความสำคัญมาก ซึ่งค่าต่างๆ เหล่านี้ล้วนได้มาจากการวัดค่าการสูญเสียของพลังงานเป็นความร้อนในสารไดอิเล็กทริกที่ได้รับสนามไฟฟ้ากระแสสลับ แต่ในการนำเซรามิกไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์บางประเภทนั้น ความเป็นฉนวนก็เป็นสมบัติที่มีความสำคัญมากกว่าสมบัติไดอิเล็กทริก เช่น ใช้ทำเป็นแผ่นวัสดุฐานรอง (substrates) ในแผงวงจรไฟฟ้า ใช้เป็นส่วนต่างๆ ของตัวเก็บประจุชนิดอากาศแปรเปลี่ยนได้ (variable air capacitors) ใช้เป็นตัวขึ้นรูปขดลวด (coil formers) เป็นต้น ซึ่งชิ้นส่วนต่างๆ เหล่านี้มีความสำคัญต่อการทำงานของวงจรไฟฟ้าทั้งสิ้น วัสดุในอุดมคติควรจะมีค่า  $\epsilon_r = 1$  และ  $\tan \delta = 0$  ( $Q = \infty$ ) ไปตลอดช่วงของอุณหภูมิและความถี่ที่ต้องการ ซึ่งก็มีเพียงสุญญากาศที่เป็นของแข็ง (solid vacuum) เท่านั้นที่จะสามารถเป็นสารในอุดมคตินี้ได้ ในที่นี้จะกล่าวถึงสารไดอิเล็กทริกที่นำไปใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) ซึ่งความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่ขนานกันดังแสดงในรูป 2.4 จะมีค่าเท่ากับ

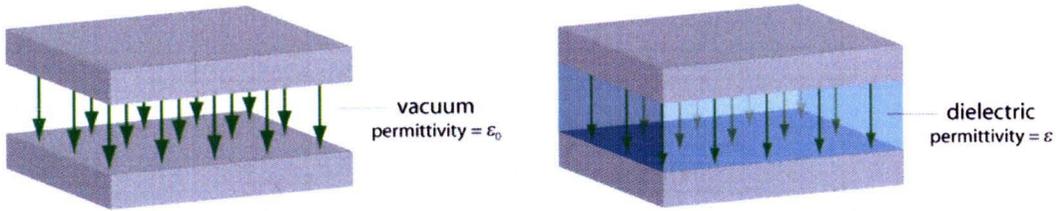
$$C = Q/V = \epsilon_0 A/l$$

เมื่อ  $C$  คือค่าความจุไฟฟ้า  $\epsilon_0$  คือค่าสภาพยอมในสุญญากาศซึ่งมีค่าเท่ากับ  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m และ  $C$  มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (Coulomb/Volt) หรือฟารัด (F) ส่วนตัวเก็บประจุที่เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกจะมีค่า

$$C = \epsilon A/l$$

เมื่อ  $\epsilon$  คือค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า ดังนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่า

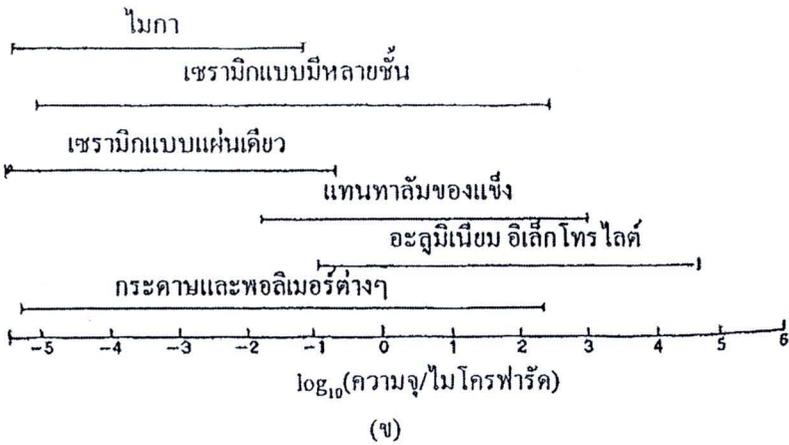
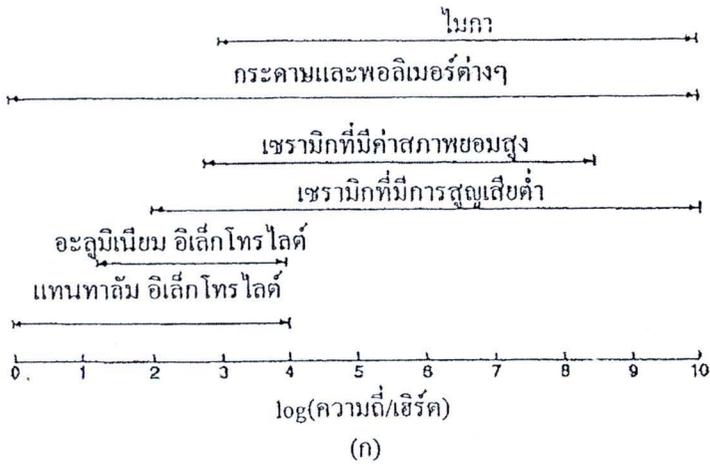
$$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$$



รูป 2.4 แสดงตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานและตัวเก็บประจุที่เป็นวัสดุไดอิเล็กทริก

ตัวเก็บประจุที่อยู่ในวงจรไฟฟ้านั้นสามารถทำหน้าที่ได้หลากหลาย เช่น การปิดกั้นกระแส (blocking) การเชื่อมต่อ (coupling) หรือการลดการเชื่อมต่อ (decoupling) การแยกกระแสสลับ-กระแสตรง (AC-DC separation) การกรองกระแส (filtering) การเก็บสะสมพลังงาน (energy storage) เป็นต้น ความสามารถในการทำงานของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ นั้นขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของตัวเก็บประจุแต่ละประเภท ซึ่งตัวเก็บประจุนั้นมีทั้งตัวเก็บประจุที่ไม่ใช่เซรามิก (non ceramic capacitors) และตัวเก็บประจุแบบเซรามิก (ceramic capacitors) รูป 2.5 แสดงการเปรียบเทียบช่วงความถี่ของการใช้งานและค่าความจุของตัวเก็บประจุประเภทต่างๆ และเนื่องจากสารไดอิเล็กทริกที่ใช้เป็นตัวเก็บประจุแบบเซรามิกมีความหลากหลายทั้งในด้านสมบัติและในด้านของการนำไปประยุกต์ใช้งานจึงขอแนะนำเสนอถึงสารไดอิเล็กทริกประเภทต่างๆ ดังนี้

2.2.1 สารไดอิเล็กทริกประเภท I (Class I dielectrics) หมายถึงเซรามิกที่มีค่าสภาพยอม (permittivity) ต่ำจนถึงปานกลาง และมีค่าการสูญเสีย (dissipation factor) น้อยกว่า 0.003 ซึ่งค่าสภาพยอมปานกลาง (medium-permittivity) คือมีค่า  $\epsilon_r$  อยู่ระหว่าง 15-500 โดยมีค่าสัมประสิทธิ์เชิงอุณหภูมิของสภาพยอมค่อนข้างคงที่ในช่วงระหว่าง +100 และ -2000 เมกะเคลวิน สารไดอิเล็กทริกในกลุ่มนี้จะถูกนำไปใช้งานเป็นจำนวนมากในลักษณะของฉนวน ซึ่งในกรณีนี้สมบัติเชิงกลอาจมีความสำคัญมากกว่าสมบัติไดอิเล็กทริก และเมื่อคำนึงถึงสมบัติไดอิเล็กทริกก็จะพิจารณาถึงวัสดุที่มีราคาต่ำเป็นหลัก แต่ถ้าหากนำมาใช้เป็นวัสดุฐานรอง (substrate) สมบัติไดอิเล็กทริกก็จะถือว่าเป็นตัวแปรที่สำคัญ นอกจากนี้ในกรณีที่ต้องการตัวเก็บประจุที่มีค่าความจุต่ำและนำไปใช้งานที่ความถี่สูง หรือในกรณีที่มีกระแสไฟฟ้าสูงๆ ไหลผ่านตัวเก็บประจุก็จะต้องมีขนาดใหญ่เพื่อการถ่ายเทความร้อนที่ดี เซรามิกในกลุ่มนี้ได้แก่ พอร์ซเลนไฟฟ้าจากดิน (clay-based electrical porcelains) พอร์ซเลนไฟฟ้าที่มีทัลก์เป็นองค์ประกอบหลัก (talca-based electrical porcelains) อะลูมินา (alumina) เบริลเลีย (beryllia : BeO) และแก้ว (glasses) เป็นต้น



รูป 2.5 การเปรียบเทียบ (ก) ช่วงความถี่ของการใช้งานและ (ข) ค่าความจุของตัวเก็บประจุประเภทต่างๆ [9]

2.2.2 สารไดอิเล็กทริกประเภท II (Class II dielectrics) หมายถึงเซรามิกที่มีสภาพยอมสูง โดยทั่วไปเซรามิกเหล่านี้จะเป็นวัสดุในกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยจะมีค่า  $\epsilon_r$  อยู่ระหว่าง 2000 ถึง 20000 และมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ สนามไฟฟ้าและความถี่มากกว่าในสารไดอิเล็กทริกประเภท I โดยทั่วไปค่าการสูญเสียของเซรามิกประเภทนี้จะมีค่าน้อยกว่า 0.03 ถึงแม้ว่าในบางช่วงอุณหภูมิอาจจะมีค่าสูงกว่านี้และในบางครั้งอาจจะมีค่าสูงขึ้นอย่างมากภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ จุดเด่นของสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้คือมีค่าประสิทธิภาพเชิงปริมาตรที่สูง โดยทั่วไปการประยุกต์ใช้งานของเซรามิกในกลุ่มนี้จะมี 3 ประเภทการใช้งานหลักๆ คือ

1) ตัวเก็บประจุส่งกำลังสูงสำหรับช่วงความถี่ 0.5-50 เมกะเฮิร์ต ซึ่งต้องการสภาพการสูญเสียต่ำ และสัมประสิทธิ์ของสภาพยอมมีค่าเป็นลบได้ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีส่วนช่วยในการจำกัดกำลังในการส่งผ่าน

2) ตัวเก็บประจุเสถียร ใช้สำหรับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไปที่ต้องการให้ตัวเก็บประจุมีเสถียรภาพดีกว่า  $\pm 1\%$  ในช่วงอุณหภูมิและความต่างศักย์ที่ใช้งาน โดยจะมีการใช้งานในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตถึง 100 เมกะเฮิร์ต

3) โพรงสั้นพ้องไมโครเวฟ (microwave resonant cavities) ใช้งานในช่วงความถี่ 0.5-50 จิกะเฮิร์ต ต้องการเสถียรภาพที่ดีกว่า  $\pm 0.05\%$  ในช่วงอุณหภูมิการใช้งานและการสูญเสียที่ดีกว่า  $2 \times 10^{-4}$  วัสดุประเภทนี้จะเป็นสารในกลุ่ม  $MO_6$  โดยที่ M คือไอออนที่มีประจุ +4 เช่น Ti Zr Sn หรือเป็นการผสมกันระหว่างไอออนที่มีประจุ +2 +3 และ +5 โดยมีประจุเฉลี่ยแล้วเท่ากับ +4 ก็ได้เช่นกัน ซึ่งเซรามิกในกลุ่มนี้ได้แก่ เซรามิกรูไทล์ (rutile ceramics) และเซรามิกไมโครเวฟ (microwave ceramics)

ในที่นี้จะกล่าวถึงเซรามิกไมโครเวฟเนื่องจากการสื่อสารผ่านดาวเทียม การโทรคมนาคมและโทรศัพท์เคลื่อนที่ทำให้เกิดความต้องการตัวกรองสัญญาณ (filters) ที่มีเสถียรภาพ มีขนาดกะทัดรัดและราคาต่ำ เพื่อที่จะทำให้สัญญาณที่ถูกส่งผ่านถูกจำกัดอยู่ในช่วงความถี่ที่จัดสรรให้และเพื่อหยุดสัญญาณที่อาจจะเข้ามารบกวนการทำงานของระบบสื่อสารได้ ในที่นี้จะกล่าวถึงสัญญาณในช่วง 500 เมกะเฮิร์ตถึงประมาณ 12 จิกะเฮิร์ต ซึ่งจะเห็นได้ว่าในระบบการสื่อสารผ่านดาวเทียมและโทรศัพท์เคลื่อนที่นั้นความกะทัดรัดถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง ในช่วง 40 ปีที่ผ่านมาได้เกิดการพัฒนารวดเร็วในการลดขนาดของวงจรไมโครเวฟ ซึ่งนำไปสู่การพัฒนาตัวกรองสัญญาณที่มีประสิทธิภาพสูง รวมทั้งวงจรแกว่งหรือออสซิลเลเตอร์ (oscillators) ที่ใช้งานด้วยกันได้ในอดีตนั้นออสซิลเลเตอร์ที่เสถียรจะเป็นตัวสั้นพ้องแกนร่วมและโพรง (coaxial และ cavity resonators) ซึ่งผลิตจากโลหะผสมอินวาร์ (invar) ที่เสถียรกับอุณหภูมิ แต่ในการที่จะลดขนาดของอุปกรณ์จะต้องมีการนำตัวสั้นพ้องไดอิเล็กทริก (dielectric resonator : DR) เข้ามาใช้ รูปแบบที่ง่ายที่สุดคือเซรามิกทรงกระบอกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์สูงเพียงพอที่จะทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าถูกกักอยู่ข้างในด้วยการสะท้อนภายในจากรอยต่อระหว่างสารไดอิเล็กทริกและอากาศ

ข้อกำหนดสำหรับสารเซรามิก dielectric resonator ประกอบด้วย

1) ค่า  $30 < \epsilon_r < 100$  เพื่อให้ตัวสั้นพ้องมีขนาดเล็ก และสามารถกักเก็บพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าเอาไว้ภายในได้

- 2) ต้องมีการควบคุมสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความถี่สั่นพ้อง (temperature coefficient of resonance frequency:  $\tau_f$ ) ที่ดี เพื่อการมีเสถียรภาพของตัวสั่นพ้องเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป
- 3) ค่า  $Q = (\tan \delta)^{-1}$  จะต้องมากกว่า 1000 เพื่อให้มีความสามารถในการเลือกความถี่ได้สูง
- จากข้อกำหนดเหล่านี้ได้มีการค้นหาวัสดุที่มีความเหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ไมโครเวฟ วัสดุตัวแรกที่ได้รับการพิจารณาคือไทเทเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) เนื่องจากมีสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูง ( $\epsilon_r \sim 100$ ) และสภาพการสูญเสียต่ำ ( $\tan \delta = 3 \times 10^{-4}$ ) แต่ไทเทเนียก็ยังไม่มีความเหมาะสมมาก เนื่องจากมีค่า  $\tau_f$  สูงถึง 350 เมกะเคลวิน<sup>-1</sup> วัสดุที่น่าสนใจในกลุ่มต่อมาเป็นวัสดุในกลุ่มไทเทเนตและเซอร์โคเนต ซึ่งมีสภาพยอมสูงและมีค่า  $\tau_f$  ทั้งบวกและลบ ทำให้วัสดุผสมระหว่างเซอร์โคเนตและไทเทเนตปริมาณเล็กน้อยมีสมบัติที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไมโครเวฟดังแสดงในตาราง 2.1

ตาราง 2.1 สารเซรามิกไดอิเล็กทริกที่มีค่า Q สูง และมีค่า  $\tau_f$  ต่ำ [9]

เซรามิก	$\epsilon_r$	Q (f/GHz)	$\tau_f/\text{MK}^{-1}$
$\text{TiO}_2$	100	10000(4)	400
$\text{CaZr}_{0.985}\text{Ti}_{0.015}\text{O}_3$	29	3300(4)	2
$\text{B}_2\text{T}_9$	40	8000(4)	2
$\text{BaTi}_4\text{O}_9$	38	>10000(4)	4
ZTS	38	(8-10) $\times 10^3$ (4)	$\pm 20$
BZT	30	14000(12)	0.5
$(\text{Ba,Pd})\text{Nd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	90	5000(1)	0-6

แบเรียมโนนาไทเทเนต (barium nonatitanate:  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  หรือ  $\text{B}_2\text{T}_9$ ) ก็เป็นเซรามิกที่น่าสนใจอีกตัวหนึ่ง แต่มีปัญหาในด้านการผลิตเนื่องจากเฟสที่หลากหลายของ  $\text{BaO-TiO}_2$  แต่ถึงอย่างไรก็ตามวัสดุชนิดนี้ก็ได้มีการผลิตในเชิงการค้าแล้ว นอกจากนี้ยังมีเซรามิกที่มีสมบัติที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไมโครเวฟอีกมากและงานวิจัยก็ยังคงมีมาอย่างต่อเนื่อง [9] เนื่องจากในปัจจุบันยังมีความต้องการทางด้านเซรามิกไมโครเวฟมากขึ้นเรื่อยๆ หนึ่งในเซรามิกกลุ่มนี้คือเซรามิกในกลุ่ม  $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  เมื่อ  $\text{B}' = \text{Mg, Zn, Ni or Co}$  และ  $\text{B}'' = \text{Ta or Nb}$  สารในกลุ่มนี้มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรสไกต์ ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างเซรามิกแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ : BMN) เนื่องจากเป็นเซรามิกไมโครเวฟที่มีค่า  $\epsilon_r$  ที่สูง ( $\epsilon_r = 32$ ) ซึ่งมีความจำเป็น

ในการกำหนดขนาดของวัสดุ เนื่องจากขนาดของ dielectric resonator จะแปรผันกับ  $1/\epsilon_r^{1/2}$  มีค่า Q สูง ( $Q = 5600$ ) ค่านี้จะมีความสำคัญในการคัดเลือกความถี่และกำจัดสัญญาณรบกวนที่จะเกิดขึ้น และมีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความถี่สั้นพ้องต่ำ ( $\tau_f = 33 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) ค่านี้จะทำให้วงจรไมโครเวฟมีความเสถียรถึงแม้ว่าอุณหภูมิจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น [5-7, 10-14] ในช่วงเวลาที่ผ่านมาก็ได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับเซรามิกไมโครเวฟชนิดนี้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างเช่นในงานวิจัยของ Tian Zhong-qing ในปี 2004 ได้เตรียมผง BMN โดยวิธีการที่แตกต่างกันคือวิธีมิกส์ออกไซด์แบบดั้งเดิม และโดยวิธี molten salt synthesis (MSS) การเตรียมโดยวิธีมิกส์ออกไซด์นั้นใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เท่ากับ  $1200^\circ\text{C}$  ถึง  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วย XRD จากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  ถึง  $1550^\circ\text{C}$  ส่วนการเตรียมโดยวิธี MSS นั้นจะใช้ KCl ผสมลงไปในผง BMN จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ถึง  $1100^\circ\text{C}$  ในเวลาที่แตกต่างกัน หลังจากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำร้อนและนำไปอบให้แห้ง นำไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วย XRD และนำอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกันกับการเตรียมโดยวิธีมิกส์ออกไซด์ ผลที่เกิดขึ้นคือการเตรียมโดยวิธี MSS ไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาที่  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่ในการเตรียมโดยวิธีมิกส์ออกไซด์เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ถึง 8 ชั่วโมงก็ยังคงตรวจพบเฟสแปลกปลอมอยู่ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าผงที่เตรียมด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธี MSS และเมื่อนำมาอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์แล้วพบว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี MSS จะมีความหนาแน่นสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีมิกส์ออกไซด์แบบดั้งเดิม ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมแบบ MSS ต่ำกว่าทำให้ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กและมีความละเอียดสูงกว่าจึงทำให้เกิดกฏิกิริยาในระหว่างการเผาซินเตอร์ได้ดีกว่าในการเตรียมผงโดยวิธีมิกส์ออกไซด์แบบดั้งเดิม [6] และต่อมาในปี 2009 Zhongqing Tian ก็ได้เตรียมผงของ BMN ด้วยวิธี combustion ซึ่งผลที่เกิดขึ้นคือไม่สามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอมเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ผงที่ได้เป็นผงของ BMN ที่มีผลึกเป็นเฮกซะโกนอลในโครงสร้างแบบเพอโรพสไกต์ อนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเท่ากับ 197 นาโนเมตร และเมื่อนำไปเผาซินเตอร์พบว่าที่อุณหภูมิ  $1550^\circ\text{C}$  เซรามิกมีความหนาแน่นสูงที่สุดคือ 96% แสดงถึงการเผาซินเตอร์ที่ดีเนื่องจากอนุภาคเริ่มต้นเป็นอนุภาคที่มีความละเอียดสูงและเมื่อนำมาหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพบว่ามีค่า  $\epsilon_r$  และค่า Q สูงกว่าการเตรียมแบบมิกส์ออกไซด์ เนื่องจากมีความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบทางเคมีภายในวัสดุมากกว่า [7]

นอกจากนี้แล้วสารไดอิเล็กทริกประเภท II ยังสามารถแบ่งย่อยได้อีกหลายชนิด ทั้งนี้เนื่องจากสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้มีรากฐานมาจากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปตาม



สิ่งแวดล้อมและสภาพการใช้งาน การพัฒนาในช่วง 50 ปีที่ผ่านมาทำให้สมบัติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีเสถียรภาพมากขึ้น โดยที่ยังคงรักษาสภาพยอมให้มีค่าสูงซึ่งเป็นลักษณะเด่นของสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้ สมาคมอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ (The Electronics Industries Association: EIA) แห่งประเทศสหรัฐอเมริกาได้จัดระบบในการกำหนดการเปลี่ยนแปลงค่าของความจุกับอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิที่มีประโยชน์ในทางปฏิบัติ กฎเกณฑ์ดังกล่าวแสดงในตาราง 2.2 จากตาราง ตัวเก็บประจุชนิด X7R หมายถึง ตัวเก็บประจุประเภท II ที่มีค่าความจุที่อุณหภูมิ 25 °ซ เปลี่ยนแปลงไม่เกิน  $\pm 15\%$  ในช่วงอุณหภูมิ -55 °ซ ถึง +125 °ซ ตัวเก็บประจุชนิด Z5U หมายถึง ตัวเก็บประจุประเภท II ที่มีค่าความจุที่อุณหภูมิ 25 °ซ เปลี่ยนแปลงไม่เกิน +22% ถึง -56% ในช่วงอุณหภูมิ +10 °ซ ถึง +85 °ซ เป็นต้น

ตาราง 2.2 รหัสสำหรับช่วงอุณหภูมิและการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุสำหรับตัวเก็บประจุประเภท II ตามกฎเกณฑ์ของ EIA [15]

รหัส EIA	ช่วงอุณหภูมิ/ °ซ	รหัส EIA	การเปลี่ยนแปลงค่าความจุ (%)
X7	-55 ถึง +125	D	$\pm 3.3$
X5	-55 ถึง +85	E	$\pm 4.7$
Y5	-55 ถึง +85	F	$\pm 7.5$
Z5	+10 ถึง +85	P	$\pm 10$
		R	$\pm 15$
		S	$\pm 22$
		T	+22 ถึง -33
		U	+22 ถึง -56
		V	+22 ถึง -82

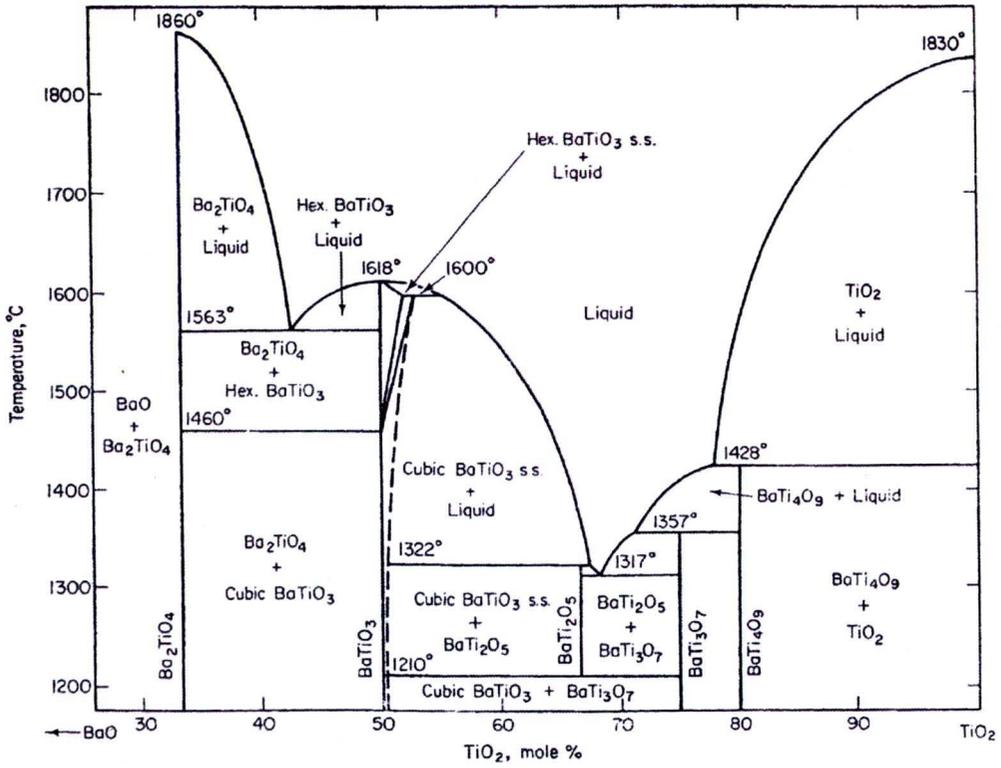
2.2.3 สารไดอิเล็กทริกประเภท III (Class III dielectrics) หมายถึงเซรามิกที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นตัวนำไฟฟ้าซึ่งช่วยในการลดความหนาของไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ สมบัติโดยทั่วไปจะคล้ายคลึงกับสารไดอิเล็กทริกประเภท II แต่ความต่างศักย์ในการใช้งานจะอยู่ระหว่าง 2 ถึง 25 โวลต์ และความต้านทานจะลดลงอย่างมากถ้าความต่างศักย์มีค่ามากขึ้น ข้อดีของไดอิเล็กทริกประเภทนี้คือมีโครงสร้างที่ง่าย [9]



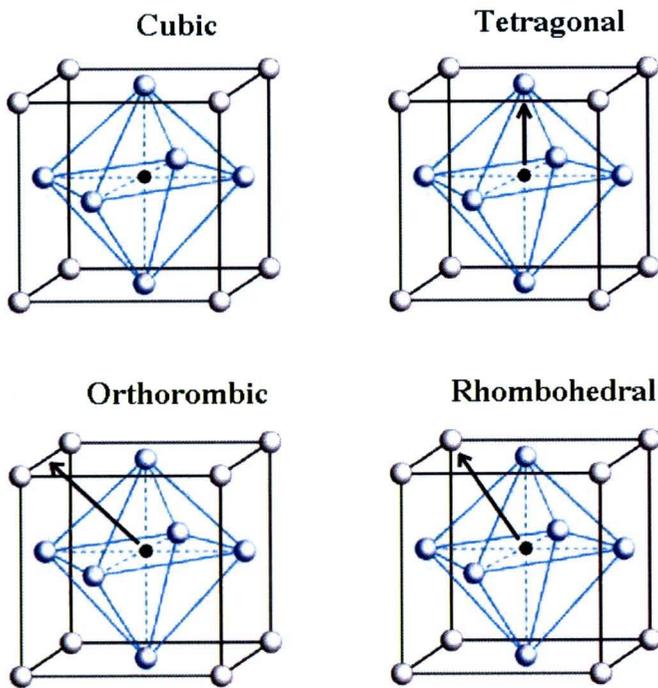
วัสดุไดอิเล็กทริกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์มากกว่า 1000 นั้น ส่วนมากจะเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ สนามไฟฟ้า และความถี่มากกว่าวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีสภาพยอมต่ำ วัสดุชนิดนี้มีสมบัติพิเศษมากมายและถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมาใช้ประโยชน์ในด้านวัสดุไดอิเล็กทริก โดยจะกล่าวถึงวัสดุหลักคือแบเรียมไทเทเนตซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์

### 2.3 เซรามิกแบเรียมไทเทเนต (Barium Titanate Ceramics)

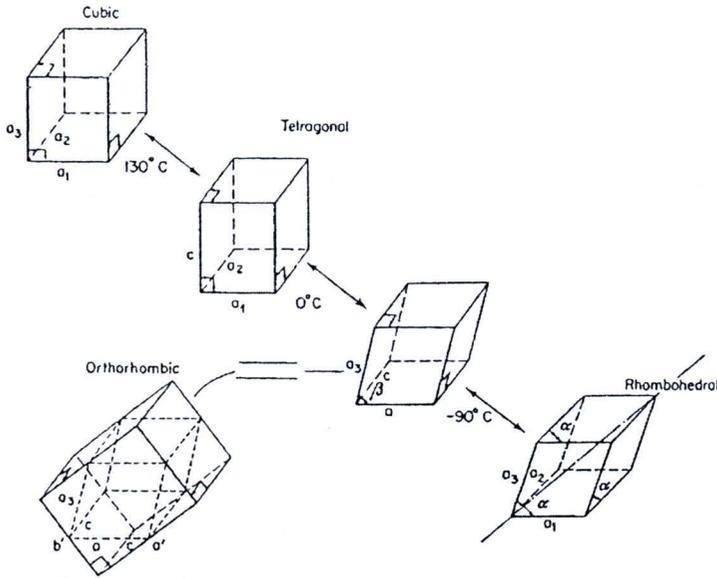
แบเรียมไทเทเนตเป็นสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกตัวแรกที่ได้รับการค้นพบและนำไปใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ แต่ในปัจจุบันนี้สารแบเรียมไทเทเนตได้รับการพัฒนาและถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุโดยเฉพาะตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (MLC) [8] เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง แบเรียมไทเทเนต (barium titanate) มีสูตรเคมีคือ  $BaTiO_3$  มีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ เกิดจากการรวมตัวกันของสาร  $BaO$  และ  $TiO_2$  เฟสไดอะแกรมของแบเรียมไทเทเนตแสดงในรูป 2.6 จากรูปโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1460^{\circ}C$  และเมื่ออุณหภูมิต่ำลงก็จะเปลี่ยนเป็น โครงสร้างแบบคิวบิก แต่ถึงอย่างไรก็ตามอาจจะพบเฟสเฮกซะโกนอลเกิดขึ้นเมื่อมีสารชนิดอื่นเจือปนอยู่ เช่น เหล็ก หรือเมื่อเกิดความไม่สมดุลของเฟสขึ้น เหนืออุณหภูมิคูรี ( $\sim 130^{\circ}C$ ) หน่วยเซลล์จะมีระบบเป็นแบบคิวบิก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเกิดการบิดรูปไปเป็นแบบเตตระโกนอลและเกิดขั้วขึ้นตามแนวแกน c การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นอีกเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า  $0^{\circ}C$  และ  $-80^{\circ}C$  โดยที่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า  $0^{\circ}C$  หน่วยเซลล์จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธรมบิก มีทิศทางการเกิดขั้วในแนวทแยงมุมด้านข้างของหน่วยเซลล์ดังรูป 2.7 และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า  $-80^{\circ}C$  โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เกิดขั้วขึ้นในทิศทแยงมุมด้านมุมของหน่วยเซลล์ ภาพการเปลี่ยนเฟสแสดงในรูป 2.8



รูป 2.6 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ BaO-TiO<sub>2</sub> [16]



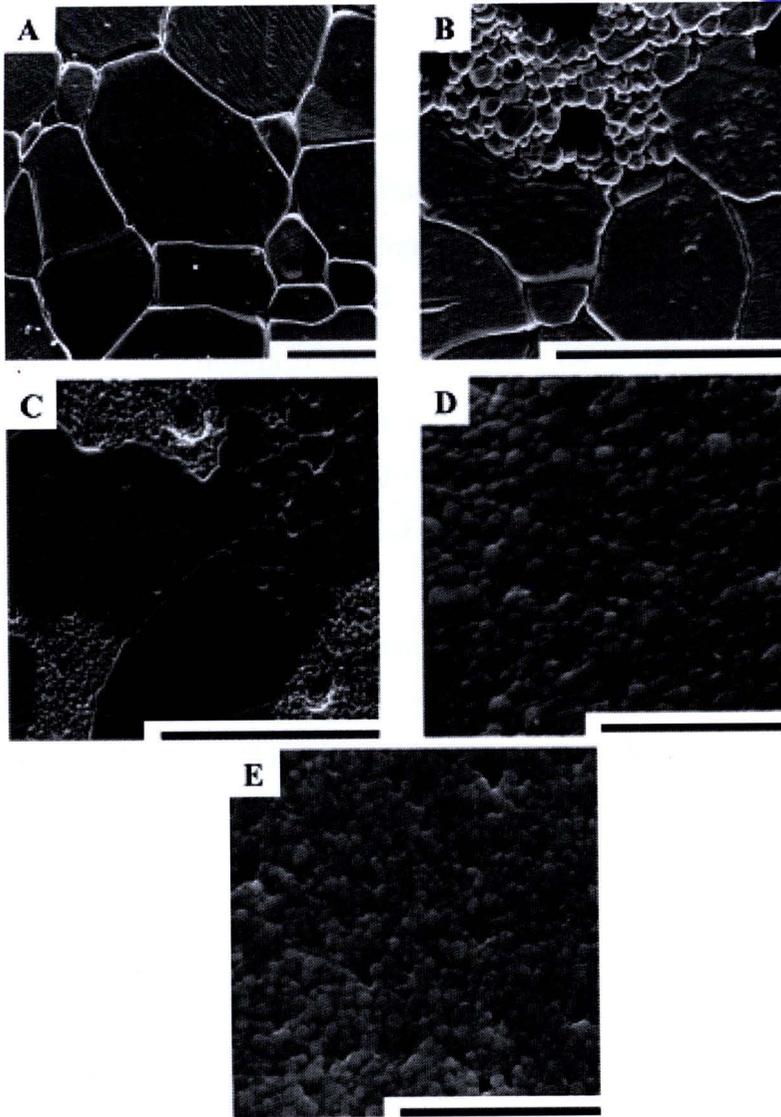
รูป 2.7 ทิศทางการเกิดการโพลาไรเซชันในหน่วยเซลล์ที่มีระบบผลึกในแบบต่างๆ



รูป 2.8 การเปลี่ยนเฟสเมื่อเทียบอุณหภูมิของสารแบเรียมไทเทเนต [17]

อย่างไรก็ตามสารแบเรียมไทเทเนตเพียงอย่างเดียวไม่สามารถนำไปใช้งานทางด้านต่างๆ ได้จริง เนื่องจากสมบัติจะเกิดเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะแวดล้อม จึงต้องมีการนำไปผสมกับสารชนิดอื่นเพื่อปรับปรุงและพัฒนาสมบัติพื้นฐานของสารชนิดนี้ เช่นเมื่อต้องการนำแบเรียมไทเทเนตไปใช้งานในด้านทรานสดิวเซอร์จะมีการเจือ  $\text{Sr}^{2+}$  เข้าไปเพื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่า  $120^\circ\text{C}$  และเจือ  $\text{Pb}^{2+}$  เพื่อเพิ่มอุณหภูมิหรือเจือ  $\text{Ca}^{2+}$  ลงไปเพื่อช่วยในการเพิ่มช่วงอุณหภูมิของการเกิดเฟสเตตระฮีดรอล การเติม  $\text{Co}^{2+}$  เพื่อลดการสูญเสียที่สนามไฟฟ้าสูงๆ โดยไม่มีผลกับค่าเพียโซอิเล็กทริก เป็นต้น ในช่วงแรกที่แบเรียมไทเทเนตถูกนำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุนั้นมีสารหลายชนิดที่นำมาเติมลงในแบเรียมไทเทเนตเนื่องจากต้องการที่จะปรับปรุงสมบัติที่ไม่ต้องการของสารเพียโซอิเล็กทริกและสารเพียโซอิเล็กทริกโดยที่ยังคงรักษาหรือพัฒนาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวนั้นให้มีค่าสูงขึ้นซึ่งโดยทั่วไปจะมีการปรับปรุงสมบัติของสารอยู่สองประเภทคือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและการเปลี่ยนแปลงพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ สารที่ใช้เดิมเพื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเช่น  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  และ  $\text{BaSnO}_3$  เป็นต้น สารเหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิให้มีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับความต้องการ แต่โดยปกติแล้วจะต้องการให้อุณหภูมิมีค่าลดลงเนื่องจากสภาพยอมทางไฟฟ้าจะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ ถ้าหากอุณหภูมิอยู่ในบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องก็จะมีประโยชน์ทางการใช้งาน ส่วนการบังคับพีคค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้มีความคมของพีคลดลงจะใช้สารในกลุ่ม  $\text{Bi}_2(\text{SnO}_2)_3$ ,  $\text{MgZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{NiSnO}_3$  ซึ่งสารในกลุ่มนี้จะ

เปลี่ยนแปลงสมบัติของเบรียมไทเทเนตเมื่อเติมเข้าไปในปริมาณการเล็กน้อย (1-8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) การเติมนี้จะมีผลทำให้ความคมของกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีมีค่าลดลง ซึ่งจะทำให้บริเวณที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมีช่วงกว้างมากขึ้น ยกตัวอย่างดังเช่นในงานวิจัยของ E. Brzozowski และคณะ [18] ได้ทำการเจือ Nb ลงไปในสารเบรียมไทเทเนตและนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1350 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือ Nb ในปริมาณที่สูงขึ้นทำให้ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าลดลงดังรูป 2.9 และเมื่อปริมาณ Nb สูงเกิน 0.05% จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น โดยที่เมื่อปริมาณการเจือต่ำ (0.05-0.15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) เกรนจะเกิดการโตอย่างผิดปกติขึ้นทำให้ความหนาแน่นมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณการเจือน้อยทำให้องค์ประกอบทางเคมีไม่สามารถกระจายตัวในโครงสร้างได้อย่างทั่วถึง แต่เมื่อเปอร์เซ็นต์การเจือสูงขึ้นเกรนจะมีขนาดเล็กลงเนื่องจาก Nb จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti ทำให้ Ti มีปริมาณมากเกินไป จึงแยกตัวออกมาอยู่บริเวณขอบเกรนทำให้เกิดการยับยั้งการโตของเกรนขึ้น และเมื่ออุณหภูมิในการเผาขึ้นเตอรืสูงกว่า 1332 °ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิเหนือจุดยูเทคติกในเฟสไดอะแกรมของ BaO-TiO<sub>2</sub> ทำให้ Ti เกิดเป็นเฟสของเหลวที่มีสูตร Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>4</sub> นอกจากนี้เมื่อปริมาณการเจือสูงขึ้นยังทำให้ค่าเตตระโกนอลลิตีมีค่าลดลงอีกด้วย



รูป 2.9 ภาพ SEM ของ (A)  $\text{BaTiO}_3$  สารที่เจือด้วย Nb (B) 0.05 (C) 0.15 (D) 0.30 (E) 0.60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เวลา 2 ชั่วโมง ความยาวของสเกล (A) (B) (C) 100 ไมโครเมตรและ (D) (E) 10 ไมโครเมตร

#### 2.4 สารละลายของแข็ง (Solid solution)

สารละลายของแข็งคือการที่อะตอมหรือกลุ่มของอะตอมเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมตัวอื่น โดยที่ไม่เกิดการรวมตัวกันของโครงสร้างของอะตอมทั้งสองตัวนี้ แสดงว่าจะสามารถตรวจพบโครงสร้างผลึกได้เพียงชนิดเดียวในสารละลายของแข็ง โดยทั่วไปแล้วสมบัติของสารละลายของแข็งไม่ได้เกิดจากการรวมกันของสมบัติของสารประกอบ

ทั้งสองตัวที่แตกต่างกัน แต่จะมีสมบัติใหม่ที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของสารประกอบ ซึ่งแตกต่างจากวัสดุผสมคือวัสดุผสมจะมีองค์ประกอบสองชนิดหรือมากกว่านั้น และจะคงไว้ซึ่งลักษณะเฉพาะและโครงสร้างผลึกของตัวเอง ซึ่งข้อจำกัดของการละลายในสารละลายของแข็งคือจะต้องมีโครงสร้างผลึกที่คล้ายคลึงกัน รวมทั้งมีขนาดของไอออนหรือขนาดอะตอมที่ใกล้เคียงกัน โดยพื้นฐานแล้วสารละลายของแข็งจะมีองค์ประกอบหนึ่งหรือสองชนิดเข้าไปแทนที่ในโครงสร้าง โดยที่อะตอมหรือไอออนที่เข้าไปแทนที่นั้นจะต้องมีประจุเหมือนกัน ส่วนการเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างคือการที่อะตอมหรือไอออนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งว่างโดยที่ไม่มีอะตอมหรือไอออนหลุดออกไป การแทนที่ของอะตอมหรือไอออนในเซรามิกโดยส่วนใหญ่จะมีข้อจำกัดจำนวนของอะตอมที่เข้าไปแทนที่ ซึ่งถ้าหากอะตอมเข้าไปเกินข้อจำกัดหรือความสามารถในการละลายจะส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวกันของเฟสที่สองเกิดขึ้น โดยมีปัจจัยหลายปัจจัยที่จะบอกถึงขอบเขตของการแทนที่ในสารละลายของแข็งได้แก่

1. ปัจจัยทางด้านขนาด ถ้าขนาดของไอออนทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันน้อยกว่า 15% ก็จะทำให้สามารถเกิดการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมขึ้น แต่ถ้าขนาดของไอออนแตกต่างกันมากกว่า 15% การเข้าไปแทนที่จะมีข้อจำกัดและจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อยกว่า 1% ปัจจัยนี้เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดสำหรับสารประกอบไอออนิก

2. ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวถูกละลายแตกต่างกับเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวทำละลายจะทำให้เกิดข้อจำกัดของการแทนที่ แต่ในกรณีที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างชนิดอื่น ระบบก็จะรักษาประจุโดยรวมให้มีความเป็นกลางทางไฟฟ้าเอาไว้

3. ปฏิกริยาทางเคมี ปฏิกริยาทางเคมีส่วนใหญ่ของโครงสร้างผลึกสองชนิดจะถูกกำหนดโดยของแข็งที่มีความสามารถในการละลายมากกว่า ซึ่งเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นโดยปกติแล้วจะมีความเสถียรมากกว่า สำหรับการเกิดออกไซด์นี้โดยปกติจะขึ้นอยู่กับเวเลนซ์และขนาดของไอออนเป็นหลัก

4. ประเภทของโครงสร้าง ความสามารถในการละลายของแข็งอย่างสมบูรณ์ขององค์ประกอบสองชนิดจะต้องมีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกัน เช่น  $TiO_2$  จะไม่สามารถรวมตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ  $SiO_2$  ได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากเป็นข้อจำกัดของสารละลายของแข็ง

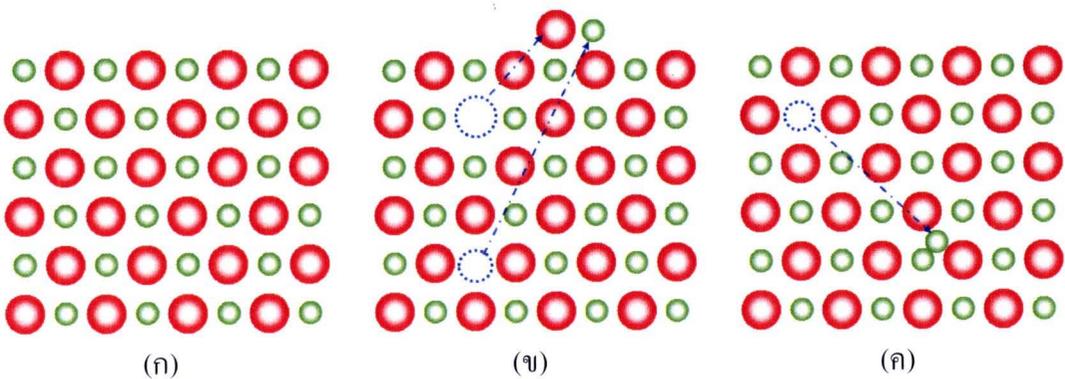
ปัจจัยพื้นฐานเหล่านี้เป็นปัจจัยที่กำหนดขอบเขตความสามารถในการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมในสารละลายของแข็งอย่างคร่าวๆ สำหรับสารประเภทออกไซด์ปัจจัยหลักจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของขนาดไอออนและเวเลนซ์อิเล็กตรอน ถึงแม้ว่าขนาดไอออนจะมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งทำให้ไม่สามารถเกิดการรวมตัวกันเป็นสารละลายของแข็งได้ แต่ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนแตกต่างกันก็มีโอกาสที่จะเกิดสารละลายของแข็งขึ้นได้

เมื่อเกิดการแทนที่ในสารประกอบผลึกที่เกิดขึ้นมีอยู่สองประเภทคือ เป็นตัวให้ประจุเมื่อไอออนที่เข้าไปแทนที่มีประจุที่มากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ และถูกทดแทนโดยช่องว่างของแคทไอออน และเป็นตัวรับประจุคือ ไอออนที่เข้าไปแทนที่มีประจุต่ำกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ สารเจือแต่ละประเภทจะเป็นตัวบ่งบอกถึงประเภทของช่องว่างที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดการละลาย ซึ่งสารเจือที่ใช้โดยทั่วไปในเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แสดงในตาราง 2.3 [19]

ตาราง 2.3 การแทนที่ของสารที่มีประจุแตกต่างกัน [17]

ตัวให้ประจุในตำแหน่ง A	$\text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$
ตัวให้ประจุในตำแหน่ง B	$\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$
ตัวรับประจุในตำแหน่ง A	$\text{K}^+, \text{Rb}^+$
ตัวรับประจุในตำแหน่ง B	$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

สารละลายของแข็งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ การแทนที่แบบ homovalent และการแทนที่แบบ heterovalent หรือ aliovalent ในการแทนที่แบบ homovalent นั้น ไอออนที่เข้าไปแทนที่จะมีประจุเท่ากับไอออนที่ถูกแทนที่ เมื่อเกิดการแทนที่แล้วประจุจะไม่เพิ่มขึ้นและจะรักษาความสมดุลของประจุเอาไว้ ส่วนในสารละลายของแข็งแบบ heterovalent ไอออนที่เข้ามาแทนที่จะมีประจุแตกต่างจากไอออนตัวเดิม ดังนั้นประจุที่ถูกเพิ่มเข้าไปจะเกี่ยวข้องกับช่องว่างหรือการแทรกตัว (การทดแทนไอออน) หรืออิเล็กตรอนหรือช่องว่าง (การทดแทนไฟฟ้า) ซึ่งมีความจำเป็นในการรักษาความสมดุลของประจุในโครงสร้าง ดังแสดงในรูป 2.10



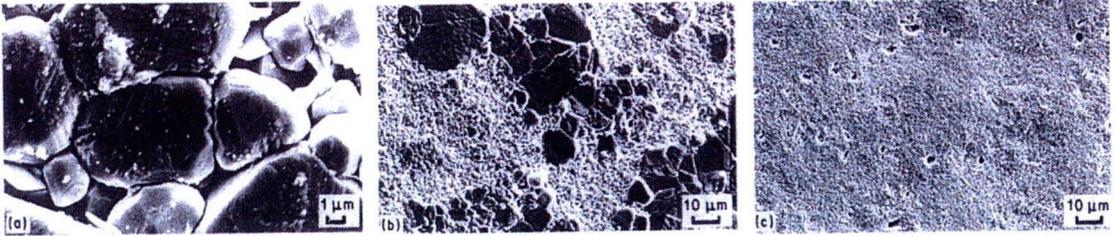
รูป 2.10 ความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุดในโครงสร้างผลึก (ก) ผลึกที่มีความสมบูรณ์ (ข) ช่องว่างของแอนไอออนและแคทไอออน (ค) ช่องว่างของแคทไอออนและการแทรกตัวของแคทไอออน [19]

## 2.5 สารละลายของแข็งที่มี $\text{BaTiO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก

แบเรียมไททานตมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ดังแสดงในรูป 2.2 ไอออนของแบเรียมแต่ละตัวจะมีอะตอมของออกซิเจนโดยรอบ 12 ตัว โดยที่ออกซิเจนมีประจุเป็นบวก และไอออนของแบเรียมเกิดการประกอบกันเป็นแลตทิซแบบ face-centered cubic (FCC) ส่วนอะตอมของไทเทเนียมจะอยู่ในตำแหน่งของช่องว่างออกตรอะซีทรอล โดยที่รอบตัวจะมีไอออนของออกซิเจนอยู่ 6 ตัว เนื่องจากไอออนของแบเรียมมีขนาดใหญ่ดังนั้นตำแหน่งของช่องว่างของออกตรอะซีทรอลในโครงสร้าง  $\text{BaTiO}_3$  จึงค่อนข้างจะมีขนาดใหญ่เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของไอออนของ Ti ซึ่งขอบของไอออน Ti จะมีขนาดเล็กมากและมีความเสถียรเมื่ออยู่ในโครงสร้างของออกตรอะซีทรอล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานน้อยเพราะเป็นช่องว่างตรงกลางที่ถูกปิดด้วยไอออนของออกซิเจนทั้ง 6 ตัวรอบๆ Ti ตำแหน่งไอออนของ Ti เป็นตำแหน่งที่มีความเป็นอิสระและเป็นหนึ่งในหกตำแหน่งที่มีความเป็นไปได้ว่าจะมีพลังงานน้อยที่สุด สิ่งนี้เองทำให้แต่ละไอออนของ Ti เกิดการโพลาไรเซชันได้โดยธรรมชาติ แต่ละไอออนของ Ti จะมีประจุเท่ากับ 4 ดังนั้นระดับของการโพลาไรเซชันจึงมีค่าสูงมาก เมื่อถูกนำไปใช้งานในสนามไฟฟ้าไอออนของ Ti จะเลื่อนตำแหน่งอย่างอิสระทำให้ผลโดยรวมของวัสดุเกิดการโพลาไรเซชันสูงและมีค่าคงที่ทางไฟฟ้าสูงตามไปด้วย

ค่าคงที่ทางไฟฟ้าที่สูงของเซรามิก  $\text{BaTiO}_3$  นั้นเป็นผลมาจากโครงสร้างผลึก ซึ่งอุณหภูมิมีผลกระทบอย่างมากต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะการโพลาไรเซชันของ  $\text{BaTiO}_3$  ดังแสดงในรูป 2.11 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 องศาเซลเซียส  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างเป็นคิวบิกและมีพฤติกรรมตามที่ได้บรรยายไว้ด้านบน การสั่นของความร้อนที่สูงเพียงพอจะทำให้ Ti เกิดการเคลื่อนที่อย่างอิสระ เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึง 120 °ซ โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นเตตระโกนอล ตำแหน่งช่องว่างของออกตรอะซีทรอลในตอนนี้จะเกิดการผิดรูปไป ทำให้ไอออนของ Ti ที่อยู่ในตำแหน่งนี้เกิดการมีขั้วขึ้นอย่างถาวร อุณหภูมิที่เปลี่ยนโครงสร้างแบบคิวบิกมาเป็นเตตระโกนอลและเกิดการโพลาไรเซชันอย่างอิสระโดยธรรมชาติรวมทั้งเกิดการมีขั้วอย่างถาวรเราเรียกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature,  $T_c$ )

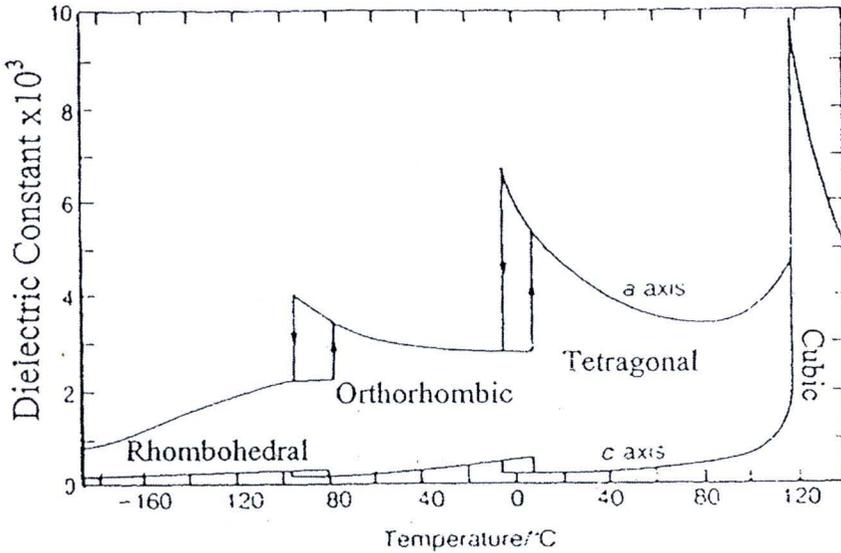
ทดสอบด้วยเครื่อง XRD แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย SEM แล้วพบว่ามีเฟสของ  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรน รวมทั้งเกรนมีการโตที่ไม่สม่ำเสมอซึ่งสามารถมองเห็นความแตกต่างของเกรนได้เป็น 2 ขนาดดังรูป 2.12 นอกจากนี้เมื่ออัตราการเจือสูงขึ้นจะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้องอีกด้วย



รูป 2.12 ภาพ SEM  $\text{BaTiO}_3$  ที่เจือด้วย BMN (a) 3 (b) 4 และ (c) 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ต่อมาในปีเดียวกัน F. Weill และคณะ [21] ยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.1$  ที่เตรียมได้ พบว่าแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต 4 โมลเปอร์เซ็นต์มีค่าคงที่ทางไฟฟ้าที่สูงที่สุดคือ 220000 มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 60 องศาเซลเซียส และมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1 ไมโครเมตร ส่วนการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานพบว่ามีลักษณะการจัดเรียงตัวของโดเมนโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์ แต่ในแบเรียมไททานेटที่ถูกเจือด้วย BMN 2 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างน้อยกว่าแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์เล็กน้อย

หลังจากนั้นในปี 2005 A. Munkpakdee และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของกระบวนการเตรียมที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยสารแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต โดยการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม ซึ่งจะแบ่งวิธีการเตรียมเป็น 2 แบบ คือ แบบที่ 1 เตรียมโดยการนำสารตั้งต้นทั้งหมดมาผสมกันเพื่อให้ได้สารในระบบ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.05$  และแบบที่ 2 คือการเตรียมสารแบเรียมไททานेटและแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบตขึ้นมาก่อน แล้วจึงนำไปผสมกันด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมตามอัตราส่วนต่างๆ หลังจากนั้นนำสารที่ได้จากทั้งสองวิธีไปอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1300 ถึง 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปวัดค่าคงที่ทางไฟฟ้า ผลจากการทดลองพบว่าวิธีการเตรียมสารแบบแรกมีค่าคงที่ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าแบบที่สอง คือ 40000 ที่อุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส และ 13000 ที่อุณหภูมิ 18 องศาเซลเซียส เมื่ออัตรา



รูป 2.11 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ทางไฟฟ้าและโครงสร้างผลึกของ  $\text{BaTiO}_3$  เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ [17]

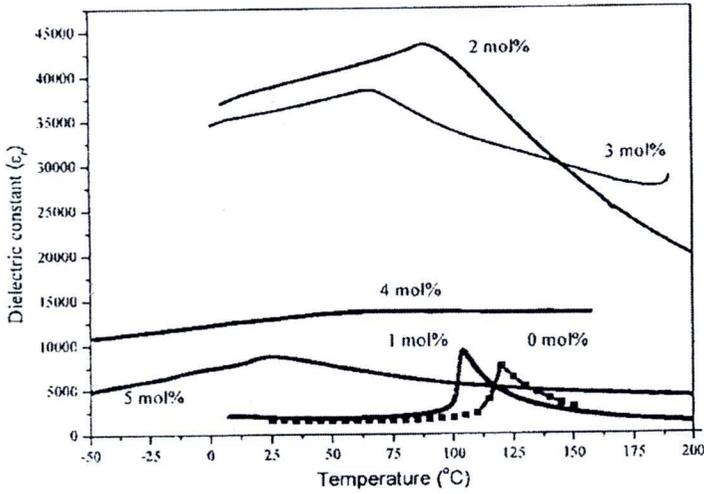
ลักษณะการโพลาริเซชันสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของผลึก ไอออนของ Ba มีขนาดใหญ่มากซึ่งเป็นผลให้ช่องว่างภายในโครงสร้างของออกทระฮีดรอลมีขนาดใหญ่ตามไปด้วย ซึ่งไอออนของ Ti ก็จะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างรวดเร็ว ส่วนการแทนที่ของไอออนที่มีขนาดเล็กกว่า Ba ก็จะทำให้ช่องว่างของออกทระฮีดรอลมีขนาดลดลงไปด้วย จึงเป็นการไปจำกัดการเคลื่อนไหวของไอออนของ Ti ซึ่งอุณหภูมิก็มีผลกับการเปลี่ยนแปลงขนาดของช่องว่างนี้ด้วย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเจือสาร 2 ประเภทคือ Mg และ Nb ให้อยู่ในรูปสารละลายของแข็งโดยที่สารทั้งสองตัวนี้จะเข้าไปแทนที่อะตอมในตำแหน่งของ  $\text{Ti}^{4+}$  โดยที่  $\text{Mg}^{2+}$  จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและ  $\text{Nb}^{5+}$  ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนดังงานวิจัยของ F. Weill และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็งในระบบ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  โดยที่  $x = 0-0.1$  โดยการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี ซึ่งจะทำให้ได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งผลการทดลองที่ได้จากกราฟ XRD พบว่าค่าแตรระโกนอลิตีมีค่าลดลงเมื่ออัตราการเจือเพิ่มขึ้น และไม่มีเฟสแปลกปลอมเมื่อทำการ

การเจือมีค่าเท่ากับ 0.02 และ 0.05 ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงและการโตของเกรนมีความไม่สม่ำเสมอ

ต่อมาในปีเดียวกันนั้นเอง A. Munpakdee และคณะ [23] ยังได้ทำการศึกษาผลของการเติมสารเพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกในระบบ  $0.98\text{BaTiO}_3-0.02\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  โดยการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม หลังจากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปวัดค่าจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างทางจุลภาคและค่าคงที่ทางไฟฟ้า พบว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ทำให้วัสดุมีความหนาแน่นสูงที่สุด และพบว่ามีเฟสของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  เกิดขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์การเจือเพิ่มขึ้น รวมทั้งมีการกระจายตัวของเกรนอย่างไม่สม่ำเสมอ และจากการวัดค่าคงที่ทางไฟฟ้าพบว่ามีการลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่มีการเติมสารเพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการเผา

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2006 A. Munpakdee และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการแพร่ของสารไดอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.05$  ด้วยวิธีการเตรียมแบบสารละลายของแข็งที่อุณหภูมิสูงก่อนที่จะนำมาทำการผสมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม หลังจากนั้นนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 และ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจดูโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีทั้งเกรนที่มีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลและคิวบิกอยู่รวมกันที่อุณหภูมิห้อง เกรนมีขนาดลดลงเมื่ออัตราการเจือสูงขึ้น พบการโตที่ผิดปกติของเกรนที่อัตราการเจือต่ำๆ (3-5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) เนื่องจากไม่มีการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีอย่างทั่วถึง และมีเฟส  $\text{Bi}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  เกิดขึ้นเมื่อเจือ BMN ในปริมาณ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อนำไปวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพบว่ากราฟที่ได้มีความกว้างมากขึ้น เนื่องจากการเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง  $\text{Ti}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mg}^{2+}$  และ  $\text{Nb}^{5+}$  ทำให้โครงสร้างเกิดการเรียงตัวกันอย่างไม่มีลำดับของไอออนภายในโครงสร้าง และเนื่องจากสารเหล่านี้มีอุณหภูมิคูรีที่แตกต่างกันทำให้บริเวณอุณหภูมิคูรีจึงมีกราฟที่กว้างมากขึ้น ส่วนค่าคงที่ทางไฟฟ้าจะมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 40000 เมื่ออัตราการเจือมีค่า 2 เปอร์เซ็นต์โดยโมลดังแสดงในรูป 2.13



รูป 2.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก  $x\text{BMN}-(1-x)\text{BT}$   
เมื่อ  $x = 0-5$  โมลเปอร์เซ็นต์ที่ความถี่ 1kHz [24]

จากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องทั้งหมดจะเห็นได้ว่ามีนักวิจัยเพียงสองกลุ่มเท่านั้นที่สนใจศึกษาเซรามิกในระบบนี้ จึงทำให้ข้อมูลที่ได้นั้นไม่กว้างขวางมากนัก ดังนั้นจึงเป็นโอกาสดีที่งานวิจัยนี้จะศึกษาสารในระบบ BT-BMN อย่างละเอียดอีกครั้งหนึ่ง