

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันวัสดุต่างๆ ได้ถูกสร้างขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ และเพื่อความสะดวกสบายในการใช้งาน โดยวัสดุเป็นส่วนประกอบสำคัญในอุปกรณ์ใช้งานด้านต่างๆ เช่น โลหะ เซรามิก พอลิเมอร์ เป็นส่วนใหญ่ จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุให้ใช้งานได้ อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถใช้งานได้หลากหลายและมีสมบัติที่ดีมากขึ้น วัสดุผสมก็เป็นวัสดุ หนึ่งที่ได้มีการพัฒนาขึ้นมาเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดียิ่งขึ้น ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางกล ทางไฟฟ้า เป็นต้น

วัสดุผสม เป็นการนำวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปมารวมกันเพื่อรวมสมบัติเด่นของแต่ละวัสดุเข้าด้วยกันได้เป็นวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมา ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุผสมมาประยุกต์ใช้ทางด้าน ไฟฟ้ากันอย่างแพร่หลาย เช่น การนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่มีสมบัติเป็น วัสดุพีโซอิเล็กทริก ทำให้มีการพัฒนาทางด้านวัสดุอย่างรวดเร็วและหลากหลายมากขึ้น

วัสดุพีโซอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล เปลี่ยน พลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจึงถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ในอุตสาหกรรมหลายประเภท ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมทางการแพทย์ อุตสาหกรรม ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ไฟฟ้า เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (Transducer) เครื่องตรวจจับ (Sensors) โซนาร์ (Sonar) เครื่องกำเนิดอัลตราโซนิก เครื่องตรวจวัดสัญญาณ หัวใจ เป็นต้น ซึ่งวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับทำเครื่องมือใน การเปลี่ยนแปลงสัญญาณ ทำมาจากสารประกอบ 2 หรือ 3 องค์ประกอบ (binary and ternary system) ของสารเซรามิกซึ่งมีตะกั่วเป็นส่วนผสมที่สำคัญโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารที่รู้จักกันดี คือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate) หรือ PZT อย่างไรก็ตาม การที่ออกไซด์ ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุประเภทนี้ ก่อให้เกิดปัญหาหลายประการ ทั้งในการ ผลิตและการใช้งาน เนื่องจาก

1. ออกไซด์ของตะกั่วมีจุดระเหิดต่ำ (ประมาณ 800°C) ทำให้ต้องควบคุมบรรยากาศ ในการเผาอบผินึก (sintering) อย่างรัดกุมเพื่อให้อัตราส่วนของส่วนผสมของวัสดุที่ ถูกเผาถูกต้อง
2. ออกไซด์ของตะกั่วระเหิดได้ง่ายทำให้ความสามารถในการผลิตซ้ำให้เหมือนเดิม (reproducibility) ทำได้ยาก
3. ออกไซด์ของตะกั่วเป็นพิษ ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ ซึ่งหลายประเทศ โดยเฉพาะ ประเทศสหรัฐอเมริกาได้เพิ่มข้อจำกัดสำหรับปริมาณการใช้ของสาร

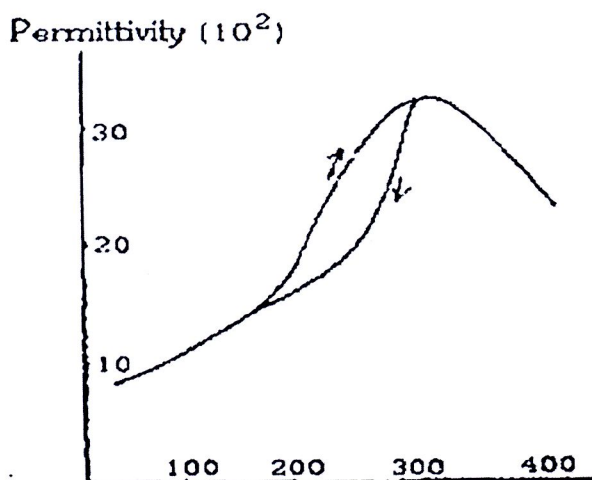
ได้ที่จะมีสมบัติที่สามารถนำมาทดแทนการใช้สารประกอบที่มีออกไซด์ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

BNT มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟไกต์ ซึ่งพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงระบบผลึกตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ณ อุณหภูมิห้อง (25 °C) ระบบผลึกของ BNT เป็นรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ระบบผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) และผลึกลูกบาศก์ (cubic) ตามลำดับ ซึ่งจะมีผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าเช่นกันโดยที่จะเปลี่ยนไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (antiferroelectric) และพาราเฟอร์โรอิเล็กตริก (paraferroelectric) ตามลำดับระบบผลึกของ BNT ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิแสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกของสารประกอบBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ [11]

Temperature(°C)	Symmetry	Parameter (nm)	Volume (nm ³)
600	Cubic	a _c = 0.39128	0.05990
400	Tetragonal	a _t = 0.39004 c _t = 0.39057	0.05942
200	Rhombohedral (pseudocubic)	a _r = 0.38911 α = 90°	0.05891
20	Rhombohedral	a _r = 0.38848 α = 89°54'	0.05863

จากการศึกษาพบว่า BNT จะมี hysteresis เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 255-305 °C ในระหว่างให้ความร้อนและที่อุณหภูมิ 250-200 °C ในระหว่างลดความร้อน ซึ่ง hysteresis จะเกิดขึ้นในบริเวณที่ BNTมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงลักษณะของ permittivity ของผลึก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่ความถี่ 500 กิโลเฮิรตซ์ [14]

จากการศึกษาถึงการจัดเรียงตัวแบบทวิน (twin configuration) และการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของประจุบวก (cation ordering) ของผลึก BNT โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) และกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ (optical polarization microscope) พบว่า ไอโซโทรไพเซชัน (isotropization) จะเกิดขึ้นในช่วงที่มีการเปลี่ยนระบบผลึกของรอมโบอีไดรอลและเตตระโกนอล โดยที่จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200 °C ถึง 230 °C ในระหว่างให้ความร้อน และ 230 °C ลงไปถึง 200 °C ในระหว่างลดความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่า BNT มีลักษณะการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบในระยะยาวของประจุ (long-range cation ordering) ของสารประกอบเพอโรฟไกต์และระบบผลึกของ BNT ที่อุณหภูมิสูงจะอยู่ในรูปของ face-centered cubic

จากการศึกษาพบว่า BNT มีพฤติกรรมที่แปลกเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ คือ ค่าสภาพยอมและความนำไฟฟ้า (electric conductivity) ของ BNT จะขึ้นอยู่กับปริมาณสนามไฟฟ้าและค่าความถี่ที่ใช้วัด โดยที่การนำไฟฟ้าของ BNT จะเพิ่มขึ้น 6-8 เท่าของระดับการนำไฟฟ้าเดิมหลังจากที่เพิ่มสนามไฟฟ้า นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดพฤติกรรมประหลาดในค่าคงที่

ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และการสูญเสียไดอิเล็กตริก (dielectric loss) ของ BNT ที่ความถี่ต่างๆ ที่ใช้ในการวัดตั้งแต่ 20 Hz ถึง 100 Hz โดยที่ความถี่ต่ำ พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant peak) จะสูงผิดปกติมากและระดับของพีคจะกลับสู่สภาวะปกติเมื่อทำการวัดที่ความสูง (100 kHz) ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นดังกล่าวสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากการกระจายตัวอย่างไร้ระเบียบ (random displacement) ของไอออน Bi^{3+} และ Na^+ ที่บริเวณของ

ไอออนประจุบวกที่ A-site หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า การที่เกิดการขนส่งประจุ (charge transport) นี้อาจสืบเนื่องมาจากการกระโดด (hopping) ของอิเล็กตรอนจากสถานะเฉพาะแห่งสู่อีกสถานะหนึ่ง ทำให้เกิด phase-shifted conductivity และในขณะเดียวกันผลของการเคลื่อนที่อย่างอิสระของไอออนประจุบวกที่ A-site ทำให้เกิดการสูญเสียไดอิเล็กตริกอย่างมากเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ดังนั้นการที่จะพัฒนาสมบัติของ BNT ให้สามารถเข้าสู่การผลิตเชิงอุตสาหกรรมได้นั้น นอกจากนั้นจะต้องสนใจสมบัติทางด้านไพโซอิเล็กตริกและสมบัติเชิงกลไฟฟ้า (electromechanical) ของ BNT แล้ว สมบัติทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของ BNT ควรที่จะนำมาพิจารณาด้วย

สมบัติไดอิเล็กตริกของ BNT ได้แก่ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการใช้งานของวัสดุมีผลทำให้สมบัติทั้ง 2 ชนิดเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าไปตามขนาดของความถี่ที่ใช้วัด อุณหภูมิในขณะวัดและค่าความเข้มข้นของสนามไฟฟ้า (electric field strength) ในระหว่างการจัดเรียงขั้ว (poling) นั้น ค่าการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก (dielectric) นี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนตำแหน่งในระยะสั้น (short-range displacements) ของประจุภายในอิทธิพลของสนามไฟฟ้าตนเอง การเปลี่ยนตำแหน่งของประจุนำไปสู่การเก็บพลังงานไฟฟ้า และส่งผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สำหรับค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกเป็นสมบัติที่แสดงถึงพลังงานสัมผัสที่ต้องใช้ในการเก็บประจุจำนวนหนึ่ง

จากการศึกษาค้นคว้าเบื้องต้น พบว่า งานวิจัยส่วนใหญ่ที่นักวิจัยทำการศึกษานั้น จะเน้นไปในเรื่องการศึกษาสารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบในแง่ของความสัมพันธ์ระหว่างวิธีการสังเคราะห์หรือวิธีการเตรียมกับสมบัติไพโซอิเล็กตริก ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติไพโซอิเล็กตริกและไดอิเล็กตริก รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของสารไพโซอิเล็กตริกเฟสเดี่ยว ซึ่งสามารถสรุปได้พอสังเขปดังนี้

ในปี 1961 Smolenskii และคณะ [15] ได้ค้นพบสารเฟอร์โรอิเล็กตริก $(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ perovskite ที่มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็นแบบ ABO_3 และในปีต่อมา Vivanova และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาต่อ และพบว่า ณ อุณหภูมิ 200°C BNT จะมีการเปลี่ยนเฟสเป็นครั้งแรกซึ่งเฟสที่พบคือ แอนติเฟอร์โรอิเล็กตริกโรมโบฮีดรอล และในปี 1967 Newnham [17] ได้ศึกษาถึงการจัดเรียงตัวของไอออนของสาร $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ และพบว่า Na^+ จะอยู่ ณ ชั้นของ perovskite เท่านั้น ไม่ได้ไปแทนที่ในตำแหน่งของ Bi ในชั้นของ $\text{Bi}^{2+}\text{O}^{3-}$

ในปี 1974 Sakana และคณะ [18] พบว่าที่อุณหภูมิ 320°C สาร BNT ได้มีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริกโรมโบฮีดรอลไปเป็นพาราอิเล็กตริกเตตระโกนอล และเปลี่ยนเฟสเป็นพาราอิเล็กตริกคิวบิก ที่อุณหภูมิ 520°C ตามลำดับ ต่อมาในปี 1982 Zvirgzds และคณะ [19] พบว่าค่าไดอิเล็กตริกของ BNT ที่วัดได้พีคสูงที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ $450\text{--}540^\circ\text{C}$



ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า tetragonal polymorph ของ BNT เป็นผลึกแบบมีขั้ว ในปี 1986 Sa-Gong และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการโพลาไรเซชันคอมโพสิต (piezocomposites) โดยการเติมสารเจือลงไป พบว่า สามารถโพลาไรซ์ได้โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าหรือสนามไฟฟ้าที่ต่ำลง และโพลาไรซ์ง่ายขึ้น ต่อมาในปี 1989 Takenaka และคณะ [21] ได้นำ BNT มาเจือด้วย Sr 5% และ Pb 5% ซึ่งอัตราส่วนนี้ทำให้สามารถเตรียมสารผสมที่เหมาะสมสำหรับการนำไปทำอัลตราโซนิกทรานสดิวเซอร์ที่สามารถนำไปใช้ที่ความถี่สูงด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ต่ำ

ในปี 1991 Takenaka และคณะ [22] ได้ศึกษาถึงผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT) และรายงานว่าไอออนบวก (cation) Ba^{2+} ที่เจือลงไปนั้นจะไปแทนที่ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) ของ BNBT มีค่าเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ 6 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ Ba^{2+} เมื่อเทียบกับ BNT ที่ไม่ถูกเจือ ส่วนค่า electromechanical coupling factor (k_p) นั้นจะลดลง ในขณะที่ค่าคงที่พิโซอิเล็กตริก (d_{33}) กับคุณสมบัติเชิงกล (mechanical strength) นั้นดีขึ้น และยังมีการวิจัยอีกหลายกลุ่มที่ได้พยายามศึกษาและพัฒนาสาร BNT ด้วยวิธีเติมสารเจือซึ่งเป็นสารประกอบของตะกั่ว อาทิ PbTiO_3 , PbZrO_3 [23-27] ในปริมาณน้อยๆ ลงไปในสาร BNT และพบว่าการเติมสารเจือที่เป็นสารประกอบของตะกั่ว นั้น ทำให้สมบัติทางพิโซอิเล็กตริกและเพโรอิเล็กตริกดีขึ้นกว่าเดิม ดังในกรณีของการเติมสาร BNT ด้วย 6.5%Sr และ 6.5%Pb พบว่า สามารถนำสารดังกล่าวนี้ไปใช้เป็นอุปกรณ์อัลตราโซนิกทรานสดิวเซอร์ (Ultrasonic transducers) ที่ความถี่สูงได้ [28]

ในปี 1996 S.Kuharungrong และคณะ [23] ได้พบว่าขอบเขตโครงสร้างของเฟสของ BNT จะมี Pb ประมาณ 15-17% เมื่อเจือ Pb 15% จะทำให้ไม่เหมาะสำหรับนำไปทำเป็นไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูง ดังนั้น ในปี 1995 จึงได้ทำการทดลองเจือ Pb 12% ทำให้มีเกรนที่มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ยังทำการเจือ La จึงทำให้ช่วงของแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ช่วงที่กว้างออกไปอยู่ในช่วงของอุณหภูมิต่ำๆ และยังช่วยเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกให้สูงขึ้นอีกด้วย

ต่อมาในปี 2000 Soukhajak และคณะ [29] พบว่า การเติม BT ลงใน BNT จะช่วยทำให้สมบัติพิโซอิเล็กตริกของ BNT ดีขึ้น และในปีเดียวกันนี้ Nagata และคณะ [30] พบว่า Tc ของ BNT จะลดลงอย่างรวดเร็ว ถ้าปริมาณในเติม MnCO_3 นั้นมากขึ้น และยังพบอีกว่า Mn^{2+} นั้น จะอยู่บริเวณเกรน พร้อมทั้งเข้าไปแทนที่ใน A-site และ B-site และไล่ Bi-ion ออกมาอยู่ในอากาศ

ต่อมาในปี 2004 Wang และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมแบบ 0-3 ระหว่าง $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ -P(VDF-TrFE) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและความสูญเสียไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนโดยปริมาณของเฟสเซรามิกที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามรูปแบบของ Bruggeman โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมที่อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ 30

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ห้องสมุดงานวิจัย

วันที่ 2...1...พ.ย. 2555

เลขทะเบียน.....

เลขเรียกหนังสือ.....

191095

จากข้อมูลข้างต้น จะเห็นได้ว่า งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุฟิโซออิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่มีตะกั่ว เป็นองค์ประกอบนั้น จะเน้นไปที่การสังเคราะห์สารที่เป็นวัสดุเฟสเดียวเป็นส่วนใหญ่ เป็นที่น่าสังเกตว่าการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมและสมบัติของวัสดุผสมระหว่างสารฟิโซออิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบกับพอลิเมอร์นั้นยังมีอยู่น้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุผสมแบบ 3 เฟสนั้น ซึ่งเป็นการศึกษาแบบบูรณาการโดยการนำเอาความรู้ทางด้านวัสดุผสมและวัสดุนาโนมา ผสมผสานกันนั้น ยังคงขาดแคลนและยังไม่มีนักวิจัยกลุ่มใดที่ทำการศึกษานี้ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจในเรื่องของการเตรียมวัสดุผสม 3 เฟสระหว่างสารเซรามิกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ/เซรามิกที่มีขนาดอนุภาคนาโน/พอลิเมอร์ โดยจะทำการศึกษาถึงสมบัติกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติทางฟิโซออิเล็กทรอนิกส์ สมบัติไดอิเล็กตริก รวมถึงโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมที่เตรียมได้