

บทที่ 2

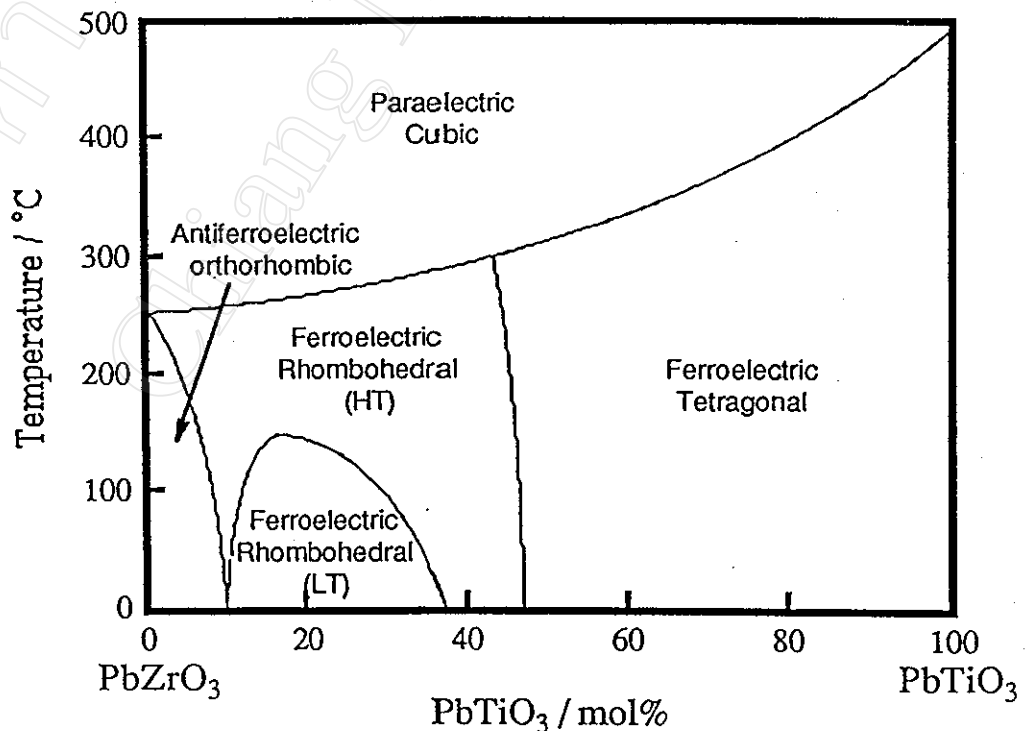
ทฤษฎี

2.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารเซรามิกส์เลดเซอร์โคเนตติตานเนต

ในระบบพื้นฐานทั้ง 7 ระบบตามการศึกษาทางผลึกศาสตร์^[12] สามารถแบ่งชนิดของผลึกโดยใช้จุดสมมาตร (Symmetric points) เป็นเกณฑ์ ได้อีก 32 ชนิด และในจำนวนนี้มี 21 ชนิดที่ไม่มีสมมาตร ณ จุดกึ่งกลาง^[6] (Non-centrosymmetry) ผลึกจำพวกนี้สามารถแสดงข้อไฟฟ้าออกมา^[13-14] แรงเค้นเชิงกล (Mechanical stress) กับสาร และในทำนองเดียวกัน เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับสารดังกล่าว ก็จะทำให้เกิดความเครียด (Strain) ตอบสนองสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ปรากฏการณ์นี้ มาจากผลสภาพเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) ในเนื้อสารนั่นเอง

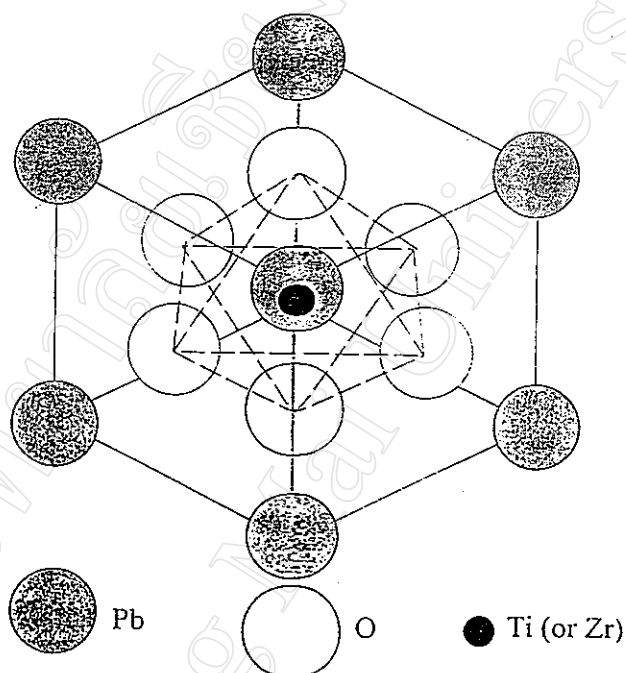
สารเพโรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ผลิตออกมาในเชิงพาณิชย์คือ BaTiO_3 ต่อมาเมื่อมีการค้นพบระบบโซลูชันของ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือที่เรียกกันโดยย่อว่า "PZT" เกิดขึ้น^[15-17] สารชนิดนี้ มีโครงสร้างเป็นแบบ Perovskite เช่นเดียวกับ BaTiO_3 ปัจจุบัน สารที่มีองค์ประกอบหลักเป็น PZT ได้ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่อง และมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย จัดเป็นตัวที่เด่นที่สุดตัวหนึ่งในสารเซรามิกส์ จำพวกเพียโซอิเล็กทริก

องค์ประกอบในระบบโซลิดโซลูชัน (Solid-solution system) ของ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ แสดงได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดง Phase diagram ของ PbTiO_3 - PbZrO_3 ^[17]

ระบบผลึก $PbTiO_3 \bullet PbZrO_3$ และ PZT มีโครงสร้างเป็นแบบ Perovskite ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_c) พิจารณาจากรูปที่ 2.2 ^[2] ไอออนของ Pb และ O จะอยู่ตรงมุมทั้ง 8 และ บริเวณหน้าทั้ง 6 ด้าน ของยูนิตเซลล์ที่มีรูปร่างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) ในขณะที่ไอออนของ Ti และ Zr จะอยู่ตรงกึ่งกลางของคิวบิกในลักษณะของ TiO_6 หรือ ZrO_6 ตามโครงสร้างแบบอ็อกตาฮีดร่า (Octahedra structure)



รูปที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของยูนิตเซลล์ของ PZT ^[2]

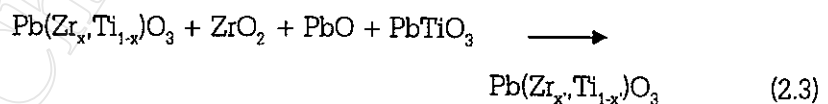
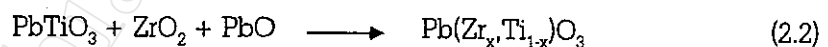
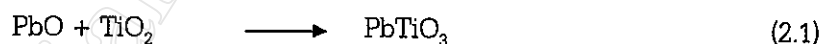
ณ อุณหภูมิ 470 °C ซึ่งอยู่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีของ PZT ที่มีค่าเป็น 495 °C ^[6] โครงสร้างของ $PbTiO_3$ มีรูปร่างเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal structure) เนื่องจากการบิดเบี้ยวไปของโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal distortion, $c/a = 1.06$) และมีการเข้าแทรกตัวของไอออน Zr^{4+} เข้าในตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ภายในตัวของ $PbTiO_3$ เอง ตามเฟสไดอะแกรมในรูปที่ 2.1 ที่ $PbZrO_3$ มีอัตราส่วนจำนวนโมลประมาณ 53 mol % คือบริเวณที่มีเฟสของเตตระโกนอล (Tetragonal phase) และเฟสรอมบิเฮดรอล (Rhombohedral phase) อยู่รวมกัน เรียกบริเวณนี้ว่า Morphotropic boundary, MPB ทั้ง 2 เฟสของ PZT นี้ จัดลักษณะของสมมาตรได้เป็น 4mm และ 4m ซึ่งเป็นหนึ่งในรูปร่างของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ด้วย จึงทำให้สาร PZT แสดงสมบัติออกมา ทั้งความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric), ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric), เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) และรวมถึงไดอิเล็กทริก (Dielectric) ด้วย

พบว่าสาร PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ใกล้กับ MPB มีค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric), ค่าโพลาไรเซชัน (Polarization) และค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (Electromechanical coupling factor) สูง จึงนิยมสร้างอุปกรณ์พวกเพียโซอิเล็กตริกโดยอาศัยอัตราส่วนขององค์ประกอบใกล้กับบริเวณนี้

ในการเปลี่ยนแปลงเฟสของ PbTiO_3 ^[18] จากคิวบิกไปเป็นเตตระโกนอลที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี มีผลให้เกิดการขยายตัวทางปริมาตร ในทางกลับกัน การเปลี่ยนแปลงเฟสของ PbZrO_3 กลับไปเป็นเฟสออร์โธโรมบิก จะส่งผลให้เกิดการหดตัวทางปริมาตร สำหรับตัว PZT เอง มีการเปลี่ยนแปลงทางปริมาตรบริเวณรอบจุดคูรีไม่มากนัก โดยมีการเปลี่ยนแปลงทางปริมาตรที่อุณหภูมิคูรีเป็น $1.5\text{--}2 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ และที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีมีการเปลี่ยนแปลงทางปริมาตรประมาณ $9 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$

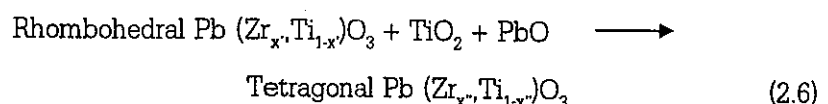
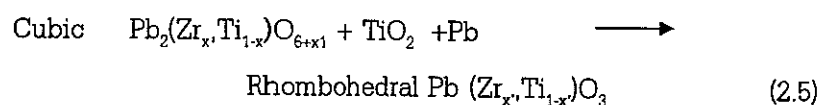
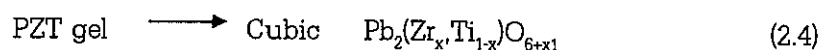
ปัจจัยที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่มีผลต่อสมบัติโดยรวมของสาร PZT คือการระเหยออกไปของ PbO ^[19-20] ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของสารตั้งต้นที่ทำให้ Pb ปกติการแก้ไขมักทำโดยการเผาในบรรยากาศที่มี Pb มากกว่าปกติ หรือเติม PbO ลงไปในสารให้มีปริมาณที่มากเกินไปพอ ^[7,21] เช่น ในงานวิจัยของ Y.L.Tu และคณะ เติม PbO ลงในสารเพิ่มเติมในปริมาณ 10 mol %, 20 mol % เป็นต้น ส่งผลให้มีขนาดเกรน (Grain size) และความหนาแน่นของสาร PZT เพิ่มขึ้นจากการหลอมตัวที่ลิกวิดเฟส (Liquid phase) ของ PbO ในช่วงอุณหภูมิที่มีการซินเตอร์ (Sintering temperature) ทั้งยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าไดอิเล็กตริก และค่าโพลาไรเซชันให้ดีขึ้นอีกด้วย สรุปการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพื่อรวมกันเป็นสาร PZT โดยในที่นี้จะสรุปปฏิกิริยาจากการเตรียมสาร PZT โดย 2 วิธี ซึ่งวิธีหนึ่งเป็นวิธีการแบบดั้งเดิมจากงานของ K.Yao และคณะ ^[22] คือการผสมผงอ็อกไซด์ (Mixed oxide powder) และ วิธีการของโซล-เจล (Sol-Gel process) ซึ่งใช้ในงานวิจัยนี้

- กรณีการเตรียม PZT โดยการผสมผงอ็อกไซด์



เมื่อ $0 \leq x < x' \leq 1$

- กรณีการเตรียม PZT โดยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)



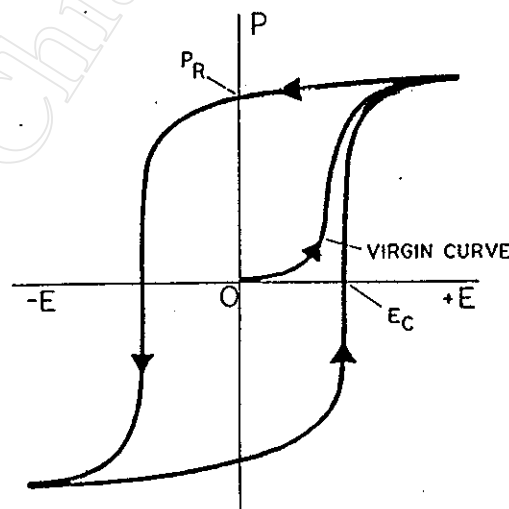
เมื่อ $1 \geq x \geq x' \geq x'' \geq 0$ และ $1 \geq x_1 \geq 0$

2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของสารเลดเซอร์โคเนตเตนดเชรามิกส์

จากข้อเขียนในหัวข้อ 2.1 เกี่ยวกับสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กตริกของสาร PZT นั้น เมื่อพิจารณาโครงสร้างของโดเมน (Domain structure) ในสารเฟอร์โรอิเล็กตริก^[23] มีพื้นฐานมาจากสนามไฟฟ้าโพลาไรเซชัน (Non-linear polarization electric field) หรือที่แสดงออกมาในรูปของ (P-E) hysteresis ซึ่งส่งผลให้เกิดสภาพเฟอร์โรอิเล็กตริกขึ้น เพราะในแต่ละโดเมน จะมีการจัดเรียงตัวกันของไดโพลโมเมนต์แบบถาวร (Permanent dipole moment) ขนาดกันไปในแต่ละโดเมน สำหรับผลึกสารเพียโซอิเล็กตริกทั้ง 21 ชนิด พบว่า 10 ชนิดในจำนวนนั้น จะมี Unique polar axis อยู่ ทำให้เกิดสภาพโพลาไรเซชันขึ้นภายในตัวเอง (Spontaneous polarization), P_s ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีได้ แม้ไม่มีสนามไฟฟ้ามากระทำต่อตัวมันเองก็ตาม สมบัตินี้เป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นจึงสามารถอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้ในรูปของสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กตริก (Pyroelectric coefficient, $\lambda = dP_s/dT$) ผลึกทั้ง 10 ชนิดที่กล่าวมามีชื่อเรียกว่า ผลึกไพโรอิเล็กตริก (Pyroelectric crystals)

ผลึกไพโรอิเล็กตริกบางชนิดจัดอยู่ในจำพวกผลึกเฟอร์โรอิเล็กตริกเช่นกัน จึงสามารถกลับทิศสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเองในสารได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไป ผลจากการให้สนามไฟฟ้า จะทำให้ค่า dP/dE เพิ่มขึ้นจนถึงจุดอิ่มตัว (เกิด Saturated polarization, P_s) ไดโพลจะจัดเรียงตัวใหม่ตามทิศทางของสนามและยังคงสภาพโพลาไรเซชันนั้นไว้แม้จะเอาสนามออกไปแล้วก็ตาม

ซึ่งค่า P_s เป็นค่าทางทฤษฎีของ Spontaneous polarization ในผลึกเดี่ยว (Single crystals) และค่าโพลาไรเซชันที่ยังคงค้างอยู่แม้เอาสนามไฟฟ้าออกไป, $(dP/dE) = 0$ แล้วก็ตาม เรียกค่านี้ว่าสภาพโพลาไรซ์คงค้าง (Remanent polarization, P_r) การทำให้ค่า P_r ลดลงจนเป็นศูนย์จึงต้องกลับทิศของสนามจาก $+E$ เป็น $-E$ ค่าของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่า P_r ลดลงเป็นศูนย์คือสนามโคเออร์ซีฟ (Coercive field, E_c) แสดงการเกิด Hysteresis loop ในสารเฟอร์โรอิเล็กตริกตามรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิด P-E Hysteresis loop^[23]

2.2.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

การให้สนามไฟฟ้า E กับสารไดอิเล็กตริก ทำให้มีสภาพโพลาไรเซชัน (Polarization, $\vec{P}$)^[23]
นิยามสภาพโพลาไรเซชัน, $\vec{P}$ ได้เป็น

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.7)$$

และเมื่อ $\vec{D}$ เป็นค่าการขจัดไดอิเล็กตริก (Dielectric displacement)

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 k' \vec{E} \\ &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ &= \epsilon_0 \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E} \end{aligned} \quad (2.8)$$

ค่า Dielectric susceptibility, χ มีความเกี่ยวข้องกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Dielectric permittivity, ϵ_r)

$$\text{เมื่อ} \quad \chi = 1 + \epsilon_r \quad (2.9)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.10)$$

สำหรับวัสดุไดอิเล็กตริกทั่ว ๆ ไปนั้น จะมีการสูญเสียพลังงานไปบางส่วน เนื่องจากระบวนการโพลาไรเซชัน ปกติจึงเขียนค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในรูปจำนวนเชิงซ้อนตามสมการ (2.11)

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (2.11)$$

เทอม ϵ_r' เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ส่วนที่เป็นจำนวนจริง

เทอม ϵ_r'' เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ส่วนที่เป็นจำนวนเชิงซ้อน

นิยามตัวประกอบการสูญเสีย (Dissipation factor หรือ Loss tangent)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.12)$$

$$= \frac{G}{2\pi f C} \quad (2.13)$$

เมื่อ G เป็นค่าการนำไฟฟ้า (Conductance)

และ f เป็นค่าความถี่ของสนามไฟฟ้าภายนอก

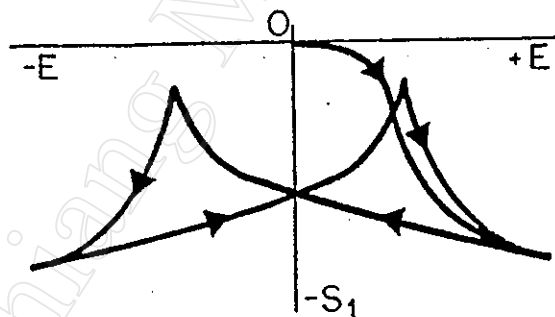
พลังงานที่สูญเสียไปในสารไดอิเล็กตริกเนื่องจากความถี่ต่ำ^[24] (ช่วง $f \leq 10^{10} \text{ Hz}$) มาจากสาเหตุสำคัญสองประการคือ

1. การสูญเสียสภาพการนำไฟฟ้าของกระแสตรง
2. การกระโดดของไอออน (Ion jump) และการคลายตัวของไดโพล (Dipole relaxation)

2.2.2 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก

ลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของสารเพียโซอิเล็กทริก คือการเกิดความเครียด(Strain) ขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปกระทำกับสาร ดังนั้น นอกจากจะมีลักษณะของ Hysteresis loop ปรากฏให้เห็นแล้ว ยังมีปรากฏการณ์ของ Strain loop หรือที่เรียกกันอีกชื่อหนึ่งว่า Butterfly loop อีกเช่นกัน ตามรูปที่ 2.4 ^[23] พล็อตค่าความเครียดตามขวาง (Lateral strain), $-S_1$ ในรูปฟังก์ชันของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ สรุปการเกิด loop ได้ดังนี้

1. เกิดความเครียดถาวร (Permanent strain) ขึ้น ซึ่งในกรณีนี้เป็นความความเครียดตามขวาง จึงเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นใน Virgin materials
2. เมื่อกลับทิศของโดเมน จึงมีผลให้ความเครียดกลับทิศตามสนามด้วย และมีการจัดเรียงทิศทางของโดเมนใหม่ เพราะกลุ่มของไดโพลมีความสม่ำเสมออยู่ในทิศเดียวกันหมด (Homogeneous dipole)
3. ค่าของความเครียดช่วงเส้นตรง ที่อยู่เลยขอบเขตของสนามไฟฟ้าออกไปของค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ในทิศทางหนึ่ง ๆ เป็นผลมาจากสาเหตุในข้อสอง



รูปที่ 2.4 แสดงการเกิด Butterfly loop ^[23]

การใช้งานสารเซรามิกส์เพียโซอิเล็กทริกโดยทั่วไป มักใช้งานช่วงที่อยู่เหนือส่วนที่เป็นเส้นตรงซึ่งอยู่เลยบริเวณนี้ เพื่อไม่ให้ทิศทางของโดเมนเกิดการสวิตช์กลับ และช่วยไม่ให้สมบัติความเป็นเพียโซอิเล็กทริกลดลงอันเนื่องมาจากสาเหตุดังกล่าวอีกด้วย

K.Uchino และ K.Oh ^[24] ศึกษาสภาพแอนไอโซโทรปี (Anisotropy) ที่มีผลต่อสภาพโพลาไรซ์ไรเซชันที่เกิดขึ้นเองภายในเนื้อสาร (Spontaneous polarization) กับความเครียดใน Sublattice ของระบบโซลิตโซลูชัน $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

กำหนดค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้อง

เมื่อ Q_{33} เป็น Conventional longitudinal electrostrictive coefficient

Q_{31} เป็น Conventional transverse electrostrictive coefficient

q_{33} เป็น Longitudinal electrostrictive interlattice coefficient

q_{31} เป็น Transverse electrostrictive interlattice coefficient

กำหนดเงื่อนไขสำหรับการแปลง (Transformation)

$$P_{F3} = (P_{a3} + P_{b3})/2 ; \quad P_{A3} = (P_{a3} - P_{b3})/2 \quad (2.14)$$

ณ ตำแหน่งที่สนามไฟฟ้าภายนอกเป็นศูนย์

- สภาพที่ไม่มีขั้ว (Nonpolar) $P_{F3} = P_{A3} = 0$

- สภาพมีขั้ว (Polar) $P_{F3} \neq 0, P_{A3} = 0$

- สภาพกึ่งมีขั้ว (Semipolar) $P_{F3} \neq 0, P_{A3} \neq 0$

สรุปสภาพโพลาไรซ์ไรเซชันไรเซชันที่เกิดขึ้นเองภายในเนื้อสาร และค่าความเครียดจากฟังก์ชันพลังงานอิสระ (Free energy function) สำหรับสถานะที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric) และแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (Antiferroelectric) คือ

- สภาพเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric)

$$P_{A3} = 0$$

$$P_{F3} = \left[-\beta + \left\{ \frac{1}{4}\beta^2 - 4\gamma(T - T_c(X))/\varepsilon_0 C \right\}^{1/2} \right] / 2\gamma \quad (2.15)$$

$$T_c(X) = T_c + 2\varepsilon_0 \{ C(Q_{33} + q_{33})X_3 + (Q_{31} + q_{31})(X_1 + X_2) \} \quad (2.16)$$

$$X_3 = S_{33}^E X_3 + S_{31}^E (X_1 + X_2) + (Q_{33} + q_{33})P_{F3}^2 \quad (2.17)$$

$$X_1 = S_{33}^E X_1 + S_{31}^E (X_2 + X_3) + (Q_{31} + q_{31})P_{F3}^2 \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} = & (S_{33}^E + 2S_{31}^E)(X_1 + X_2 + X_3) \\ & + (Q_{33} + 2Q_{31} + q_{33} + 2q_{31})P_{F3}^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

- สภาพแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (Antiferroelectric)

$$P_{F3} = 0$$

$$P_{F3}^2 = \left[-\beta + \left\{ \frac{1}{4}\beta^2 - 4\gamma(T - T_N(X)/\varepsilon_0 C) \right\}^{1/2} \right] / 2\gamma \quad (2.20)$$

$$T_N(X) = T_N + 2\varepsilon_0 C \{ (Q_{33} - q_{33})X_3 + (Q_{31} - q_{31})(X_1 + X_2) \} \quad (2.21)$$

$$\chi_{33} = S_{33}^E X_3 + S_{31}^E (X_1 + X_2) + (Q_{33} - q_{33})P_{A3}^2 \quad (2.22)$$

$$\chi_1 = S_{33}^E X_1 + S_{31}^E (X_2 + X_3) + (Q_{31} - q_{31})P_{A3}^2 \quad (2.23)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = (S_{33}^E + 2S_{31}^E)(X_1 + X_2 + X_3) + (Q_{33} + 2Q_{31} - q_{33} - 2q_{31})P_{A3}^2 \quad (2.24)$$

โดยที่ T_C เป็น Curie temperature

T_N เป็น Neel temperature

และ C เป็น Curie-Weiss temperature

สามารถแสดงสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริก (Piezoelectric coefficients) ในสถานะเฟอร์โรอิเล็กตริก ซึ่งอยู่ภายใต้การให้สนามไฟฟ้าภายนอก E

เขียนแสดงสภาพโพลาไรเซชันตามสมการ (2.25)

$$P_{F3} = P_{F3,S} + \varepsilon_0 \varepsilon_3 E_3 \quad (2.25)$$

เมื่อ ε_3 เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Dielectric permittivity) และใช้สมการ (2.17) และ (2.18) เพื่อหาค่าความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) และความเครียดตามขวาง (Transverse strain)

$$\begin{aligned} \chi_3 &= (Q_{33} + q_{33})P_{F3,S}^2 + 2(Q_{33} + q_{33})\varepsilon_0 \varepsilon_3 P_{F3,S} E_3 \\ &\quad + (Q_{33} + q_{33})\varepsilon_0^2 \varepsilon_3^2 E_3^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \chi_1 &= (Q_{31} + q_{31})P_{F3,S}^2 + 2(Q_{31} + q_{31})\varepsilon_0 \varepsilon_3 P_{F3,S} E_3 \\ &\quad + (Q_{31} + q_{31})\varepsilon_0^2 \varepsilon_3^2 E_3^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

เทอมแรกเป็นค่าความเครียดที่เกิดขึ้นเองในเนื้อสาร (Spontaneous strain) เกิดจากอันตรกิริยาของ Sublattice ในกรณีที่มี $q_{33}, q_{31} > 0$

กรณีที่สามมีค่าดังกล่าวเกิดขึ้น สามารถตัดเทอมที่ 3 ซึ่งเกิดจาก Pure electrostriction ออกได้ เนื่องจากมีค่าน้อยมากเทียบกับเทอมที่ 2 ซึ่งเป็นผลของ Piezoestriction หาค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริก, d ทั้งตามยาวและตามขวาง

$$d_{33} = 2(Q_{33} + q_{33})\varepsilon_0 \varepsilon_3 P_{F3,S} \quad (2.28)$$

$$d_{31} = 2(Q_{31} + q_{31})\varepsilon_0 \varepsilon_3 P_{F3,S} \quad (2.29)$$

อัตราส่วน d_{33}/d_{31} หาได้จาก $(Q_{33} + q_{33})/(Q_{31} + q_{31})$

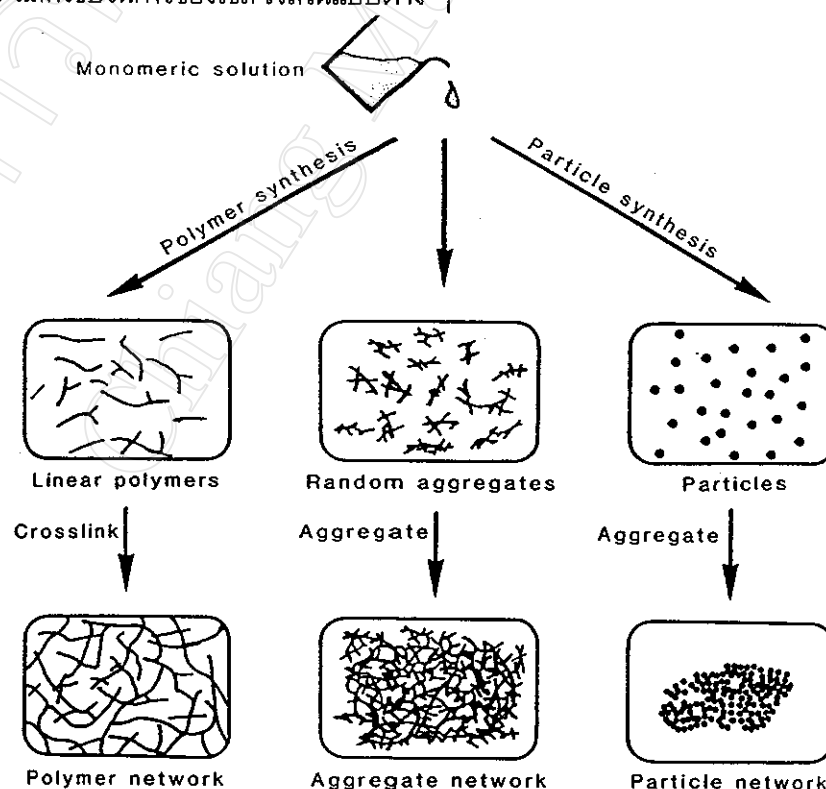
ค่า $Q_{33}/Q_{31} \approx -2.5$ สำหรับสารเพอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป ค่าอัตราส่วนนี้ ขึ้นกับค่า q_{33} และ q_{31}

2.3 ขบวนการของโซล-เจล (Sol-Gel Process)

2.3.1 หลักการทางเคมีของโซล-เจล (Sol-Gel Chemistry)

แต่เดิมนั้น คำนิยามของโซล (Solution, Sol)^[25] คือของผสมหรือคอลลอยด์ (Colloids) ที่มีเฟสรวมกันของสารที่กระจายตัว (Dispersed phase) อยู่ในสารที่เป็นตัวกลาง (Medium) ส่วนที่เป็นอนุภาคซึ่งกระจายอยู่ในตัวกลาง มักเป็นอนุภาคของคอลลอยด์ (Colloidal particles) หรือกลุ่มของโอลิโกเมอร์ (Oligomer cluster) ซึ่งมีขนาดอยู่ระหว่างโมโนเมอร์ (Monomer) และโมเลกุลขนาดใหญ่ (Macro molecule) ส่วน เจล (Gel) เป็นสารที่มีโครงสร้างที่เป็นโมเลกุลของแข็งต่อเนื่องกัน โดยปลายทั้งสองด้านเป็นเฟสของเหลวซึ่งมีลักษณะเป็นเฟสแบบต่อเนื่อง (Continuous phase)

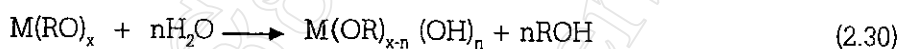
ต่อมา มีการสร้างสารเซรามิกส์ขึ้นจากสารละลายในระบบของโซล-เจล^[26] โดยรวมไปถึงการตกตะกอนของอนุภาคโลหะออกไซด์จากสารละลาย เริ่มต้นด้วยโซลซึ่งไม่มีความเสถียรเกิดการรวมตัวกันในลักษณะเป็นเครือข่ายเชื่อมโยงต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ จนได้โครงสร้างที่แน่นรวมตัวกัน ซึ่งเป็นการเกิดเป็นเจลนั่นเอง รูปที่ 2.5 แสดงขบวนการของโซล-เจลในแบบต่าง ๆ



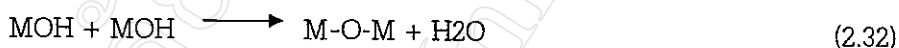
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของโลหะอินทรีย์แบบต่าง ๆ ในสารละลายและการเกิดโครงสร้างแบบตะขำยในลักษณะต่างกัน

สารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโซล ประกอบไปด้วยอะตอมของโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ (Ligand) ชนิดต่าง ๆ ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ กลุ่มที่นิยมใช้งานมากที่สุด คือ กลุ่มอัลคอกไซด์ของโลหะ (Metal alkoxide, $M(RO)_x$) เมื่อ M เป็นไอออนบวกของโลหะ และ R คือกลุ่มของอัลคิล (Alkyl group) พอลิเมอร์ในขบวนการโซล-เจล เริ่มด้วยการละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ซึ่งมักใช้สารอินทรีย์ (Organic solvent) ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ต้องอาศัย 2 ขั้นตอนสำคัญคือ ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) และปฏิกริยากอนเดนเซชัน (Condensation reaction) เขียนสรุปขั้นตอนทั้งสองได้ดังนี้

1. ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)



2. ปฏิกริยากอนเดนเซชัน (Condensation reaction)



ในช่วงของปฏิกริยาไฮโดรไลซิส ภายในโซล จะมีการสร้างกลุ่มของอัลคอกไซด์โอลิโกเมอร์ขึ้น ต่อเนื่องกันเป็นสาย และเริ่มจับตัวเป็นกลุ่มก้อน สุดท้ายหลังปฏิกริยากอนเดนเซชันสิ้นสุด กลุ่มของโมเลกุลที่จับตัวกันนี้ จะมีการเชื่อมต่อกันจนกลายเป็นกลุ่มของโมเลกุลขนาดใหญ่ และกลายเป็นพอลิเมอร์ในที่สุด

โครงสร้างของเจลพอลิเมอร์จะเป็นแบบใด ขึ้นอยู่กับค่าฟังก์ชันนอลลิตี (Functionality, f) ของสารตั้งต้นที่ใช้ ความหมายของค่าฟังก์ชันนอลลิตี คือ เป็นจำนวนพันธะทั้งหมดที่โมโนเมอร์สามารถสร้างขึ้นได้ เพราะตัวโมโนเมอร์เอง สามารถสร้างพันธะให้เกิดขึ้นอย่างน้อยที่สุด 2 พันธะในหน่วยพื้นฐานของพอลิเมอร์

จำแนกชนิดของพอลิเมอร์ตามค่าฟังก์ชันนอลลิตีของอัลคอกไซด์โลหะได้คือ

- กรณี $f = 2$ พอลิเมอร์มีรูปร่างเป็นสายตรง (Linear chain) หรือ วงแหวน (Ring)
- กรณี $f > 2$ พอลิเมอร์มีลักษณะการจับตัวในลักษณะแบบท่งโซ่ คือสามารถต่อเชื่อมโยงข้ามกันได้ลักษณะไขว้ (Cross-link) ทำให้มีโครงสร้างในลักษณะที่เป็นสามมิติได้

สำหรับสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกริยา (Non-catalyst) ลักษณะการเกิดปฏิกริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน ของอัลคอกไซด์โลหะ เป็นในลักษณะการเข้าแทนที่นิวเคลียสเท่านั้น (Nucleophilic substitution) โดยโปรตอนของโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกริยาดังนั้น จะถูกส่งผ่านไปยังลิแกนด์ (Ligand) ของอัลคอกไซด์ (Alkoxy ligand) และแทนที่โปรตอนนั้นออกมาในรูปของแอลกอฮอล์ ปฏิกริยาจะช้าหรือเร็ว และเกิดได้หรือไม่ ขึ้นอยู่กับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) และความสามารถในการเข้าจับคู่ (Coordination undersaturation) ของอะตอมโลหะ

การเข้าจับคู่กันของออกไซด์และโลหะอัลคอกไซด์พิจารณาจากค่าของ n และ N เมื่อ N เป็นจำนวน Coordination ปกติในออกไซด์ และ n เป็นสถานะออกซิเดชันของโลหะอัลคอกไซด์ ยิ่งค่า n-N มาก จะยิ่งทำให้ไอออนของโลหะมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกริยาแทนที่นิวเคลียสได้ดีขึ้น

Livage และคณะ^[26] ทำนายปฏิกิริยาเคมีจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีทั้งในส่วนที่เป็นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชันโดยสรุปคือ

- (1) การเข้าแทนที่นิวเคลียสจะทำได้ง่าย เมื่อส่วนที่เป็นประจุบวก $\delta(M)$ ของอะตอมโลหะมีค่าสูงกว่า
- (2) กลุ่มของสารที่มีประจุบางส่วนเป็นประจุบวก ซึ่งเกิดจากการส่งผ่านโปรตอน เช่น HOH หรือ ROH จะเคลื่อนตัวออกจากอะตอมโลหะ

แสดงตัวอย่างของไอออนโลหะส่วนที่เป็นประจุบวก $\delta(M)$ และลิแกนด์ของอัลค็อกไซด์ $\delta(OR)$ ในอัลค็อกไซด์ Ti และ Zr ที่อยู่ในลิแกนด์อัลค็อกไซด์ชนิดต่าง ๆ ตามตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าส่วนที่มีประจุบวก $\delta(M)$ ไอออนของโลหะอัลค็อกไซด์และลิแกนด์ของอัลค็อกไซด์ $\delta(OR)$ ของ Ti และ Zr ในอัลค็อกไซด์ลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ^[26]

R	$\delta(OR)$	$\delta(Ti)$	$\delta(OR)$	$\delta(Zr)$
Me	-0.16	+0.65	-0.19	+0.74
Et	-0.16	+0.63	-0.19	+0.71
Pr	-0.15	+0.61	-0.20	+0.70
Bu	-0.15	+0.61	-0.20	+0.69

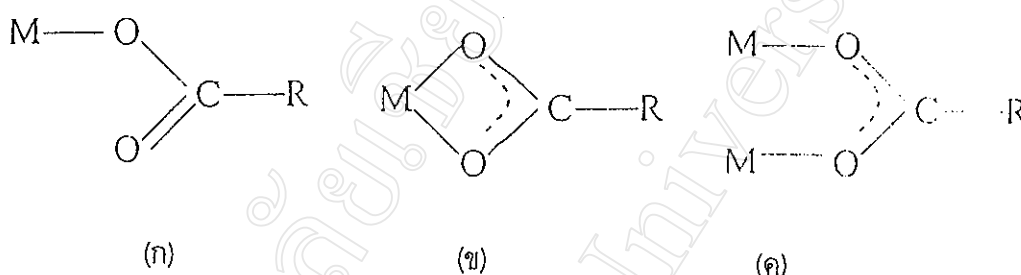
โลหะอัลค็อกไซด์แต่ละชนิด จะมีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่างกัน ถ้าสารมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากเกินไป ย่อมส่งผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอ (Inhomogeneity) ในทุกส่วนของพอลิเมอร์ และส่งผลให้เกิดการแยกตัวขึ้น การเลือกสารตั้งต้นจึงต้องพิจารณาคุณสมบัติข้อนี้ก่อน^[27] เพื่อให้ได้อัตราการเกิดไฮโดรไลซิสเป็นไปตามต้องการ

การแก้ปัญหาดังกล่าว จึงต้องเติมสารที่ทำหน้าที่เป็น Chelating agent เช่น กรดอะซิติกและอะซิติดิลอะซิโตน เนื่องจากสามารถเข้าแทนที่ลิแกนด์ของอัลค็อกไซด์ และช่วยถ่วงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้ช้าลงด้วย เพราะมีองค์ประกอบส่วนที่เป็นประจุลบอยู่มาก รวมทั้งลิแกนด์ไฮดรอกซีและอัลค็อกซียังเข้าไปแทนที่ในตัวมันเองได้ยาก^[28] นอกจากนี้ การที่สารทั้งสองตัวคือ กรดอะซิติกและอะซิติดิลอะซิโตน ที่เข้าจับตัวกับอะตอมของโลหะยังช่วยในการเอาชนะการไม่อิ่มตัวของอะตอมโลหะ (Undersaturation) ได้

จากการใช้ IR Spectroscopy ศึกษาปฏิกิริยาของกรดอะซิติก และไทเทเนียมบิวทอิกไซด์เพื่อศึกษาลักษณะการจับตัวกัน ระหว่างลิแกนด์ของคาร์บอกซิเลต (Carboxylate ligand) ที่จับตัวกับโมเลกุลโลหะในลักษณะต่าง ๆ เช่น โมโนเดนเตต (Monodentate), บิเดนเตต (Bidentate) หรือแบบบริดจ์

(Bridge) ทำให้ทราบว่า ช่วงแถบพลังงานที่มีการสั่นของกลุ่ม COO^- ทั้งที่มีสมมาตรและไม่มีสมมาตร มีค่าประมาณ 130 cm^{-1}

ทำนองเดียวกัน ในการศึกษาระบบที่มีองค์ประกอบเป็น กรดอะซิติก:เซอร์โคเนียมบิวทอิกไซด์ : ไทเทเนียมฟอสฟอริกไซด์ อัตราส่วน 4:0.5:0.5 พบค่าแถบพลังงานเป็น 130 cm^{-1} เช่นกัน^[29] แสดงว่า คาร์บอกซิเลทลิแกนด์ สามารถเชื่อมต่อกับอะตอมของโลหะในลักษณะทั้งเป็น โมโนเด้นเตต, ไบเด้นเตต และแบบบริดจ์ได้



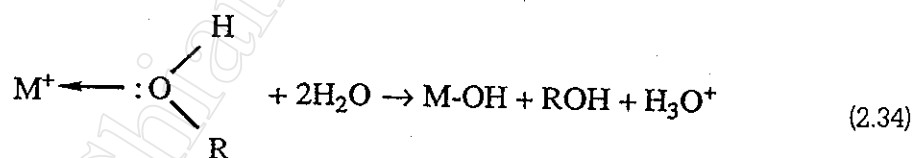
รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะของลิแกนด์คาร์บอกซิเลตที่เชื่อมกับอะตอมโลหะในลักษณะต่าง ๆ

(ก) โมโนเด้นเตต

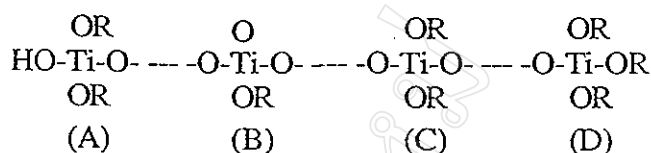
(ข) ไบเด้นเตต

(ค) บริดจ์

หน้าที่ของกรดอะซิติกที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เนื่องจากการจะทำหน้าที่เป็นตัวให้ประจุบวกกับกลุ่มโลหะอัลค็อกไซด์ที่มีประจุลบ ช่วยเพิ่มความสามารถในการแยกตัวของอะตอมโลหะออกจากกลุ่มอัลค็อกไซด์ และส่งผ่านโปรตอนในขั้นตอนของการทรานซิชันด้วย



เมื่อเติมน้ำปริมาณพอเพียง ลงในระบบ การไฮโดรไลซิสจึงเกิดได้สมบูรณ์ ความสามารถในการปลดปล่อยโปรตอนที่แตกต่างกัน ของลิแกนด์อัลค็อกไซด์ชนิดต่าง ๆ จึงช่วยการเกิดคอนเดนเซชันได้เป็นอย่างดี^[26] อธิบายโดยใช้แผนภาพซึ่งพอลิเมอร์บางส่วนที่ถูกไฮโดรไลซ์ และแสดงการกระจายประจุในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.7 แสดงการเกิดไฮโดรไลซิสในสายของพอลิเมอร์ที่ตำแหน่งต่าง ๆ

ตารางที่ 2.2 แสดงการกระจายประจุ $\delta(OR)$ ของแบบจำลองประจุบางส่วนในพอลิเมอร์ของไทเทเนียมอีท็อกไซด์

Site	$\delta(OR)$	$\delta(Ti)$
A	-0.01	+0.70
B	+0.22	+0.76
C	+0.44	+0.71
D	-0.08	+0.68

เรียงลำดับความง่ายในการปล่อยโปรตอนตามข้อมูลในตาราง 2.2 คือ $D \gg A > C \gg B$ ซึ่งเป็นตัวกำหนดความต้องการอิเล็กตรอนของลิแกนด์ในกลุ่มอัลค็อกซี, ไฮดรอกซี และอีท็อกไซด์

โดยทั่วไป การเกิดคอนเดนเซชันในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด จะเกิดตรงบริเวณปลายของสายมากกว่าบริเวณตรงกลาง จึงทำให้มีลักษณะของพอลิเมอร์เป็นแบบสายยาวและมีสาขาน้อย

2.3.2 พิล์มของ PZT ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการโซล-เจล

เมื่อปี 1988^[9] Yi และคณะตีพิมพ์ผลงานการเตรียมฟิล์มสารเซรามิกส์ PZT โดยใช้กระบวนการเคมีอย่างง่าย ด้วยการใส่กระบวนการของโซล-เจล (Sol-Gel process) ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นเลดอะซิเตตไตรไฮเดรต (Lead acetate trihydrate) ละลายในกรดอะซิติกที่อุณหภูมิประมาณ 80 °C และเติมสารละลายไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium (iv) isopropoxide) และสารละลายเซอร์โคเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Zirconium (iv) propoxide) โดยผสมสารละลายทั้งหมดในเครื่องล้างอัลตราโซนิก ทำให้ได้ฟิล์มบางของ PZT ที่ไม่มีรอยแตกความหนา 2 μm บนชั้นของอะลูมินาซึ่งสร้างอยู่บนแผ่นควอตซ์ โดยเติมสารช่วยควบคุมการแห้งตัวลงไป ในที่นี้คือเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เพื่อกันไม่ให้เกิดการแยกตัวขึ้น

Swartz และคณะ^[31] ใช้ FTIR ศึกษาหน้าที่ของกรดอะซิติก ซึ่งยืนยันว่า ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายและเป็น Chemical modification นอกจากนี้ผู้วิจัยยังเปลี่ยนลำดับในการเติมสารละลายอัลค็อกไซด์ของ Zr และ Ti โดยผสมสารละลายของ Ti กับ Zr ลงในกรดอะซิติกก่อนแล้วจึงผสมเข้ากับสารละลายของ Pb ในกรดอะซิติก ซึ่งช่วยลดการเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่เป็น by product และช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PZT อีกด้วย

สรุปการใช้สารละลายอัลค็อกไซด์ของ Ti, Zr ชนิดต่าง ๆ เพื่อเตรียมโซลของ PZT เพื่อสร้างฟิล์มรวมทั้งตัวทำละลายที่ใช้ไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบการเตรียม PZT sol ด้วยวิธีการต่าง ๆ

วิธีการ	สารตั้งต้น	ตัวทำละลาย	Additive agent	ความหนา(μm)	เอกสารอ้างอิง
MEO	Ti(OPr) ₄ , Zr(OPr) ₄ , PbOAc	MeOH		0.25(4 layers)	35
Alcohol	Ti(OPr) ₄ , Zr(OPr) ₄ , PbE	PrOH	AcAc	1-2(10-20 layers)	34
MEO	Ti(OPr) ₄ , Zr(OPr) ₄ , PbOAc	EtOH	Formamide		36
Acetic acid	Ti(OPr) ₄ , Zr(OPr) ₄ , PbOAc	HOAc	EG	12 (1 layer)	9,37
Diol	Ti(OPr) ₄ , Zr(OPr) ₄ , PbOAc	diol	AcAc	1.1 (1 layer)	38

รายละเอียดสัญลักษณ์ที่ใช้ในตาราง

Ti(OPr) ₄	Titanium (iv) isopropoxide, Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
Zr(OPr) ₄	Zirconium n - propoxide, Zr[OCH(CH ₃) ₂] ₄
PbOAc	Lead acetate trihydrate, Pb(OOCCH ₃) ₂ ·3H ₂ O
PbE	Lead ethoxide, Pb[OCH ₂ CH ₃] ₂
AcAc	Acetylacetone, CH ₃ COCH ² COCH ₃
AG	Ethyleneglycol, HOCH ₂ CH ₂ OH
Formamide	Formamide, HCONH ₂
MEOH	Methoxymethanol, CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH
PrOH	Propoxymethanol, (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH

EtOH Ethoxyethanol , $C_2H_5OCH_2CH_2OH$

HOAC Acetic acid , CH_3COOH

Diol Dihydroxy alcohol , $[HO(CH_2)_3OH]$

2.4 การสร้างฟิล์มบางจากสารซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

วิธีการสำหรับสร้างฟิล์มบางบนแผ่นซับสเตรท จากสารพอลิเมอร์ซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล นิยมใช้อยู่ 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธีสปินโค้ตติ้ง (Spin-coating technique) และ ดีพโค้ตติ้ง (Dip-coating technique)

โดยทั่วไป เทคนิคสปินโค้ตติ้งนั้น นิยมใช้กับแผ่นซับสเตรทที่มีลักษณะแผ่นบางและเรียบ (Flat Substrate materials) ขั้นตอนดังกล่าว แบ่งเป็น 4 ส่วนใหญ่ ๆ ด้วยกัน^[30] คือ

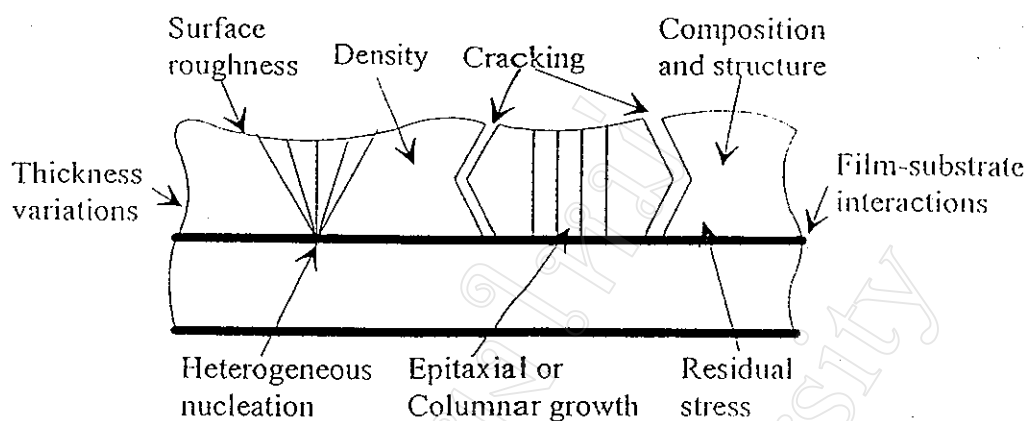
1. การหยดสารละลาย (Deposition stage) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า “โซล” (Sols) ที่ผ่านการกรองเรียบร้อยแล้ว ลงบนแผ่นซับสเตรทในปริมาณ ซึ่งวางบนฐานและถูกยึดไว้ด้วยตัวดูดสุญญากาศ (Vacuum succor) เพื่อไม่ให้แผ่นกระเด็นหลุดออกจากฐาน

2. การหมุนเหวี่ยง (Spin up stage) แกนหมุนของสปินเนอร์จะหมุนรอบตัวในแนวรัศมี จึงมีแรงเหวี่ยงออกจากศูนย์กลาง ให้สารละลายกระจายตัวออกไปรอบ ๆ ผิวหน้าของแผ่นซับสเตรทตามแนวดังกล่าว

3. การหยุดหมุน (Spin off stage) สปินเนอร์จะหยุดหมุน เมื่อสารละลายถูกเหวี่ยงให้กระจายตัวออกไปรอบ ๆ ผิวหน้าแผ่นอย่างสม่ำเสมอ โดยประมาณว่ามีความหนาเท่ากันในทุกส่วน สำหรับสารละลายส่วนที่เกินมา จะลื่นออกไปเกาะตรงบริเวณขอบนอกด้านล่างของแผ่นซับสเตรท และหยดลงในภาชนะรองรับหรือบริเวณด้านล่างถัดจากฐานของสปินเนอร์

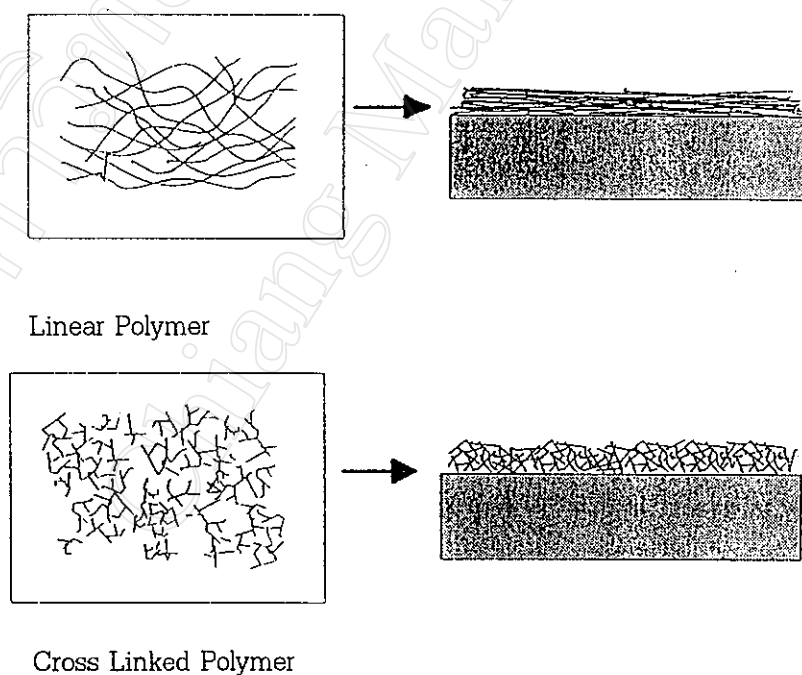
4. การระเหยตัวทำละลาย (Evaporation stage) นำแผ่นซับสเตรทที่มีเนื้อของสารละลายกระจายตัวบนผิวหน้า ด้วยความหนาสม่ำเสมอออกจากสปินเนอร์ เพื่อระเหย (Evaporate) ตัวทำละลายออกจากเนื้อสาร และกระตุ้นให้เกิดกระบวนการพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน (Polymerization) เนื้อสารจะเปลี่ยนรูปกลายเป็นฟิล์มของพอลิเมอร์ (ตามรายละเอียดในหัวข้อก่อนหน้านี้) และฟิล์มเซรามิกส์ตามลำดับขั้นตอนการให้ความร้อนต่อไป

ความสม่ำเสมอของเนื้อฟิล์ม (Uniform)^[31] อาศัยความสมดุลระหว่างแรงจากศูนย์กลาง และแรงต้านทานอันเนื่องมาจากความหนืดของสารละลาย (Resisting viscous force) พบว่าเมื่อความหนาของฟิล์มยิ่งน้อย แรงต้านทานนี้จะเพิ่มขึ้น ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลเป็นดังรูปที่ 2.7^[32]



รูปที่ 2.8 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบาง [33]

ในรูปที่ 2.8 ลักษณะทางกายภาพที่สำคัญ ได้แก่ ความขรุขระ (Roughness) ของฟิล์ม, ความหนาแน่น (Density), รอยแยก (Cracking) และแรงเคียดคงค้าง (Residual stress) ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างตั้งต้นของพอลิเมอร์ ซึ่งได้จากสารละลาย เป็นตัวกำหนดโครงสร้างของฟิล์มบางของเจล ตามรูปที่ 2.9

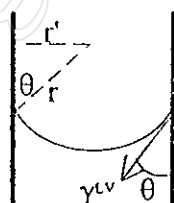


รูปที่ 2.9 แสดงผลจากสปีชีส์ตั้งต้นของพอลิเมอร์ ซึ่งมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มเจล [33]

จะเห็นว่า พอลิเมอร์ที่มีสาขาย่างไม่แข็งแรง (Weaken branch polymer) นั้นหลังขั้นตอนการสปิน (Spinning) และการระเหย (Evaporation) พอลิเมอร์จะรวมตัวกันเป็นสาย และหดตัวแน่นเข้า โดยจับตัวต่อกันไป จากโมโนเมอร์ตัวหนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่งเรื่อยไป หลังจากนั้น เมื่อถึงขั้นตอนการระเหย สายโซ่ที่ต่อกันนั้น จึงเริ่มหดตัวเข้ามารวมกัน (Densify) เกิดเป็นฟิล์มในที่สุด ในทางกลับกัน พอลิเมอร์ชนิดเชื่อมต่อนไขว้กัน (Cross linked polymer) ซึ่งสามารถต่อตัวเข้ามกันไปมาระหว่างแต่ละสายได้นั้น เมื่อหดตัวเข้ามา จะทำให้เกิดช่องว่าง (Pores) ขนาดใหญ่ จำนวนมาก อันเป็นผลให้ฟิล์มเกิดความพรุน (Porosity) ขึ้นบนฟิล์ม

ในการใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายตั้งต้น (Modified precursor)^[35] พบว่าลิแกนด์ (Ligand) ของกรดอะซิติกเกิดการเชื่อมต่อกันแบบข้าม นั่นคือเป็นพอลิเมอร์ที่มีสปีชีส์เริ่มต้นแบบต่อไขว้กัน (Crossed linked polymer) ระหว่างอะตอมของโลหะได้ ส่งผลให้ค่าการหดตัว และความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ที่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายตั้งต้น มีค่าน้อย เมื่อเทียบกับการใช้อะซิโตน (Acetylacetone) แทน เนื่องจากสปีชีส์ของพอลิเมอร์ที่ได้จากอะซิโตน เป็นแบบสายเดี่ยว (Linear polymer) นั่นเอง

ปัญหาที่มักพบบ่อย ขณะทำการโคทฟิล์มคือ มีรอยร้าวเกิดบนฟิล์ม และฟิล์มแต่ละชั้นไม่ยึดติดกัน เมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น สาเหตุการเกิดรอยร้าว นั้นสืบเนื่องมาจากขั้นตอนการทำให้ฟิล์มแห้ง (Film drying)^[36] ในตอนแรก ของเหลวส่วนใหญ่ ถูกไล่ออกไปด้วยอัตราคงที่ เจลจึงหดตัวลงเมื่อของเหลวระเหยตัวไป และเริ่มคงตัวเมื่อของเหลวระเหยจนหมด จากนั้นเจลจะไม่หดตัวต่อ ความเค้นอัด (Compressive stress) ในชั้นตอนนี้มีค่าค่อนข้างมาก ในบริเวณที่เกิดรูพรุน ซึ่งมาจากผลของแรงดันแคปิลลารี (Capillary pressure, ΔP)



รูปที่ 2.10 แสดงผลของแรงดันแคปิลลารี

เมื่อ
$$\Delta P = -2\gamma^{LV}/r \quad (2.35)$$

ตัวแปร γ^{LV} คือค่าแรงตึงผิว (Surface tension) ระหว่างของเหลวกับไอระเหย
 r เป็นรัศมีมีความโค้งของ Meniscus

การแก้ไขปัญหาของการเกิดรอยร้าวบนฟิล์ม^[37] มีทั้งหมด 5 อย่าง คือ

1. เพิ่ม Pore size ของเจล เพราะจะช่วยลดแรงตึงผิว (Surface tension) และลดแรงดันแคปิลลารีได้ตามสมการ

$$r = \frac{r'}{\cos\theta} \quad (2.36)$$

ในที่นี้ r เป็นรัศมีของ Pore size และ θ เป็นค่า Wetting angle

2. เพิ่มแรงเค้น (Strength) ของเจล
3. ลดแรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลาย
4. เติมสารเคมี (Chemical additive) ที่สามารถเป็นตัวควบคุมการแห้งของเจล
5. เปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล เพื่อสร้างเจลที่สมบูรณ์ขึ้น

รอยร้าวในเจล เกิดเนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของเน็ตเวิร์ค (Network) ของตัวเจลเอง เป็นผลให้เกิดแรงเค้น (Tensile stress) ที่บริเวณรอยร้าว (Flaws) ถ้าค่าแรงเค้นต่ำกว่า

จากการศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดรอยร้าวและปัญหาการที่ชั้นของฟิล์มไม่สมานกัน (Decohesion of film layer) Evan และคณะ^[38] ค้นพบค่าฐานนิยม (Mode) บางชุด ที่เกี่ยวกับการแยกตัว และการแตกตัวของฟิล์มที่ขึ้นกับค่าความเค้นคงค้าง (Residual stress), ความเหนียวตัว (Ductility) ของเนื้อฟิล์ม, ขั้วเสตรท และบริเวณเชื่อมต่อกันระหว่างฟิล์มกับขั้วเสตรท รวมทั้งค่ามอดูลัสความยืดหยุ่นสัมพัทธ์ (Relative elastic moduli) ของตัวฟิล์มและแผ่นขั้วเสตรท ในขั้วเสตรทที่มีความเปราะ เช่น ซิลิกอนขั้วเสตรท (Si- substrate) ในแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้ แสดงให้เห็นว่า การแยกตัวระหว่างชั้นของฟิล์ม จะเกิดที่บริเวณขอบของตัวแผ่น

การเกิดรอยร้าวในเจลนั้น เกิดเนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของเน็ตเวิร์ค (Network) ของตัวเจลเอง เป็นผลให้เกิด Tensile stress ที่บริเวณรอยร้าว (Flaws) ซึ่งถ้าค่าแรงเค้น (Strength) ของเน็ตเวิร์คสูงกว่า Tensile stress แล้ว จะทำให้รอยร้าวลดลงได้

อีกวิธีการหนึ่งที่จะช่วยลดรอยร้าวของฟิล์มลงได้คือ การเติมสารเคมี เพื่อควบคุมการแห้งของฟิล์ม (Drying Chemical Control Additive, DCCA) เช่น ฟอรัมาไมด์ (Formamide) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เพราะนอกจากจะช่วยลดอัตราการไฮโดรไลซิส และเพิ่มอัตราการควบแน่น (Condensation rate) ในช่วงของปฏิกิริยา Condensation แล้ว ยังทำให้โครงสร้างเจลใหญ่ขึ้น และ Pore size เอง จะมีขนาดสม่ำเสมอขึ้น เป็นการลดแรงดันแคปิลลารีได้อย่างดี อย่างไรก็ตาม สารเคมีจำพวก DCCA จะไม่ละลายตัวจนกว่าจะถึงจุดที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ จึงอาจมีบางส่วนตกค้างในเจล แม้จะทำการแอนนิลฟิล์ม (Film annealing) ไปแล้วก็ตาม

สิ่งสำคัญอีกประการ ซึ่งมีผลต่อลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม คือการกำหนดอัตราการขึ้นอุณหภูมิ การศึกษาในเรื่องนี้ของ Budd^[39] พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว (Rapid heating schedule, RTS) จะช่วยให้สารระเหยต่างๆ หลุดออกไปได้ในขณะที่โครงสร้างของเจลยังเปิดอยู่ จึงช่วยลดความเค้นของฟิล์มขณะเจลมีการแห้งตัวได้

ทั้งฟิล์มและแผ่นขั้วเสตรทนั้น มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากอุณหภูมิ (Thermal expansion) แตกต่างกัน จึงมีความเค้นคงค้าง (Residual stress) เหลืออยู่ในเนื้อฟิล์ม อันจะนำไปสู่การ

แตกร้าวของฟิล์ม หลังจากเผาที่อุณหภูมิสูง จึงมีค่าความเค้นเนื่องจากการเผา (Firing stress, σ) เกิดขึ้นจากการขยายตัวจากอุณหภูมิการเผาทั้งตัวฟิล์มและแผ่นซับสเตรทที่ไม่เท่ากัน ดังสมการ (2.37)

$$\sigma = E_{film} (\alpha_{film} - \alpha_{substrate}) \times (T_{firing} - T_{Room}) \quad (2.37)$$

เมื่อ E_{film} คือค่า Young's Modulus ของฟิล์ม

α_{film} เป็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากอุณหภูมิของฟิล์ม

$\alpha_{substrate}$ เป็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากอุณหภูมิของซับสเตรท

การหดตัว (Densification) ของฟิล์มเจล ส่งผลให้มีความเค้นคงค้างเกี่ยวเนื่องถึงการหดตัวอย่างมากทางปริมาตรของซับสเตรท เพราะการเปลี่ยนแปลงทางปริมาตรของฟิล์ม เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟส (Phase change) ภายในเนื้อสารเอง เช่น การเปลี่ยนแปลงเฟสจากที่เป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric phase) มาเป็น เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric phase) ส่งผลต่อเนื่องให้เกิดความเค้นภายในเนื้อสาร (Internal stress) ขึ้น

สรุปพฤติกรรมการสลายตัวและการหดตัวของฟิล์ม ได้จากการศึกษาสมบัติของฟิล์มซิลิเกต (Silicate film) โดย Logan และคณะ^[26] ดังผลในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การสลายตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ และการหดตัวของฟิล์มซิลิเกต^[26]

ช่วงอุณหภูมิ	ผลการสังเกต	ขบวนการที่เกิดขึ้น	ผลต่อความพรุน
อุณหภูมิห้อง จนถึง 200 °C	สูญเสียมวลไปบางส่วน แต่ไม่หดตัว	การคายน้ำและ ระเหยสารอินทรีย์	เล็กน้อย
200 - 550 °C	สูญเสียมวลต่อเนื่อง และ หดตัว	สารอินทรีย์ถูกทำให้ ระเหยออกมา อย่างต่อเนื่อง	เพิ่มขึ้น
550 - 700 °C	ไม่มีการสูญเสียมวล แต่ยังคงหดตัวอยู่	ซินเตอร์ริง (Sintering)	ลดลง

2.5 วิธีการหาขนาดของผลึกจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในเนื้อสาร

การศึกษาโครงสร้างของสาร สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน และหนึ่งในวิธีการเหล่านั้น คือการยิงรังสีเอ็กซ์เข้าไปในสารด้วยค่ามุม 2θ ค่าต่าง ๆ เมื่อรังสีเอ็กซ์เข้าไปชนกับอะตอมในเนื้อสาร จะเกิดการเลี้ยวเบนออกมา Bragg^[12] จึงศึกษาผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสรุปปรากฏการณ์ดังกล่าวออกมาในรูปสมการ (2.38) ซึ่งมีชื่อเรียกว่า กฎของ Bragg (Bragg's law)

$$d \sin 2\theta = n\lambda \quad (2.38)$$

สมการ (2.38) มีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาสารที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (Single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (Polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอ็กซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (Qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย ผลการวิเคราะห์จะบันทึกในรูปของค่ามุม 2θ ที่รังสีเอ็กซ์เบี่ยงเบนไปเมื่อชนกับอะตอมในเนื้อสาร และค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ I (Intensity) ซึ่งผลที่ได้ออกมาเป็นผลรวมของ Line profiles จากค่า $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ จากการแผ่รังสี (Radiate) ของโลหะเป้า (Target) ที่ใช้เป็นต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray source) ดังนั้นจึงมีผลให้ข้อมูลที่ได้ออกมาโดยเฉพาะค่าของมุม 2θ ขยับเลื่อนไปเนื่องจากผลรวมของ Line profiles นี้ ซึ่ง Rachinger^[31] เสนอวิธีการแก้ไขและแยกข้อมูลออกมาเฉพาะส่วนที่เป็น Line profiles ของ $K_{\alpha 1}$ เท่านั้น สำหรับใช้ในการคำนวณค่าต่าง ๆ เช่น ขนาดของผลึก, การวิเคราะห์และหาค่าอัตราส่วน c/a (c/a ratio) ที่แท้จริง เรียกว่าวิธีการนี้ว่า Rachinger's correction

กำหนดค่าตัวแปรสำหรับ Rachinger's correction ไว้ดังนี้

$\lambda(K_{\alpha 1})$ เป็นค่าความยาวคลื่นจาก Line profile ของรังสีเอ็กซ์จาก $K_{\alpha 1}$

$\lambda(K_{\alpha 2})$ เป็นค่าความยาวคลื่นจาก Line profile ของรังสีเอ็กซ์จาก $K_{\alpha 2}$

λ เป็นค่าความยาวคลื่นเฉลี่ยจากผลรวม Line profile ของรังสีเอ็กซ์จาก $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$

$\Delta\lambda$ เป็นระยะความยาวคลื่นของ $\lambda(K_{\alpha 1})$ และ $\lambda(K_{\alpha 2})$ ที่แยกออกจากกัน

(Dispersion separation)

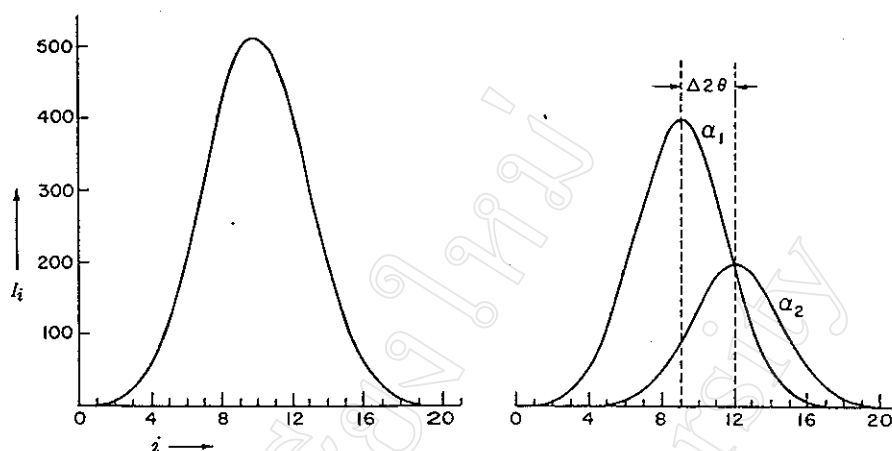
$\Delta 2\theta$ เป็นค่าผลต่างระหว่างความยาวคลื่นของ $\lambda(K_{\alpha 1})$ และ $\lambda(K_{\alpha 2})$ ในรูปของมุม 2θ

$$\text{จาก} \quad \lambda = \frac{\lambda(K_{\alpha 1}) + \lambda(K_{\alpha 2})}{2} \quad (2.39)$$

$$\text{และ} \quad \Delta\lambda = \lambda(K_{\alpha 1}) - \lambda(K_{\alpha 2}) \quad (2.40)$$

เขียนสมการการแก้ไขผลรวมค่า Line profile โดย Rachinger ในสมการที่ (2.41)

$$\therefore \Delta 2\theta = 2 \tan \theta \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \quad (2.41)$$



รูปที่ 2.11 แสดงผลรวมของ Line profile ที่เกิดจาก K_{α_1} และ K_{α_2} โลหะเป้าทองแดง (Cu-target)

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของข้อมูลทั้งหมด n จำนวนในรูปที่ 2.11 จะเห็นว่า ข้อมูลมีการกระจายตัวแบบปกติ (Normal distribution) ซึ่งสามารถอาศัย Gaussian profile ในการประมวลผลข้อมูล ดังนั้นจึงสามารถเปลี่ยนรูปสมการของสมการ (2.41) ได้ใหม่ คือ

$$\frac{\Delta 2\theta}{m} = 2 \tan \theta \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right) \quad (2.42)$$

โดย m เป็นจำนวนเต็มใด ๆ และ

$$m = 1, 2, 3, \dots$$

กำหนดเงื่อนไขการใช้ค่า m ตามจำนวนข้อมูล เพื่อใช้ในการคำนวณค่าของสมการ (2.42) ดังนี้

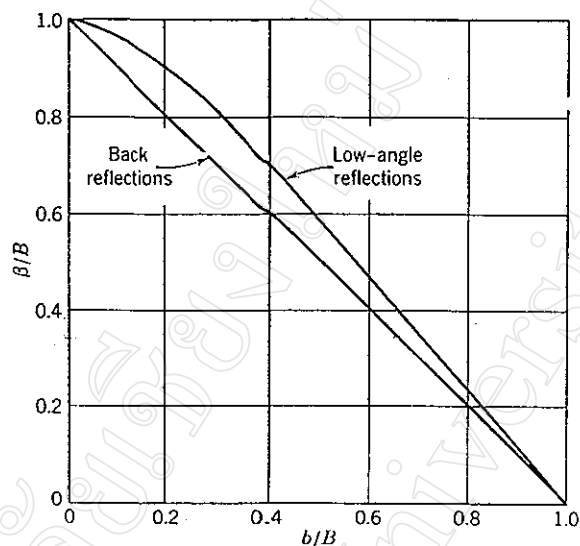
$$1 \leq n < 10, \quad m = 1$$

$$10 \leq n < 20, \quad m = 2$$

$$n \geq 20, \quad m = 3$$

เมื่อทำการแก้ไขข้อมูลด้วยวิธีการ Rachinger correction เรียบร้อยแล้ว เพื่อให้ได้ค่า Breadth width ที่แท้จริง สำหรับใช้ในการคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) และหาค่าความเครียดภายในแลตทิซ (Lattice strain)^[31] จึงต้องอาศัยการแก้ไขผลจากการรบกวน Broadening จากดิฟแฟรกโตมิเตอร์ โดยการคำนวณ Convolution ภายใต้อาณาของ High-resolution ซึ่งได้กราฟออกมาดังรูปที่ 2.12 ซึ่งเป็นผลการคำนวณจากมุม Bragg จาก Cauchy profile, $f(\varepsilon)$ และ Gaussian profile, $g(\varepsilon)$ โดยมีทั้งผลจาก Low angle และ High angle กำหนดเงื่อนไขสำหรับการพิจารณาคือ

1. Low angle : ไม่พิจารณาค่าของ Spectral breadth
2. High angle : พิจารณาและให้ความสำคัญกับ Spectral breadth



รูปที่ 2.12 แสดงการแก้ไขผลการรบกวน Broadening จาก ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ซึ่งมีผลกระทบต่
ค่า Breadth width ที่ใช้ในการคำนวณ ภายใต้สภาพ High resolution

การแก้ไขด้วยวิธีนี้ ใช้ได้ทั้งกับค่า width ซึ่งได้จาก ค่าความเข้มครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (Half-maximum Intensity) และค่า Integral breadth โดย

$$\frac{\beta}{B} + \frac{b}{B} = 1 \quad (2.43)$$

เมื่อ B เป็นค่า Breadth width ที่ half-maximum intensity

b เป็นค่า Breadth width ของเม็ดสารที่ผ่านการซินเตอร์แล้ว

β เป็นค่า Corrected breadth width

เขียนสมการ (2.42) ใหม่ เป็น

$$D = \frac{1.5418}{\beta \cos \theta_0} \quad (2.44)$$

หลังจากได้ค่า Breadth width, β ที่แก้ไขแล้ว และค่าขนาดของผลึกที่แท้จริง สามารถนำค่าทั้งสองมาหา Lattice strain ที่เกิดขึ้นในเนื้อของสารได้ ซึ่งมีทำได้หลายวิธีด้วยกัน ในที่นี้ จะกล่าวถึงเพียง 3 วิธีที่ใช้เท่านั้น

1. การหาค่า Local Strain อันเนื่องมาจาก Lattice Distortion ^[30]

จาก Lattice strain, $\varepsilon = \Delta d/d$

$$\langle S \rangle = \frac{\langle e \rangle}{d} \quad (2.45)$$

เมื่อค่า d เป็นค่า Interplanar spacing ที่มีการสะท้อนกลับเป็นแถบกว้าง, Line breadth

$$W_S^D = \frac{\langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2}{d^2} \quad (2.46)$$

ค่า $\langle e \rangle^2$ เป็นค่าความแปรปรวน (Variance) ของ Lattice strain

ถ้าค่า $\langle e \rangle$ มีค่าเป็นศูนย์ เขียนสมการ (2.46) ใหม่

$$\begin{aligned} W_S^D &= \frac{\langle e^2 \rangle}{d^2} \\ &= \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle e^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

จากค่า $\delta_s = \frac{2}{\lambda} \cos \theta \delta \theta$

ค่าความแปรปรวนในหน่วยเรเดียนของ $\delta^2(2\theta)$ ซึ่งเกี่ยวข้องกับ W_S^D

$$W_{2\theta}^D = \frac{\lambda^2}{\cos^2 \theta} W_S^D \quad (2.48)$$

แทนค่าจากสมการ(2.46) ลงใน (2.48)

$$W_{2\theta}^D = 4 \tan^2 \theta_0 \langle e^2 \rangle \quad (2.49)$$

หาค่าความเครียดได้คือ

$$\therefore \langle e^2 \rangle = \frac{W_{2\theta}^D}{4 \tan^2 \theta} = \frac{\beta}{4 \tan^2 \theta} \quad (2.50)$$

2. การหาค่าความเครียดจากการยุบตัวของแลตทิซ (Lattice softening) และการเปลี่ยนแปลงสมบัติในระบบโซลิดโซลูชัน ^[12]

Stroke และ Wilson แสดงการหาผลรวม Profile breadth ที่เกิดความเครียด(Strain, ε) เพียงอย่างเดียวในเทอม 2θ ที่มีหน่วยเป็นเรเดียน ดังสมการ (2.50)

$$\begin{aligned} \beta &= (\delta 2\theta)^D = 5 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \tan \theta \\ \therefore \langle \varepsilon^2 \rangle &= \frac{2\beta}{5 \tan \theta_0} \end{aligned} \quad (2.51)$$

3. ใช้ค่าดิฟเฟอเรนเชียล (Differential) ของสมการแบรกก์ เพื่อหาค่าความเครียดระดับจุลภาค (Micro strain) ^[41]

ให้ค่า β_I^* เป็นค่า Broadening ของสารที่ทำให้อยู่ในลักษณะที่เป็นผง

β_T^* เป็นค่า Total broadening

β_S^* เป็นค่า Broadening ที่ผ่านการแก้ไขผลจากเครื่องมือแล้ว

$$\beta_S^* = \beta_T^* - \frac{[\beta_I^*]^2}{\beta_T^*} \quad (2.52)$$

และ

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta_0}{\lambda}$$

β = corrected breadth width

θ_0 = Bragg's angle

λ = X-ray wavelength

ค่าความเครียดในระดับจุลภาค (Micro strain), ε หาได้จากสมการ (2.53)

$$\therefore \varepsilon = \frac{D \beta \cos \theta_0 - \lambda}{4 D \sin \theta_0} \quad (2.53)$$