

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุแม่เหล็ก

วัสดุแม่เหล็กถูกค้นพบและนำมาใช้เป็นเข็มทิศสำหรับบอกทิศทางในการเดินทางไปในที่ต่างๆ เช่น การเดินเรือ แม่เหล็กถูกนำมาใช้งานในชีวิตประจำวันของเราอย่างแพร่หลาย เช่น หัวอ่านเทป ลำโพง มอเตอร์ อุปกรณ์ไมโครเวฟ ของเล่นเด็ก และผลิตภัณฑ์อื่นๆ สภาพแม่เหล็กที่แตกต่างกันของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างและองค์ประกอบภายใน บางชนิดมีความเป็นแม่เหล็กแบบชั่วคราวหรือแบบอ่อน (soft) และบางชนิดเป็นแม่เหล็กแบบถาวรหรือแบบแข็ง (hard) วัสดุแม่เหล็กแต่ละชนิดจึงนำมาใช้งานที่แตกต่างกัน

วัสดุทุกชนิดบนโลกประกอบด้วยอะตอม โดยอะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียส คล้ายกับกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขดลวดวงกลมซึ่งจะทำให้มีสนามแม่เหล็กเกิดขึ้น การตอบสนองของอิเล็กตรอนและอะตอมในวัสดุแม่เหล็กจะบ่งบอกสภาพของแม่เหล็กที่แตกต่างกัน การระบุชนิดของวัสดุแม่เหล็กจึงระบุตามสภาพแม่เหล็กที่เกิดขึ้น วัสดุแม่เหล็กที่มีสภาพแม่เหล็กสูงเช่น วัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกส่วนใหญ่เป็นโลหะและตัวนำไฟฟ้า ได้แก่ Fe Co Ni และสารประกอบของธาตุทั้ง 3 ชนิดนี้เป็นต้น วัสดุแม่เหล็กจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกก็เป็นวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กสูง ส่วนใหญ่เป็นฉนวนไฟฟ้าเช่น สตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ แบเรียมเฟอร์ไรต์ และแมงกานีสเฟอร์ไรต์ เป็นต้น วัสดุเฟอร์โรแมกเนติกและเฟอร์โรแมกเนติกยังสามารถแบ่งชนิดออกได้เป็น 2 ชนิด คือแม่เหล็กแบบชั่วคราวหรือแบบอ่อน และแม่เหล็กแบบถาวรหรือแบบแข็ง เช่นเหล็กบริสุทธิ์เป็นวัสดุแม่เหล็กแบบอ่อนเมื่อเกิดแมกเนไทซ์ (magnetized) จะเกิดสนามแม่เหล็กสูงแต่เมื่อนำแหล่งจ่ายสนามแม่เหล็กออกจะหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กทันที แม่เหล็กถาวรหรือวัสดุแม่เหล็กแบบแข็งจะยังมีสภาพแม่เหล็กเหลืออยู่และสูญเสียสภาพแม่เหล็กได้ยากแม้ไม่ได้อยู่ในสนามแม่เหล็ก ก็ยังคงมีอำนาจแม่เหล็ก ส่วนแม่เหล็กที่มีสภาพแม่เหล็กต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกและเฟอร์โรแมกเนติกได้แก่ วัสดุแม่เหล็กแบบไดอะแมกเนติก พาราแมกเนติกและแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก ซึ่งจะได้อธิบายในหัวข้อถัดไป

2.2 คู่ขั้วแม่เหล็กและโมเมนต์แม่เหล็ก

พฤติกรรมทางแม่เหล็กสามารถดูได้จากโครงสร้างอะตอม โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กในวัสดุมี 3 ชนิด ได้แก่ การหมุนรอบแกนของอิเล็กตรอนเองหรือการสปิน (electron spin) การเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสหรือการออบิทอล (electron orbit) และการเคลื่อนที่รอบตัวเองของนิวเคลียสเอง (nuclear spin) ดังรูปที่ 2.1 การเคลื่อนที่ทั้งสองแบบทั้งสปินและออบิทอล ทำ

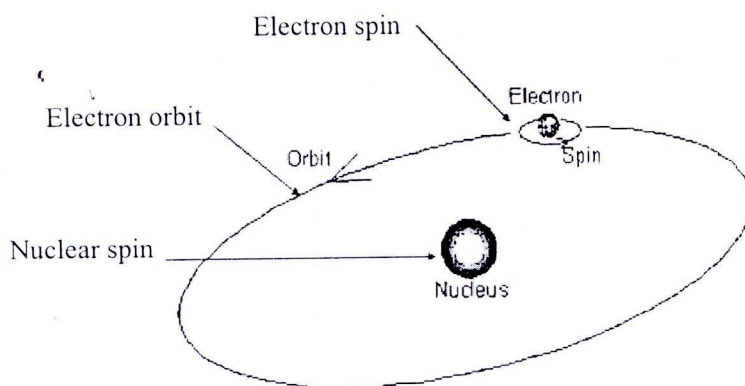
ให้เกิดการประพัตตัวของสารแม่เหล็ก เมื่อโมเมนต์แม่เหล็กเกิดจากการสปินของอิเล็กตรอนภายในอะตอม โมเมนต์ที่เกิดขึ้นเป็นค่าคงที่พื้นฐานที่เรียกว่า บอร์แมกนีตรอน (Bohr magnetron, μ_B) หาได้จาก

$$\mu_B = \text{Bohr magnetron} = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (2.1)$$

q คือ ประจุของอิเล็กตรอน (1.6×10^{-19} คูลอมป์, C)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant = 6.6261×10^{-34} จูล- วินาที, J-s)

m_e คือ มวลของอิเล็กตรอน (9.11×10^{-31} กิโลกรัม, kg)



รูปที่ 2.1 การเกิดโมเมนต์แม่เหล็กจากการสปิน การออบิทอลของอิเล็กตรอนและการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส [5]

นิวเคลียสของอะตอมประกอบด้วยนิวตรอนกับโปรตรอนซึ่งเป็นอนุภาคที่มีสปิน อย่างไรก็ตาม โมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดที่เกิดจากสปินของโปรตรอนกับนิวตรอนซึ่งรวมกันอยู่เป็นนิวเคลียสมีค่าน้อยกว่าของอิเล็กตรอนมากดังนั้นโดยทั่วไปจึงไม่นับผลโมเมนต์แม่เหล็กของนิวเคลียส

พิจารณาโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอม โดยอาศัยหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) ว่าอิเล็กตรอนสองตัวไม่อาจอยู่ในระดับพลังงานเดียวกันได้ นั่นหมายความว่าทิศทางสปินของอิเล็กตรอนจะมีทิศทางตรงข้ามกันทำให้โมเมนต์แม่เหล็กหักล้างกัน ลำดับต่อมาพบว่าโมเมนต์ที่เกิดจากออบิทอลของอิเล็กตรอนก็จะหักล้างกันด้วยเช่นกัน นั่นเป็นเหตุผลว่าสารทุกชนิดไม่เป็นสารแม่เหล็ก ธาตุทรานซิชันบางตัวที่บรรจุอิเล็กตรอนบางส่วนในชั้นพลังงาน 3d 4d และ 5d เช่น แลนทาไนด์ บรรจุอิเล็กตรอนบางส่วนในชั้น 4f มีโมเมนต์แม่เหล็กรวมไม่เท่ากับศูนย์เนื่องจากบางระดับชั้นพลังงานมีอิเล็กตรอนจับกันไม่เป็นคู่

ตารางที่ 2.1 สปินของอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน 3d ในธาตุทรานซิชันโดยลูกศรจะบอกทิศทางของสปิน [5]

โลหะ	3d					4s
Sc	↑					↑↓
Ti	↑	↑				↑↓
V	↑	↑	↑			↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

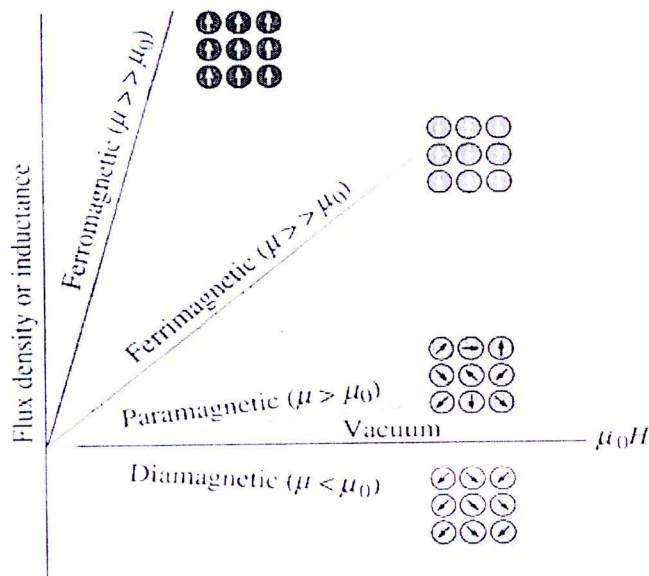
ธาตุทรานซิชันบางธาตุมีระดับพลังงานภายในยังไม่เต็ม เช่น ธาตุสแกนเดียม (Sc) จนถึงทองแดง (Cu) ดังแสดงในตาราง 2.1 พิจารณาทองแดงจะเห็นว่าที่ระดับพลังงาน 4s มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่ครบคู่ อิเล็กตรอนของโครเมียมและทองแดงจะถูกหักล้างโดยอันตรกิริยากับอะตอมอื่นๆ เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมอื่น อิเล็กตรอนที่บรรจุไม่เป็นคู่ของธาตุทองแดงจะถูกเติมให้เต็มและในระดับพลังงาน 3d ของทองแดงมีการบรรจุเป็นคู่ทั้งหมด ดังนั้นทองแดงจึงมีโมเมนต์แม่เหล็กรวมเป็นศูนย์ อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงาน 3d ของธาตุทรานซิชัน 8 ธาตุที่เหลือในตารางที่ 2.1 ไม่ได้บรรจุอิเล็กตรอนเป็นคู่ครบทั้งหมด ในแมงกานีส (Mn) สปินที่ไม่ครบคู่มี 5 อิเล็กตรอนซึ่งมีทิศทางเดียวกัน ดังนั้นแต่ละอะตอมของแมงกานีสจะมีแมกเนติกโมเมนต์ถาวร ซึ่งสัมพันธ์กับจำนวนอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ ในหลายๆ ธาตุเมื่ออะตอมจับกับอะตอมของธาตุอื่นเป็นผลึก โมเมนต์แม่เหล็กจะถูกหักล้าง ดังนั้นธาตุทรานซิชันที่อะตอมมีโมเมนต์แม่เหล็กไม่เท่ากับศูนย์จะไม่ประพฤติตัวเป็นวัสดุแม่เหล็ก ตัวอย่างเช่น ไอออนของเหล็ก (Fe^{2+}) มีโมเมนต์แม่เหล็กรวม $4\mu_B$ (สปินของอิเล็กตรอน 4 ตัว) เมื่อรวมกับ Cl กลายเป็นผลึก FeCl_2 ซึ่งไม่มีสภาพแม่เหล็ก

การตอบสนองของอะตอมต่อสนามแม่เหล็กภายนอกขึ้นอยู่กับข้อจำกัดแม่เหล็กของแต่ละอะตอมว่าจะแสดงผลต่อสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างไร ธาตุทรานซิชันส่วนมาก เช่น Cu และ Ti จะแสดงผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละอะตอมเป็นศูนย์ อย่างไรก็ตามอะตอมในนิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) ได้รับผลของอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน (exchange interaction) โดยที่การวางตัวของข้อแม่เหล็กในอะตอมหนึ่งมีผลต่ออะตอมรอบๆ ในกรณีของเหล็ก นิกเกิล และโคบอลต์ โมเมนต์

แม่เหล็กจะวางตัวในทิศทางเดียวกันและเรียกวัดูดชนิดนี้ว่าวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก ในธาตุบางชนิดเช่นโครเมียม (Cr) มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบบอดีเซนเตอร์ (body centered cubic, bcc) โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมในศูนย์กลางหน่วยเซลล์จะมีทิศทางตรงข้ามกับอะตอมที่อยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ โครงสร้างชนิดนี้ของโครเมียมจะสร้างโมเมนต์แม่เหล็กในทิศตรงข้ามกันเพื่อหักล้างกัน ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กรวมมีค่าเป็นศูนย์ เรียกวัดูดชนิดนี้ว่าวัสดุแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก วัสดุที่โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมหรือไอออนที่ต่างกัน สร้างโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามกัน แต่หักล้างกันไม่หมดเรียกวัดูดชนิดนี้ว่าวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริแมกเนติก

2.3 ชนิดของวัสดุแม่เหล็ก

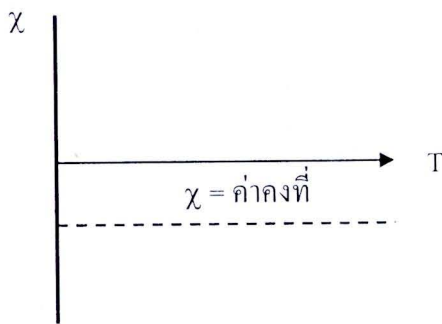
เมื่อวัสดุอยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กการประพฤติตัวของแม่เหล็กแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน แบ่งได้เป็น 6 ชนิด แสดงดังรูปที่ 2.2 ที่แสดงถึงชนิดของวัสดุแม่เหล็กได้แก่วัสดุแม่เหล็กไดอะแมกเนติก วัสดุแม่เหล็กพาราแมกเนติก วัสดุแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริแมกเนติกและวัสดุแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก



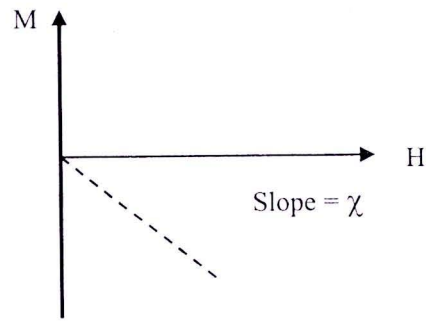
รูปที่ 2.2 การประพฤติตัวของแม่เหล็กแต่ละชนิด [5]

2.3.1 วัสดุแม่เหล็กไดอะแมกเนติก

วัสดุแม่เหล็กไดอะแมกเนติก (diamagnetic material) ประกอบด้วยอะตอมที่ไม่มีสภาพแม่เหล็ก เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่วัสดุแม่เหล็กชนิดนี้แมกเนไทเซชันลัพท์ที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยมาก และมีทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ให้กับวัสดุค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก (susceptibility, χ) จะขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกและอุณหภูมิโดยค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กที่ได้จะมีค่าเป็นลบและอยู่ในระดับ 10^{-5} ดังรูปที่ 2.3 ที่แสดงความสัมพันธ์ของ 2.3 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก 2.3 (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กภายนอกและค่าแมกเนไทเซชันของวัสดุไดอะแมกเนติกที่มีค่าคงที่เป็นลบ วัสดุแม่เหล็กไดอะแมกเนติกนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนที่ในออบิทอลของอิเล็กตรอนภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก สภาพแม่เหล็กนี้สามารถเกิดกับอะตอมที่เป็นแม่เหล็กเช่นกันแต่จะเกิดน้อยมากแต่จะเกิดขึ้นแรงมากกับสารตัวนำยิ่งยวด



(ก)



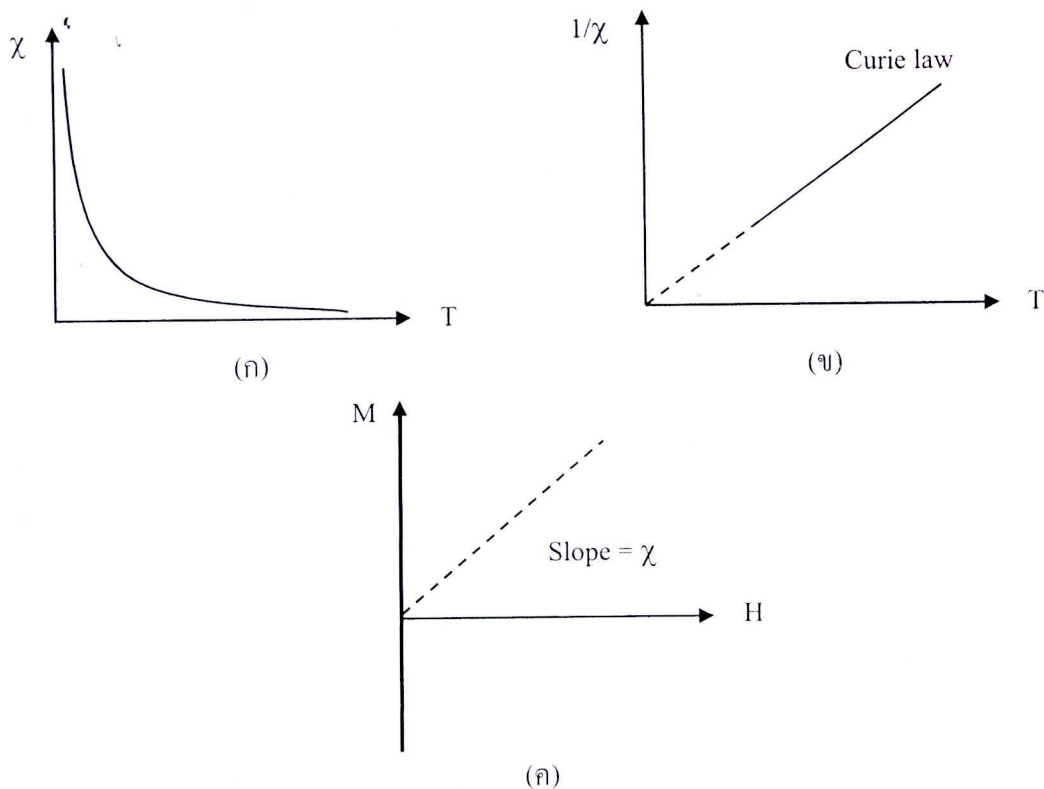
(ข)

รูปที่ 2.3 กราฟของวัสดุไดอะแมกเนติกแสดง (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กและ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กภายนอกและค่าแมกเนไทเซชัน [6]

2.3.2 วัสดุแม่เหล็กพาราแมกเนติก

วัสดุแม่เหล็กพาราแมกเนติก (paramagnetic material) เกิดจากโมเมนต์แม่เหล็กถาวร ของบางอะตอมหรือทุกอะตอมมีอันตรกิริยากับ โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมอื่นๆ ดังนั้นจะมีการวางตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางต่างๆ อย่างอิสระเรียกวัสดุนี้ว่าวัสดุพาราแมกเนติกของอะตอมอิสระ เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกกับวัสดุแม่เหล็กชนิดนี้ ทิศทางของโมเมนต์ของวัสดุจะเปลี่ยนไปโดยแมกเนไทเซชันจะถูกเหนี่ยวนำให้ขนานกับสนามแม่เหล็ก แมกเนไทเซชันที่เกิดขึ้นจะมีขนาดอ่อน แมกเนไทเซชันจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและการเปลี่ยนแปลงของแมกเนไทเซชันจะมีความสัมพันธ์

กับสนามแม่เหล็กภายนอกกลายเป็นเชิงเส้นมากขึ้นที่สนามแม่เหล็กต่ำ ส่วนค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นและจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.4 แสดงกราฟของวัสดุพาราแมกเนติก 2.4 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก 2.4 (ข) อุณหภูมิและส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กและ 2.4 (ค) สนามแม่เหล็กภายนอกและค่าแมกเนไตเซชัน จะเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก ของวัสดุพาราแมกเนติกมีลักษณะเป็นเชิงเส้นตามกฎของคูรี (Curie law) โดยทั่วไปค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก จะมีค่าอยู่ระหว่าง 10^{-3} ถึง 10^{-5} การทดลองในวัสดุจริงพบว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ จะไม่เป็นไปตามกฎของคูรี ตัวอย่างวัสดุที่มีสภาพเป็นพาราแมกเนติกเช่น อลูมิเนียม ไทเทเนียมและโลหะผสมของทองแดง เป็นต้น

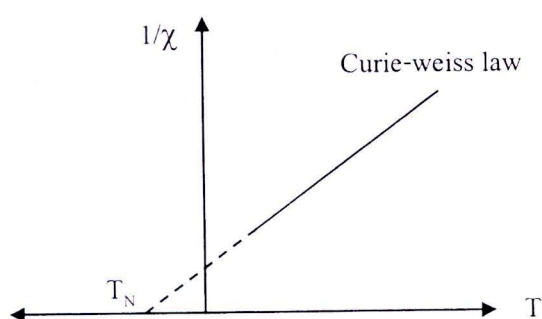


รูปที่ 2.4 กราฟของวัสดุพาราแมกเนติกแสดง (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก (ข) อุณหภูมิและส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กและ (ค) สนามแม่เหล็กภายนอกและค่าแมกเนไตเซชัน [6]

2.3.3 วัสดุแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก

วัสดุแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic material) ลักษณะการวางตัวของโมเมนต์แม่เหล็กจะมีทิศทางตรงข้ามกันทำให้แมกเนไตเซชันที่มีค่าเป็นศูนย์ขณะที่ยังไม่ใส่สนามแม่เหล็ก

ภายนอก การวางตัวตรงข้ามกันของโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมเป็นผลมาจากอันตรกิริยาของอะตอมข้างเคียงที่เรียกว่าอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนซึ่งมีค่าเป็นลบ เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่วัสดุ สนามแม่เหล็กจะพยายามเหนี่ยวนำโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมให้หันไปตามทิศทางของสนามแม่เหล็ก จากรูปที่ 2.5 เมื่อพิจารณาค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมินีล (Neel Temperature, T_N) ค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กจะลดลงและที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมินีลค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กจะมีลักษณะคล้ายวัสดุแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก ที่อุณหภูมินีลจะได้ค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กสูงสุด ตัวอย่างวัสดุแม่เหล็กแบบแอนไทเฟอร์โรแมกเนติกเช่น MnO CoO และ $MnCl_2$ เป็นต้น

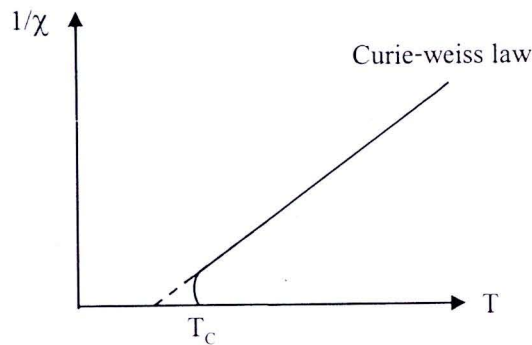


รูปที่ 2.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กของวัสดุแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก [6]

2.3.4 วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก

วัสดุเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic material) จะมีลักษณะตรงกันข้ามกับแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก นั่นคือมีอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน เป็นบวก ซึ่งจะทำให้โมเมนต์แม่เหล็กวางตัวในทิศทางเดียวกันกับอะตอมข้างเคียง เรียกสนามนี้ว่าสนามแลกเปลี่ยน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกจะมีลักษณะคล้ายกับแม่เหล็กพาราแมกเนติกเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss อย่างไรก็ตามค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก จะหาไม่ได้ที่อุณหภูมิกูรี (Curie temperature, T_C) เนื่องจากค่าแมกเนโตเซชันเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิกูรี พลังงานความร้อนจะมีผลต่อโมเมนต์แม่เหล็กน้อยลงทำให้เกิด spontaneous magnetization ในขณะที่ยังไม่ได้จ่ายสนามแม่เหล็กภายนอก spontaneous magnetization นี้จะมีค่าสูงที่สุดที่ 0 เคลวิน ซึ่งที่อุณหภูมินี้พลังงานของโมเมนต์แม่เหล็กจะไม่มีผลจากพลังงานความร้อน ซึ่งจะทำให้โมเมนต์ทุกอันวางตัวในทิศทางเดียวกันหมด เราเรียกบริเวณนี้ว่าโดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) แต่ละโดเมนจะประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก ในวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามแม่เหล็กภายนอกจะทำให้เกิดแมกเนโตเซชันสูงสุด (M_s) เมื่อจ่ายสนามแม่เหล็ก (H) มากพอทำให้แมกเนโตเซชันมี

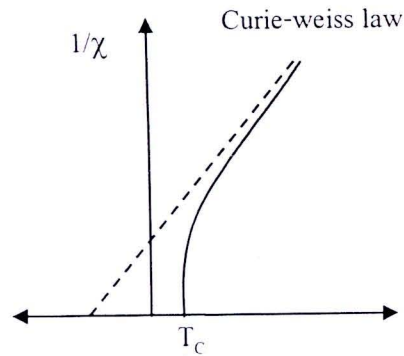
แนวโน้มที่จะอึดตัว ถ้าให้สนามแม่เหล็กสูงสุดเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องระหว่างบวกและลบ จะเกิดกระบวนการกลับทิศตามสนามทำให้ได้ วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ขึ้น โดยกระบวนการเกิดวงฮิสเทอรีซิสจะอธิบายในหัวข้อ 2.4 ต่อไป จากรูป 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับส่วนกลับของค่า susceptibility ($1/\chi$) ของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีลักษณะเป็นเชิงเส้นคล้ายกับวัสดุพาราแมกเนติก



รูปที่ 2.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก [6]

2.3.5 วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริแมกเนติก

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริแมกเนติก (ferrimagnetic material) เมื่อพิจารณาลักษณะของวัสดุในระดับจุลภาคจะคล้ายกับวัสดุแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติกแต่ขนาดแมกเนโตเซชันไม่เท่ากันแต่สมบัติในระดับมหภาคในช่วงอุณหภูมิคูรีจะใกล้เคียงกับสารแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกแต่มีค่าน้อยกว่า มีค่าความนำไฟฟ้าต่ำเนื่องจากวัสดุเฟอร์ริแมกเนติกส่วนใหญ่เป็นสารประกอบออกไซด์ ค่าความต้านทานจึงสูงกว่าสารเฟอร์โรแมกเนติก เมื่อนำมาใช้ทำแกนหม้อแปลงจะให้ความสูญเสียน้อย จากรูป 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับส่วนกลับของค่า susceptibility ($1/\chi$) ของวัสดุเฟอร์ริแมกเนติก แสดงลักษณะเป็นเชิงเส้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีคล้ายกับวัสดุพาราแมกเนติก เช่นเดียวกับวัสดุประเภทเฟอร์โรแมกเนติกแต่มีค่า susceptibility (χ) ที่ต่ำกว่าวัสดุประเภทเฟอร์โรแมกเนติก



รูปที่ 2.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับส่วนกลับของค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กของวัสดุเฟอร์ริแมกเนติก [6]

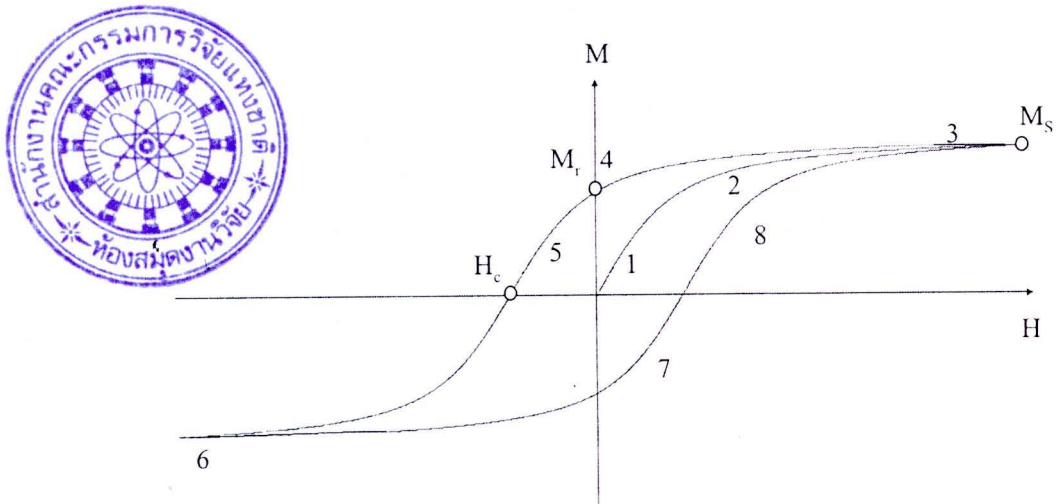
2.3.6 วัสดุแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic)

วัสดุเฟอร์โรแมกเนติกจะประกอบไปด้วยโดเมนแม่เหล็กหลายโดเมนโดยที่แต่ละโดเมนถูกกั้นด้วยผนังโดเมน (domain wall) แต่เมื่อวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกมีขนาดอนุภาคเล็กลงจนถึงค่าวิกฤติค่าหนึ่งจะทำให้พลังงานของผนังโดเมนมีค่าไม่มั่นคง ซึ่งจะส่งผลทำให้อนุภาคเฟอร์โรแมกเนติกทั้งอนุภาคเกิดเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (single magnetic domain) ซึ่งจะทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่ ขึ้นมานั้นคือ ปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic phenomenon) โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic particles) จะมีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่มั่นคงอันเนื่องมาจากการแปรปรวนของอุณหภูมิ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า อนุภาคเหล่านี้จะไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กเมื่อไม่ได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก อนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติกสามารถนำไปใช้ประโยชน์มากมาย เช่น การใช้นำส่งยาหรือสารออกฤทธิ์ ไปยังอวัยวะเป้าหมายโดยการควบคุมด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกร่างกาย เป็นต้น

2.4 วงฮิสเทอรีซิส

วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของวัสดุแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกและแบบเฟอร์ริแมกเนติก เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของค่าแมกเนไทเซชันที่มีทั้งแบบแม่เหล็กชั่วคราวหรือแม่เหล็กอ่อนและแบบแม่เหล็กถาวรหรือแม่เหล็กแข็งซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

จากรูปที่ 2.8 เมื่อพิจารณาที่ช่วงเริ่มต้นตำแหน่งที่ 1 เมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอก (H) แมกเนไตเซชันจะเพิ่มเป็นเส้นตรงมีลักษณะเปลี่ยนกลับได้ (reversible) กล่าวคือเมื่อลดสนามสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอกแมกเนไตเซชันจะลดลงในทิศทางเดิม และเมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอกต่อจากช่วงดังกล่าวไปตำแหน่งที่ 2 แมกเนไตเซชันจะเพิ่มอย่างรวดเร็วและถึงค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว (Magnetization saturation, M_s) ในตำแหน่งที่ 3

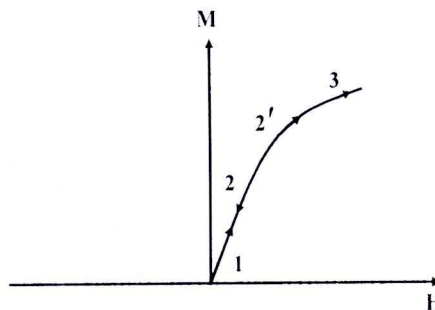


รูปที่ 2.8 วงฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกและแบบเฟอร์ริแมกเนติก [7]

พิจารณาดำแหน่งที่ 3 ถ้าเพิ่มสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอกต่อไปหลังจากช่วงนี้ค่าแมกเนไตเซชันจะไม่เพิ่มขึ้นและเมื่อลดสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอกกลับลงมาเป็นศูนย์ แมกเนไตเซชันจะไม่ลดลงในทิศทางเดิมเข้าสู่ค่าศูนย์แต่จะรักษาค่าหนึ่งซึ่งใกล้เคียงกับค่าอิ่มตัวในกรณีแม่เหล็กถาวร พิจารณาดำแหน่งที่ 3 ไปยังตำแหน่งที่ 4 สภาวะดังกล่าวแสดงว่าโมเมนต์แม่เหล็กยังวางตัวขนานกันอยู่ได้แม้ว่าไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกบังคับ เรียกสภาวะที่มีแมกเนไตเซชันในวัสดุเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกบังคับนี้ว่าสภาพคงค้างแม่เหล็ก (remanence, M_r) ซึ่งจะรักษาค่าดังกล่าวอยู่นานเท่าใดขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ ถ้าต้องการทำลายแมกเนไตเซชันนี้จะต้องใช้สนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอก ซึ่งมีทิศตรงข้ามกับครั้งแรก คือตำแหน่งที่ 4 ถึงตำแหน่งที่ 5 ค่าสนามที่ทำให้แมกเนไตเซชันเป็นศูนย์เรียกว่าค่าลบล้างสภาพแม่เหล็ก (coercivity, H_c)

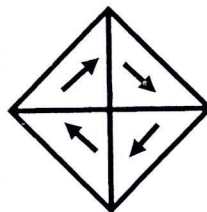
พิจารณาดำแหน่งที่ 5 ถึงตำแหน่งที่ 6 เมื่อเพิ่มค่าของสนามในทิศตรงข้ามต่อไปแมกเนไตเซชันจะเปลี่ยนทิศ และเข้าสู่ค่าอิ่มตัวในทิศตรงข้าม เมื่อลดสนามบังคับจากภายนอกกลับลงมาเป็นศูนย์จะมีค่าคงค้างแม่เหล็กในทิศตรงข้ามคือตำแหน่งที่ 6 ถึงตำแหน่งที่ 7 โดยสามารถอธิบายแมกเนไตเซชันตามกฎของ Weiss ได้ดังนี้

- 1) อะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรรวมเหมือนอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุพาราแมกเนติก แต่อันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของเฟอร์โรแมกเนติกเป็นไปอย่างแรงกว่า อันตรกิริยาที่สำคัญ คืออันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กซึ่งเกิดจากสปินของอิเล็กตรอน อันตรกิริยาดังกล่าวนี้เรียกว่าอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน
- 2) อันตรกิริยาแลกเปลี่ยน ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กบางกลุ่มวางตัวขนานกันและชี้ไปในทิศเดียวกัน กลุ่มของโมเมนต์แม่เหล็กที่ชี้ไปในทิศเดียวกันเรียก แมกเนติกโดเมน (magnetic domain) แต่ละโดเมนมีขนาดประมาณ 10^{-6} - 10^{-3} ลบ.ซม. และมีโมเมนต์แม่เหล็กประมาณ 10^{17} - 10^{21} ตัว ดังนั้นในแต่ละโดเมนจะมีแมกเนไทเซชันอย่างถาวร (permanent magnetization) โดยไม่ต้องมีสนามแม่เหล็กภายนอกมาบังคับ สภาวะที่มีแมกเนไทเซชันภายในโดเมนโดยไม่มีสนามบังคับ เรียกว่า spontaneous magnetization



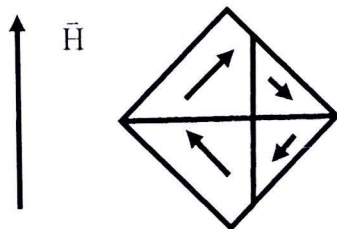
รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกเนไทเซชันและค่าสนามแม่เหล็กภายนอกที่ตำแหน่งต่างๆกัน [7]

รูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแมกเนไทเซชันและค่าสนามแม่เหล็กภายนอกที่ตำแหน่งต่างๆกัน สามารถอธิบายได้ด้วยการพิจารณาของการขยับตัวของผนังโดเมน (domain wall displacement) และการหมุนโดเมน (domain rotation) ดังรูปที่ 2.10 - 2.12



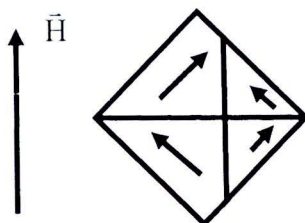
รูปที่ 2.10 การวางตัวของแมกเนไทเซชันแบบสุ่มในตำแหน่งที่ 1 ในรูปที่ 2.9 [8]

จากรูปที่ 2.10 แสดงการวางตัวของแมกเนไตเซชันแบบสุ่มในตำแหน่งที่ 1 (ในรูปที่ 2.9) แมกเนไตเซชันเป็นผลจากกลุ่มของโดเมน แต่ละโดเมนจะมีการวางตัวแบบสุ่ม (random) ทำให้ชิ้นวัสดุจะไม่แสดงแมกเนไตเซชันลัพธ์ออกมา



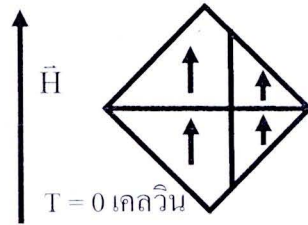
รูปที่ 2.11 การวางตัวของแมกเนไตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกในตำแหน่งที่ 1 ไปตำแหน่งที่ 2 ในรูปที่ 2.9 [8]

รูปที่ 2.11 แสดงการวางตัวของแมกเนไตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกในตำแหน่งที่ 1 ไปถึงตำแหน่งที่ 2 (ในรูปที่ 2.9) เมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอกโดเมนที่มีแมกเนไตเซชันในทิศของสนามจะขยายตัวเพิ่มปริมาตรออกไปแทนโดเมนที่แมกเนไตเซชันที่สวนทางกับสนาม วัสดุจะแสดงแมกเนไตเซชันลัพธ์ในทิศของสนามทำให้แมกเนไตเซชันมีค่าสูงขึ้น ถ้าสนามแม่เหล็กภายนอกที่จ่ายให้มีความไม่สูงมาก เมื่อลดสนามกลับลงเป็นศูนย์โดเมนที่ขยายตัวออกจะลดขนาดลงได้ การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนจึงย้อนกลับได้ (reversible)



รูปที่ 2.12 การวางตัวของแมกเนไตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกตามตำแหน่งที่ 2 ถึงตำแหน่งที่ 2' ในรูปที่ 2.9 [8]

จากรูป 2.12 แสดงการวางตัวของแมกเนไตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกตามตำแหน่งที่ 2 ถึงตำแหน่งที่ 2' (ในรูปที่ 2.9) เมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกมีค่าสูงโดเมนที่ขยายตัวจะไม่สามารถลดขนาดกลับลงมาได้ การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนย้อนกลับไม่ได้ (irreversible) การเพิ่มสนามต่อไปจะทำให้โดเมนขยายตัวออกและแมกเนไตเซชันเพิ่มอย่างรวดเร็ว

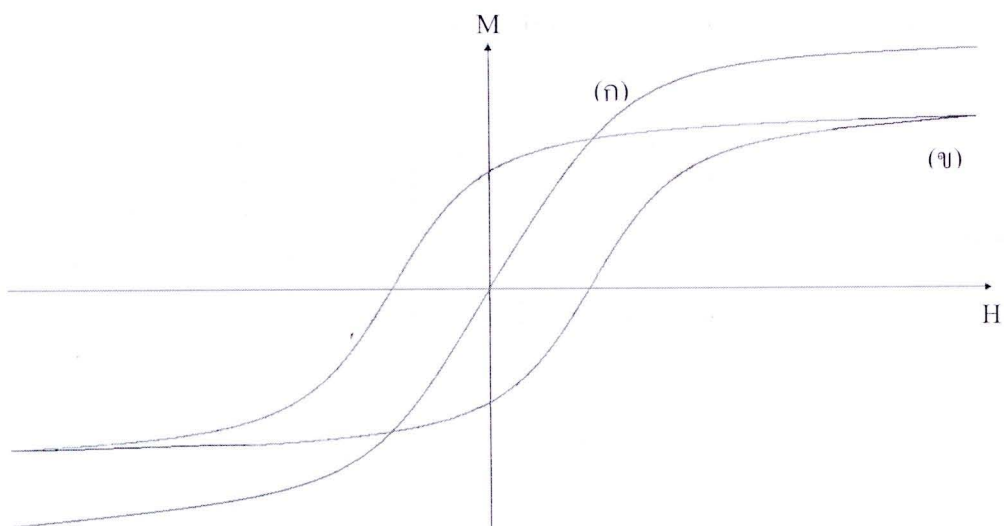


รูปที่ 2.13 การวางตัวของแมกเนโตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกตามตำแหน่งที่ 2' ถึงตำแหน่งที่ 3 ในรูปที่ 2.9 [8]

จากรูปที่ 2.13 แสดงการวางตัวของแมกเนโตเซชันเมื่อจ่ายสนามแม่เหล็กภายนอกตามตำแหน่งที่ 2' ถึงตำแหน่งที่ 3 (ในรูปที่ 2.9) สนามแม่เหล็กภายนอกที่จ่ายให้มีค่าสูงขึ้นจนโดเมนไม่ขยายตัวอีกแต่จะมีการกลับตัวของโดเมนซึ่งมีแมกเนโตเซชันสวนกับสนามทำให้มีโมเมนต์แม่เหล็กชี้ในทิศของสนาม แมกเนโตเซชันในช่วงนี้เพิ่มได้ช้าและเข้าสู่ค่าอิ่มตัว ถ้าต้องการให้แมกเนโตเซชันของโดเมนทั้งหมดชี้ไปทิศเดียวกับสนาม เราต้องลดอุณหภูมิของวัสดุลงเพื่อลดการกระตุ้นด้วยความร้อนและการสั่นสะเทือนของโครงสร้าง

2.5 การแบ่งชนิดของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกและวัสดุเฟอร์รีแมกเนติก

วัสดุเฟอร์โรแมกเนติกและเฟอร์รีแมกเนติกสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ได้คือวัสดุแม่เหล็กชั่วคราวหรือวัสดุแม่เหล็กอ่อน (Soft magnetic materials) และวัสดุแม่เหล็กถาวรหรือวัสดุแม่เหล็กแข็ง (hard magnetic materials) รูปที่ 2.14 แสดงวงฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก (ก) แม่เหล็กแบบชั่วคราว สามารถประยุกต์ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และ (ข) แม่เหล็กแบบถาวรเช่นพวกวัสดุแม่เหล็กถาวรชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.14 วงฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก (ก) แม่เหล็กแบบชั่วคราว (ข) แม่เหล็กแบบถาวร [7]

2.5.1 วัสดุแม่เหล็กชั่วคราวหรือวัสดุแม่เหล็กแบบอ่อน

วัสดุแม่เหล็กชั่วคราวหรือวัสดุแม่เหล็กแบบอ่อน (soft magnetic material) วัสดุชนิดนี้มีค่า สภาพให้ซึมผ่านได้ ของแม่เหล็กสูง สามารถมีสภาพแม่เหล็กและหมดสภาพแม่เหล็กได้ง่าย มีค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กต่ำประมาณ $10^{-2} - 1$ A/m ในวัสดุเช่นนี้ผนังโดเมนจะต้องเคลื่อนที่ได้ง่ายและเปลี่ยนกลับได้ง่ายเพื่อให้แมกเนไตเซชันเปลี่ยนได้รวดเร็วตามสนามแม่เหล็กบังคับจากภายนอก โครงสร้างของวัสดุจึงต้องไม่มีจุดขัดขวางหรือสิ่งขัดขวางการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน ตัวอย่างของวัสดุแม่เหล็กอ่อนได้แก่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่างๆ

2.5.2 วัสดุแม่เหล็กถาวรหรือวัสดุแม่เหล็กแบบแข็ง

วัสดุแม่เหล็กถาวรหรือวัสดุแม่เหล็กแบบแข็ง (hard magnetic material) วัสดุนี้มีค่าสภาพให้ซึมผ่านได้ (permeability) ของแม่เหล็กต่ำ ทำให้มีสภาพแม่เหล็กและหมดสภาพแม่เหล็กได้ยาก มีสภาพลบล้างแม่เหล็กสูงกว่าวัสดุแม่เหล็กชั่วคราวหมื่นหรือแสนเท่า ผนังโดเมนของวัสดุนี้เคลื่อนที่ได้ยากเนื่องจากมีจุดขัดขวาง วัสดุเช่นนี้ใช้ทำแม่เหล็กถาวร วัสดุแม่เหล็กแข็งได้แก่ แม่เหล็กถาวรชนิดต่างๆ

2.6 วัสดุเฟอร์ไรต์

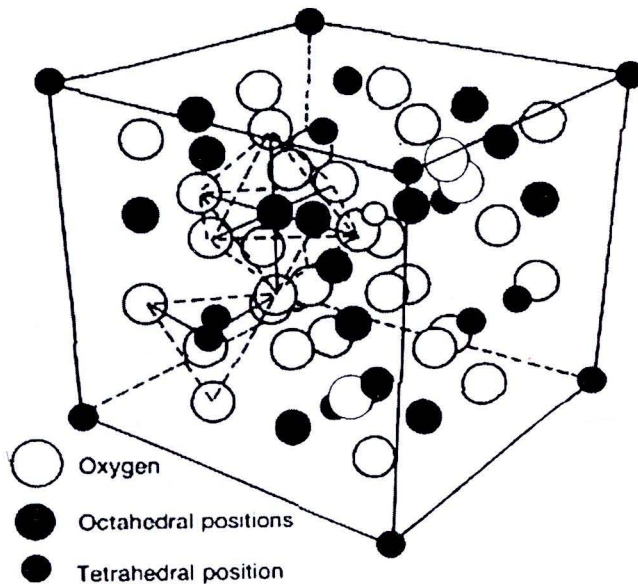
เฟอร์ไรต์เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนค่าทางแม่เหล็กของวัสดุเฟอร์ไรต์ให้มีคุณสมบัติตามงานที่ต้องการใช้ เช่น งานวิจัยนี้ที่สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ซึ่งเป็นเฟอร์ไรต์ชนิดแข็งหรือถาวร โครงสร้างของวัสดุที่มีสมบัติทางแม่เหล็กของสารเฟอร์ไรต์ มี 3 รูปแบบ

2.6.1 สปิเนลเฟอร์ไรต์

สปิเนลเฟอร์ไรต์ (spinel ferrites) เป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในพวกเฟอร์ริแมกเนติกออกไซด์ มีทั้งสปิเนลแบบปกติ (normal spinel) และสปิเนลแบบกลับทิศทาง (inverse spinel) วัสดุที่เป็นแม่เหล็กโดยมากจะเป็นแบบสปิเนลแบบกลับทิศทาง มีสูตรทั่วไปคือ AB_2O_4 เช่น $ZnFe_2O_4$ มีรูปร่างเป็นแบบลูกบาศก์

- 1) สปิเนลแบบปกติ ประจุ $2+$ ทั้งหมดจะอยู่ในตำแหน่งของเตตระฮีดรอล (tetrahedral site) และประจุ $3+$ ทั้งหมดจะอยู่ในตำแหน่งของออกตะฮีดรอล (octahedral site)
- 2) สปิเนลแบบกลับทิศทาง ประจุ $3+$ ครึ่งหนึ่งในทั้งหมดจะอยู่ในตำแหน่งของเตตระฮีดรอล และประจุ $3+$ อีกครึ่งหนึ่ง จะไปรวมกับประจุ $2+$ ทั้งหมดบรรจุอยู่ในตำแหน่งของออกตะฮีดรอล โดย

การกระจายของประจุ $2+$ ระหว่างเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอลจะขึ้นอยู่กับทางเลือกอยู่ของประจุ (preference)

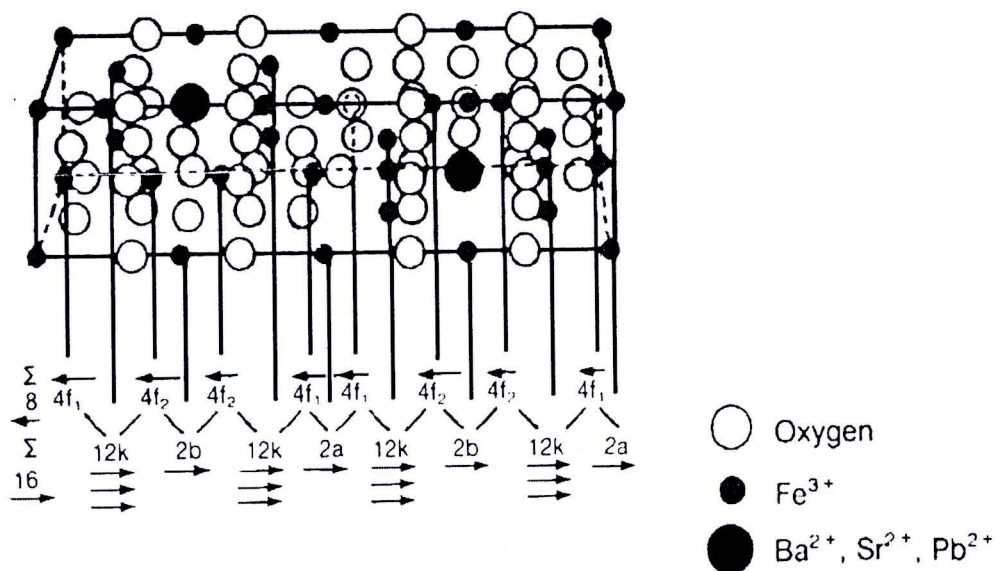


รูปที่ 2.15 โครงสร้างแบบสปินเนล [9]

รูปที่ 2.15 แสดงโครงสร้างแบบสปินเนลโดยตำแหน่งวงกลมสีขาวแทนการบรรจุของออกซิเจน วงกลมสีแดงแทนตำแหน่งอะตอมที่บรรจุในออกตะฮีดรอล และวงกลมสีน้ำเงินแทนการบรรจุในตำแหน่งของเตตระฮีดรอล

2.6.2 เฮกซะโกนอลเฟอร์ไรท์

เฮกซะโกนอลเฟอร์ไรท์ (hexagonal ferrites) ส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุจำพวก magnetoplumbite เป็นตัวสำคัญ วัสดุจำพวก magnetoplumbite หรือ M-type hexagonal ferrites สูตรทั่วไปคือ $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ โดย Me โดยส่วนมากคือ Ba^{2+} , Sr^{2+} หรือ Pb^{2+} โดยตำแหน่งของไอออนของประจุ $2+$ และไอออนของประจุ $3+$ จะมีการแทนที่ของ ไอออนของ Fe^{3+} ภายในโครงสร้าง จากรูปที่ 2.16 แสดงโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลโดยตำแหน่งวงกลมสีขาวแทนการบรรจุของไอออนของออกซิเจน วงกลมสีแดงแทนตำแหน่งไอออนของ Fe^{3+} และวงกลมสีน้ำเงินแทนการบรรจุไอออนของ Ba^{2+} , Sr^{2+} หรือ Pb^{2+}



รูปที่ 2.16 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล [9]

วัสดุแม่เหล็กสตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรต์มีสูตรทางเคมี $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลเป็นเฟอร์ริแมกเนติกมี $S=5/2$ สำหรับทุกไอออนของเหล็กในปีค.ศ. 1950 Gorter ทำนายว่าไอออนของเหล็กที่มีโครงสร้างไตรโกนอลไบปิรามิดอล (trigonal bipyramidal) ที่ตำแหน่ง $2b$ และออกตะฮีดรอล (octahedral) ที่ตำแหน่ง $2a$, $12k$ มีการวางตัวของสปินขนานกันและมีทิศทางตรงข้ามกับไอออนของเหล็กที่ตำแหน่ง $4f_1$ และ $4f_2$ มี space group เป็น $P6_3/mmc$ แลททิซพารามิเตอร์ $a = 0.58836$ นาโนเมตร และ $c = 2.30376$ นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้างจะเป็นสองรูปแบบในหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ไอออนของสตรอนเทียม (Sr) และไอออนของเหล็ก (Fe) จะจับกับไอออนของออกซิเจนในแต่ละ closed pack ออกซิเจนมีลักษณะเป็นชั้นๆ โดยมีทั้งหมด 10 ชั้นตามแนวแกน c ส่วนในผลึกจะมีไอออนของเหล็กที่ถูกวางอยู่ในโครงสร้าง 3 โครงสร้าง คือเตตระฮีดรอล (tetrahedral), (FeO_4) ที่ตำแหน่ง $4f_1$ ไตรโกนอลไบปิรามิดอล (trigonal bipyramidal), (FeO_5) ที่ตำแหน่ง $2b$ และออกตะฮีดรอล (octahedral), (FeO_6) ที่ตำแหน่ง $2a$, $12k$ และ $4f_2$

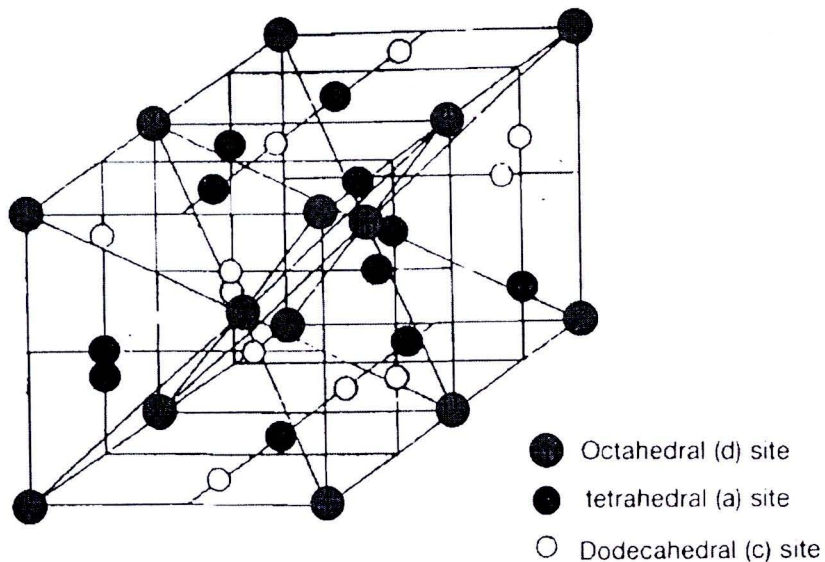
ตารางที่ 2.2 ตำแหน่งของอะตอมและผลการคำนวณสำหรับวัสดุแม่เหล็กสตรอนเทียมเฮกซะเฟอไรต์ ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) ของรูปแบบของ Gorter เมื่อมี space group เป็น $P6_3/mmc$ แลชทิสพารามิเตอร์ $a = 0.58836$ นาโนเมตร และ $c = 2.30376$ นาโนเมตร [5]

อะตอม	ตำแหน่งไอออนของอะตอม	สมมาตร	ตำแหน่งอะตอม	ระยะห่างระหว่างอะตอม (นาโนเมตร)	ประจุ (อิเล็กตรอน)	โมเมนต์แม่เหล็ก (μ_B)
Sr	2d	$\bar{6}m2$	1/3, 2/3, 0.75	0.19	+0.44	0
Fe(1)	2a	$\bar{3}m$	0, 0, 0	0.09	+2.65	4.11
Fe(2)	2b	$\bar{6}m$	0, 0, 1/4	0.09	+2.83	3.95
Fe(3)	4f ₁	3m	1/3, 2/3, 0.02718	0.09	+3.09	-3.88
Fe(4)	4f ₂	3m	1/3, 2/3, 0.19091	0.09	+2.86	-3.79
Fe(5)	12k	m	0.16886, 0.33772, 0.89083	0.09	+2.78	4.06
O(1)	4e	3m	0, 0, 0.1514	0.14	-1.84	0.39
O(2)	4f	3m	0, 0, 0.9446	0.14	-1.48	0.09
O(3)	6h	mm	0.1819, 0.3639, 1/4	0.14	-1.50	0.07
O(4)	12k	m	0.1564, 0.3127, 0.05252	0.14	-1.75	0.13
O(5)	12k	m	0.5039, 0.0078, 0.15092	0.14	-1.862	0.23
V(1) ^a	6g	2/m	1/2, 0, 0	0.11	-0.60	-0.07
V(2) ^a	4f	3m	1/3, 2/3, 0.0993	0.11	-0.54	-0.08
V(3) ^a	4f	3m	1/3, 2/3, 0.6294	0.06	-0.15	0
รวม					0	40

^a หมายเหตุ V เป็นตำแหน่งที่ไม่มีไอออน

2.6.3 การ์เนท

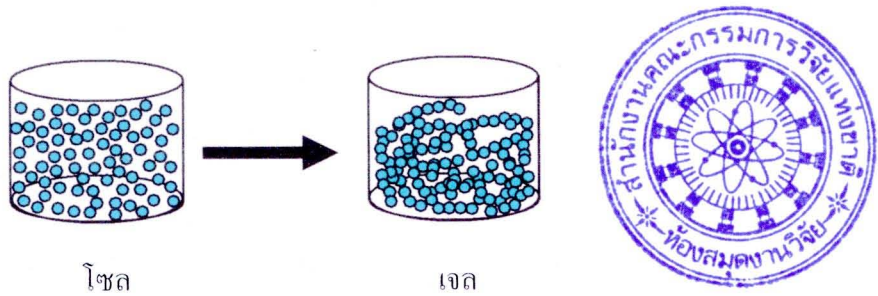
การ์เนท (garnets) เป็นโครงสร้างทางแม่เหล็กที่มีความซับซ้อนที่สุด สูตรทั่วไปคือ $N_3Fe_5O_{12}$ โดย N แทนไอออนของประจุ 3+ ของแรเอิร์ท (trivalent rare-earth) รวมทั้งยิทเทรียม (Yttrium) และแลนทานัม (Lanthanum) มีการแทนที่ตำแหน่ง (interstitial sites) 3 ชนิด เกิดจากการรวมตัวของโครงสร้างคิวบิก (cubic packing) ของไอออน 2- ของออกซิเจน ไอออนของประจุ 5+ (ferric ions) บรรจุในตำแหน่งออกตะฮีดรอล (octahedral sites) และเตตระฮีดรอล (tetrahedral sites) ไอออนของประจุ 3+ ของ แรเอิร์ท (trivalent rare-earth) บรรจุในดิดะคะฮีดรอล (dodecahedral sites) จากรูป 2.17 แสดงโครงสร้างแบบการ์เนท ตำแหน่งวงกลมสีแดงแทนการบรรจุในตำแหน่งของออกตะฮีดรอล วงกลมสีน้ำเงินแทนตำแหน่งบรรจุในตำแหน่งของเตตระฮีดรอล และวงกลมสีขาวแทนการบรรจุในตำแหน่งดิดะคะฮีดรอล



รูปที่ 2.17 โครงสร้างแบบการ์เนท [9]

2.7 กระบวนการโซลเจล

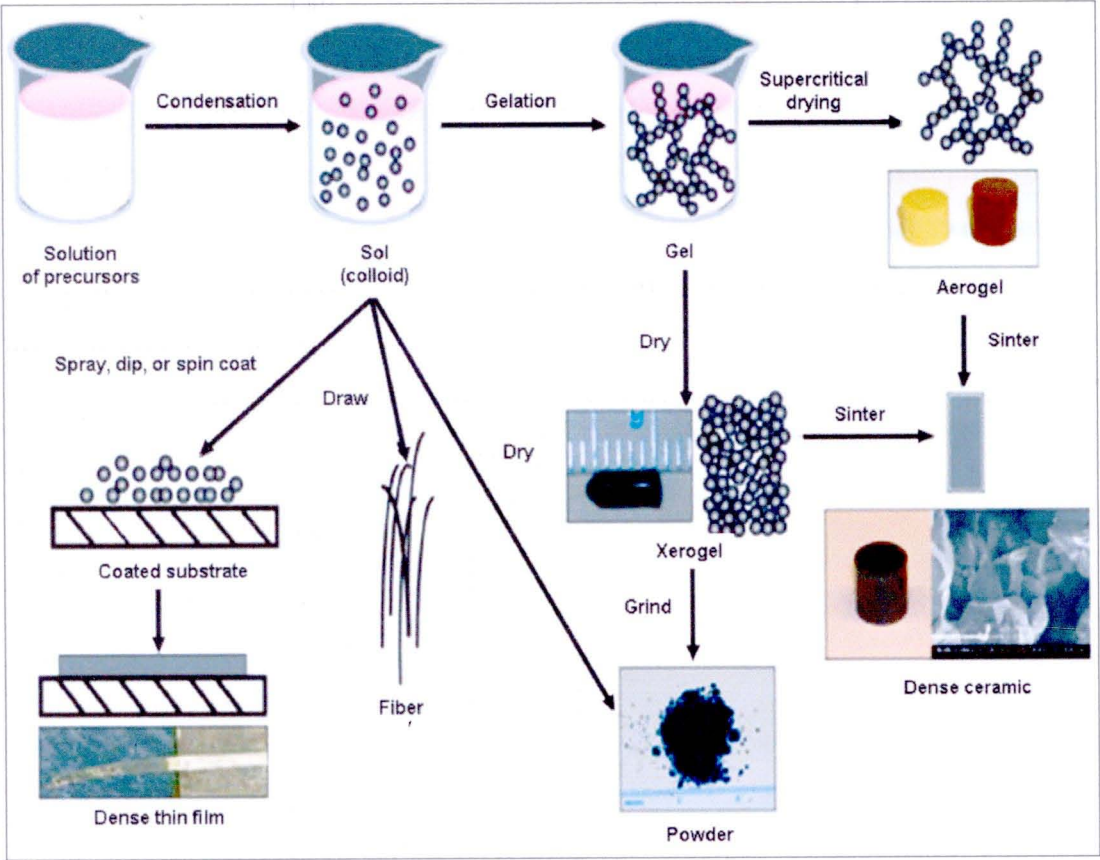
กระบวนการ โซลเจล (sol-gel processing) เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์อย่างมากในการผลิตเซรามิก แก้ว ผงละเอียด ฟิล์ม เส้นใย และวัสดุก้อน ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตจะแตกต่างกันออกไป จากรูปที่ 2.18 แสดงสารละลายเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล ดังนั้นกระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่าโซล (sol) ให้เป็นเจล (gel) ที่อยู่ในรูปสารแขวนลอย



รูปที่ 2.18 สารละลายเปลี่ยนสถานะจากโซลเปลี่ยนเป็นเจล [10]

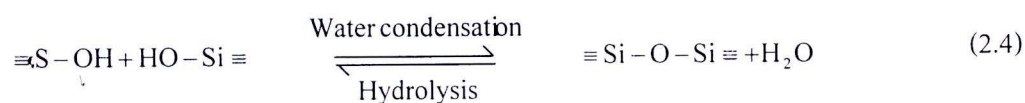
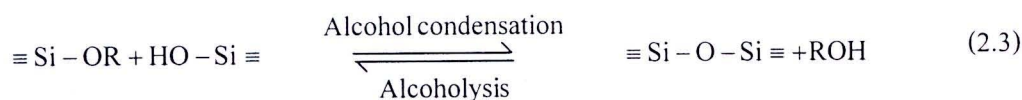
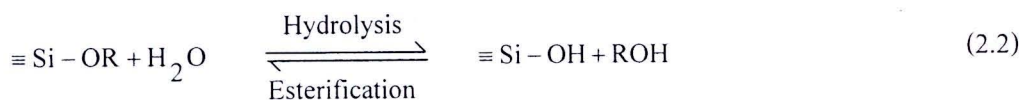
ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดโซลเจล

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) อุณหภูมิ ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวลของน้ำต่อสารตั้งต้นและระยะเวลาการเกิดเจล ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะต่างกันจะทำให้ได้โซลและเจลที่มีสมบัติที่แตกต่างกัน ปฏิกิริยาที่สำคัญในการเกิดโซล เจล ได้แก่ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) การควบแน่นแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) และ การควบแน่นน้ำ (water condensation)



รูปที่ 2.19 กระบวนการโซลเจล [10]

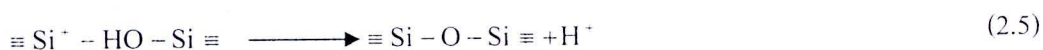
รูปที่ 2.19 แสดงกระบวนการโซลเจล สารละลายเปลี่ยนจากโซลเป็นเจล เมื่อทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย แอโรเจล ซิโรเจล ผงละเอียดและฟิล์มบาง เป็นวัสดุพิเศษที่จะนำไปใช้ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ปฏิริยาที่สำคัญได้แก่



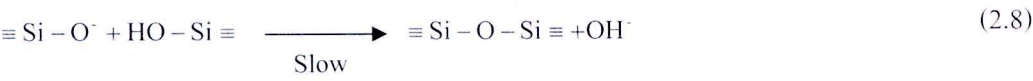
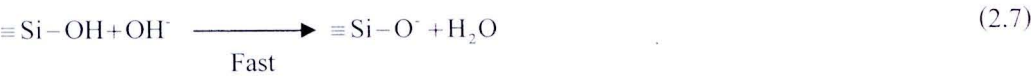
เมื่อ R คือ หมู่แอลคิล (alkyl: $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$)

สมการที่ (2.2) เป็นปฏิกิริยา ไฮโดรไลซิส จะมีการแทนที่หมู่แอลคอกไซด์ (OR) ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (OH) หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นพันธะกับแอลกอฮอล์ (ROH) ดังสมการที่ (2.3) โดยปกติปฏิกิริยาควบแน่น สมการที่ (2.3) และ (2.4) จะเกิดก่อนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เนื่องจากน้ำและหมู่แอลคอกไซด์ไม่ละลายซึ่งกันและกันจึงต้องใช้ตัวทำละลายพวกแอลกอฮอล์เพื่อให้สามารถละลายเข้ากันได้ แต่อย่างไรก็ตามสามารถเตรียมได้โดยไม่มีแอลกอฮอล์เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นจะเกิดแอลกอฮอล์ขึ้นด้วย การแบ่งช่วง pH ในการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ pH น้อยกว่า 2 pH 2-7 และ pH มากกว่า 7

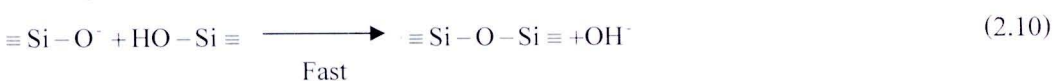
1) pH น้อยกว่า 2 แสดงดังสมการ (2.5) และ pH เท่ากับ 2 แสดงดังสมการ (2.6) สภาวะดังกล่าวเป็นช่วงที่ไม่ค่อยเสถียรทำให้ระยะเวลาการเกิดเจลนาน ที่ pH น้อยกว่า 2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่ กับ H^+ แสดงกลไกการเกิดเจلدังสมการ



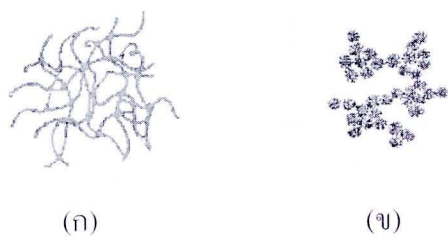
2) pH 2-7 เป็นช่วงที่อัตราการควบแน่นขึ้นอยู่กับหมู่ OH⁻ กลไกการเกิดแสดงดังสมการ (2.7) และ (2.8) อนุภาคของโซล (sol) จะรวมตัวกันเป็นกลุ่ม (cluster) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วก่อนจะเชื่อมต่อไปเป็น โครงสร้างแล้วเกิดเป็นเจลซึ่งปฏิกิริยาจะเกิด ได้ช้า



3) pH มากกว่า 7 กลไกการเกิดเจลแสดงดังสมการ (2.9) และ (2.10) pH มากกว่า 7 เหมือนกับ pH ช่วง 2-7 แต่อนุภาคมีการแตกตัวทำให้เกิดประจุทำให้มีแรงผลักระหว่างกัน ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ได้ช้า อนุภาคของโซล (sol) จะรวมตัวกันมีขนาดใหญ่มาก เกิดภาวะที่รวมตัวกันจนทำให้ ตกตะกอน (aggregation)



อนุภาคของโซล (sol) จะเกิดเป็นเจลด้วยการเชื่อมต่อไปเป็น โครงสร้าง สามารถแบ่งขั้นตอนการเกิด โซล-เจลโพลิเมอร์ไรเซชัน (sol-gel polymerization) ออกเป็น 3 กระบวนการหลักๆได้แก่ การ เกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันกลายเป็นอนุภาค การเติบโตของอนุภาค และอนุภาคเชื่อมต่อไปโครงสร้าง เป็นสายโซ่แล้วเปลี่ยนเป็นเจล จากขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น พบว่ามีปัจจัยมากมายที่ส่งผลกระทบท่อ โครงสร้างของโซล เช่น pH อุณหภูมิ ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ตัวเร่ง ปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวลของน้ำต่อสารตั้งต้น จากรูปที่ 2.20 แสดงการเกิดเจล (ก) ลักษณะของ โครงสร้างโซลที่เตรียมภายใต้สภาวะกรด อนุภาคของโซล (sol) จะเชื่อมกันเป็น โครงร่างตั้งแต่แรก โดยไม่เกิดการรวมตัวระหว่างกันก่อน และ (ข) ภายใต้สภาวะเบสอนุภาคโซลจะรวมเป็นกลุ่มก่อนที่จะ เชื่อมต่อไปเป็น โครงร่าง



รูปที่ 2.20 การเกิดเจล (ก) การเกิดเจลในกรด และ (ข) การเกิดเจลในเบส [12]

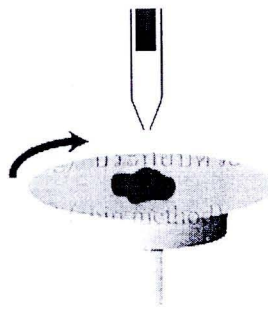
เทคโนโลยีโซลเจลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารหรือวัสดุที่มีลักษณะเฉพาะตัวหรือต้องการความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมในระดับโมเลกุล ทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่ายนับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีโซลเจลมาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูงเนื่องจากกระบวนการโซลเจลเป็นเทคโนโลยีในการผลิต ซึ่งทำได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรมซึ่งตอบสนองต่อความต้องการของผู้บริโภคได้จริง

2.8 การเคลือบด้วยการหมุน

การเคลือบด้วยการหมุน (spin coating) ประกอบด้วยปัจจัยการเคลือบด้วยการหมุน (spin coating factors) และวิธีการเคลือบด้วยการหมุน (spin method)

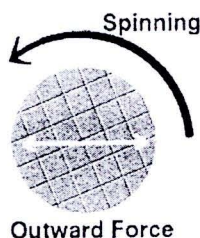
2.8.1 ปัจจัยการเคลือบด้วยการหมุน

ปัจจัยการเคลือบด้วยการหมุน (spin coating factors) อาศัยหลักการ คือหยดสารละลายที่ต้องการทำฟิล์มบางลงบริเวณจุดศูนย์กลางของวัสดุรองรับที่หมุนด้วยความเร็วรอบค่าหนึ่ง ดังรูปที่ 2.21 ที่แสดงการหยดสารละลายลงบนวัสดุรองรับบนเครื่อง



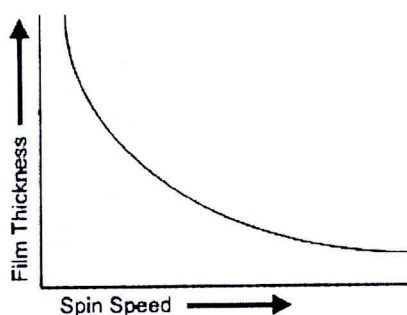
รูปที่ 2.21 การหยดสารละลายลงบนวัสดุรองรับบนเครื่องเคลือบด้วยการหมุน [13]

ความเร่งเข้าสู่ศูนย์กลาง (centripetal acceleration) จากการที่วัสดุรองรับที่หมุนนั้น เป็นปัจจัยที่ทำให้หยดของเหลวเกิดการแผ่ออกตามทิศทางของแรงสู่ศูนย์กลางจนทั่วทั้งแผ่นของวัสดุรองรับดังรูปที่ 2.22 แสดงทิศทางการแผ่ของหยดของเหลวเมื่อหยดลงบนวัสดุรองรับขณะกำลังหมุน

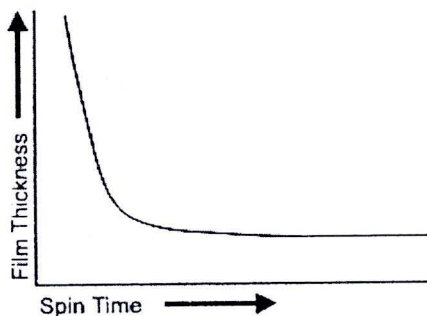


รูปที่ 2.22 ทิศทางการแผ่ของหยดของเหลวเมื่อหยดลงบนวัสดุรองรับขณะกำลังหมุน [13]

เมื่อสารละลายแห้ง จะได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ถ้าพิจารณาอย่างละเอียดแล้ว พบว่าการทำฟิล์ม ด้วยวิธีนี้มีปัจจัยที่เกี่ยวข้องอยู่หลายประการ ซึ่งมีทั้งปัจจัยเกี่ยวกับ สมบัติของสารละลายที่ต้องการทำฟิล์ม ได้แก่ ความหนืด (viscosity) อัตราการแห้ง (drying rate) ความหนาแน่น (density) ความเข้มข้นละลาย (concentration) ความตึงผิว (surface tension) เป็นต้น อีกทั้งยังมีปัจจัยจากแผ่นวัสดุรองรับ เช่น ความสามารถในการเปียก (wetting ability) นอกจากนี้ ความเร็วรอบในการหมุน (spin speed) เวลาที่ใช้ในการหมุน (spin time) ล้วนมีผลต่อความหนาและคุณภาพของฟิล์มที่ได้ทั้งสิ้น แต่สิ่งที่สำคัญที่สุดในการทำฟิล์มบางนี้ก็คือต้องสามารถทำซ้ำได้โดยที่ความหนาของฟิล์มต้องอยู่ในความคลาดเคลื่อนที่ไม่มากเกินไป (ประมาณ $\pm 10\%$) ซึ่งกรณีนี้ความแน่นอนในการกำหนดความเร็วในการหมุนของเครื่องเคลือบด้วยการหมุนนั้นมีความสำคัญอย่างมาก โดยที่ความเร็วสูง (> 1500 rpm) นั้นความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน ± 50 rpm ส่วนที่ความเร็วต่ำ (ประมาณ 500 rpm) ความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรมากกว่า ± 5 rpm จากรูปที่ 2.23 และ รูปที่ 2.24 ถ้าใช้ความเร็วในการหมุนสูงและใช้เวลาในการหมุนนานนั้น (เช่น 8000 rpm 60 วินาที) ย่อมได้ฟิล์มที่บางกว่าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำและใช้เวลาหมุนสั้น (เช่น 500 rpm 10 วินาที)

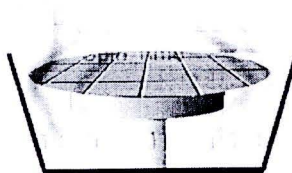


รูปที่ 2.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็วในการหมุนของเครื่องเคลือบด้วยการหมุน [13]



รูปที่ 2.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับเวลาที่ใช้ในการหมุนของเครื่องเคลือบด้วยการหมุน [13]

นอกจากนี้ยังมีอีกขั้นตอนที่สำคัญคือขั้นตอนในการทำให้ฟิล์มแห้ง (drying step) จากรูปที่ 2.25 แสดงการให้ความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบเพื่อเร่งการระเหยของสารละลาย โดยการให้ความร้อนเข้าไปเร่งการระเหยของตัวทำละลายให้ออกไปเร็วยิ่งขึ้นในขณะที่ทำการสปินเพื่อให้ฟิล์มพร้อมใช้งานได้ทันที



รูปที่ 2.25 การให้ความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบเพื่อเร่งการระเหยของสารละลายบนเครื่องเคลือบด้วยการหมุน [13]

หลังจากผ่านขั้นตอนในการหมุนแล้วบางครั้งฟิล์มนั้นยังไม่แห้งเมื่อนำไปใช้งานจึงอาจเกิดปัญหาได้ เช่น ฟิล์มหลุดลอกออกจากวัสดุรองรับหรือความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ซึ่งปัญหานี้มักพบในกรณีที่ใช้ความเร็วในการหมุนสูง (ประมาณ 1500 ถึง 6000 rpm) แต่ถ้าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำ (ประมาณ 500 rpm) และใช้เวลาในการหมุนนานมากพอเราก็จะได้ ฟิล์มที่แห้งโดยที่ความหนาของฟิล์มเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่และแผ่นฟิล์มที่ได้ยังมีความคลาดเคลื่อนของความหนาน้อยมากประมาณ $\pm 10\%$ เนื่องจากอัตราการแห้งของสารละลายในระหว่างกระบวนการเคลือบนั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายที่ใช้ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปตามชนิดของสารที่เป็นตัวทำละลายและอัตราการแห้งนั้นยังขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมภายนอกด้วย เช่น อุณหภูมิ ความชื้นอากาศ เป็นต้น ซึ่งก็ล้วนเป็นสิ่งที่ละเอียดไม่ได้เช่นกัน การลดปัญหาจากกรณีนี้ก็จะต้องทำฝาปิดที่ไม่ให้อากาศจากภายนอกเข้าไปได้และมีส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นภายในภาชนะขณะที่ทำการเคลือบก็จะช่วยให้ฟิล์มที่ได้นั้นมีคุณภาพและได้มาตรฐานมากยิ่งขึ้น

2.8.2 วิธีการเคลือบด้วยการหมุน

สำหรับวิธีในการทำแผ่นฟิล์มบางด้วยการเคลือบแบบหมุน (spin coating) มี 2 วิธีคือ static dispense และ dynamic dispense

2.8.2.1 Static dispense

Static dispense เป็นวิธีการในการเคลือบด้วยการหมุนโดยใช้ความเร็วในการหมุนสูง (ประมาณ 1500 ถึง 6000 rpm) เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความหนืดมาก หรือแผ่นวัสดุรองรับที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งต้องใช้สารละลายปริมาณมากเพื่อทำฟิล์มบาง เนื่องจากแรงเหวี่ยง ที่เกิดขึ้นกับสารละลายมีมาก ทำให้สารละลายส่วนใหญ่หลุดออกนอกแผ่นวัสดุรองรับไป ซึ่งปริมาตรสารละลายที่ต้องใช้อาจอยู่ในช่วง 1 ถึง 10 ซีซี ขึ้นอยู่กับพื้นที่ของผิววัสดุรองรับและความเร็วในการหมุน

2.8.2.2 Dynamic dispense

Dynamic dispense เป็นวิธีการในการเคลือบด้วยการหมุนโดยใช้ความเร็วต่ำ (ประมาณ 500 rpm) ซึ่งเหมาะกับสารละลายที่มีความหนืดน้อยถึงปานกลาง และวิธีนี้ยังช่วยประหยัดสารละลายมากกว่าวิธี static dispense อีกด้วย และข้อดีอีกประการหนึ่งคือวิธีการนี้สามารถทำฟิล์มบนผิววัสดุรองรับที่มีความสามารถเปียกได้น้อย (poor wetting ability) ซึ่งเกิดจากการที่แรงหนืดในของเหลว (cohesive force) มีค่ามากกว่าแรงยึดเกาะ (adhesive force) ระหว่างสารละลายกับวัสดุรองรับและการใช้ความเร็วต่ำในการเคลือบด้วยการหมุนนั้นยังช่วยให้ความหนาของฟิล์มที่ได้มีค่าสม่ำเสมอ

2.9 การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบ

การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบ (dip coating) แบ่งออกเป็น 2 แบบด้วยกันคือ การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบกะ (batch dip coating) และ การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (continuous dip coating)

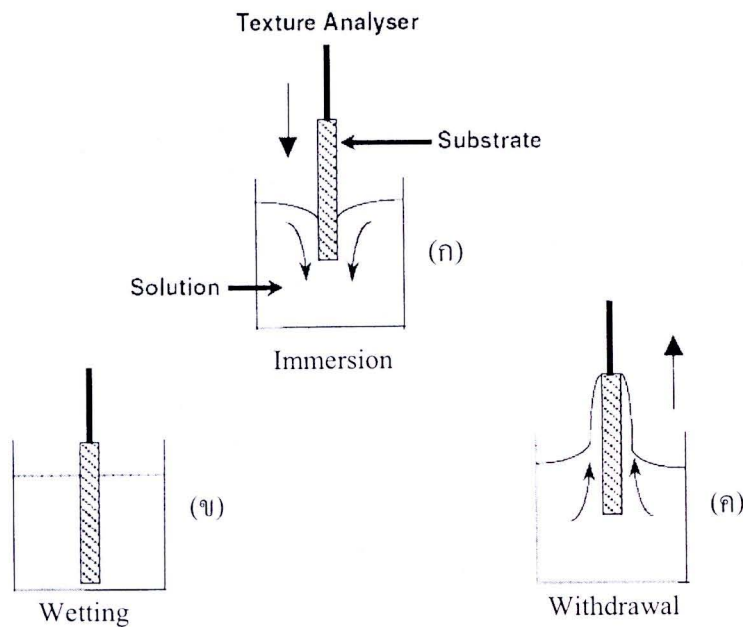
2.9.1 การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบกะ

การเคลือบฟิล์มด้วยการจุ่มเคลือบแบบกะ (batch dip coating) สามารถแบ่งขั้นตอนออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักดังแสดงในรูป 2.26 ที่แสดงกระบวนการจุ่มเคลือบแบบกะ (ก) Immersion, (ข) Wetting และ (ค) Withdrawal

(ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงานหรือวัสดุรองรับลงในสารละลายโซลเจลที่เตรียมไว้

- (ข) ขั้นตอนการเคลือบติดของสารละลายโซลเจลกับชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ
- (ค) ขั้นตอนการดึงชิ้นงานหรือวัสดุรองรับขึ้นจากสารละลายโซลเจล สารละลายที่เกาะผิวชิ้นงานเริ่มไหลย้อนกลับสารละลายจะไหลแยกออกจากชิ้นงานหรือวัสดุรองรับและมีการระเหยสารสำหรับสารที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์

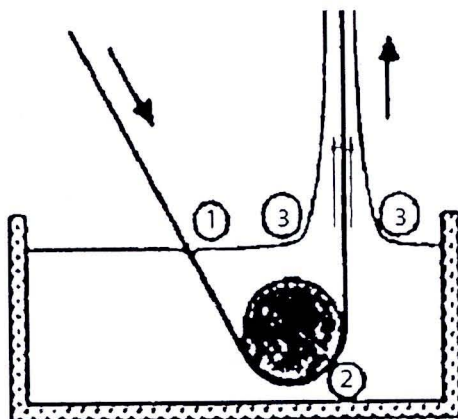
จากรูปที่ 2.26 แสดงการจุ่มเคลือบแบบกะที่แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ (ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงาน (immersion), (ข) ขั้นตอนการเคลือบติดของสารละลายโซลเจลกับชิ้นงาน (wetting) และ (ค) ขั้นตอนการดึงชิ้นงาน (withdrawal)



รูปที่ 2.26 กระบวนการจุ่มเคลือบแบบกะ (ก) Immersion, (ข) Wetting และ (ค) Withdrawal [14]

2.9.2 การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง

การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (continuous dip coating) แสดงดังรูปที่ 2.27 เริ่มต้นที่ช่วงที่ 1 จุ่มชิ้นงานลงสารละลาย ช่วงที่ 2 ชิ้นงานจะถูกดึงผ่านสารละลาย ในช่วงที่ 3 ฟิล์มถูกเคลือบบนชิ้นงานและติดไปกับชิ้นงาน การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องแตกต่างจากการจุ่มเคลือบแบบกะ เนื่องจากไม่มีกระบวนการแยกขั้นตอนในรูปที่ 2.26 (ข) และ (ค) ของการจุ่มเคลือบแบบกะออกจากกัน เมื่อชิ้นงานถูกดึงผ่านสารละลายจะทำให้เกิดฟิล์ม 2 ส่วนคือ ฟิล์มด้านในและฟิล์มด้านนอก ฟิล์มด้านในจะเกาะติดอยู่กับชิ้นงานและเคลื่อนที่ไปพร้อมกับชิ้นงาน ส่วนฟิล์มด้านนอกจะเคลื่อนที่กลับลงมายังภาชนะที่ใช้บรรจุสารละลาย



รูปที่ 2.27 การเคลือบด้วยการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง [14]

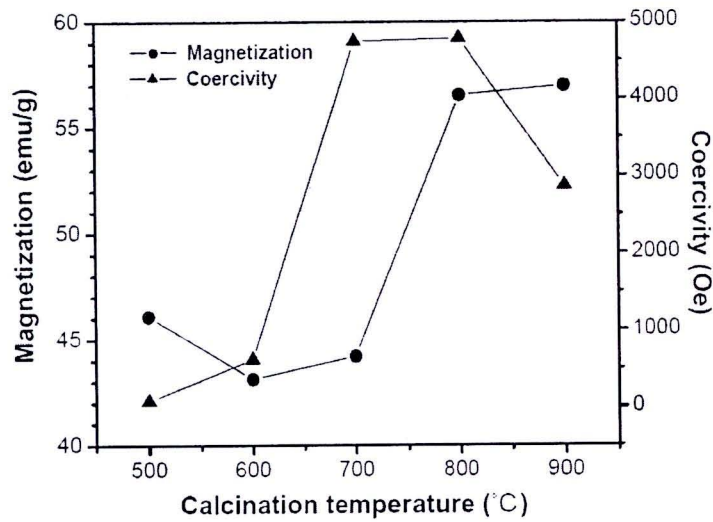
ความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานจะสัมพันธ์กับตำแหน่งที่แรงกระทำที่แตกต่างกัน โดยบริเวณเหล่านี้มีแรงกระทำเกิดขึ้น 6 แรง คือ

- 1) แรงดึงที่เกิดจากความหนืดที่ดึงของเหลวขึ้นเมื่อชิ้นงานเคลื่อนที่ขึ้น
- 2) แรงเนื่องจากแรงโน้มถ่วง
- 3) ผลของแรงเนื่องจากแรงตึงผิวในส่วนของผิวฟิล์มกับผิวของสารละลาย
- 4) แรงเนื่องจากการยึดเกาะของฟิล์มชั้นในกับชิ้นงาน
- 5) แรงที่เกิดจากผลต่างของแรงตึงผิว
- 6) แรงที่เกิดจากความดันที่ไม่สม่ำเสมอ

กระบวนการเคลือบด้วยวิธีโซลเจลนั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับการแข็งตัวของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญของการระเหยคืออัตราการแพร่ของไอออกจากผิวหน้าของฟิล์ม

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Giaccia-Cerda และคณะ [15] ได้ทำการสังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซลเจล อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 500°C ถึง 900°C และเวลาการเผาแคลไซน์ 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 700°C จะเกิดเฟสของสารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กสูงสุด 4.78 kOe ค่าแมกเนโตเซชันอิ่มตัวมีค่า 56.97 emu/g ที่อุณหภูมิ 900°C จากรูปที่ 2.28 แสดงถึงค่าแมกเนโตเซชันอิ่มตัว ของผง $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C ถึง 900°C โดยค่าแมกเนโตเซชันจะลดลงในช่วงแรก 500°C ถึง 600°C และจะเพิ่มสูงขึ้นที่ 600°C ถึง 900°C โดยที่อุณหภูมิ 500°C ถึง 600°C พบเฟสของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และที่ 700°C ขึ้นไปเป็นโครงสร้างของ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ทำให้ค่าแมกเนโตเซชันและค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กมีค่าสูง



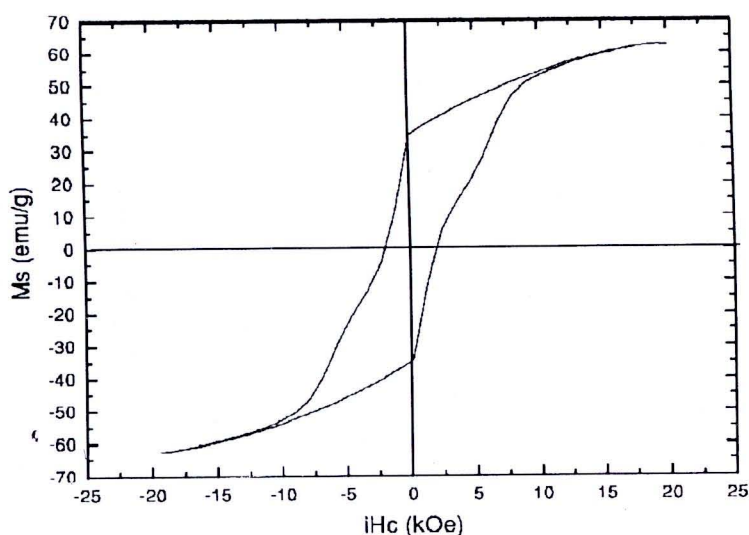
รูปที่ 2.28 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าแมกเนไทเซชันและค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก [15]

Zai-Bing และคณะ [16] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธี salt melt method ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 500°C ถึง 1300°C และเวลาการเผาแคลไซน์เปลี่ยนแปลงจาก 2 ชั่วโมง ถึง 10 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 850°C จะเกิดเฟสของสารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ มีขนาดอนุภาค 0.66 ไมโครเมตร ที่เวลาการเผาแคลไซน์ 2 ชั่วโมง และขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเป็น 1.12 ไมโครเมตรที่เวลาการเผาแคลไซน์ 10 ชั่วโมง และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กสูงสุด 5.14 kOe ค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัวมีค่า 60.2 emu/g และค่าสภาพคงค้างแม่เหล็กมีค่า 33.5 emu/g

Martinez และคณะ [17] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซลเจล อัตราส่วนโมล Fe/Sr เป็น 12.0 และมีการเติม SrCO_3 ลงไปในสารประกอบระหว่างเหล็กและสตรอนเทียม และเติม เอทิลีน ไกคอล กรดเบนซีน (Benzoic acid) การเผาแคลไซน์มีการควบคุมให้อยู่ภายใต้สภาวะการไหลของออกซิเจน 200 cm^3/min และให้มีการเผาแคลไซน์ภายใต้สภาวะบรรยากาศที่ไม่มีการควบคุม ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 250°C ถึง 900°C พบว่าที่สภาวะที่มีการควบคุมปริมาณออกซิเจนพบเฟสของสารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่อุณหภูมิ 500°C ถึง 900°C และพบโครงสร้างของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ขึ้น ขณะที่สภาวะการเผาแคลไซน์ที่ไม่มีการควบคุมปริมาณออกซิเจนพบเฟสของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ SrCO_3

Yen-Pei และคณะ [18] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธี microwave-induced combustion ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 850°C ถึง 1050°C และเวลาการเผาแคลไซน์ 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 850°C จะเกิดเฟสของสารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ มีอนุภาคขนาด 52 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 850°C และขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเป็น 78 นาโนเมตร จากรูปที่ 2.29 แสดงวงฮิสเทอรีซิส

ของสารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก 1.95 kOe ค่าแมกเนโตเซชันอิ่มตัวสูงสุด มีค่า 62.28 emu/g และค่าคงค้ำแม่เหล็ก มีค่า 34.58 emu/g



รูปที่ 2.29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกเนโตเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [18]

Alamolhoda และคณะ [19] ได้ศึกษาหาอัตราส่วนเหล็กต่อสารสตรอนเทียม (Fe/Sr) ด้วยวิธีโซลเจล โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนตั้งแต่ Fe/Sr เท่ากับ 9, 10, 11 และ 12 ใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เปลี่ยนแปลงจาก 800°C ถึง 1000°C พบว่าอัตราส่วน Fe/Sr เท่ากับ 10 ที่อุณหภูมิ 800°C ขนาดของอนุภาค 37 นาโนเมตร เป็นสภาวะที่ดีที่สุดเนื่องอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1000°C พบว่าขนาดของอนุภาคใหญ่เป็น 3 ไมโครเมตร ผลจากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างของเหล็กแมกนีไทต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) และพบโครงสร้างสตรอนเทียมคาร์บอเนต (SrCO_3) และเหล็กฮีมาไทต์ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เกิดขึ้นด้วย

Yen-Pei และคณะ [20] ได้ศึกษาหาอัตราส่วนเหล็กต่อสารสตรอนเทียม (Fe/Sr) ด้วยวิธี microwave-induced combustion โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนตั้งแต่ Fe/Sr = 11 และ 12 ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 850°C ถึง 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก 52 ถึง 78 นาโนเมตรและพบว่าที่อุณหภูมิ 1000°C อัตราส่วน Fe/Sr มีค่า 11.6 มีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก 1.95 kOe ค่าแมกเนโตเซชันอิ่มตัว 62 emu/g

Brito และคณะ [21] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซลเจลอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 600°C ถึง 1000°C และเวลาการเผาแคลไซน์ 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 1000°C สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์

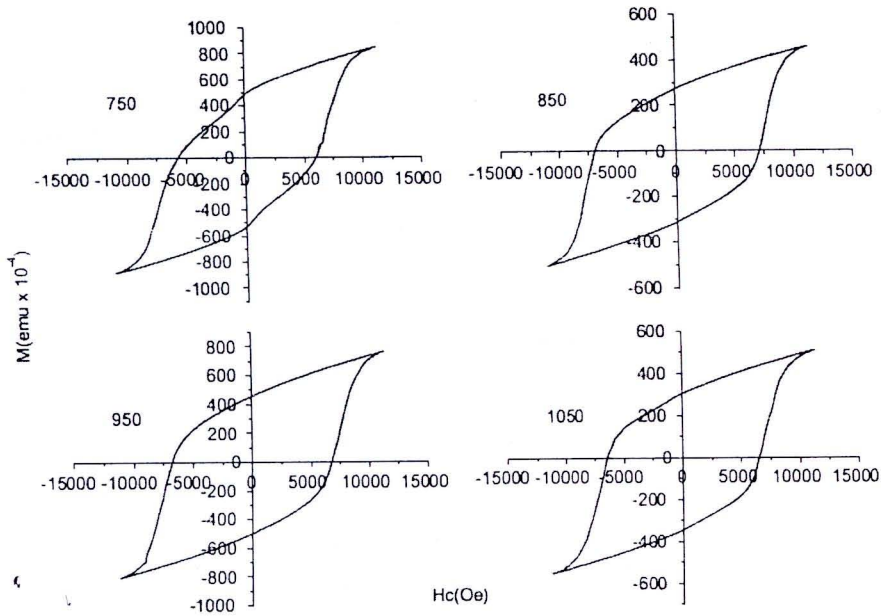
ไรท์ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ มีอนุภาคขนาด 57 นาโนเมตร และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กสูงสุด 1.40 kOe ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวมีค่า 64 emu/g และค่า M_r/M_s มีค่า 0.55 emu/g

Alamohoda และคณะ [22] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธี โซลเจล โดยศึกษาผลกระทบของสาร surfactant ต่อขนาดอนุภาคของผลึกโดยการควบคุมค่าพีเอช 7.0 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 800°C ถึง 1000°C อนุภาคมีขนาด 35-40 นาโนเมตร โดยใช้เจล nitrate-citrate และสาร surfactant

Wang และคณะ [23] ได้ศึกษาหาอัตราส่วนเหล็กต่อสารสตรอนเทียม ($\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$) ด้วยวิธีโซลเจลโดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนตั้งแต่ $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ เท่ากับ 9, 10, 11, 11.5, 12 และ 13 ใช้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 750°C ถึง 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเกิดลักษณะเป็นท่อยาวมีความยาวประมาณ 8 ถึง 13 ไมโครเมตรหนา ประมาณ 1 ถึง 2 ไมโครเมตร ที่อัตราส่วน $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ เท่ากับ 11.5 อุณหภูมิ 850°C มีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก 7.11 kOe ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวมีค่า 70.1 emu/g และค่าคงค้างแม่เหล็ก 42.4 emu/g จากรูปที่ 2.30 แสดงภาพจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงการเคลือบสารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ที่อัตราส่วนโมลต่างๆกันบนเส้นใยฝ้าย ซึ่งจะแสดงลักษณะการยึดเกาะในรูปแบบต่างๆ



รูปที่ 2.30 รูปร่างของสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์บนเส้นใยฝ้ายที่มีอัตราส่วนเหล็กต่อสารสตรอนเทียมเป็น 9, 10, 11, 11.5, 12 และ 13 [23]



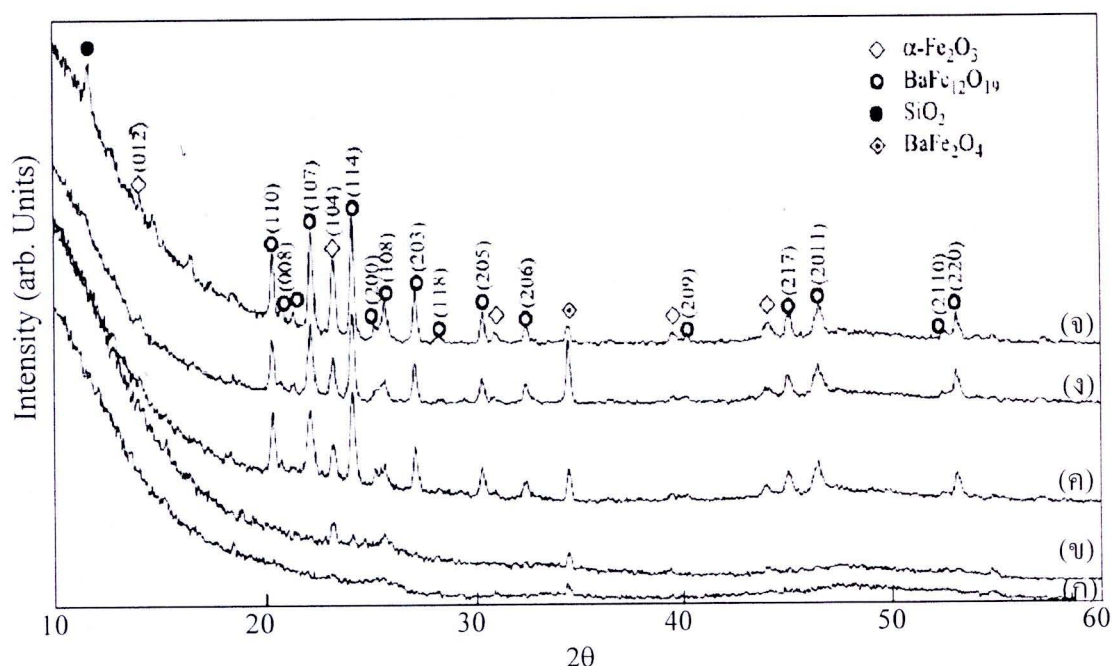
รูปที่ 2.31 วงฮิสเทอรีซิสของสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์สัดส่วนของเหล็กต่อสตรอนเทียมเป็น 11.5 ที่อุณหภูมิ 750°C, 850°C, 950°C และ 1050°C [23]

จากรูป 2.31 แสดงวงฮิสเทอรีซิสของสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ที่แสดงค่าของแมกเนไทเซชัน ค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก และค่าแม่เหล็กคงค้างที่สัดส่วนของเหล็กต่อสตรอนเทียมเป็น 11.5 ที่อุณหภูมิ 750°C, 850°C, 950°C และ 1050°C โดยที่อุณหภูมิ 850°C พบว่ามีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กสูงที่สุด

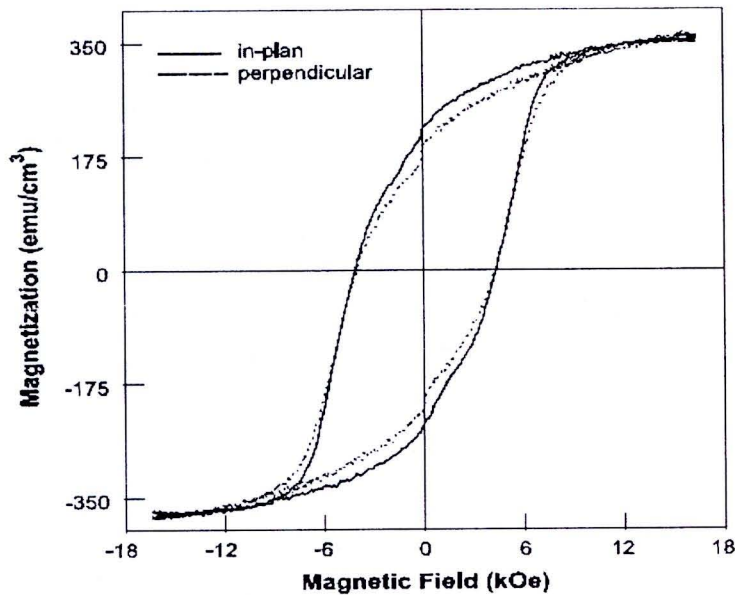
Ghasemi และคณะ [24] ได้สังเคราะห์ฟิล์มสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธี โซลเจลโดยการใส่ผงสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ใช้อุณหภูมิอบที่ 190°C เป็นเวลา 30 นาที และเผาไล่สารออกแก๊สออกด้วยอุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ 1000°C เวลา 1 ชั่วโมง ใช้การเคลือบแบบสปินลงบนแผ่นวัสดุรองรับที่เป็นอลูมิเนียม ที่ความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที โดยที่เอชควบคุมอยู่ในช่วง 1.5-2.0 จะได้ฟิล์มที่มีความหนา 15 ไมโครเมตร ผลทางแม่เหล็กมีการจ่ายสนามทั้งในทิศทางขนานและตั้งฉากสูงประมาณ 17 kOe ยังไม่พบค่าอิ่มตัวทางแม่เหล็กของฟิล์ม และพบว่าค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กในทิศทางขนานและตั้งฉากมีค่า 5 kOe ซึ่งใกล้เคียงกับผงคือ 5.95 kOe

Pramanik และคณะ [25] เตรียมฟิล์มบางแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรต์ขนาดเกรนระดับนาโนเคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอนโดยวิธีโซลเจล ด้วยสารละลายเหล็กคลอไรด์ อุณหภูมิตั้งแต่ 450 – 900°C วิเคราะห์ฟิล์มด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เครื่องวัดปริมาณธาตุ (ICP) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) ผลการศึกษาฟิล์มจากผลของอุณหภูมิพบว่าเกิดโครงสร้างของแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่อุณหภูมิ 700°C ขนาดเกรน 50 นาโนเมตร ศึกษาสมบัติทาง

แม่เหล็กของฟิล์มด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (VSM) ค่าแม่แกนไคเซชันอิ่มตัวเชิงปริมาตรมีค่าตั้งแต่ 247-355 emu/cm^3 และค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กมีค่า 2.70-4.22 kOe อุณหภูมิคูรี 443-457°C จากรูปที่ 2.32 แสดงลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของฟิล์มที่มีอัตราส่วนโมล Fe/Ba เป็น 12.0 เคลือบบนซิลิกอนระนาบ (110) แคลไซน์ 1 ชั่วโมงอุณหภูมิ (ก) 450°C พบโครงสร้างของ BaFe_2O_4 (ข) 600°C พบโครงสร้างของ BaFe_2O_4 และ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ค) 700°C พบโครงสร้างของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ง) 800°C พบโครงสร้างของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ (จ) 900°C พบโครงสร้างของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$



รูปที่ 2.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบบนซิลิกอนระนาบ (110) ที่อุณหภูมิ (ก) 450°C (ข) 600°C (ค) 700°C (ง) 800°C และ (จ) 900°C [25]



รูปที่ 2.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามแม่เหล็กกับค่าแมกเนไตเซชันของฟิล์มเบเรียมเฟอร์ไรท์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (110) ที่อุณหภูมิเผา 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [25]

จากรูปที่ 2.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามแม่เหล็กกับค่าแมกเนไตเซชันของฟิล์มเบเรียมเฟอร์ไรท์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (110) ที่อุณหภูมิเผา 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งได้ค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กและค่าแมกเนไตเซชันสูงสุดเชิงปริมาตรอยู่ในช่วง 2.02-4.22 kOe และ 99-355 emu/cm^3 ตามลำดับและการเกิดโครงสร้างผลึกเป็นไปแบบสุ่มทั้งแบบขนานและตั้งฉากกับระนาบ

Zhanyong และคณะ [26] ได้สังเคราะห์สารสตรอนเทียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธี Microwave โดยสารตั้งต้นก่อนการเผาแคลไซน์เตรียมด้วยวิธีโซลเจล สารตั้งต้นที่ใช้คือ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ และกรดซิตริก สารตัวอย่างเผาแคลไซน์ที่ 800°C เป็นเวลา 80 นาที วิเคราะห์ผลทางโครงสร้างด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบโครงสร้างของ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ วิเคราะห์ลักษณะทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคมีขนาด 100-800 นาโนเมตรเป็นรูปคล้ายหกเหลี่ยมและวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (VSM) พบว่าค่า M_s มีค่า 54.80 emu/g , M_r มีค่า 29.52 emu/g และค่า H_c มีค่า 5.3 kOe

2.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง โดยรังสีเอกซ์จะเลี้ยวเบนไปจากช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกดังรูปที่ 2.34 และจะถูกบันทึกค่าแล้วทำการวิเคราะห์ธรรมชาติของโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยระยะห่างระหว่างอะตอมนั้นสามารถคำนวณได้จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึกซึ่งเป็นไปตามสมการของแบรกก์

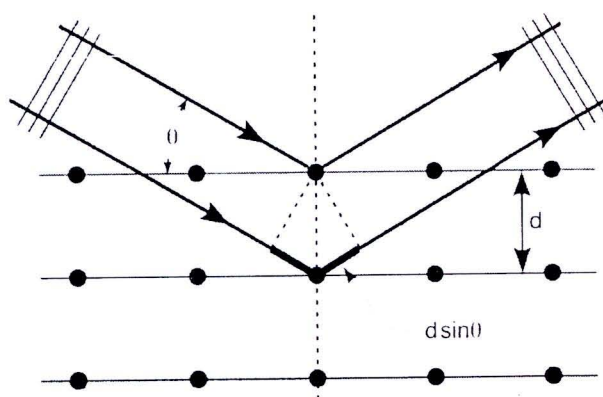
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.11)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก



รูปที่ 2.34 รังสีที่เลี้ยวเบนตามสมการของแบรกก์ [27]

เมื่อวางตัวอย่างในเครื่อง diffractometer แล้วฉายด้วยรังสีเอกซ์ รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือตัวตรวจจับรังสี (detector) และส่งต่อมายังระบบประมวลผล ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำมา พล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า diffractogram ซึ่งแต่ละรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างธาตุแต่ละชนิด ด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทำให้เราได้ทราบถึงข้อมูลของวัสดุที่ต้องการศึกษาทั้งทางด้านกายภาพ เคมี และคุณสมบัติเชิงกลอย่างมากมาย

เทคนิคที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

- 1) Single-crystal methods เป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอมดูความสมมาตร ตำแหน่ง ช่องว่าง เป็นต้น ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้นเป็น Laue - method จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยวจะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน วิธีการนี้จะใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม θ โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุน แล้วใช้ diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล
- 2) Powder methods วิธีการนี้จะใช้ในการระบุโครงสร้างผลึกของเฟส โดยจะใช้บอingkongประกอบและตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับเทคนิคของ Single-crystal methods คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray powder diffractometer เป็นวิธีการที่สามารถแยกความแตกต่างของเฟสของอะตอมที่เป็นส่วนประกอบสำคัญในตัวอย่างได้ดี โดยเทคนิค X-ray powder diffractometry นั้นจะใช้ลำรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวฉายลงบนตัวอย่างที่ถูกวางอยู่บนแท่นหมุนเป็นมุม $\theta = 0 - 90^\circ$ รังสีที่เลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดแล้วบันทึกบน inked strip chart เครื่องตรวจวัดจะหมุนไปพร้อม ๆ กับแท่นหมุน แต่จะหมุนเป็นมุม 2θ และ strip chart จะหมุนไปพร้อมกับแท่นหมุนและเครื่องตรวจวัดด้วยความเร็วคงที่ เพื่อบันทึกค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เครื่องตรวจวัดได้ แล้วนำมาพล็อตกราฟ diffractogram ซึ่งประกอบด้วยพีคต่างๆ โดยที่พีคแต่ละพีคจะเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสอะตอมต่าง ๆ จากความสัมพันธ์ของสมการของแบรกก์ จะสามารถหาค่า d ของแต่ละพีคแล้วนำไปเปรียบเทียบกับมาตรฐานที่มีอยู่ เช่น JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ก็จะสามารถหาปริมาณสัมพัทธ์ของเฟสที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้

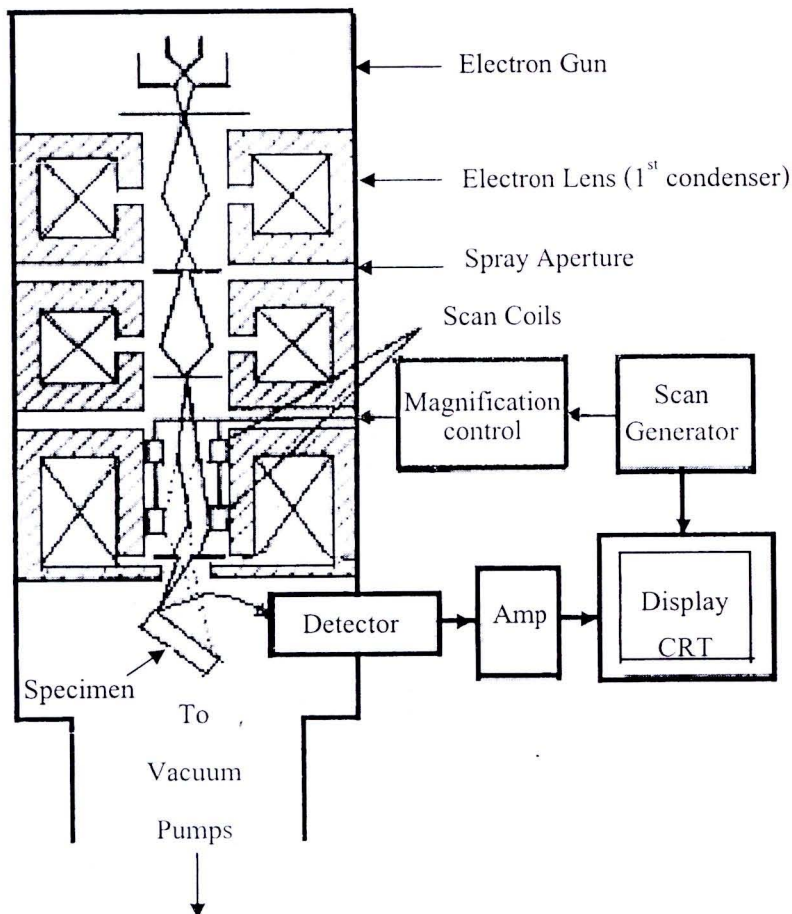
2.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) หลักการทำงานจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวม (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงาน

จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอแสดงผลต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอภาพได้เลย

ลักษณะการใช้งานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

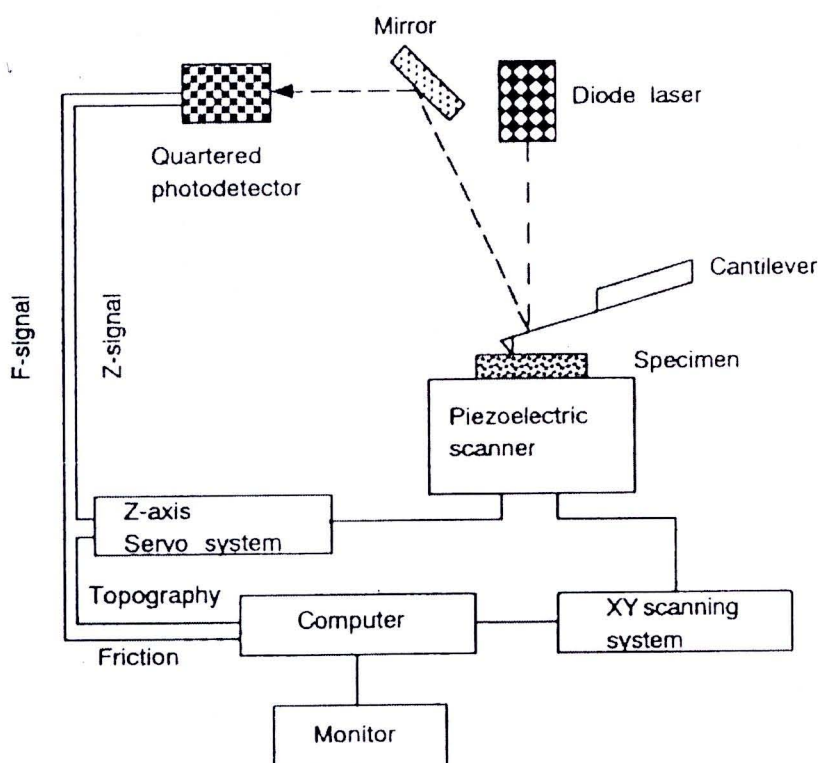
- 1) High resolution mode สำหรับงานที่ต้องการกำลังขยายสูงๆ จึงต้องการจุดตกกระทบขนาดเล็กๆ
- 2) High depth of field mode สำหรับงานที่ต้องการความชัดลึกสูง จึงต้องการใช้มุมคอนเวอร์เจนซ์ของลำอิเล็กตรอนเล็กๆ
- 3) High current mode สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยใช้รังสีเอกซ์ ต้องการปริมาณกระแสน้ำเพื่อเพิ่มความไว (sensitive) ต่อการตรวจวัดปริมาณของธาตุ
- 4) Low voltage mode นอกเหนือไปจากลักษณะการใช้งาน SEM เช่น แบบฟิลด์อิมิชชัน (FE-SEM) สามารถทำงานได้ดีที่ค่าความต่างศักย์ต่ำ (ต่ำกว่า 5 กิโลโวลต์) เนื่องจากการใช้งานในลักษณะนี้จะได้ข้อมูลพื้นผิวที่ดีขึ้น อีกทั้งยังลดปริมาณประจุสะสมบนผิว จึงทำให้สามารถศึกษาตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าได้โดยไม่ต้องเคลือบคาร์บอนหรือโลหะ



รูปที่ 2.35 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง FESEM [28]

2.13 วิเคราะห์ผิวตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโนสามารถทำงานได้โดยใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (probe) ที่มีปลายแหลมเล็กติดอยู่กับคานยื่น (cantilever) ที่สามารถโก่งงอตัวได้เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ ซึ่งสามารถที่จะวัดแรงกระทำที่ปลายแหลมของโพรบได้แม้ว่าจะมีขนาดน้อยมากในระดับนาโนก็ตาม และประโยชน์ของเครื่องจุลทรรศน์แรงอะตอมคือสามารถตรวจวัดพื้นผิวที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิวโพลีเมอร์ เซรามิก คอมโพสิต กระจกหรือแก้วหรือแม้แต่โมเลกุลทางชีวภาพต่าง ๆ ก็สามารถตรวจวัดได้



รูปที่ 2.36 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง AFM [29]

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมประกอบด้วยเข็มปลายแหลม (tip) ที่ทำจากซิลิกอนไนไตรด์ (silicon nitride) ความยาวประมาณ 10-15 ไมโครเมตร ถูกยึดติดที่ปลายของคานยื่น ซึ่งมีความกว้างประมาณ 30-40 ไมโครเมตร และความยาวประมาณ 100-200 ไมโครเมตร ปลายเข็มจะถูกลากหรือสแกนไปทั่วบริเวณต่างๆของผิววัสดุโดยการควบคุมการเคลื่อนที่ด้วยพีโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (piezoelectric scanner) สภาพพื้นผิวที่แตกต่างกันไปของแต่ละบริเวณ จะทำให้คานมีการเบี่ยงเบนหรือมีการโค้งงอ (bending) ปริมาณการโค้งงอนี้ สามารถตรวจวัดได้โดยใช้ลำแสงเลเซอร์ไปยังที่ปลายคานแล้วเกิดการสะท้อนไปยังโฟโตดีเทคเตอร์ที่เป็นตัววัดแสง ซึ่งจะถูกแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าเพื่อนำไปประมวลผล

เป็นภาพต่อไป ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้จะสอดคล้องกับสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบ สิ่งที่ทำให้คานามีเข็มยึดติดอยู่เกิดจากแรงที่เพิ่มขึ้นก็คือแรงกระทำระหว่างอะตอมซึ่งในกรณีนี้หมายถึงแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals force) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่พื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างและอะตอมที่อยู่บริเวณปลายเข็ม โดยแรงนี้อาจจะเป็นแรงดูดหรือแรงผลักก็ได้

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์ ($U(r)$) กับระยะห่างระหว่างอะตอม (r) สามารถอธิบายได้ด้วย Lennard-Jones Potential ดังสมการ

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (2.12)$$

เมื่อ r_0 คือ ระยะสมดุลของอะตอม (equilibrium distance)

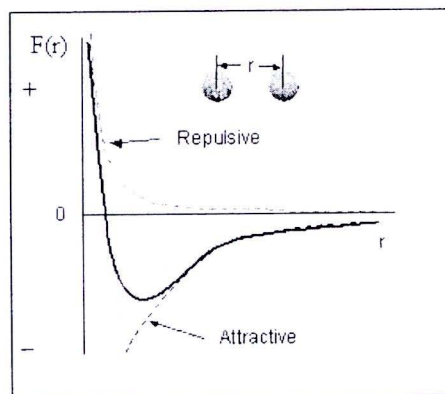
ε คือ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy)

จากความสัมพันธ์ระหว่างแรงกับพลังงานศักย์

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (2.13)$$

ดังนั้นสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างแรงกับระยะห่างระหว่างอะตอมได้ดังสมการ (2.14) และแสดงดังรูปที่ 2.37

$$F(r) = -24\varepsilon \left[2 \left(\frac{r_0^{12}}{r^{13}} \right) - \left(\frac{r_0^6}{r^7} \right) \right] \quad (2.14)$$



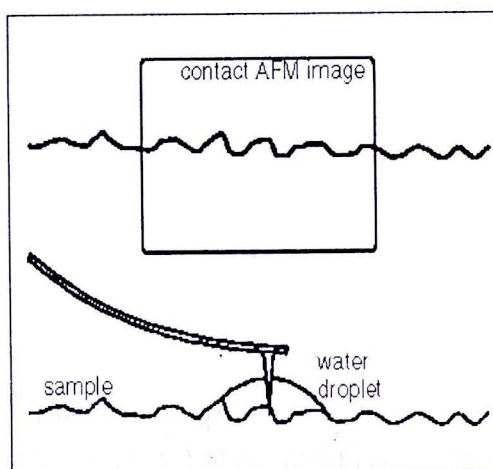
รูปที่ 2.37 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงกับระยะห่างระหว่างอะตอม [30]

จากหลักการเกิดของแรงดูดหรือแรงผลักระหว่างอะตอมดังกล่าวข้างต้นทำให้การทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมแบ่งได้เป็น 3 โหมดได้แก่ แบบสัมผัส (contact mode) ระยะระหว่างอะตอมจะอยู่ในช่วงของแรงผลัก แบบที่สองคือแบบไม่สัมผัส (non-contact mode) ระยะระหว่างอะตอมจะอยู่

ในช่วงของแรงดูดและแบบกึ่งสัมผัส (tapping mode) ซึ่งแรงมีทั้งแรงดูดและแรงผลัก ขึ้นอยู่กับค่าแรงต่อระยะการเบี่ยงเบนของคานหรือค่าคงที่ของสปริง (spring constant) โดยการสั่นขึ้นลงทำงานคล้ายการสั่นของสปริง ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมที่มีคุณภาพดีสำหรับการถ่ายภาพแบบกึ่งสัมผัสและแบบไม่สัมผัส จำเป็นต้องควบคุมให้คานและเข็มสั่นด้วยความถี่สูงใกล้เคียงกับค่าความถี่เรโซแนนซ์ (resonance frequency) ของคาน ในขณะที่การถ่ายภาพแบบสัมผัสไม่จำเป็นต้องมีการสั่นดังกล่าว สำหรับรายละเอียดของการใช้งานในแต่ละโหมดมีดังนี้

1) โหมดการวัดแบบสัมผัส (contact mode)

แบบสัมผัส เป็นการศึกษาสภาพชิ้นงานให้เข็มไทด (slide) ไปยังบริเวณต่างๆบนผิวชิ้นงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักเกิดขึ้นเนื่องจากเข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมากแรงผลักนี้จะเปลี่ยนไปตามสภาพผิวซึ่งจะทำให้มีการโก่งงอ (deflection) ของคานที่มีเข็มยึดติดอยู่ที่ปลายโดยปริมาณการโก่งงอจะเปลี่ยนแปลงและสอดคล้องตามลักษณะของผิวชิ้นงาน

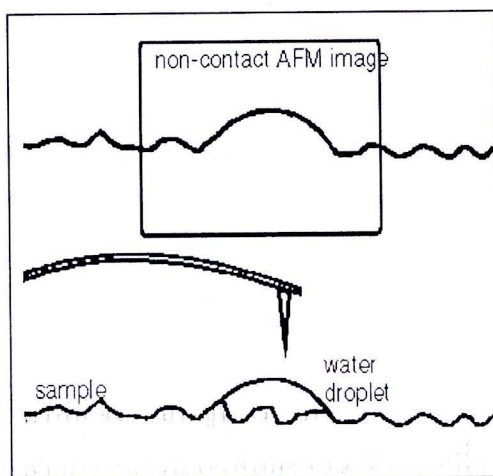


รูปที่ 2.38 รูปแบบในโหมดแบบสัมผัส [30]

ข้อเสียของเทคนิคนี้คือการลากเข็มให้เคลื่อนที่ไปตามชิ้นงาน อาจจะทำให้ผิววัสดุที่กำลังศึกษาเปลี่ยนสภาพไปจากเดิม หรืออาจเกิดความเสียหายต่อชิ้นงานได้ เช่น ภายใต้อากาศบรรจุอากาศปกติซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศอาจเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวชิ้นงาน ซึ่งเมื่อมีเข็มมาสัมผัส อาจจะทำให้แรงที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับชิ้นงานเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังทำให้ผิวชิ้นงานถูกทำลายไป เช่น เกิดการฉีกขาดของผิวชิ้นงานหรืออาจทำให้เข็มหักได้

2) โหมดการวัดแบบไม่สัมผัส (non- contact mode)

เนื่องจากพบปัญหาของการทำงานในโหมดของการวัดแบบสัมผัส เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบไม่สัมผัสขึ้นมา โดยตัวปลายเข็มจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานมากขึ้น คือประมาณ 10-100 อังสตรอม จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวชิ้นงาน โดยในกรณีนี้แรงกระทำระหว่างเข็มกับปลายผิวชิ้นงานจะเป็นแรงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิวของชิ้นงานเช่นเดียวกัน

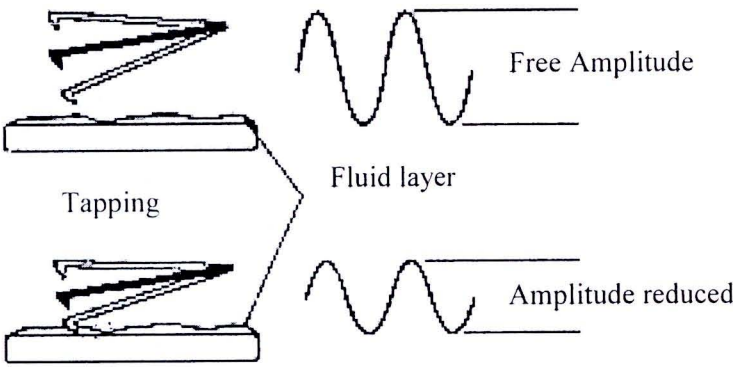


รูปที่ 2.39 รูปแบบในโหมดแบบไม่สัมผัส [30]

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้นจากผิวชิ้นงาน นั่นคือแรงดูดที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จะเป็นแรงที่อ่อนกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับแรงผลักที่เกิดขึ้นในกรณีของแบบสัมผัส ดังนั้นการตรวจสอบอาจจะไว (sensitivity) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บริเวณผิวชิ้นงาน เช่นหยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

3) โหมดการวัดแบบกึ่งสัมผัส (tapping mode)

เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งแบบสัมผัสและแบบไม่สัมผัสเข้าด้วยกัน นั่นคือยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวชิ้นงานในระยะที่ใกล้กันมากเหมือนกับในกรณีของแบบสัมผัส เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจนในขณะเดียวกันก็จะให้มีการสั่นของเข็มให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อมๆ กับการเคลื่อนที่ไปยังบริเวณต่างๆ ของชิ้นงาน เพื่อลดปัญหาการไถลของเข็มซึ่งทำให้เกิดการทำลายสภาพของชิ้นงานดังในกรณีแบบสัมผัส



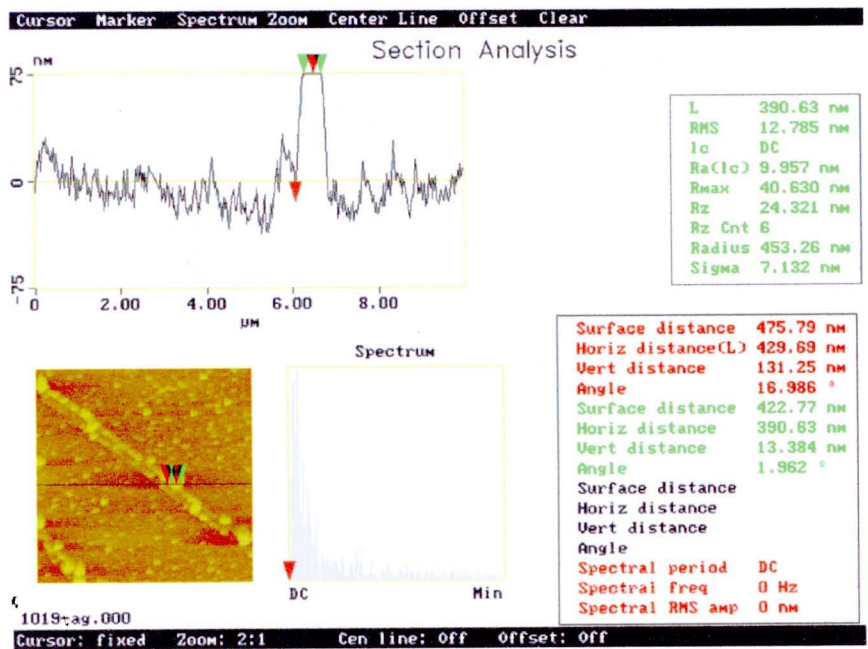
รูปที่ 2.40 รูปแบบในโหมดแบบกึ่งสัมผัส [30]

จากรูป 2.40 แสดงการสั่นของคานในสภาพอิสระในรูปเริ่มแรกยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวชิ้นงาน จะเห็นได้ว่าแอมพลิจูดจะยังสูงเมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (tapping) ลงบนผิวชิ้นงานดังในรูปที่ 2.3 เนื่องจากการสัมผัสกันนั้นมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (oscillation amplitude) ลดลงซึ่งค่าที่ลดลงนี้จะใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่นเมื่อเข็มเคลื่อนที่ผ่านบริเวณที่นูนสูงขึ้นมา ตัวคานก็จะมีพื้นที่หรือแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงกันข้าม เมื่อเข็มเคลื่อนที่ผ่านบริเวณที่เข็มนมีการยุบตัวหรือความลึกลงไป ตัวคานก็จะมีการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นเข้าใกล้แอมพลิจูดสูงสุดในสภาพที่ยังไม่มีการทำการสแกน แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปก็就会被วัดด้วยเครื่องวัดแอมพลิจูด (amplitude detector) แล้วส่งผ่านไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะทำการวัดสัญญาณและปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวชิ้นงาน เพื่อรักษาให้ค่าแอมพลิจูดของการสั่นคงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป ค่าความขรุขระของพื้นผิว (surface roughness) จะบอกในรูปของค่า RMS (root mean square) ดังสมการ

$$R_{rms} = \sqrt{\Sigma(z_i - \bar{z})^2 / N} \tag{2.15}$$

- เมื่อ $\bar{z}$ คือความสูงเฉลี่ยของพื้นที่ของผิวฟิล์มที่สแกน
- z_i คือความสูงของแต่ละจุดของฟิล์มที่สแกน
- N คือพื้นที่ของผิวที่สแกน

นอกจากนี้ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมยังสามารถคำนวณหาขนาดเกรน (grain size) ของฟิล์ม โดยการทำลากเส้นผ่านเม็ดผลึกแล้วทำการหาขนาดโดยทำการเลือกเม็ดผลึกที่เห็นชัดเจนแล้วระบุตำแหน่งดังรูปที่ 2.41 จากรูปเส้นสีเขียวและสีแดงจะแทนขนาดของผลึกที่ระบุตำแหน่งไว้ จำนวนระยะห่างระหว่างจุดของเส้นสีเขียวและสีแดงที่ระบุตำแหน่งไว้ก็จะได้นขนาดเกรนของฟิล์ม



รูปที่ 2.41 การหาขนาดเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม [30]

2.14 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง

เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) ใช้กันอย่างแพร่หลายในการวัดสมบัติทางแม่เหล็ก การวัดด้วยวิธีนี้สามารถทราบค่าแมกเนไตเซชัน ของตัวอย่างได้มีความแม่นยำสูง การวัดใช้หลักการส่งเส้นแรงแม่เหล็กจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง เส้นแรงแม่เหล็ก (ϕ) จากจุดโมเมนต์แม่เหล็ก m ไปยังขดลวดตรวจวัดที่ใช้วัด เท่ากับผลคูณแบบสเกลลาร์ (scalar product) ของโมเมนต์แม่เหล็กกับอัตราส่วน $\frac{\vec{B}}{I}$ เมื่อ $\vec{B}$ คือแม่เหล็กเหนี่ยวนำที่สร้างกระแสเหนี่ยวนำ I ที่เกิดขึ้นที่ขดลวดตรวจวัด ดังสมการ

$$\phi = \left(\frac{\vec{B}}{I} \right) \cdot \vec{M} \tag{2.16}$$

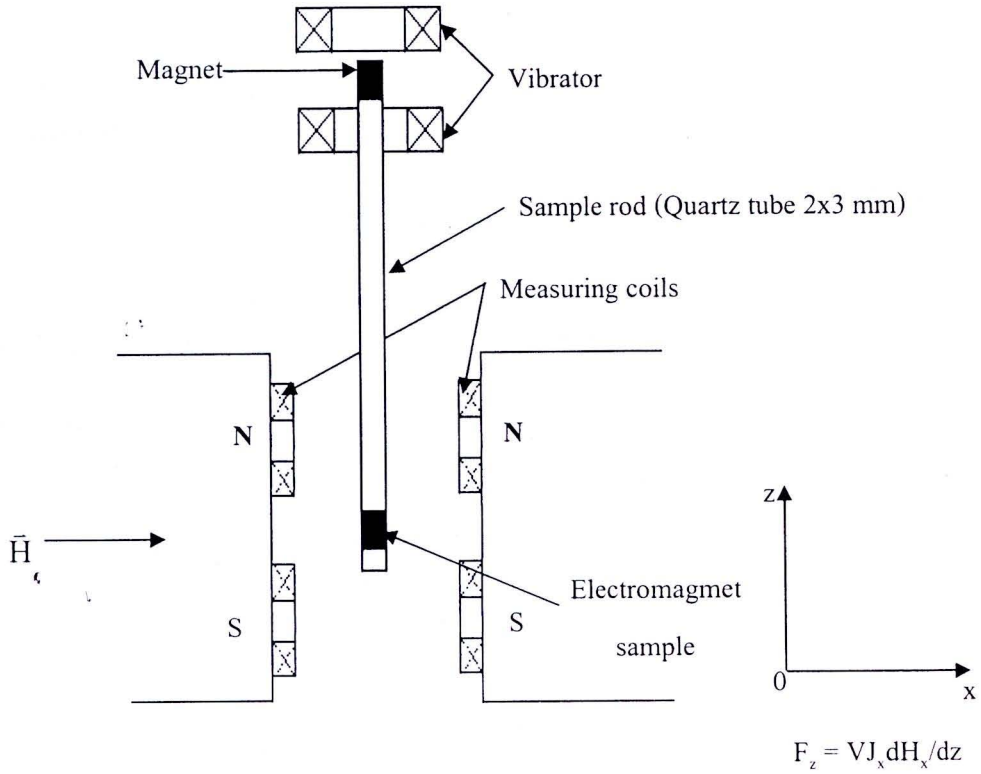
- เมื่อ
- ϕ

คือเส้นแรงแม่เหล็ก มีหน่วยเป็นเวเบอร์
- $\vec{B}$

คือสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ มีหน่วยเป็นเทสลา
- I

คือกระแสไฟฟ้า มีหน่วยเป็นแอมแปร์
- $\vec{M}$

คือแมกเนไตเซชันของตัวอย่าง มีหน่วยเป็นแอมแปร์-ตารางเมตร



รูปที่ 2.42 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (VSM) [31]

จากรูปที่ 2.42 แสดงหลักการทำงานของเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง ซึ่งานตัวอย่างจะวางตรงกลางระหว่างขดลวดตรวจวัดซึ่งงานจะสั่นตามแนวตั้ง (แกน z) ที่ความถี่ในการสั่น ($f = \frac{\omega}{2\pi}$) อยู่ระหว่าง 10 ถึง 100 Hz กับแอมพลิจูด z_0 ซึ่งเปลี่ยนแปลงจาก 0.1 ถึง 5 มิลลิเมตรขึ้นกับเครื่องวัดแต่ละรุ่น

จาก
$$z = z_0 \sin \omega t$$

แรงเคลื่อนไฟฟ้าเหนี่ยวนำ e หาได้จาก
$$e = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.17)$$

จะได้
$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -\vec{M} \cdot \frac{d(\vec{B}/I)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (2.18)$$

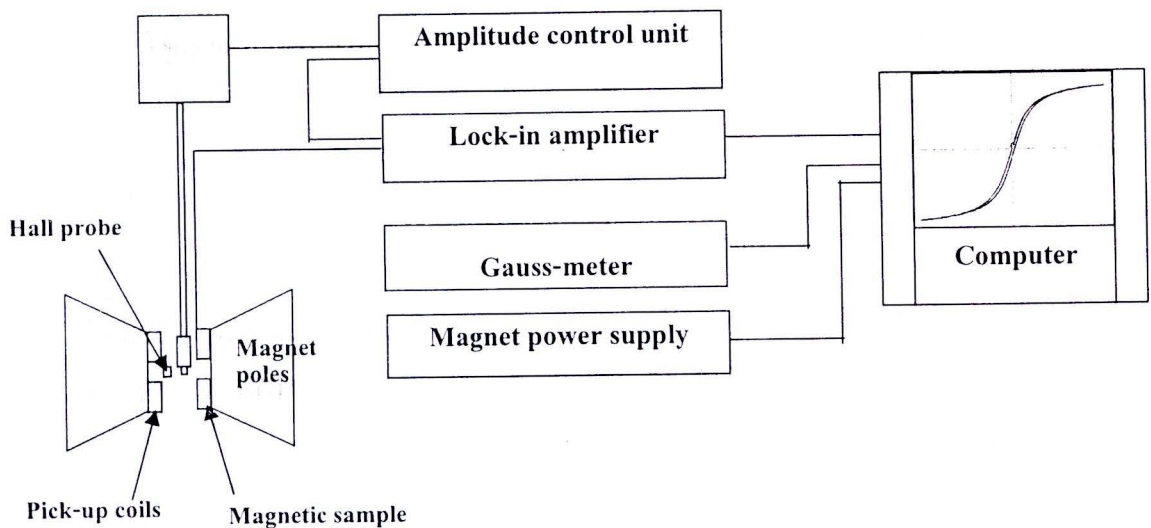
เมื่อ
$$\frac{dz}{dt} = z_0 \omega \cos \omega t$$

ดังนั้น
$$e = -\vec{M} \cdot z_0 \omega \frac{d(\vec{B}/I)}{dz} \cos \omega t$$

$$e = -E_0 \cos \omega t$$

$$E_0 = -\vec{M} \cdot \vec{z}_0 \omega \frac{d(\vec{B}/I)}{dz} \quad (2.19)$$

เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่างประกอบด้วยขดลวดตรวจวัด (pickup coils) จะเป็นแบบ 2 ขด หรือ 4 ขดขึ้นกับเครื่องวัดแต่ละรุ่น แกนของขดลวดจะอยู่ในทิศทางแนวเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก สัญญาณที่วัดได้ตามแนวแกน X ดังรูป 2.42 เป็นสัดส่วนกับขดลวดตรวจวัดในแนวแกนนอน ซึ่งจะเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับที่มีความถี่เดียวกับความถี่ของการสั่นของตัวอย่าง และเป็นสัดส่วนกับแมกเนไทเซชันของตัวอย่างในขดลวดตรวจวัด สัญญาณที่ได้จะเข้าไปยังเครื่องขยายสัญญาณ (lock-in amplifier) เพื่อขยายสัญญาณและทำให้แอมพลิจูดของการสั่นคงที่ตลอดเวลา ระบบจะถูกเทียบกับตัวอย่างที่รู้ค่าแมกเนไทเซชัน คือ นิกเกิล เพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้ หัววัดสนามแม่เหล็กแบบฮอลล์นำมาใช้ในการวัดสนามแม่เหล็ก ดังรูปที่ 2.43 แสดงแผนภาพของเครื่องมือ VSM แบบขดลวด 4 ขด เพื่อวัดค่าสนามแม่เหล็กที่จ่ายให้กับตัวอย่าง สัญญาณที่ได้จากขดลวดตรวจวัดและหัววัดสนามแม่เหล็กแบบฮอลล์จะเข้าไปยังคอมพิวเตอร์เพื่อหาความสัมพันธ์และแสดงในรูปของวงฮิสเทอรีซิส



รูปที่ 2.43 แผนภาพของเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (VSM) แบบขดลวด 4 ขด [31]