

บทที่ 2

ทฤษฎี

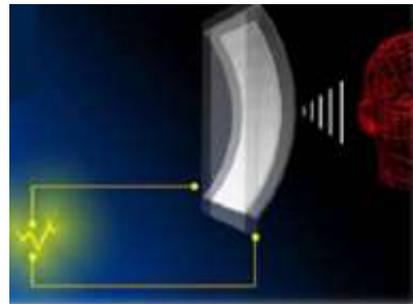
ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางเอกสารวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก โครงสร้าง เพอโรฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักและวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบสมัทโพแทสเซียมไททานเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ หรือ BKT) และสตรอนเทียมไททานเนต (SrTiO_3) รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie [9] โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ก) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ คือ

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{generator}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (2.2)$$

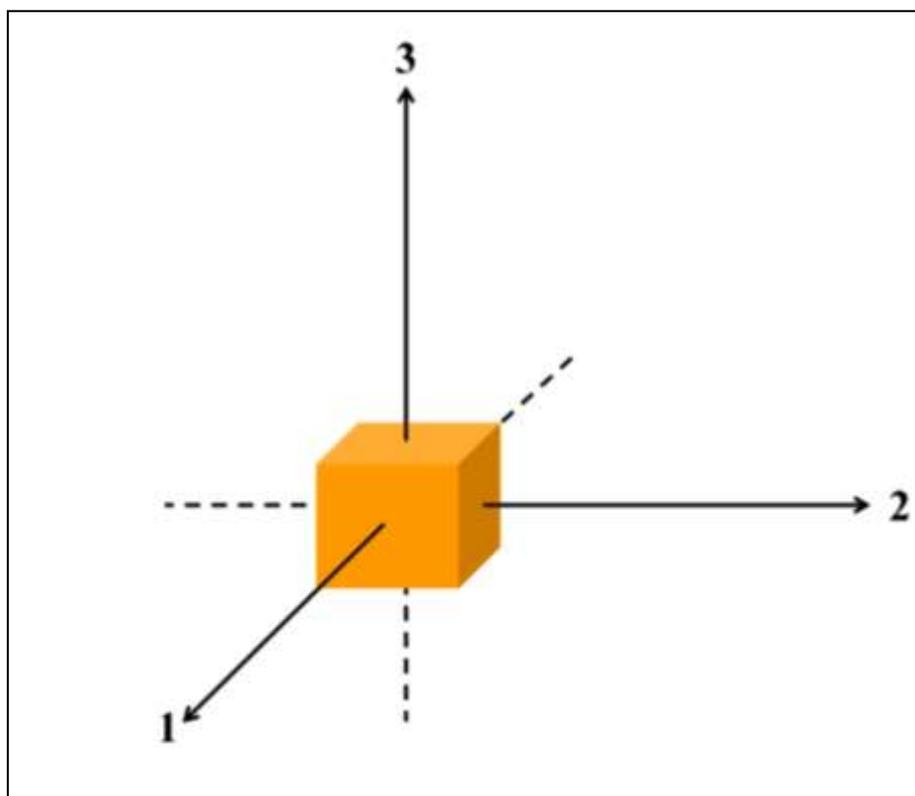
เมื่อ	D	คือ	ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)
	T	คือ	ความเค้น (Stress)
	E	คือ	สนามไฟฟ้า (Electric field)
	S	คือ	ความเครียด (Strain)
	d	คือ	สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)
	s	คือ	ความหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)
	ϵ	คือ	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

โดยด้วยในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ϵ^T ในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่าความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน s^E ในสมการที่ 2.2 นั้นมีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่ จากรูปแบบของสมการทั้งสองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสถานะที่กำหนด เช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาริเซชัน (ปรากฏการณ์โดยตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังรูปที่ 2.2) และค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น โดยตัวอย่างสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้ คือ

$$D = d_{33} T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยตรง}) \quad (2.3)$$

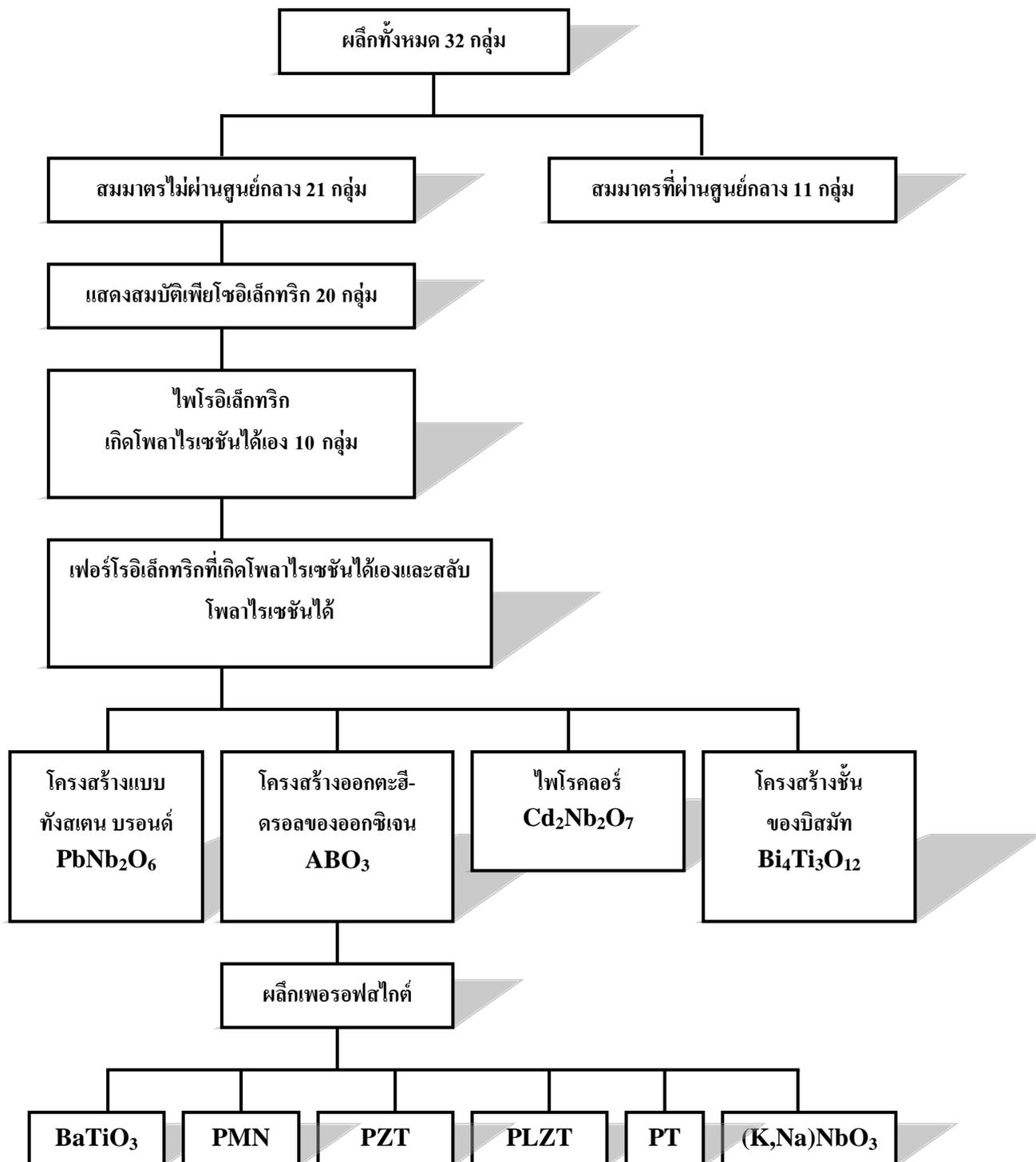
$$S = d_{33} E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยอ้อม}) \quad (2.4)$$

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรบบฟัง (sounder)



รูปที่ 2.2 ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

โดยทั่วไปผลึก (Crystal) นั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำ โดยผลึกเพียโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) และหากการเกิดโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ จะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่า เฟอโรโรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ซึ่งผลึกเฟอโรโรอิเล็กทริกนี้สามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้ดังนี้ กลุ่มโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) กลุ่มโครงสร้างทังสเทนบรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมัท (Bismuth-layer structure) [2] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก

2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek [10] ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (Switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสามแบบมีดังนี้

2.2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก [11]

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้ มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง โดยกลุ่มผลึกที่มีลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันได้เองที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะเรียกว่า “ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)” ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ π) ดังสมการที่ 2.5

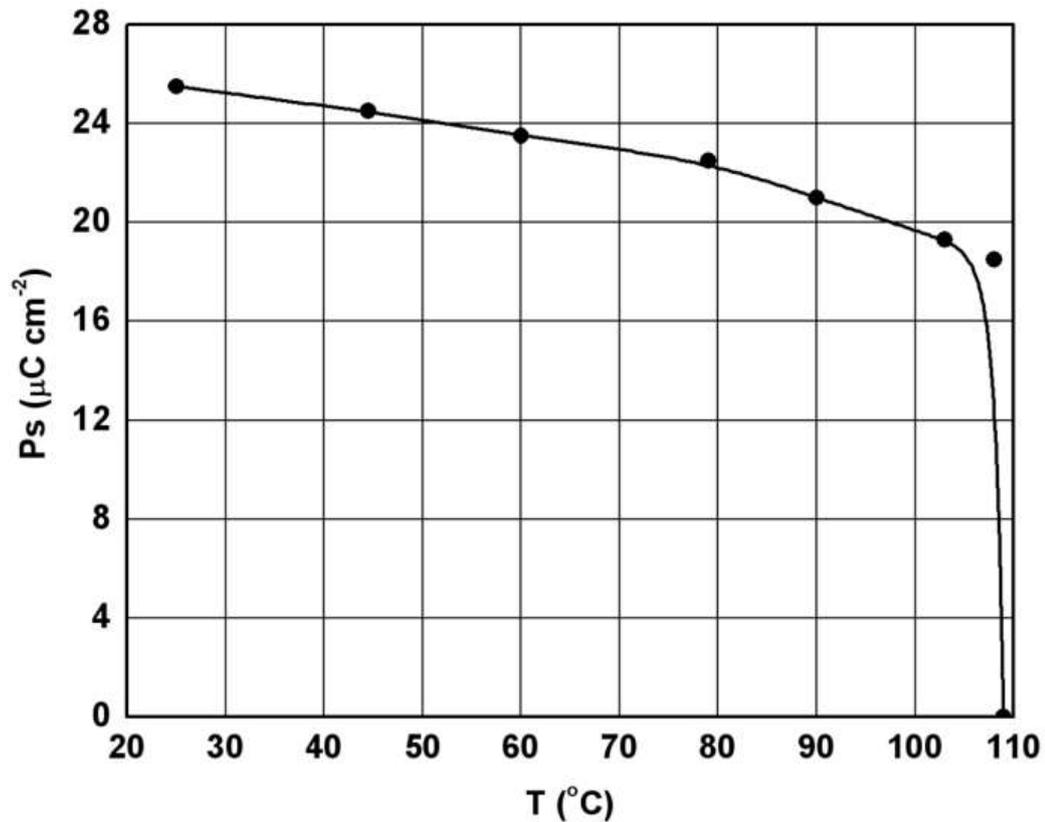
$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.5)$$

เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาไรเซชัน (มีหน่วยเป็น mC/cm^2)

ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น $^{\circ}C$)

π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก

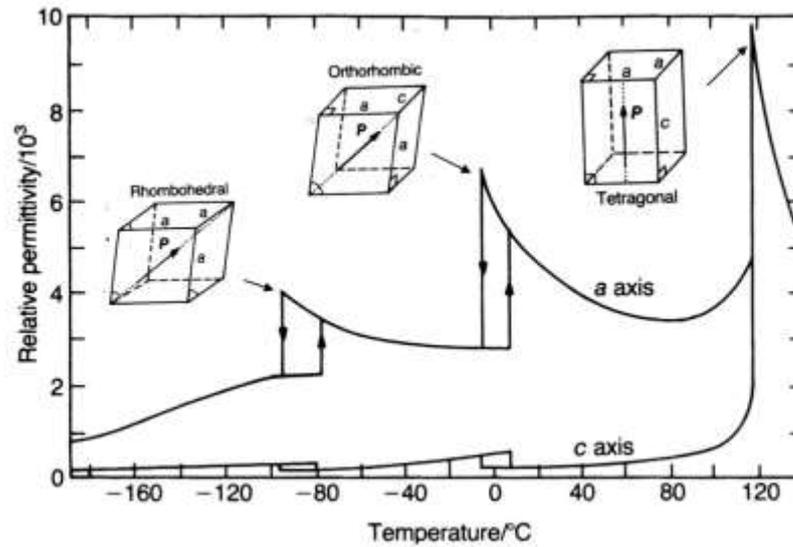
รูปที่ 2.4 นั้นเป็นตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก $BaTiO_3$ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_c)



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก BaTiO₃ [11]

2.2.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส [11]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_c) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ϵ_r) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยฟิคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเรียมไททานेट (BaTiO₃ หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120 °C โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นคิวบิก



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททานेट (BaTiO_3) [11]

โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังสมการที่ 2.6

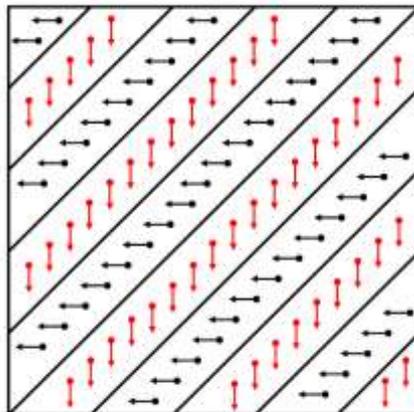
$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (2.6)$$

- โดย ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)
 C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)
 T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)
 T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)

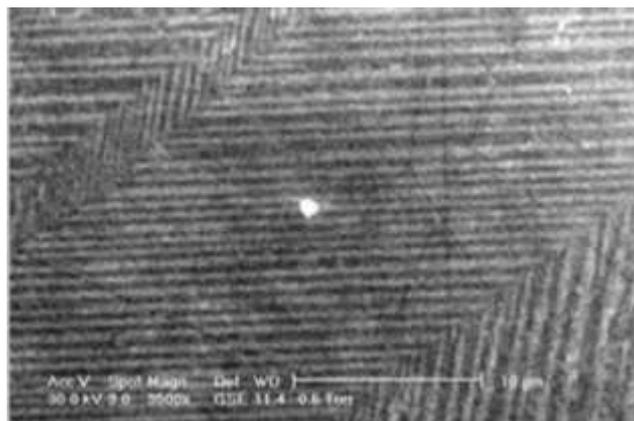
2.2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส [11]

ในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีบริเวณที่เกิดการโพลาไรเซชันในลักษณะที่เหมือนกัน และทิศทางของโดเมนวางตัวในทางเดียวกันซึ่งเรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric domain) ซึ่งอาจจะมียุติโดเมน (Single Domain) หรือ หลายโดเมน (Multiple domain) ก็ได้ โดยรอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเลื่อนของผนังโดเมนและเกิดเป็นโดเมนเชิงเดี่ยวได้ และเมื่อผลึกได้รับ

สนามไฟฟ้าที่แรงพอก็จะสามารถสลับโพลาริเซชันในโดเมนได้ ซึ่งเรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain switching) สำหรับผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดของโดเมนอยู่ในระดับไมโครเมตรและมีลักษณะโดเมนดังรูปที่ 2.6 และ 2.7



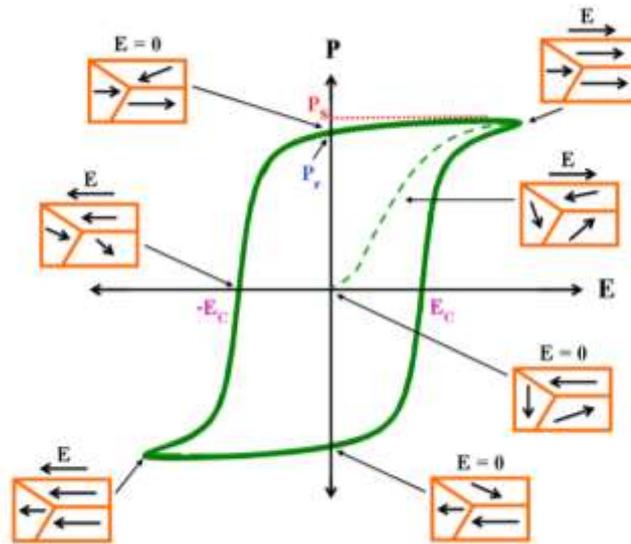
รูปที่ 2.6 ลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.7 โดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT [12]

ความแตกต่างระหว่างผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกและผลึกไพโรอิเล็กทริก คือผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถสลับขั้วโพลาริเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) แสดงดังรูปที่ 2.8 จากรูป เมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทางบวกจะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาริเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization หรือ P_s) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันจะไม่ลดลงมา

จนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาริเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาริเซชันอ้อมตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.8 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่โดเมน)

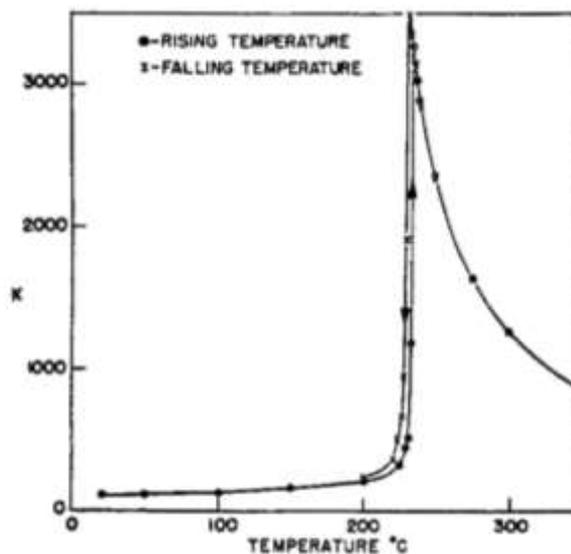
2.2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.2.2.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาริเซชันได้เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นอกจากนี้การเกิดโพลาริเซชันได้เองนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิโดยมีการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถใช้สมการที่ 2.5 อธิบายได้เช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะค่อยๆ ลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี

2.2.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

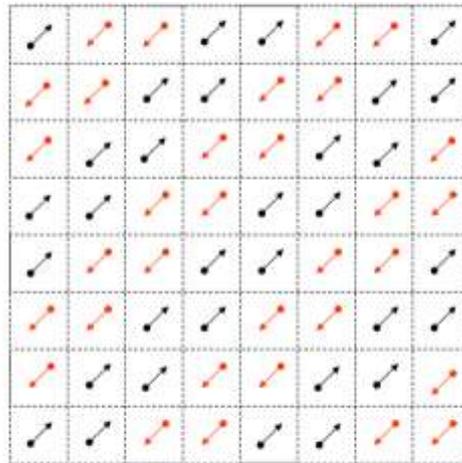
ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลมคล้ายกับพีคของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (สมการที่ 2.6) แต่ไม่ขึ้นกับความถี่เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.9



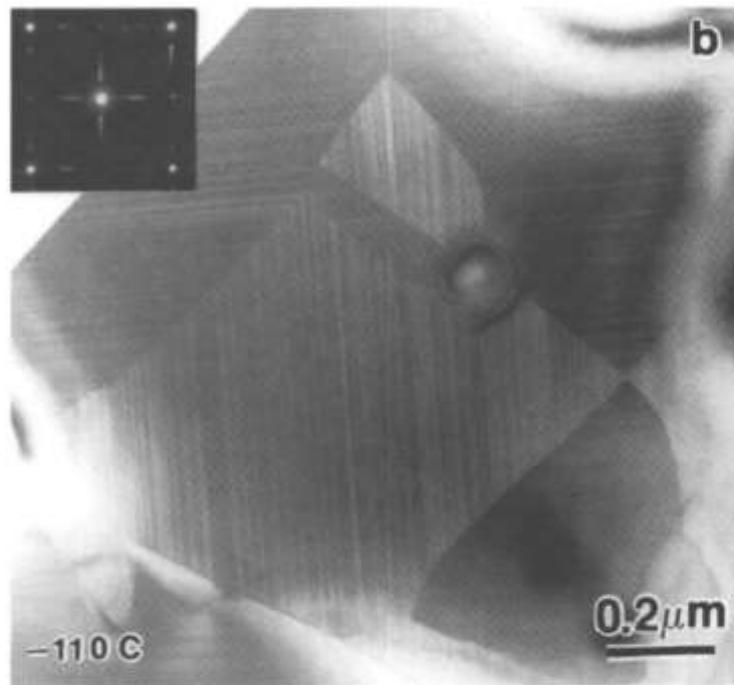
รูปที่ 2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง [13]

2.2.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส

สำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ [14] แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการสลับขั้วโดเมนได้เช่นกัน โดยลักษณะโดเมนและตัวอย่างของโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงดังรูปที่ 2.10 และ 2.11 ซึ่งขนาดโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



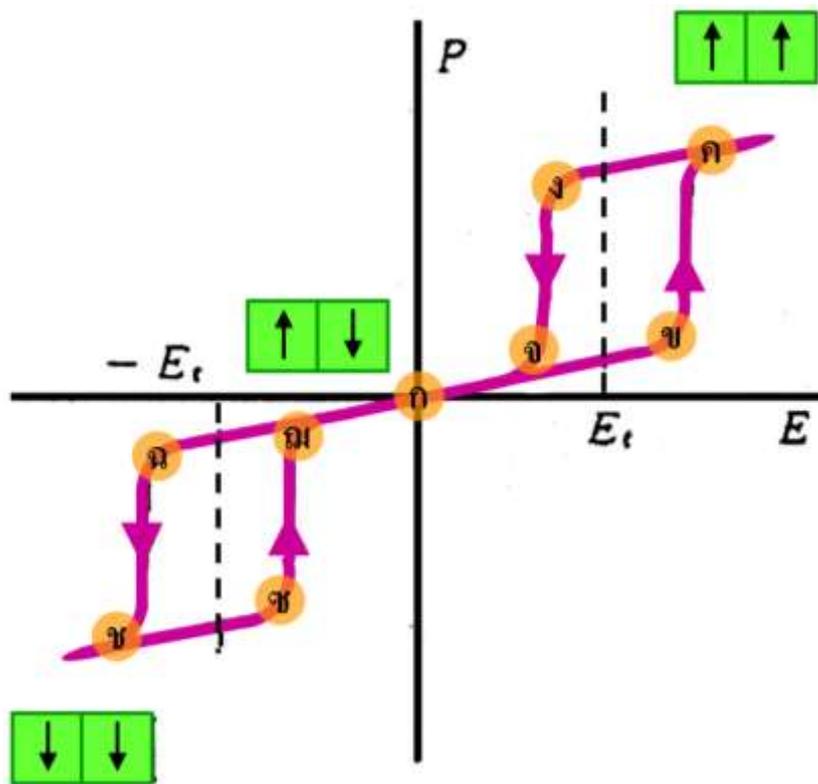
รูปที่ 2.10 ลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.11 โดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST [15]

สำหรับลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ (Double hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.12 จากรูป แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเหนี่ยวนำให้โพลาริเซชันของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า จนปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้สูงเกินค่าสนามไฟฟ้า

วิกฤต (ตำแหน่ง ข) ค่าโพลาริเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (ตำแหน่ง ค) โดยทิศทางของโพลาริเซชันนั้นจะมีทิศทางไปในทางเดียวกัน จากนั้นเมื่อลดปริมาณของสนามไฟฟ้าที่ให้ค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง (ตำแหน่ง ง) ค่าโพลาริเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (ตำแหน่ง จ) จากนั้นค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ค่าโพลาริเซชันของผลึกก็จะเป็นศูนย์ (ตำแหน่ง ก) ผลึกนั้นจะกลับสู่สภาวะการโพลาริเซชันแบบตรงกันข้ามโดยสมบูรณ์อีกครั้ง และเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เป็นลบก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันซึ่งแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ PZ



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิก โดยมี $a = 5.87 \text{ \AA}$ $b = 11.74 \text{ \AA}$ และ $c = 8.20 \text{ \AA}$ [16] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปถึง $236 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (อุณหภูมิคูรีของ PZ) นั้น PZ จะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric หรือ PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิก พร้อมทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย [13] นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟส

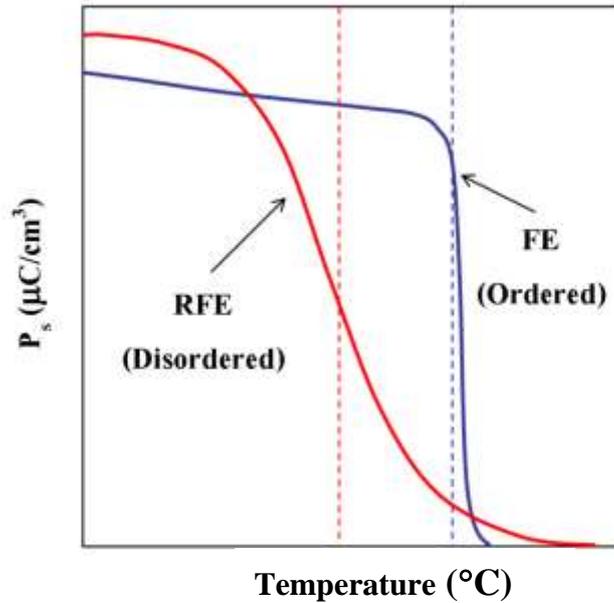
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกได้แต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [17-20] ที่สูงพอ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างมาก เนื่องจากหน่วยเซลล์ของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เกิดความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นี้เป็นลักษณะเฉพาะที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน [14-21] แต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบและเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดขึ้นของสารตัวอย่าง ซึ่งพบว่าเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ดีในสารละลายของแข็งที่มี PZ เป็นองค์ประกอบแต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะแคบลงเมื่อมีปริมาณของ PZ เพิ่มสูงขึ้น [22]

เซรามิก PZ นี้สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ คือ PbO และ ZrO₂ โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยเฟสเดี่ยวของ PZ นั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 °C [23] และผงของ PZ นั้นสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางเคมี [17-20]

2.2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

2.2.3.1 การเกิดโพลาริเซชันตัวเองและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันตัวเองของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเช่นกัน และค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิอีกด้วย แต่จะต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิโพลาริเซชัน (Temperature of depolarization หรือ T_d) ก็ยังมีค่าโพลาริเซชันอยู่และจะค่อยๆ ลดลงจนค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้น แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

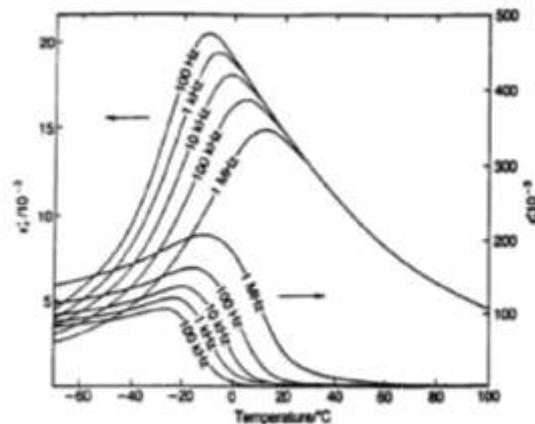
2.2.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป และเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกว่า อุณหภูมิคูรี โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) คล้ายระฆังคว่ำ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง (Curie-Weiss square law) ดังสมการที่ 2.7

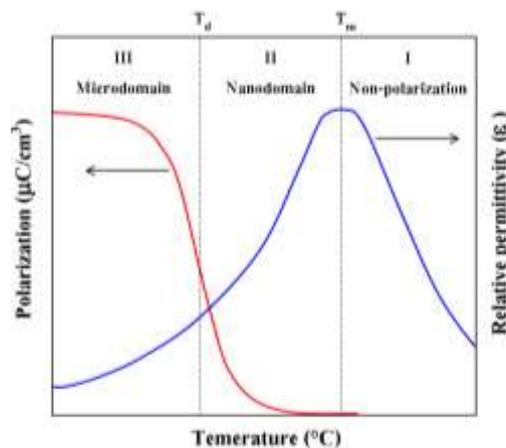
$$1/\varepsilon = 1 + (T - T_m)^2 / 2\delta^2 \quad (2.7)$$

- โดย ε คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 δ คือ ค่าองศาของการแพร่ (Degree of diffuseness)
 T_m คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)
 T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)

นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับความถี่ที่ได้รับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) ที่มีไอออนของแมกนีเซียมและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น [4, 21] ตัวอย่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PMN ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.14 และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าโพลาริเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ส่วนค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนอุณหภูมิต่ำกว่า T_m ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ค่าโพลาริเซชันนั้นมีค่าเป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิต่ำกว่า T_d ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะต่ำกว่าอุณหภูมิต่ำกว่า T_m ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN [11]



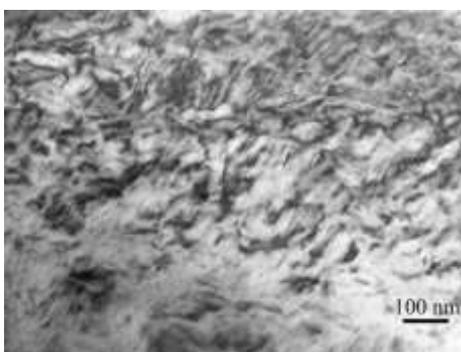
รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

2.2.3.3 เฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส

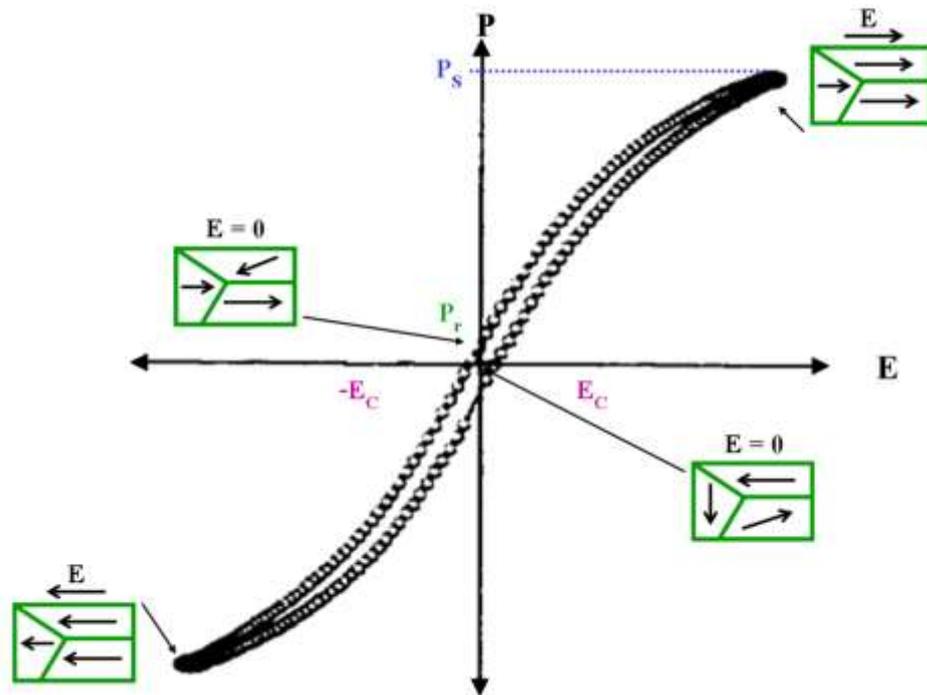
รีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุเฟอโรโรอิเล็กทริกอีกแบบหนึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} และ Co^{2+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} และ W^{5+} เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น ซึ่งเฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นนาโนโดเมน แสดงดังรูปที่ 2.16

สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบ (Slim hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.17 จากรูป เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทางบวกแก่วัสดุรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริก โดเมนในผลึกจะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุดเรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้าค่าโพลาไรเซชันจะลดลงมาจนเกือบเป็นศูนย์ แต่ยังมีบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงและเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการให้สนามไฟฟ้าทางบวกเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าน้อยกว่าเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ

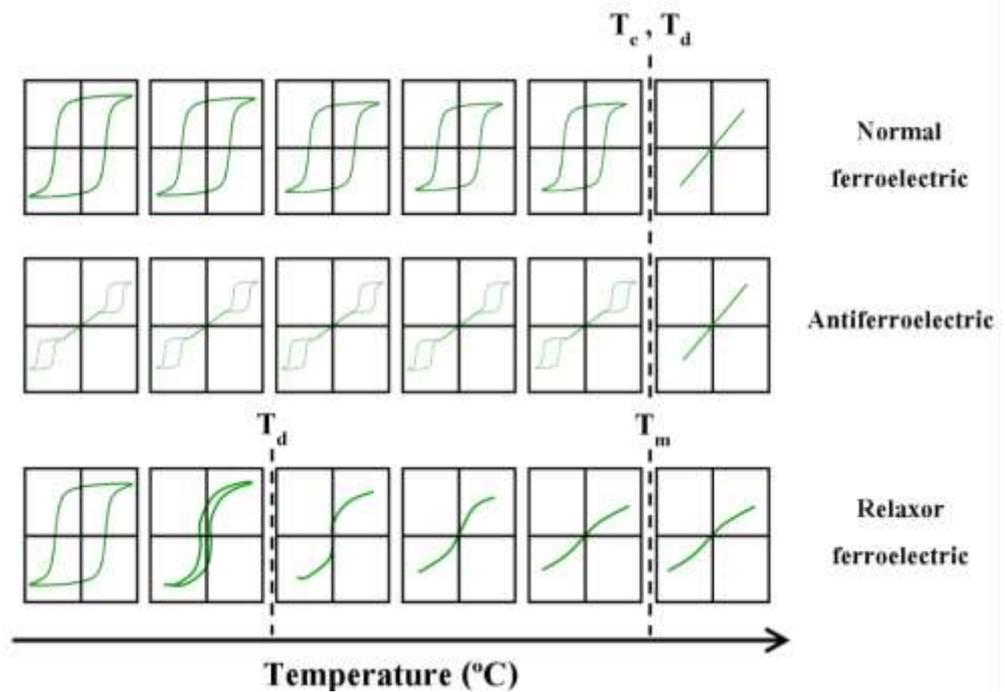
จากสมบัติดังกล่าวของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุ และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น โดยสมบัติของสารเฟอโรโรอิเล็กทริกที่กล่าวมาข้างต้นนี้สามารถแสดงเป็นตารางและรูปวงวนฮิสเทอรีซิสที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้ดังตารางที่ 2.1 และดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.16 นาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกของ PZN-PZT [24]



รูปที่ 2.17 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก



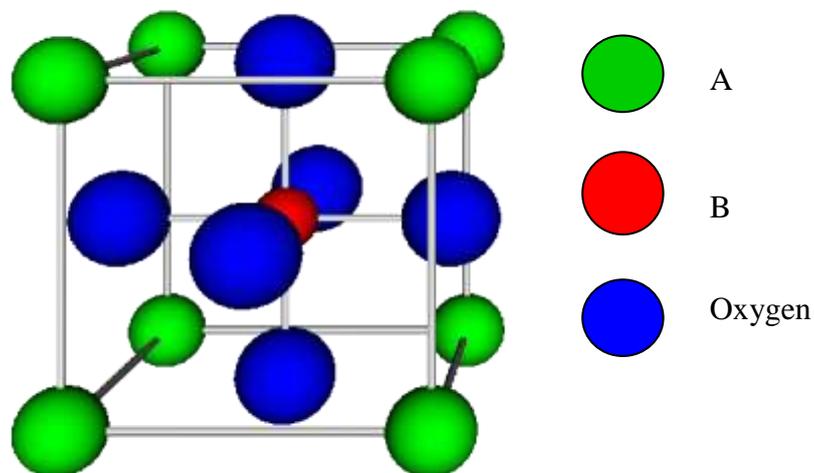
รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	เฟอร์โรอิเล็กทริก แบบปกติ	แอนติเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	รีแลกเซอร์ เฟอร์โรอิเล็กทริก
1. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	พีคมีลักษณะฐาน กว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ ความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3. พฤติกรรมการเก็บประจุ ในช่วงพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือมาก	ไม่มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือน้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสี เอ็กซ์	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	ไม่สามารถตรวจพบ การแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. อุณหภูมิคูรี (T_c)	มีได้ค่าเดียว	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับ ความถี่

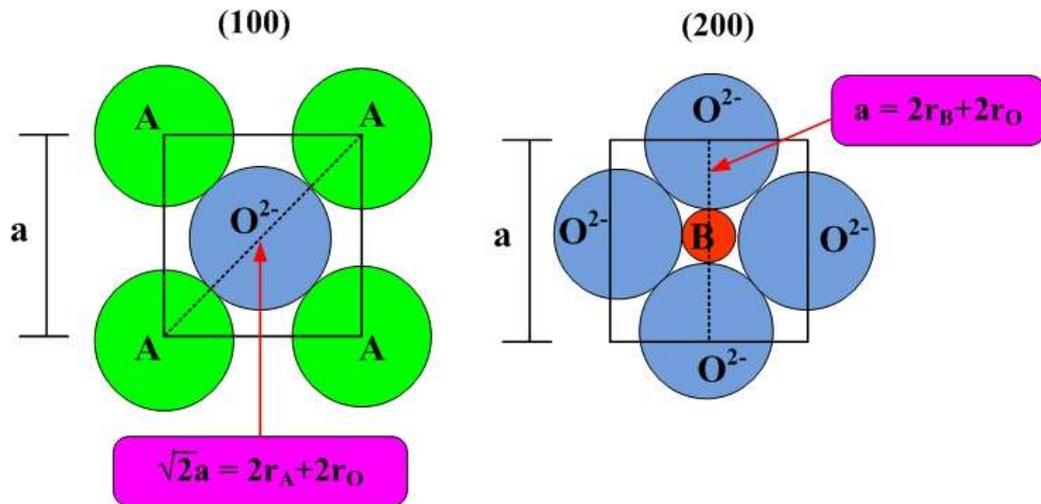
2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททานेट (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral site) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททานेट (titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น BaTiO_3 SrTiO_3 และ PbTiO_3 สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น PbZrO_3 และ BaZrO_3 และสารประกอบในกลุ่มอื่นๆ เช่น LaGaO_3 LaAlO_3 และ KNbO_3 เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วย



รูปที่ 2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

ในปี 1926 Goldschmidt [25] ได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์โดยใช้ค่าทอรานซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor; t) โดยการอ้างอิงถึงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งไอออนบวก B จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจนและไอออนบวก A จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (ABO_3) ในระนาบ (100) และ (200)

ดังนั้น สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

$$\text{จากระนาบ (100) จะได้} \quad \sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O \quad (2.8)$$

$$\text{จากระนาบ (200) จะได้} \quad a = 2r_B + 2r_O \quad (2.9)$$

$$\text{จากสมการ 2.7 และ 2.8} \quad r_A + r_O = \sqrt{2}r_B + r_O \quad (2.10)$$

เมื่อ r_A, r_B, r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A, B และออกซิเจน ตามลำดับ

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

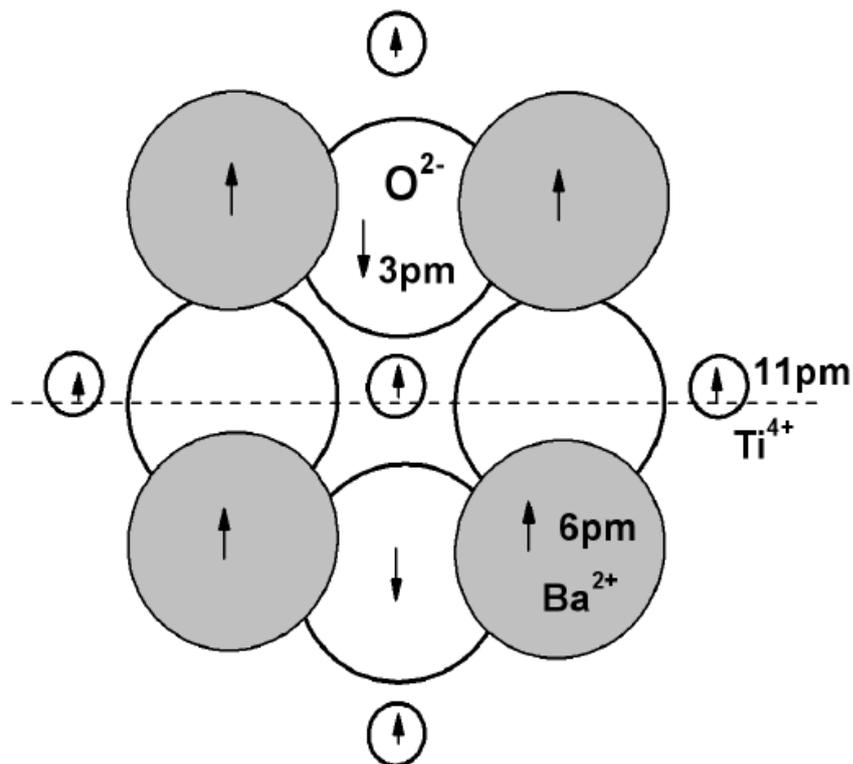
จากสมการที่ 2.9 เรายังสามารถอธิบายถึงความเสถียรของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ ได้ด้วยค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (t) จากสมการ

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

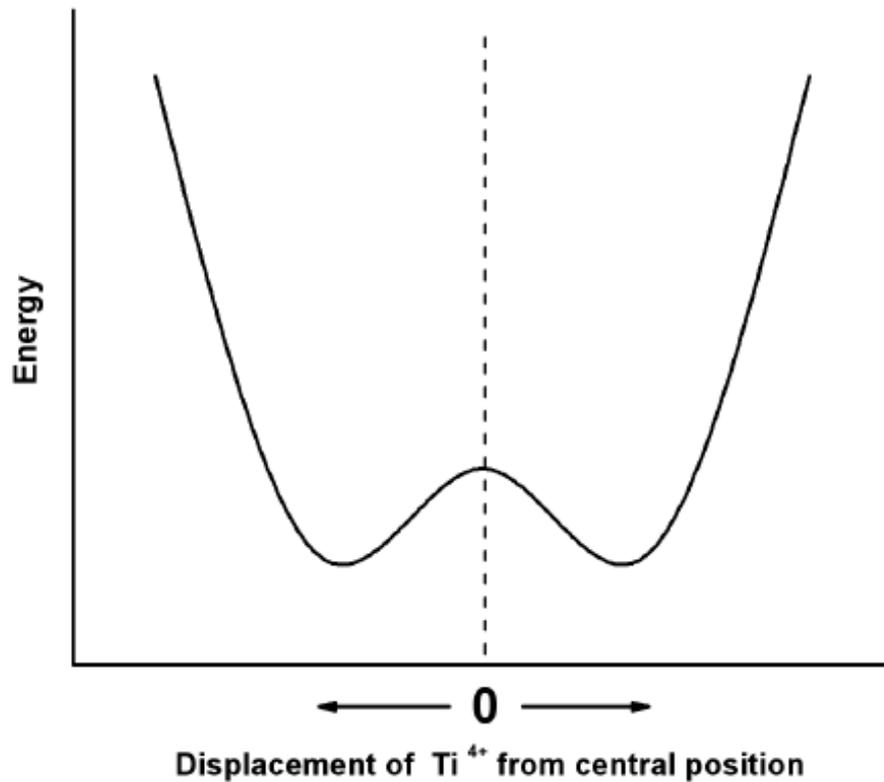
ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ เป็นตัวบ่งชี้การบิดเบือนของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติได้โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ โดยถ้าค่า $t = 1$ แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกับ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่า เพอโรฟสไกต์สมบูรณ์ (Perfect perovskite) ยกตัวอย่างเช่น สทรอนเทียมไททานต ($SrTiO_3$) เมื่อ

$t > 1$ แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าทีเข้าไปอยู่ ทำให้โครงสร้างที่ได้เกิดการมีขั้วขึ้น ยกตัวอย่าง เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) เป็นต้น และเมื่อ $t < 1$ แสดงว่าไอออนบวก A มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้า ยกตัวอย่างเช่น แคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) เป็นต้น โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีเฟสแบบเตตระโกนอล จะมีค่า $t > 0.98$ และ $t < 0.98$ จะมีเฟสแบบรอมโบฮีดรอล [25]

ตัวอย่างโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในผลึก BaTiO_3 โดยประจุของ Ba เท่ากับ +2 และ +4 สำหรับ Ti ซึ่งจะดุลพอดีกับประจุลบของออกซิเจน มีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์เท่ากับ 1.047 แสดงว่าขนาดของ Ti^{4+} มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยังคงถูก Ba^{2+} (ซึ่งมีไอออนขนาดใหญ่) ช่วยดึงให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้ Ti^{4+} สามารถเกิดการเคลื่อนที่ภายในช่องว่าง และเกิดการเลื่อนตำแหน่งของอะตอมกลางได้ ทำให้โครงสร้างเกิดความไม่สมมาตรขึ้นที่อุณหภูมิห้อง ผลึก BaTiO_3 จะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล โดย Ti^{4+} จะเลื่อนออกตำแหน่งจุดศูนย์กลางประมาณ 11 พิโกเมตร ไปทางด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.21 และ 2.22 ลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ขึ้นในหน่วยเซลล์ และเหนี่ยวนำหน่วยเซลล์ข้างเคียงให้เกิดการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าในทิศทางเดียวกัน ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น



รูปที่ 2.21 การเกิดโพลาไรเซชันในหน่วยเซลล์เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ในผลึกเพอโรฟสไกต์ของ BaTiO_3



รูปที่ 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ในผลึกเพอโรฟสไกต์ของ $BaTiO_3$ กับพลังงาน

2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

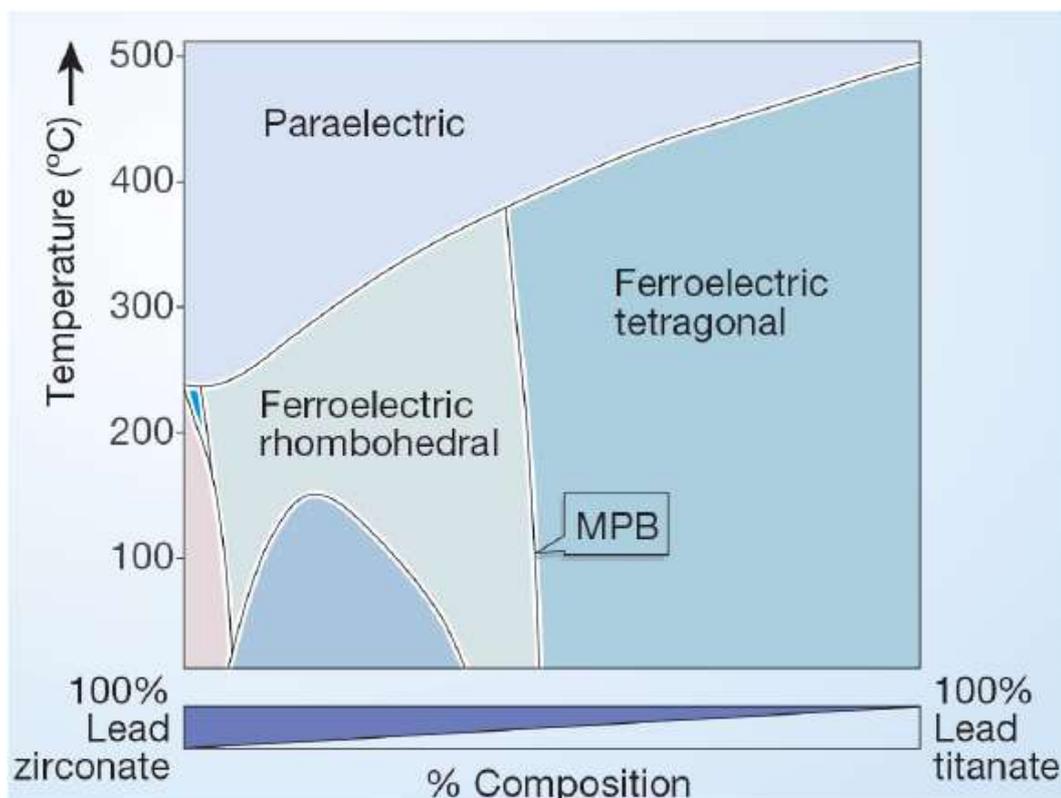
ในอดีตที่ผ่านมา โดยเฉพาะในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง ได้มีการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกกันอย่างแพร่หลาย ดังแสดงลำดับเหตุการณ์ในตารางที่ 2.2 เพื่อนำไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในสงครามดังกล่าว เริ่มแรกได้มีการพัฒนาสารเพื่อผลิตตัวเก็บประจุจาก ไมก้า (Mica) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แมกนีเซียมไททานेट ($MgTiO_3$) และแคลเซียมไททานेट ($CaTiO_3$) ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกประมาณ 100 และต่อมาในปี ค.ศ. 1941 Wainer และ Solomon [9] ได้ค้นพบแบเรียมไททานेट ($BaTiO_3$) ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่ได้รับความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 1100 จึงเป็นเหตุให้แบเรียมไททานेटมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ต่อมาได้มีการค้นพบว่าสารประกอบกลุ่มของตะกั่วก็มีค่าไดอิเล็กทริกสูงเช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้นสารประกอบกลุ่มของตะกั่วยังมีข้อดีกว่าสารประกอบกลุ่มของไททานेटคือ สามารถเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตลงได้อย่างมาก

ตาราง 2.2 ลำดับเหตุการณ์ที่สำคัญในการศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [9]

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์
1824	ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกถูกค้นพบในทัวร์มาไลน์ (Tourmaline)
1880	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt)
1921	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือโรเชลล์
1941	BaTiO ₃ วัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง (>1200) ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุ
1944	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO ₃)
1945	BaTiO ₃ ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์ (Piezotransducer)
1951	แนวคิดเกี่ยวกับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกบัญญัติขึ้น
1952	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในสารละลายของแข็ง PZT
1954	PZT ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซทรานสดิวเซอร์
1955	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มของ อัลคาไลไนต์ในโอเบต
1957	BaTiO ₃ ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor)
1961	พบสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN
1969	PLZT ที่ขึ้นรูปด้วยการกดร้อน (Hot press) พบว่ามีสมบัติทางแสงที่โดดเด่น
1977	การสังเคราะห์ฟิล์มบางของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้น
1981	เทคนิคโซล-เจล ได้ถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการเตรียมฟิล์มเฟอร์โรอิเล็กทริก
1997	ผลึกเชิงเดี่ยวของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้นสำหรับเพียโซทรานสดิวเซอร์

ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้สารประกอบกลุ่มนี้ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนากันอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบัน อาทิ เช่น สารในระบบเลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ หรือ PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต (PLZT) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) และเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นต้น

สำหรับ PZT นั้นถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ ในปี ค.ศ.1952 [3] หลังจากนั้นก็กลายเป็นเซรามิกส์ที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมจนถึงปัจจุบัน เนื่องจาก PZT มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างเฟสโรมาโบฮีดรัลกับเทตระโกนอล โดยมีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมกับไททานเนียมเป็น 52 : 48 ดังรูปที่ 2.23 นอกจากนี้ PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 390°C (ที่ MPB) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์คู่วางเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียมเซรามิกส์ PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยากนัก [2-3,9]



รูปที่ 2.23 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ PbZrO_3 - PbTiO_3 [4]

2.5 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric material)

ถึงแม้ว่า PZT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุเหล่านี้ที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) [2-3] อย่างไรก็ตาม วัสดุเพียโซอิเล็กทริกดังกล่าวนี้ มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60 % โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นผู้ที่ใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบอยู่ ก็มีโอกาสเสี่ยงที่จะได้รับสารตะกั่วนี้สูง อันเนื่องมาจากการสัมผัส การปนเปื้อนและการสูดดมสารตะกั่วที่จากการระเหิด จากความร้อนเนื่องจากการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีผลต่ออวัยวะส่วนต่างๆ ของร่างกายโดยตรง เช่น สมอง ระบบประสาท ตับ และไต เป็นต้น [3] ดังนั้นจึงมีประเทศต่างๆ ได้ให้ความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบที่มีใจความสำคัญอยู่สองข้อ โดยข้อแรก เป็นระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตนเองผลิตขึ้น โดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ ส่วนข้อที่สอง เป็นระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าเข้าไปในประเทศสมาชิก (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่างๆ ที่มีสารที่เป็นอันตรายหรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบได้แก่ ตะกั่ว (Pb)ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ether (PBDE) [8] นอกจากนี้ยังมีประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าวสำหรับนักวิจัยเองก็ได้มีการตื่นตัวในเรื่องนี้ด้วยเช่นเดียวกัน โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จากการตีพิมพ์งานวิจัยที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในกลุ่มต่างๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารในกลุ่มดังกล่าวนี้ยังด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องทำการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

ตารางที่ 2.3 สมบัติต่างๆของสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดต่างๆ

Material	d_{33} (pC/N)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_p (%)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
BT	191	1,680	-	-	-	-	[26]
BNT	79.2	343	16.8	-	-	325	[27]
BNT-LT (1.72%)	91	550	13	-	-	345	[28]
B(N,K,L)TiO ₃ ^a	146	-	36	38.9	3.7	-	[29]
BKT	69.8	517	-	22.2	5.25	437	[30]
BKT-Bi O ₃ (6%)	101	764	-	27.6	5.30	391	[31]
KNN	70	400	25	-	-	-	[32]
KNN-LiSbO ₃ (5.2%)	286	1,372	51	-	-	385	[33]
KNN-LiNbO ₃ (7%)	240	950	45	-	-	460	[34]
KNN-LiTaO ₃ (5%)	200	570	36	9	1.25	-	[35]
B(N,K)TiO ₃ ^b	192	1,007	32.5	19.5	-	-	[36]
BNT-KNN(6%)	94	-	26	37	3.6	-	[37]
BNT-BT(6%)	125	580	-	20	-	288	[38]
KNN-BT(5%)	225	1,058	36	-	-	-	[39]
BNT-BT-KNN ^c	30	2,320	-	16	1.3	-	[40]
BNT-BKT-BT	148	700	34	35.9	-	-	[41]
BNT-BKT-KNN ^d	167	-	35.5	27.6	2.79	340	[42]

หมายเหตุ $B(N,K,L)TiO_3^a$; $Bi_{0.5}(N_{0.925}K_{0.15}Li_{0.075})_{0.5}TiO_3$

$B(N,K)TiO_3^b$; $Bi_{0.5}(N_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$

$BNT-BT-KNN^c$; $0.93BNT-0.05BT-0.02KNN$

$BNT-BKT-KNN^d$; $0.852BNT-0.028BT-0.12BKT$

$BT;BaTiO_3$ $BNT;Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ $LT;LiTiO_3$ $BKT;Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$

$KNN; K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

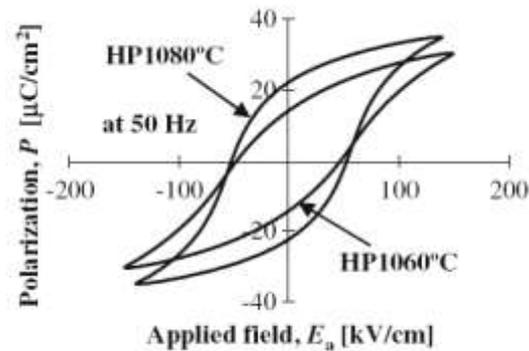
2.6 บิสมีทโพแทสเซียมไททานเนต

บิสมีทโพแทสเซียมไททานเนต (Bismuth Potassium Titanate ; $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$: BKT) ถูกค้นพบโดย smolenski ในช่วงปี ค.ศ.1960 ซึ่งเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยมีไอออนของ Ti^{4+} ซึ่งมีขนาดเล็กจะอยู่กลางช่องว่างทรงแปดหน้าของ FCC ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของไอออน Bi^{3+} และ K^+ ซึ่งจะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์กับไอออนลบของออกซิเจนอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ สำหรับ BKT นั้นจะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าแลททิซพารามิเตอร์ที่ $a = 3.913 \text{ \AA}$ และ $c = 3.990 \text{ \AA}$ ซึ่งจะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 270°C และมีอุณหภูมิคูรีสูงถึงประมาณ 380°C โดยมีการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีเฟสเป็นคิวบิก [43]

BKT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงใกล้เคียงกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่ใช้ในเชิงพาณิชย์คือเลดเซอร์โคเนตไททานเนต (Lead Zirconate Titanate ; PZT) ที่มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 390°C แต่ BKT นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่ดีนัก เนื่องจากขั้นตอนในการเตรียมเซรามิก BKT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อให้มีความหนาแน่นสูงนั้นค่อนข้างทำได้ยากเนื่องจากเกิดการระเหยของ K_2CO_3 ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 900°C ในระหว่างการซินเตอร์ ซึ่งความหนาแน่นนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งของสมบัติทางไฟฟ้านั่นเอง ดังนั้นจึงทำให้มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้มีการค้นคว้าเพื่อให้เซรามิกในระบบนี้มีมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น

ในปี ค.ศ. 2007 Hiruma และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาเซรามิก BKT ด้วยเทคนิคการกดร้อน (Hot-pressing method ; HP) ที่อุณหภูมิ 1060°C และ 1080°C ปรากฏว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการกดร้อนนั้นสามารถเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นได้สูงกว่า 97 % ทั้งสองอุณหภูมิอีกทั้งค่า

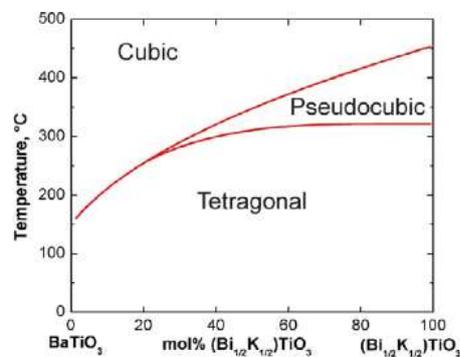
สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้จากวงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิการครีอน 1080°C มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ $22.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ $52.5\ \text{kV}/\text{cm}$ ดังรูปที่ 2.24



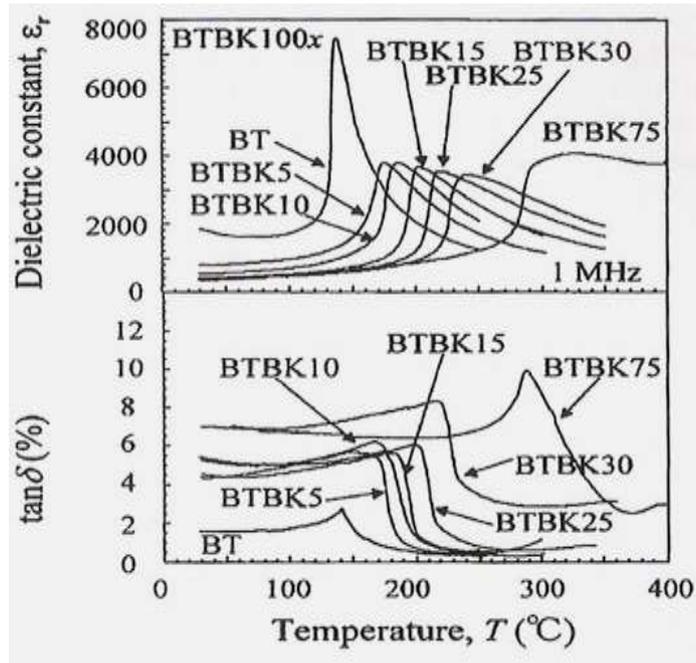
รูปที่ 2.24 วงวนฮิสเทอรีซิสของ BKT จากเทคนิคการครีอนที่อุณหภูมิ 1060°C และ 1080°C

แต่อย่างไรก็ตามสำหรับเทคนิคการครีอนนั้นต้องใช้ต้นทุนที่สูงแม่พิมพ์มีราคาแพงและอายุการใช้งานสั้น จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในระบบอุตสาหกรรม นอกจากการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคต่างๆแล้วการเติมสารเจือก็เป็นทางเลือกหนึ่งในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงได้อีกด้วย

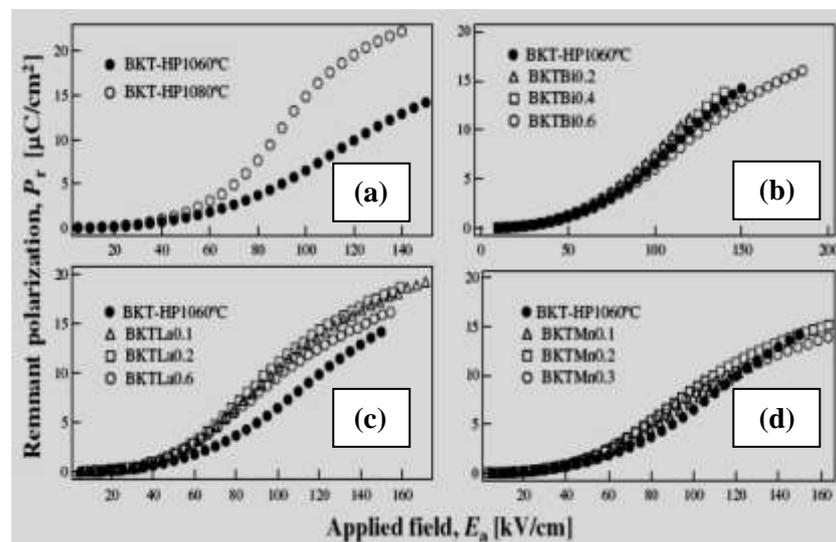
ในปีค.ศ.2008 Takenaka และคณะ[45] ได้ศึกษาเซรามิกในระบบทวิภาค (binary system) $x\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ พบว่าเนื่องจากอุณหภูมิคูรีของ BKT สูงกว่า BT อยู่มาก (อุณหภูมิของ BT และ BKT อยู่ที่ 120°C และ 370°C ตามลำดับ) ทำให้คณะในงานวิจัยนี้ต้องการที่จะทำให้ BT มีอุณหภูมิคูรีที่สูงขึ้นเมื่อได้เติมสารเจือ BKT เข้าไปในระบบ จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าอุณหภูมิคูรีของ BT เพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ BKT มากยิ่งขึ้นดังรูปที่ 2.25 อีกทั้งที่สัดส่วนองค์ประกอบของ BKT ที่ $x = 60\ \text{mol}\%$ เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเทอร์อะ โคนอลไปเป็นซูโดคิวบิกทันทีที่อุณหภูมิประมาณ 300°C และจากงานวิจัยของคณะผู้วิจัยดังกล่าวอีกฉบับ[46] ได้กล่าวเพิ่มเติมว่าถึงแม้ว่าอุณหภูมิคูรีของ BT จะสูงขึ้นก็ตามแต่ค่าไดอิเล็กทริกกลับลดลงเมื่อปริมาณ BKT เพิ่มมากขึ้น ดัง



รูปที่ 2.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_c) กับปริมาณ $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ $1\ \text{MHz}$ [45]



รูปที่ 2.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [46]

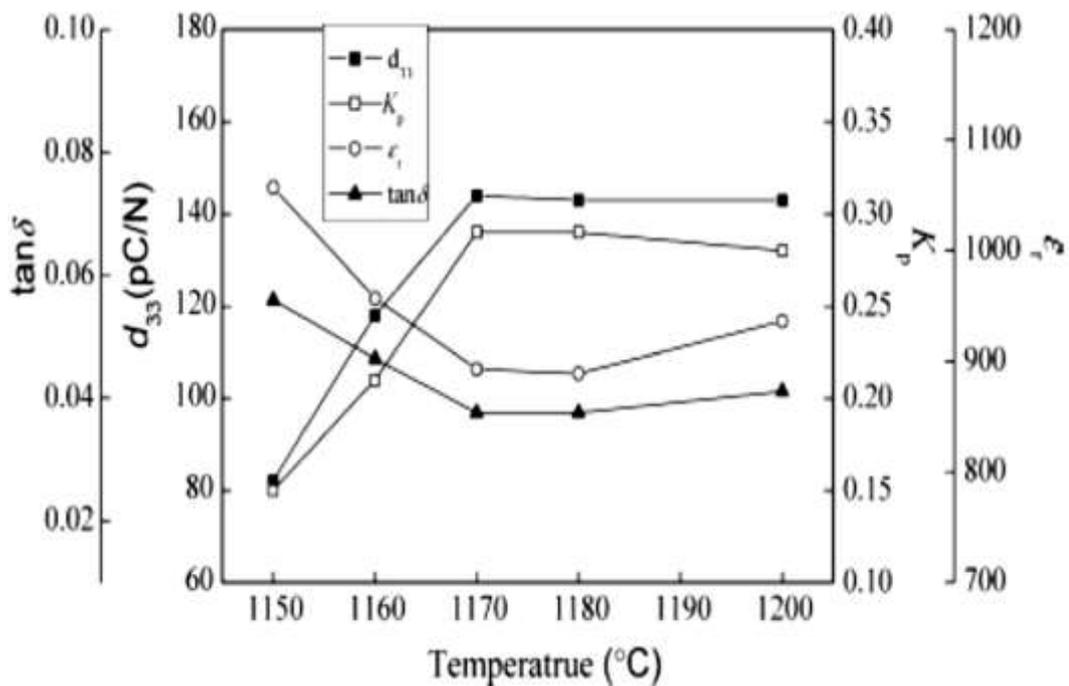


รูปที่ 2.27 แผนภาพแสดงค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (remanent polarization: P_r) [47]

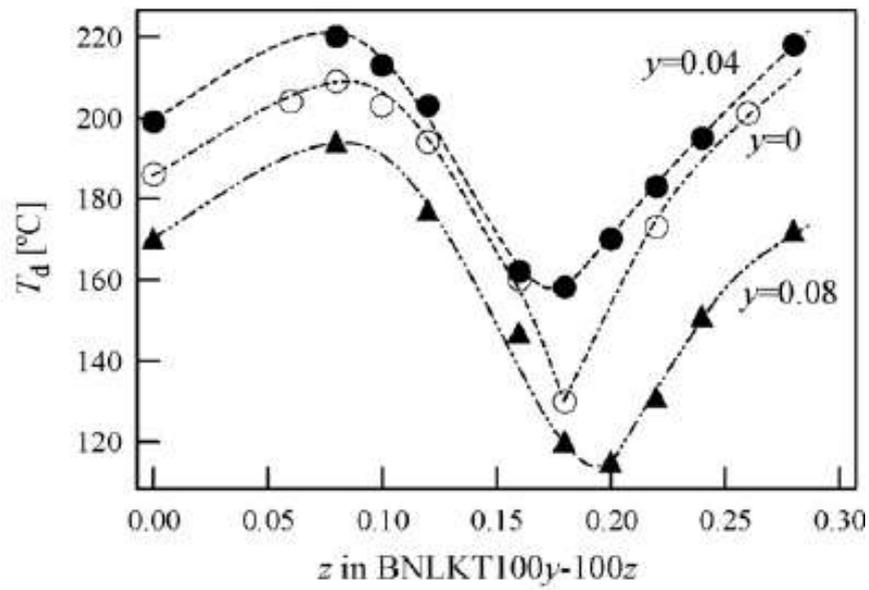
- (a) BKT-HP 1060 °C และ 180 °C
- (b) BKT-Bix
- (c) BKT-Lax
- (d) BKT-Mnx

ในปีค.ศ.2007 Zupei Yang และคณะ [48] ได้ทำการศึกษา $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ พบว่า ได้มีการเปลี่ยนเฟสจากอโรโมโบสตรอลไปเป็นเทระโกนอล เมื่อปริมาณ BKT อยู่ในช่วง 0.16 ถึง 0.20 โดยโครงสร้างทางจุลภาคที่มีความหนาแน่นอย่างสม่ำเสมอและมีความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกสูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบของ BKT ที่ $x = 0.18$ โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ 1170°C ซึ่งทำให้เซรามิกส์ในระบบนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าอย่างโดดเด่น โดย $d_{33} = 144\text{ pC/N}$, $K_p = 0.29$, $\epsilon_r = 893$ และ $\tan\delta = 0.037$ ดังรูปที่ 2.28

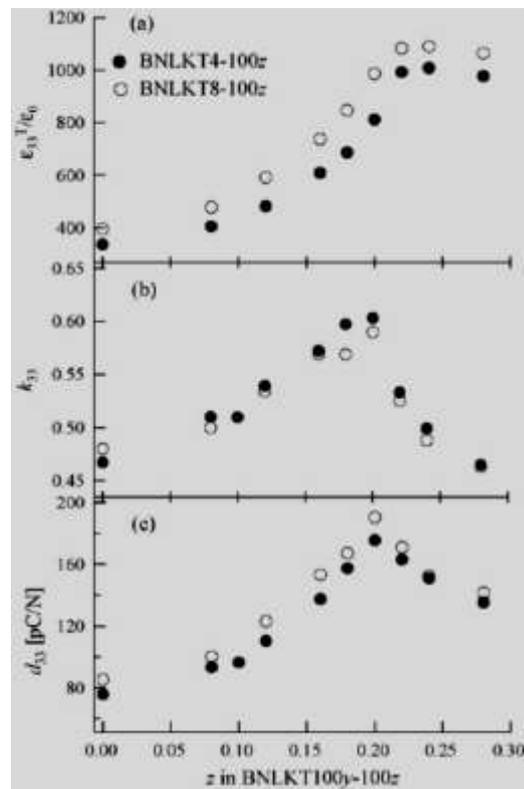
Yuji Hiruma และคณะ[49] ได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - y(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3 - z(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ โดยที่ $[x + y + z = 1]$ ซึ่งจะเขียนแทนด้วย BNLKT100y - 100z เมื่อทำการศึกษาที่ $y = 0 - 0.08$ ที่แนวรอยต่อของเฟสอโรโมโบสตรอลและเทระโกนอลนั้นจะมีค่า $z = 0.18 - 0.20$ ซึ่งที่แนวรอยต่อเฟสนี้ทำให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นจากการศึกษานี้ค่า d_{33} เพิ่มขึ้นเมื่อ y เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าอุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียสภาพการมีขั้ว (T_d) ลดลงที่ y มากกว่า 0.06 ซึ่งค่า d_{33} และค่า T_d ของ BNLKT4-20 และ BNLKT8-20 มีค่าเป็น 176, 171 pC/N และ 171, 115 $^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.29 และ 2.30



รูปที่ 2.28 กราฟความสัมพันธ์ของ d_{33} , K_p , ϵ_r และ $\tan\delta$ ที่เปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการซินเตอร์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.18$ [48]



รูปที่ 2.29 อุณหภูมิสภาพการสูญเสียขั้ว (T_d) ของเซรามิก BNLKT0 – 100z, BNLKT4 – 100z และ BNLKT8-100z [49]

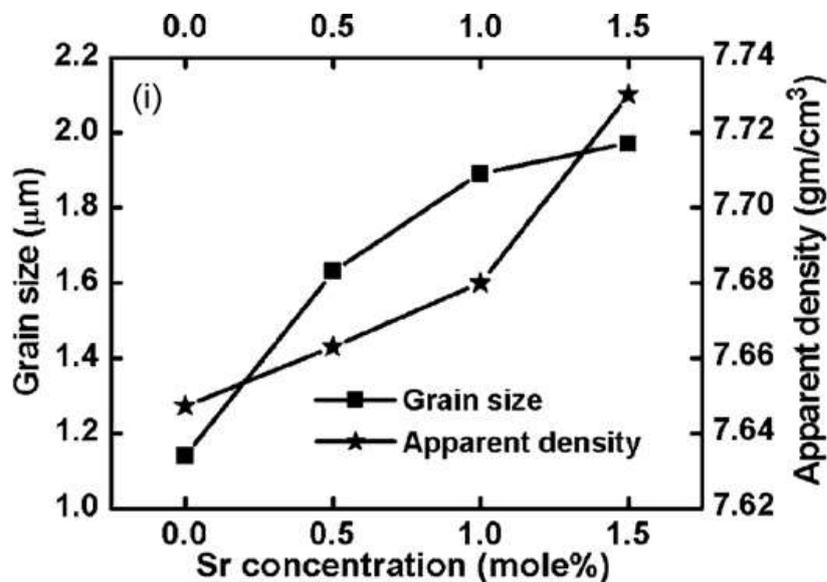


รูปที่ 2.30 กราฟความสัมพันธ์ของ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, K_{33} และ d_{33} ที่เปรียบเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

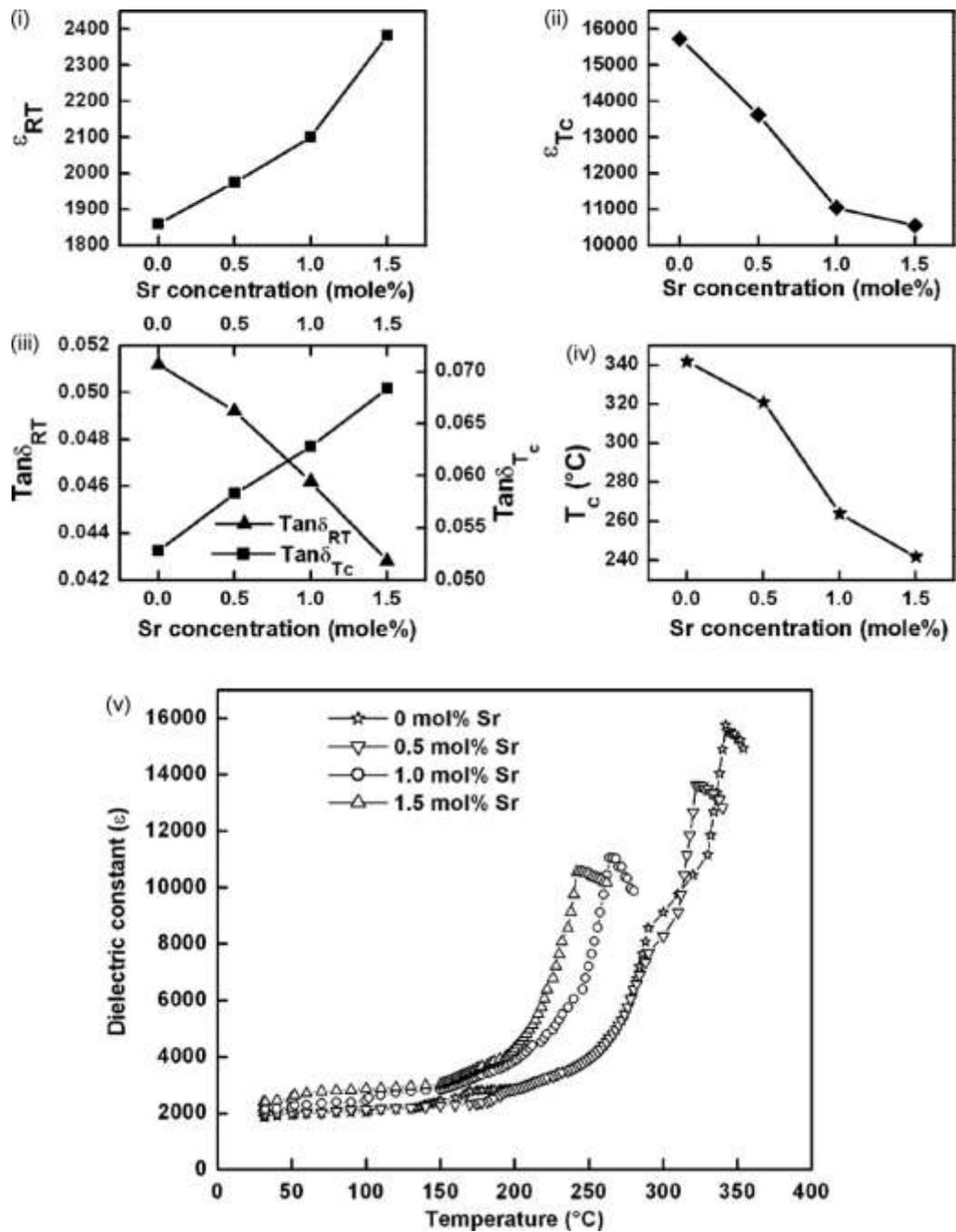
2.7 สตรอนเทียมไททานเนต (SrTiO₃ ; ST)

ST มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยไอออนของ Bi²⁺ อยู่ในตำแหน่ง A และ Ti⁴⁺ อยู่ในตำแหน่ง B และเนื่องจาก ST มีค่าทอลาแลนซ์แฟคเตอร์เท่ากับ 1 จึงทำให้ ST ได้ชื่อว่าเป็นโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่สมบูรณ์ ที่อุณหภูมิห้อง ST มีเฟสพาราอิเล็กทริก(คิวบิก) และจะเปลี่ยนเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเททรากอนอลที่อุณหภูมิต่ำกว่า 105-110 K ST เป็นสารประกอบกลุ่มไททานเนตซึ่งนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกส์ โดยที่ ST นั้นนิยมนำไปทำเป็นตัวเก็บประจุ เนื่องจาก ST นั้นมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมอีกทั้งยังมีความเสถียรเมื่อใช้งานในอุณหภูมิสูง

ในปีค.ศ.2007 Koduri Ramam และคณะ[50] ได้ทำการเจือสาร ST ลงในระบบ [Pb_{1-x-y}La_xSr_y][(Zr_zTi_{1-z})_{(1-(x/4)-(5/4)y)}Nb_k]O₃ หรือ PLZTN พบว่าไอออนของ Sr²⁺ เข้าไปแทนที่ใน Pb²⁺ ในตำแหน่ง A-site ทำให้เกรนนั้นมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น (มากที่สุด 1.97 μm) ความหนาแน่นของเซรามิกส์มีแนวโน้มสูงขึ้น (สูงสุดที่ 7.73 g/cm³) ส่งผลทำให้โครงสร้างทางจุลภาคดีขึ้นซึ่งทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกส์ในระบบนี้ดีขึ้นด้วยดังรูปที่ 2.31 โดยที่เมื่อทำการเจือ ST มากยิ่งขึ้นทำให้ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่ามากยิ่งขึ้นซึ่งมีค่าสูงสุดที่ค่า 2384 ในปริมาณสารเจือที่ 1.5 โมล% แต่ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงจำ 342°C เป็น 239°C รวมถึงค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นลดลงอีกด้วยดังรูปที่ 2.32

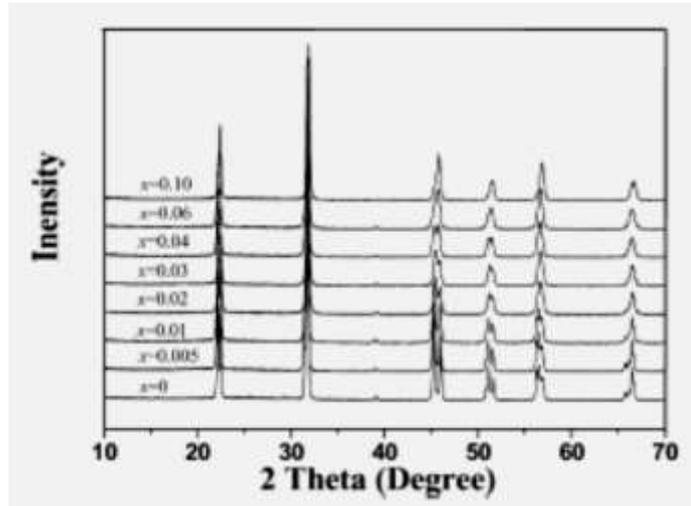


รูปที่ 2.31 กราฟของขนาดเกรน โดยเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นเปรียบเทียบกับปริมาณของสารเจือ ST



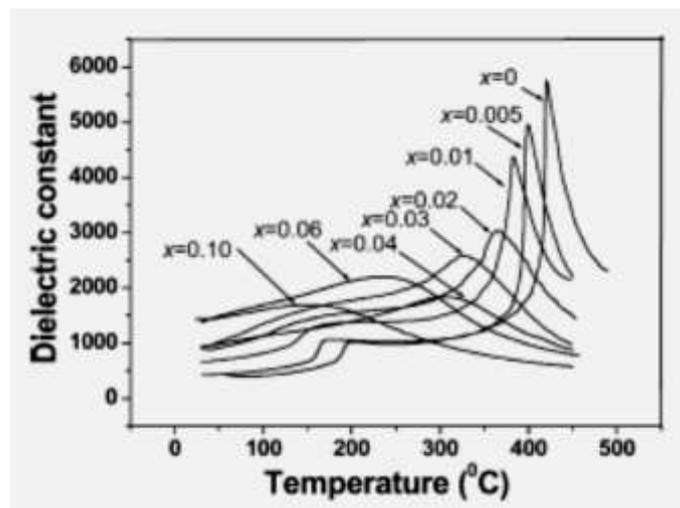
รูปที่ 2.32 (ก) กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_{RT}) (ข) กราฟค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_{Tc}) (ค) ค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (ง) อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของแต่ละปริมาณสารเจือ ST

ในปี ค.ศ.2004 ได้มีงานวิจัยของ Yiping และคณะ [51] ได้ทำการเจือสาร ST ลงไปในสารระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$; NKN) เมื่อทำการเติม ST ปริมาณ 0.5% โมล พบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูงถึง 98% โดยที่อุณหภูมิห้อง NKN เป็นโครงสร้างแบบอโรโทรมบิคที่ปริมาณสารเจือต่ำกว่า 3% โมล แต่เมื่อปริมาณ ST มากขึ้นที่ 4 – 10 % โมล จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเทระโกนอลซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 2.33



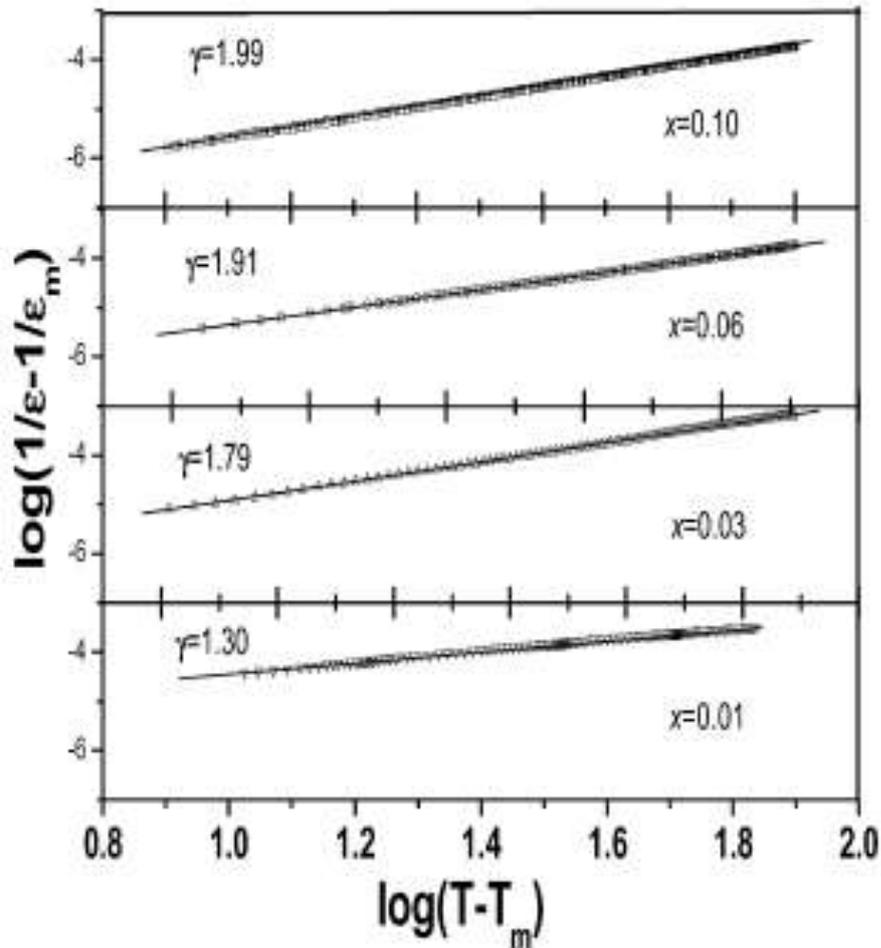
รูปที่ 2.33 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$

สำหรับค่าไดอิเล็กทริก NKN ที่ไม่ได้เติมสารเจือ ST นั้นจะมีพีคขึ้นมาสองพีคที่อุณหภูมิ 420°C และ 200°C ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากพาราอเล็กทริก (คิวบิก) ไปเป็นเฟอร์โรอเล็กทริก (เทระโกนอล) ที่ T_C และเทระโกนอลไปเป็นอโรโทรมบิคที่ T_{T-O}



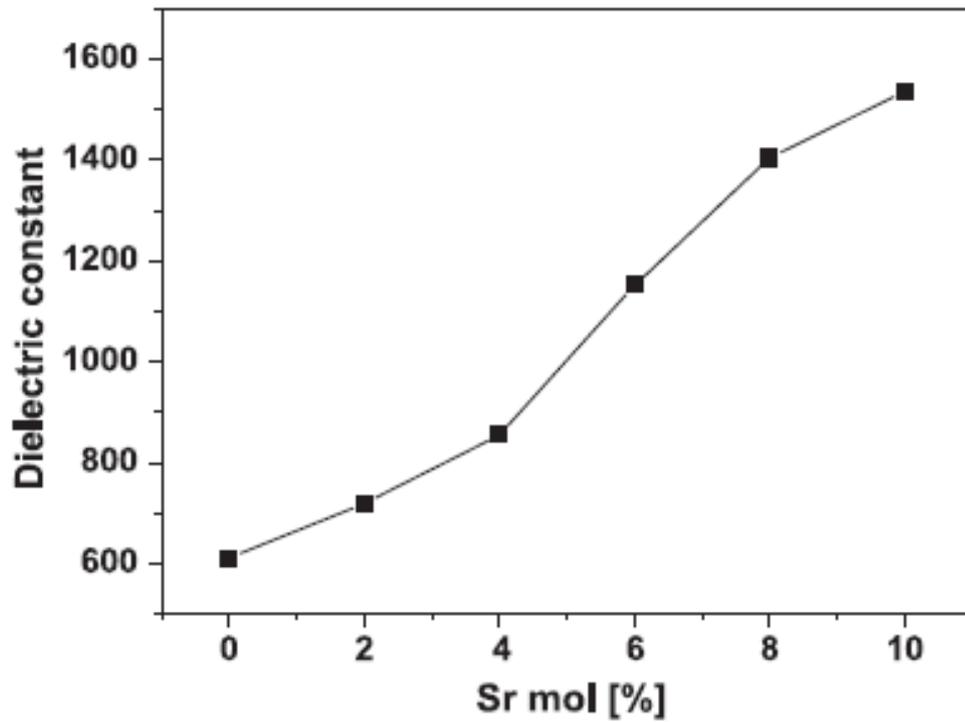
รูปที่ 2.34 กราฟไดอิเล็กทริก (ϵ) กับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$ ที่ความถี่ 10 kHz

และจากการพล็อตกราฟ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ และฟังก์ชันของ $\log(T-T_m)$ เพื่อทำการหาค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร (γ) ซึ่งเป็นความชันของกราฟดังรูปที่ 2.12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

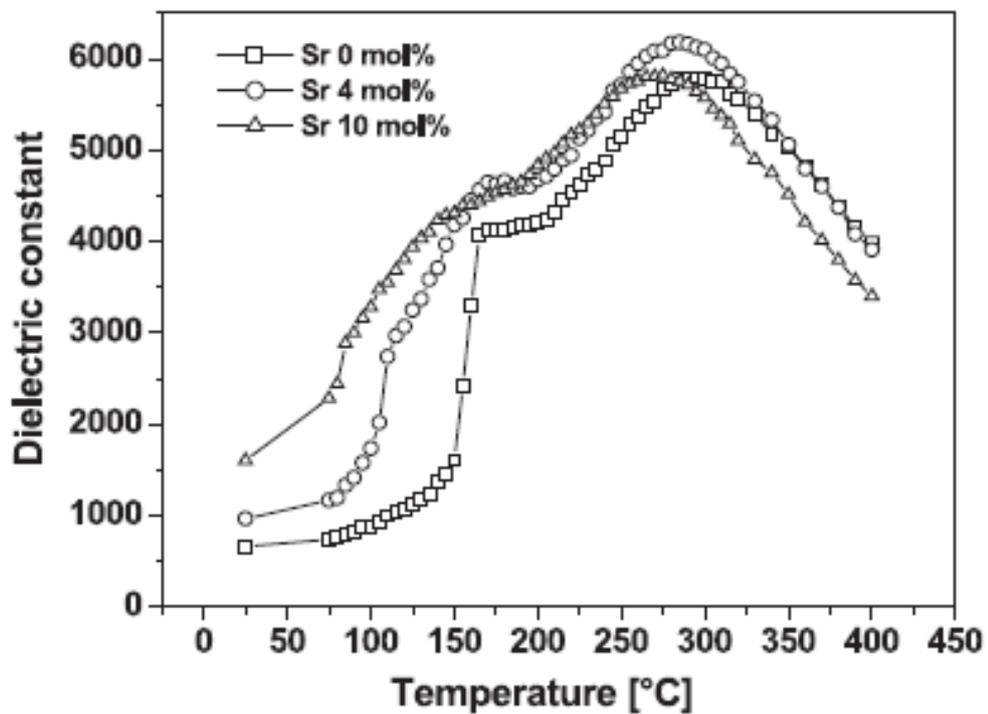


รูปที่ 2.35 กราฟของความสัมพันธ์ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ และฟังก์ชันของ $\log(T-T_m)$ ของเซรามิก $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$

และในปีเดียวกันได้มีผลการวิจัยของ Juhyun Yoo และคณะ[52] ได้ทำการศึกษาผลการเจือ ST ในระบบ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ พบว่าที่ปริมาณ ST เพิ่มขึ้นโครงสร้างนั้นจะเปลี่ยนจากเทอร์โกนอลไปยังรอยต่อเฟสเทอร์โกนอล-รอมโบอีดรอล (ที่ปริมาณสารเจือ 4-6 % โมล) ซึ่งที่รอยต่อเฟสนี้มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงชัน และจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างรอมโบอีดรอลในที่สุด และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณสารเจือ ST มากขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นดังรูปที่ 2.36 และค่าอุณหภูมิคูริตลดลง ดังรูปที่ 2.37 ตามลำดับ



รูปที่ 2.36 กราฟความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ



รูปที่ 2.37 กราฟความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ

2.8 สารละลายของแข็ง

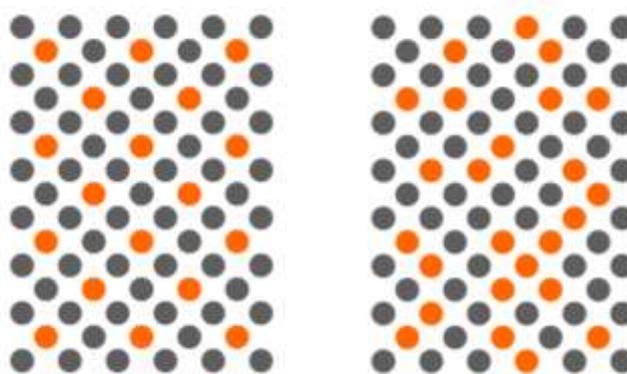
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) [53] โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และ โครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

2.8.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอมหรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.38

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุจัดเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบนั้นจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับสนไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ใน โครงสร้างนั้นจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

1. มีโครงสร้างเหมือนกัน
2. รัศมีอะตอมหรือไอออนมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
3. มีค่าเวเลนซ์ (Valency) เท่ากัน
4. มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า



แบบเป็นระเบียบ

แบบไม่เป็นระเบียบ

รูปที่ 2.38 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.8.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 ภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

2.9 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [54]

การเตรียมเซรามิกส์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมกันมากที่สุดคือ การผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งคุณภาพของผงที่นำมาใช้นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่ได้ โดยจะพิจารณาขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผง เพื่อความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเป็นเซรามิกต่อไป

ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสำหรับเตรียมผง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomerate) และอาจจะมีสิ่งปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม โดยกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น มีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอนดังนี้

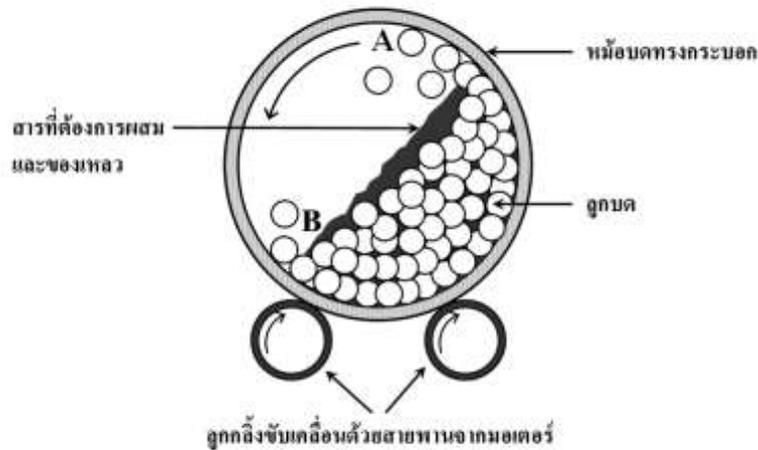
2.9.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกด เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.40 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย ในลักษณะดังรูปที่ 2.23 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบอลจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วงจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบอล ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบอลกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบอล หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบอลที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

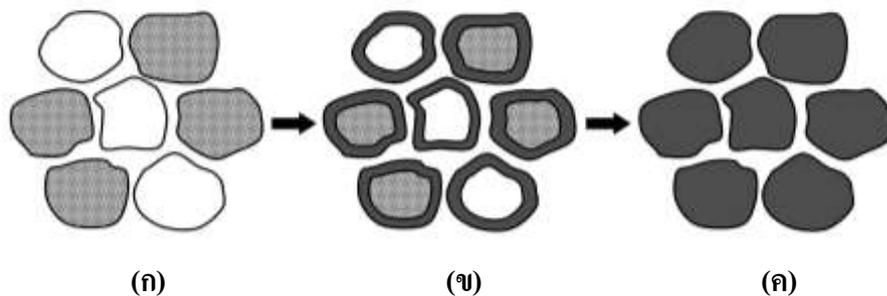
2.9.2 ปฏิริยาสถานะของแข็ง

ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ นิยมใช้วิธีนี้ ซึ่งจะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่าการแคลไซน์ (Calcination) ดังแสดงในรูปที่ 2.41 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้สาร



รูปที่ 2.40 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

ตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน ซึ่งช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการซินเตอร์ได้โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้น อาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา และ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.41 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์