สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง

Thermoelectric Properties in Ferroelectric Materials and Related Perovskite Oxides

ณัฐพงศ์ วงษ์ดำเนิน

สวพ. มทร. สุวรรณภูมิ

โครงการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง

Thermoelectric Properties in Ferroelectric Materials and Related Perovskite Oxides

ณัฐพงศ์ วงษ์ดำเนิน

สำนักวิทยบริการ มทร.สุวรรณภูมิ

รายงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	v
สารบัญรูป	vi
บทที่ 1 บทนำ	**1**
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	**4**
2.1 ทฤษฎี และสมุติฐานที่เกี่ยวข้อง	4
2.1.1 คุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Property)	5
2.1.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Property)	7
2.1.3 แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)	9
2.1.4 กระบวนการเตรียมแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	10
2.1.4.1 กระบวนการบดละเอียด (Grinding or Milling)	11
2.1.4.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)	11
2.1.5 จุดบกพร่องภายในโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต	11
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	**23**
3.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics)	23
3.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics)	25
3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น	25
3.2.2 การหาอุณหภูมิของการเกิดสารประกอบ	25
3.2.3 การหาอุณหภูมิการเผาผนึก	25
3.2.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์	26
3.2.4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM	26

สวพ. มหาสารคาม

3.2.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค LCR meter, Ferroelectric Measurement และ ZEM-3 26

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 27

4.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics) 27

4.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics) 33

4.2.1 อุณหภูมิในการเกิดสารประกอบ (Calcine Temperature) 33

4.2.2 โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) 36

4.2.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss) 38

4.2.4 โพลาไรเซชั่น (Polarization) 39

4.2.5 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (Strain) 42

4.2.6 เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric) 43

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 45

5.1 สรุปผลการทดลอง 45

5.1.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics) 45

5.1.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics) 45

5.2 ข้อเสนอแนะ 46

บรรณานุกรม 47

สพ. มหาสารคาม

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
4.1	ค่าอุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาที่ใช้ในการเผา และเปอร์เซ็นต์การหดตัว (shrinkage) ของชิ้นงาน	35
4.2	อุณหภูมิคูรี (T_C) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (Dielectric Constant ; $\boldsymbol{\varepsilon}_m$)	39
4.3	ค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว (P_s), ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือ (P_r), ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$	40

สวพ. มทร.สุวรรณภูมิ

สารบัญรูป

รูป		หน้า
2.1	ปรากฏการณ์ (a) Seebeck Effect และ (b) Peltier Effect	6
2.2	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Thermoelectric Power Factor และ Seebeck Coefficient	7
2.3	P-E hysteresis Loop ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก	8
2.4	โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (a) โครงสร้าง Cubic ที่อุณหภูมิสูง (b) โครงสร้าง Tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง	8
2.5	โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)	9
2.6	แสดงหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) (a) Cubic ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 °C, (b) Tetragonal ที่อุณหภูมิ 5 °C ถึง 120 °C, (c) Orthorhombic ที่อุณหภูมิ -90 °C ถึง 5 °C และ (d) Rhombohedral ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -90 °C	10
2.7	จุดบกพร่องในโครงสร้างของ ABO_3 Perovskites	12
2.8	ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ในสารเฟร์โรอิเล็กทริกโซเดียมวานาเดทที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3 doped-$NaVO_3$) ที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกัน	13
2.9	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับระดับพลังงานเลเซอร์ในทิศทางที่ต่างกัน	14
2.10	ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) กับอุณหภูมิ ในสารประเภทต่างๆ	14
2.11	XRD ของชิ้นงานที่ผ่านการ Ball-Mill เป็นเวลา 90 นาที ที่เผาอุณหภูมิที่ต่างกัน	21
2.12	X-ray Diffraction Patterns ของ BT, BTL3 และ BTL5 ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1300 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	16
2.13	ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง (a) BT, (b) BTL1 และ (c) BTL5	16
2.14	ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ (a) Dielectric Constant (b) Dielectric Losses ที่ความถี่ 100 kHz ในตัวอย่าง BT, BTL3 และ BTL5	17
2.15	Inverse Dielectric Constant ที่ 100 kHz ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ในตัวอย่าง BT, BTL3 และ BTL5	18
2.16	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสามวัสดุกับฟังก์ชันของความเข้มข้นของตัวพาหะ (Carrier)	19
2.17	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือแลนทานัม กับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง	20
2.18	ภาพถ่าย SEM ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$	21
2.19	P–E Hysteresis Loop ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ($0.0 \le x \le 0.10$)	22
3.1	รูปแสดงโครงสร้างของระบบสาร (a) ระบบสาร BT ชั้นเดี่ยว ความหนา 1.0 มิลลิเมตร (b) ระบบสาร BT - BTBCN แบบซ้อนกัน 2 ชั้น โดยมีความหนาชั้นละ 0.5 มิลลิเมตร (c) ระบบสาร BT - BTBCN แบบซ้อนกัน 2 ชั้น ซึ่งมีความหนา 0.65 มิลลิเมตร และ	24

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัย

	0.35 มิลลิเมตร ตามลำดับ และ (d) ระบบสาร BTBCN - BT- BTBCN แบบซ้อนกัน 3 ชั้น โดยชั้น BT ถูกประกบอยู่ตรงกลางและมีความหนา 0.40 มิลลิเมตร และชั้น BTBCN ประกบด้าน บน-ล่าง มีความหนาชั้นละ 0.30 มิลลิเมตร	
4.1	รูปแบบ XRD ที่อุณหภูมิห้อง (a) BT (b) BTBCN	27
4.2	(a)-(c) ภาพโครงสร้างระดับจุลภาค (SEM) ของรอยต่อที่กำลังขยายต่างกัน (d) ภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างโดเมนที่บริเวณรอยต่อ	28
4.3	ภาพถ่าย PFM ของ (a) ระบบสาร BT และ (b) ระบบสาร BTBCN	29
4.4	สภาพยอมสัมพัทธ (Relative Permittivity) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ (a) ระบบสาร BT (b) ระบบสาร BTBCN (c) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาเท่ากัน (d) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาไม่เท่ากัน (e) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น ที่ BT ถูกประกบอยู่ตรงกลาง และ (f) กราฟระหว่างค่า 1/**ε** กับ อุณหภูมิ	30
4.5	วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสาร BT ที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว (a) เปลี่ยนแปลงความถี่ f แต่สนามไฟฟ้าคงที่ E_0 = 30 kV/cm (b) เปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า E_0 แต่ความถี่คงที่ f = 10 Hz	31
4.6	(a) วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN ที่ความถี่ f = 50 Hz และสนามไฟฟ้า E_0 = 27 kV/cm และ (b) วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกันเป็นชั้น ที่ความถี่ f = 50 Hz และสนามไฟฟ้า E_0 = 27 kV/cm	31
4.7	จำนวนจินตภาพของค่าสภาพยอมสัมพัทธ (**ε**˝) ที่ขึ้นกับ (a) ความถี่ และ (b) สนามไฟฟ้า ของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากัน	32
4.8	ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมนที่แปรผันกับสนามไฟฟ้าของระบบสารต่างๆ	33
4.9	XRD patterns ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \le x \le 0.08$)	34
4.10	XRD patterns ของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก	36
4.11	ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานหลังการเผาผนึกของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \le x \le 0.08$)	37
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss) ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \le x \le 0.08$)	38
4.13	P-E Hysteresis Loop ของสารประกอบ Ba1-xLaxTiO3 ($0.005 \le x \le 0.08$)	40
4.14	P-E Hysteresis Loop ที่เปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้าภายนอก ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \le x \le 0.08$)	41

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าภายนอก กับเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$) 42

4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับ (a) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 43

4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับค่าพาเวอร์เฟคเตอร์ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 44

สวพ. มทร.สุวรรณภูมิ

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาความขาดแคลนพลังงานเป็นปัญหาสำคัญที่กำลังเกิดขึ้นทั่วโลก ซึ่งจำเป็นต้องได้รับการแก้ไขโดยเร่งด่วน เนื่องจากพลังงานเป็นปัจจัยสำคัญในการขับเคลื่อนทุกๆด้าน ไม่ว่าจะเป็นระบบเศรษฐกิจ อุตสาหกรรม การขนส่ง และอื่นๆ แหล่งพลังงานหลักของโลก ซึ่งได้แก่ น้ำมันปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน ได้ถูกนำมาเปลี่ยนเป็นแหล่งจ่ายพลังงานสำคัญ ๆ มากกว่า 80% ของความต้องการพลังงานในชีวิตประจำวัน และมีแนวโน้มความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆในอนาคต แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลือง ซึ่งใช้แล้วหมดไปและเป็นต้นเหตุก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม อันเป็นผลมาจากการมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในปริมาณสูง ความตระหนักถึงปริมาณพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานที่สูงขึ้นในอนาคต และภัยอันตรายที่เกิดขึ้นจากการใช้พลังงานจึงเป็นแรงผลักดันนำไปสู่การแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด ปลอดภัย และยั่งยืน การใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric effect) เป็นทางเลือกนึงที่กำลังได้รับความสนใจอย่างจริงจัง เนื่องจากปรากฏการณ์นี้สามารถนำไปใช้เก็บเกี่ยวพลังงานจากรูปแบบพลังงานสูญเสียที่ใหญ่ที่สุดในโลกของเราได้ นั่นก็คือพลังงานสูญเสียในรูปของความร้อน ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง เป็นพลังงานที่สะอาด ปลอดภัย และยั่งยืน

วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกคือวัสดุที่มีความเป็นขั้วภายในตัวเอง (Spontaneous Polarization) โดยความเป็นขั้ว (Polarization) นี้ สามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางได้โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป [1-4] วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม คือ 1. กลุ่มโครงสร้างแบบเพอรอพสไกด์ (Perovskite, ABO_3) ซึ่งวัสดุกลุ่มนี้มีความสำคัญที่สุด 2. กลุ่มโครงสร้างชั้นบิสมัท (Bismuth layer) 3. กลุ่มทังสเตน-บรอนซ์ (Tungsten-Bronze) และ 4. กลุ่มไพโรคลอร์ (Pyroclore) วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่จะมีการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างจากเฟสพาราอิเล็กทริก (Paraelectric Phase) ที่อุณหภูมิสูง ไปสู่เฟสเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Phase) ที่อุณหภูมิต่ำ โดยอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie Temperature, T_C) ณ เฟสเฟร์โรอิเล็กทริก เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ไอออน B (จากสูตรโครงสร้าง ABO_3) จะเกิดการกระจัด ทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของความเป็นขั้ว เมื่อการเปลี่ยนแปลงระดับไอออนนี้เกิดขึ้นในวงกว้างระดับมหภาค (Macroscopic View) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยูนิตเซลล์ (Unit Cell) และนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุทั้งก้อนในที่สุด นอกจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกแล้ว ในทางกลับกันเมื่อให้ความเค้น (Stress) แก่วัสดุประเภทนี้ วัสดุเหล่านี้จะสามารถผลิตสนามไฟฟ้าออกมาได้ นอกจากนี้วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ยังมีสมบัติอื่นที่เป็น

ประโยชน์และได้รับการนำไปใช้อย่างแพร่หลาย เช่น สมบัติไดอิเล็กทริกซึ่งนำไปใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) หน่วยความจำ (FeRAM) สมบัติเชิงกล ซึ่งนำไปใช้ทำเป็นตัวขับเร้า (Actuator) อัลตร้าโซนิคมอเตอร์ (Ultrasonic Motor) ตัวส่งผ่าน (Transducer) สมบัติเชิงแสงซึ่งนำไปใช้เป็นแว่นตากันแสง (Flash Goggle) ฟิวเตอร์สี (Color Filter) จอแสดงผล (Display) และอื่นๆ [5] อย่างไรก็ตาม เมื่อเร็วๆ นี้มีการค้นพบว่าวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง นอกจากจะมีสมบัติดังที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว วัสดุบางชนิดในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติเทอร์โทอิเล็กทริกที่มีความเสถียรที่อุณภูมิสูง ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งปัญหาความไม่เสถียรในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงนี้ เป็นปัญหาสำคัญประการนึงที่พบได้ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั่วไป ซึ่งวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกกลุ่มนี้อาจจะเป็นทางเลือกนึงที่สามารถนำมาแก้ไขปัญหานี้ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง

2. ศึกษาหาแนวทางปรับปรุงและพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง โดยมุ่งหวังพัฒนาวัสดุกลุ่มนี้ให้มีทั้งสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีไปพร้อมกัน ซึ่งจะทำให้สามารถนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท (Multifunctional materials) ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานแบบบูรณาการได้

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกออกไซด์ และสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง โดยมุ่งหวังพัฒนาวัสดุกลุ่มนี้ให้มีทั้งสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีพร้อมกัน ซึ่งจะทำให้สามารถนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท (Multifunctional materials) ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานแบบบูรณาการได้

1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

การวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษา และพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง โดยมุ่งหวังเพื่อให้ได้วัสดุที่มีพร้อมทั้งสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีพอที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ โดยวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้องที่ใช้ในการศึกษานี้ ประกอบด้วยระบบสารเซรามิกหลากหลายระบบ เพื่อหาความเป็นไปได้ของระบบสารที่จะสามารถแสดงได้ทั้งบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและสมบัติเฟรีโรอิเล็กทริก ซึ่งระบบ

สำนักวิทยบริการฯ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สารเซรามิกเหล่านี้ มีทั้งการขึ้นรูปโดยการซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics) และขึ้นรูปโดยการอัดเป็นก้อน (Bulk Ceramics)

ระบบสารเซรามิกเหล่านี้ ส่วนหนึ่งได้มาจากการสังเคราะห์ขึ้นด้วยตนเอง และอีกส่วนหนึ่งได้จากการร่วมมือกับสถาบันวิจัยอื่นในประเทศ คือ มหาวิทยาลัยศิลปากร และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสถาบันวิจัยในต่างประเทศ คือ Virginia Polytechnic Institute and State University, USA สังเคราะห์ระบบสารในกลุ่มวัสดุเพอรอพสไกด์ที่สนใจ แล้วส่งตัวอย่างมาให้ศึกษาสมบัติ จากนั้นจะดำเนินการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างของระบบสารโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction) ตรวจสอบสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกโดยใช้วงจร Modified Sawyer – Tower Circuit และ LCR Meter และตรวจสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกโดยใช้เครื่อง ZEM-3 จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลการทดลอง หาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก และหาแนวทางการพัฒนาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุให้ดีขึ้นพร้อมกัน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 ด้านวิชาการ

- เกิดองค์ความรู้ใหม่เรื่องสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกและสารออกไซด์เพอรอพสไกด์ที่เกี่ยวข้อง
- มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการที่เป็นที่ยอมรับ
- มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการทั้งในระดับชาติ และนานาชาติ
- เกิดการถ่ายทอดองค์ความรู้สู่นักวิจัย นิสิต นักศึกษา และผู้สนใจ

1.5.2 ด้านนโยบาย

- พัฒนาความสามารถของนักวิจัยรุ่นใหม่ให้มีประสิทธิภาพ
- นักวิจัยสามารถนำความรู้ไปต่อยอดเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีได้

1.5.3 ด้านเศรษฐกิจ/พานิชย์

- นักวิจัยสามารถนำองค์ความรู้ไปประยุกต์ใช้กับภาคอุตสาหกรรมได้

1.5.4 ด้านสังคมและชุมชน

- นักวิจัยรุ่นใหม่มีความสามารถในการคิดวิเคราะห์อย่างเป็นระบบและสามารถถ่ายทอดความรู้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

สวพ. มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี และสมุติฐานที่เกี่ยวข้อง

วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Materials) คือวัสดุที่มีความเป็นขั้วภายในตัวเอง (Spontaneous Polarization) ซึ่งเกิดจาการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกที่ช่วงอุณหภูมิคงที่ช่วงอุณหภูมิหนึ่ง โดยที่ความเป็นขั้วนี้สามารถถูกเหนี่ยวนำให้เปลี่ยนทิศทางได้โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ซึ่งขั้วจะพยายามจัดเรียงตัวใหม่ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า [6-7] จากสมบัติเหล่านี้ทำให้วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในวงการแพทย์ วงการอุตสาหกรรม ยุทโธปกรณ์ทางทหาร และอื่นๆ เช่น หน่วยความจำในคอมพิวเตอร์ (FeRAM) ตัวครอบโซนาร์ (Transducer) ตัวขับเร้า (Actuator) มอเตอร์ความถี่สูง (Ultrasonic Motors) และอื่นๆ [8]

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Materials) คือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุด จะเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้น [9] ซึ่งเป็นวิธีการเก็บเกี่ยวพลังงานความร้อนที่มีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการผันกลับซึ่งใช้สำหรับการ ทำความเย็นได้ ในแง่ของการเก็บเกี่ยวพลังงาน ความแตกต่างของอุณหภูมิทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าและเป็นเหตุให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ปรากฏการณ์นี้รู้จักกันในชื่อปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประสิทธิภาพสูงจะช่วยให้การใช้พลังงานมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ตัวอย่างเช่น ในรถยนต์ 70% ของพลังงานจะสูญเสียไปกับพลังงานความร้อน ประสิทธิภาพการผันพลังงานเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุหรืออุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประเมินได้จากค่า Figure of merit (ZT) ซึ่ง $ZT = TS^2\sigma/\kappa$ โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค T คืออุณหภูมิ σ คือสภาพการนำไฟฟ้า และ κ คือสภาพการนำความร้อน [10] ตัวประกอบกำลัง (Power Factor, PF = $S^2\sigma$) เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นพาหะ (Carrier Concentration) ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of State) ตัวประกอบกำลังสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเจือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่างกัน (Aliovalent Doping) หรือปริมาณสารที่ไม่สัมพันธ์กัน (Nonstoichiometry) เพื่อให้ได้ค่า ZT ที่สูงขึ้น [11]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Effect) ถูกนำไปใช้ในวงจรเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Circuit) เพื่อเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานความร้อน (Heating) ความเย็น (Cooling) และ/หรือใช้เป็นตัวกำเนิดกำลัง (Power Generator) การศึกษากำลังเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Power) ได้ค้นพบข้อมูลที่เป็นประโยชน์มากมายในแง่ของธรรมชาติ จำนวน และมวลยังผล (Effective Mass) ของประจุพาหะในของแข็ง [9]

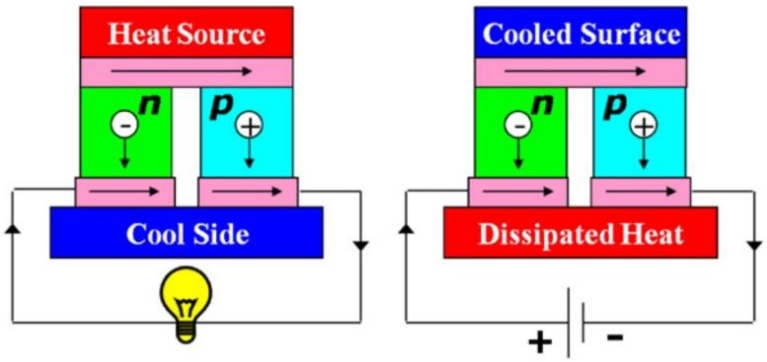
การแสวงหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประสิทธิภาพสูงเพื่อเป็นแหล่งกำเนิดพลังงาน แหล่งเก็บเกี่ยวพลังงาน และเพื่อประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆ ได้รับความสนใจอย่างมาก สำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิห้อง ค่า ZT สูงสุดของวัสดุก้อน (Bulk Materials) ที่มีการรายงานไว้มีค่าใกล้เคียง 1 ซึ่งพบในโลหะผสมเซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductor Alloys) บนพื้นฐานของสาร Bi_2Te_3 [12] แต่อย่างไรก็ตาม โลหะผสมเซมิคอนดักเตอร์ส่วนใหญ่ไม่เสถียร หรือมีค่า ZT ต่ำ ที่อุณหภูมิสูง ทำให้มีความต้องการแสวงหาวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิสูงเกิดขึ้น การค้นหาได้ให้ความสนใจไปที่โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) ที่สามารถรวมเข้ากันได้กับไอออนที่สร้างพันธะกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งสามารถลดสภาพการนำความร้อนให้น้อยลงได้โดยที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสภาพการนำไฟฟ้ามากนัก [13] การค้นพบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่มีค่าสูงใน $NaCo_2O_4$ [14] เมื่อเร็วๆนี้ ทำให้สารออกไซด์เชิงซ้อน (Complex Oxides) รวมถึงสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอพสไกด์ (Perovskite Structure) [15] กลับมาได้รับความสนใจอีกครั้ง นอกจากนี้สิ่งดึงดูดใจที่พบในวัสดุเหล่านี้คือ การที่วัตถุดิบมีราคาถูก ไม่เป็นพิษ มีความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง และการประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือขนาดเล็กและน้ำหนักเบา [16]

2.1.1 คุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Property)

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Effect) เกิดจากรอยต่อของโลหะ หรือวัสดุกึ่งตัวนำ สองรอยต่อที่มีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน จะทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่รอยต่อทั้งสอง อิเล็กตรอนในบริเวณรอยต่อของด้านที่มีอุณหภูมิกว่าจะมีพลังงานจลน์สูงกว่าอิเล็กตรอนบริเวณรอยต่อด้านที่มีอุณหภูมิต่ำ อิเล็กตรอนจึงเกิดการเคลื่อนที่จากรอยต่อด้านที่มีอุณหภูมิสูงไปยังรอยต่อด้านที่มีอุณหภูมิต่ำ ทำให้เกิดความแตกต่างปริมาณของอิเล็กตรอนที่ปลายโลหะดังกล่าว เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Seebeck Effect (รูปที่ 2.1(a)) โดยความสามารถในการเปลี่ยนแปลงความร้อนในหนึ่งหน่วยเคลวิน เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณรอยต่อทั้งสอง พิจารณาได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient ; S) [17] ดังสมการที่ 1

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{1}$$

ในทางกลับกันเมื่อให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปในโลหะ หรือวัสดุกึ่งตัวนำ จะทำให้บริเวณรอยต่อด้านหนึ่งมีอุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่วนบริเวณรอยต่ออีกด้านหนึ่งจะมีอุณหภูมิที่ต่ำลง เรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า Peltier Effect [18] โดยในวัสดุกึ่งตัวนำมีหลักการคือเมื่อให้ไฟฟ้ากระแสตรงไหลผ่านวัสดุกึ่งตัวนำสองชนิด (ชนิด n และ p) จะทำให้บริเวณรอยต่อด้านหนึ่งมีอุณหภูมิที่สูงขึ้น และบริเวณรอยต่ออีกด้านหนึ่งมีอุณหภูมิที่ต่ำลง ทำให้บริเวณรอยต่อทั้งสองมีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (รูปที่ 2.1(b))



(a) (b)

รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ (a) Seebeck Effect และ (b) Peltier Effect [19]

สาเหตุที่ทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีประสิทธิภาพภาพที่ต่ำ เนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีสภาพนำไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนที่สูง ทำให้บริเวณรอยต่อทั้งสองด้านมีอุณหภูมิที่ไม่ต่างกันมาก ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก จะต้องพิจารณาที่สภาพนำไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนของวัสดุด้วย

จากงานวิจัย และการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ประเภทสารกึ่งตัวนำที่ผ่านมา พบว่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก จะต้องมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง และสภาพนำความร้อนที่ต่ำ โดย พิจารณาได้จากค่า Figure of Merit (ZT)

$$ZT = S^2\sigma T/K \qquad (2)$$

โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (V/K)

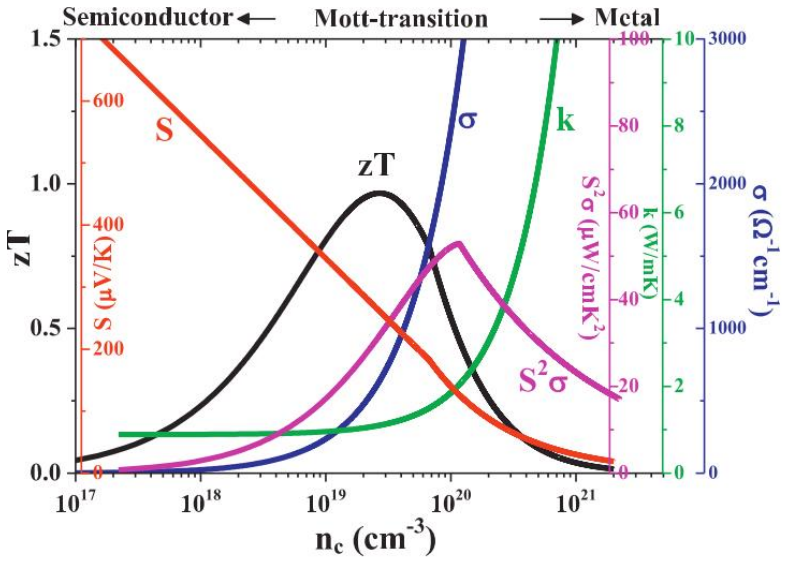
σ คือ สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ (A/Vm)

K คือ สภาพนำความร้อนของวัสดุ (W/mK)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเมินได้จากค่า Figure of Merit (ZT) โดย $S = \Delta V/\Delta T$ และ $S^2\sigma$ คือ Thermoelectric Power Factor ซึ่งเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของตัวพา (Carrier) เมื่อความเข้มข้นของตัวพาเพิ่มขึ้น ทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่ม ทำให้มีค่า ZT มาก ในทางกลับกัน ถ้าวัสดุมีการนำความร้อนที่เพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลง ทำให้ค่า ZT น้อย ดังนั้นค่าที่มากที่สุดของ ZT ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวพา วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุดจะต้องมีความเข้มข้นของตัวพาไฟฟ้าที่สูงประมาณ 10^{18} ถึง 10^{21} cm^{-3}

ในรูปที่ 2.2 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Power Factor ($S^2\sigma$) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่าโลหะ และค่า Power Factor จะสูงที่สุดในโลหะอัลลอย (Metal Alloys) และวัสดุกึ่งตัวนำที่มีการเจือ [19]

สวพ. มหาสารคาม



รูปที่ 2.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Thermoelectric Power Factor และ Seebeck Coefficient [19]

2.1.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Property)

เฟอร์โรอิเล็กทริก คือวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชั่นได้เอง ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ โดยที่สามารถอธิบายได้จากสมการที่ 3 [20]

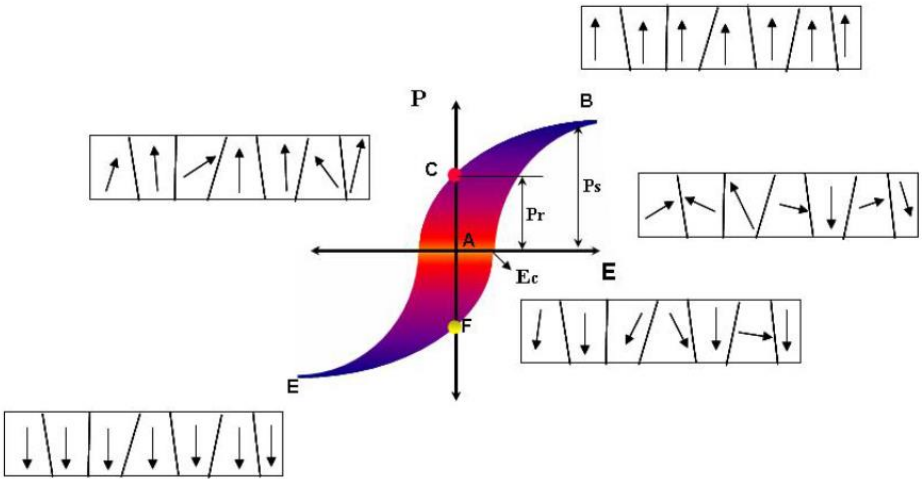
$$\Delta P = \pi \Delta T \qquad (3)$$

โดยที่ ΔP คือ ปริมาณการเปลี่ยนแปลง Polarization ($\mu C/cm^2$)

π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ Pyroelectric

ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนไป ($^{\circ}C$)

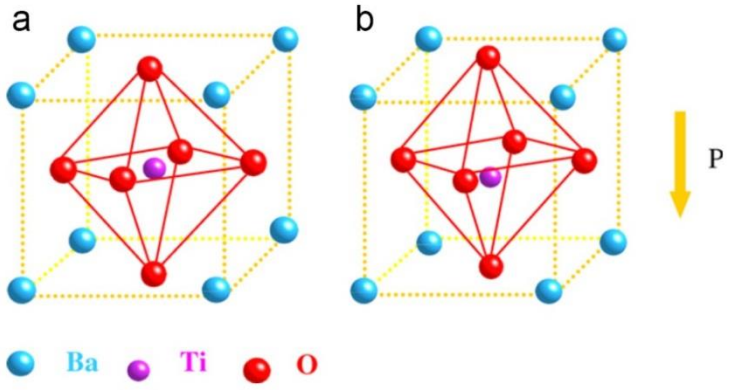
ผลึกเฟอร์โรอิเล็คทริคจะมีบริเวณที่เกิดโพลาไรเซชั่น ในลักษณะที่เหมือนกันและวางตัวในทิศทางเดียวกัน เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric Domain) ซึ่งอาจจะมีหนึ่งโดเมนหรือหลายโดเมนก็ได้ รอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain Wall) เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเลื่อนของโดเมน และเมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่แรงพอ ก็จะสามารถสลับทิศทางโพลาไรเซชั่น ในโดเมนได้ เรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain Switching) ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก นั้นสามารถสลับขั้วโพลาไรเซชั่น ตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้ด้วย Hysteresis Loop (รูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.3 P-E hysteresis loop ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก [21]

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในทางบวก จะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวตามทิศทางสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปจนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ได้ปริมาณของการโพลาไรเซชั่นมีค่าสูงสุด เรียกว่า ค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว (Saturated Polarization หรือ P_s) และเมื่อนำสนามไฟฟ้าออก ค่าโพลาไรเซชั่นจะไม่ลดลงมาถึงศูนย์ เนื่องจากยังมีบางโดเมนที่ยังคงสภาพโพลาไรเซชั่นในทิศทางเดิมอยู่ จึงทำให้เกิดค่าโพลาไรเซชั่นคงค้าง (Remnant Polarization หรือ P_r) และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามหรือในทางลบ ค่าโพลาไรเซชั่นจะลดลงเรื่อยๆ จนเท่ากับศูนย์ เรียกว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive Field หรือ E_c) และเมื่อสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทางทำให้เกิดเป็นลักษณะของ Hysteresis Loop ขึ้น

ตัวอย่างของวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชั่นได้เองตามธรรมชาติ ได้แก่ แบเรียมไททาเนต (รูปที่ 2.4) เนื่องจากแบเรียมไททาเนตมีโครงสร้างเป็น Tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง เมื่ออะตอมของไทเทเนียมเลื่อนตำแหน่งไปอีกด้านของหน่วยเซลล์ (รูปที่ 2.4(b)) จะทำให้เกิดขั้วทางไฟฟ้า หรือโพลาไรเซชั่นขึ้น [22]

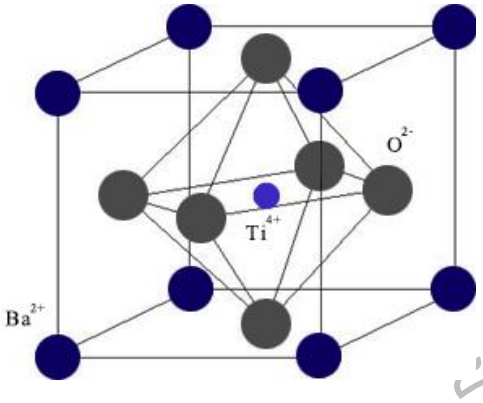


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (a) โครงสร้าง Cubic ที่อุณหภูมิสูง (b) โครงสร้าง Tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง [22]

2.1.3 แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจ และมีงานวิจัยออกมามากมาย เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย และมีคุณสมบัติที่น่าสนใจ เช่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) ที่สูง และมีคุณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังมีการเจือธาตุลงในแบเรียมไททาเนต เพื่อการประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวต้านทาน (Thermistors) และอุปกรณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) เป็นต้น

แบเรียมไททาเนตมีโครงสร้างเป็น Perovskite ที่มีสูตรทางเคมี เป็น ABO_3 โดยที่ A (Ba^{2+}) และ B (Ti^{4+}) เป็นไอออนบวก ซึ่ง A ที่มีขนาดใหญ่กว่า B จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์ และ B จะอยู่ที่ใจกลางของหน่วยเซลล์ หรือภายใน Octahedral Void ของออกซิเจน ส่วนไอออนลบของออกซิเจนจะอยู่ที่ใจกลางของด้านทั้งหกของหน่วยเซลล์ [21] (รูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

แบเรียมไทเทเนตเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกได้หลายแบบตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส สำหรับอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสจาก Tetragonal เป็น Cubic เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie Temperature; T_c) ซึ่งค่า Dielectric Permittivity ($\boldsymbol{\varepsilon}_r$) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิคูรี สามารถอธิบายได้ด้วย กฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss Law) [23-24]

$$\boldsymbol{\varepsilon}_r = \boldsymbol{\varepsilon}_0 + C/(T-T_c) \qquad (4)$$

โดยที่ $\boldsymbol{\varepsilon}_r$ คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า (Dielectric Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด (F/m)

$\boldsymbol{\varepsilon}_0$ คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)

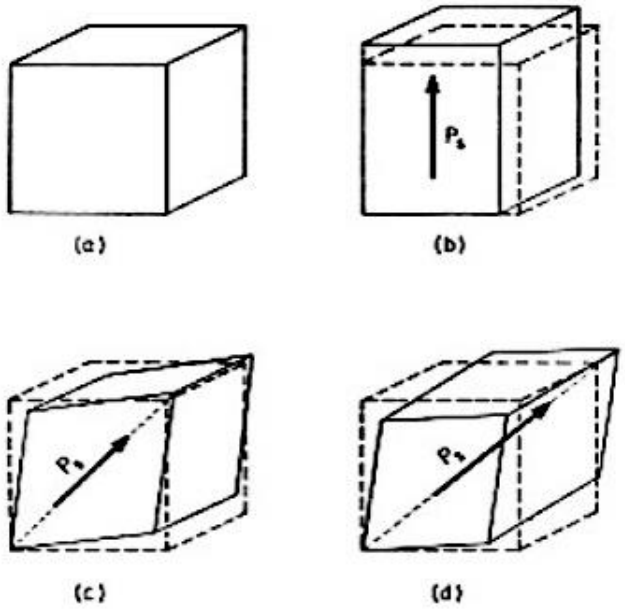
C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie Constant)

T_c คือ อุณหภูมิคูรี ($^{\circ}C$)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ ($^{\circ}C$)

มหาวิทยาลัยบูรพา

แบเรียมไทเทเนตมีโครงสร้างเป็น Perovskite โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี คือที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงสร้างเป็น Tetragonal แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า T_c แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงร้างเป็น Cubic จนถึงอุณหภูมิ 1460 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้โครงสร้างจะเป็น Hexagonal สำหรับในกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส โครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต จะเป็น Orthorhombic และที่ -90 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิต่ำๆ จะเป็นโครงสร้าง Rhombohedral [21] (รูปที่ 2.6)



รูปที่ 2.6 แสดงหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) (a) Cubic ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 °C, (b) Tetragonal ที่อุณหภูมิ 5 °C ถึง 120 °C, (c) Orthorhombic ที่อุณหภูมิ -90 °C ถึง 5 °C และ (d) Rhombohedral ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -90 °C [21]

2.1.4 กระบวนการเตรียมแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [25]

เนื่องจากแบเรียมไททาเนตมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้เป็นวัสดุหนึ่งที่สำคัญที่ใช้ในการเก็บประจุ อีกทั้งแบเรียมไททาเนตได้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับเป็นตัวต้านทานและอุปกรณ์อื่นๆ อีกมากมายในทางอิเล็กทรอนิกส์ วิธีโดยทั่วไปสำหรับการเตรียมแบเรียมไททาเนต คือเตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการเตรียมตัวอย่างโดยการใช้ผง (Powder) เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพงและสามารถเตรียมสารได้ในปริมาณมาก แต่วิธีนี้ก็มีข้อเสีย คือสารที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มของอนุภาค (Agglomerate) และอาจมีสิ่งเจือปน (Impurity) ในการเตรียมผงเริ่มจากการผสมสารที่เป็นของแข็ง ซึ่งสารที่เป็นของแข็งนี้จะไม่ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิห้อง แต่จะทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000-1500 องศาเซลเซียส ซึ่งการเตรียมแบเรียมไททาเนตนั้นสามารถเตรียมได้จากแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ผสมกันในเครื่องบด Ball Mill จากนั้นทำการเผาผนึกภายใต้บรรยากาศปกติ และเพื่อให้ผงของสารตั้งต้นมีคุณภาพที่ดี

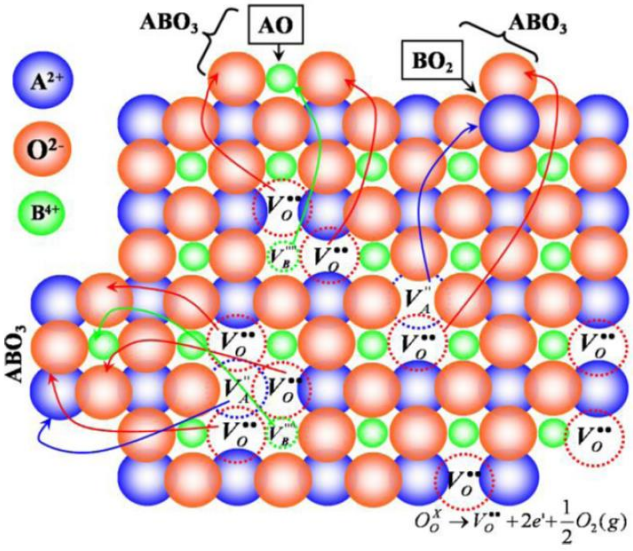
นั้นจะต้องมีการควบคุมปัจจัยหลายอย่าง เช่น คุณสมบัติของวัตถุดิบ, ขนาดอนุภาค, องค์ประกอบทางเคมี, สมบัติทางเคมีพื้นผิว, ความสม่ำเสมอของการผสม เป็นต้น จากที่ได้กล่าวมากระบวนการเตรียมผงแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น มีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอน ดังนี้

2.1.4.1 กระบวนการบดละเอียด (Grinding or Milling) เป็นกระบวนการเตรียมผงที่ผ่านการบดหยาบมาแล้วให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลงและละเอียดมากขึ้น โดยการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-Milling) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นทรงกระบอก ในหม้อบดนี้จะมีการใส่สารที่ต้องการทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding Media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่นในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด จากนั้นเมื่อมีการหมุน จะทำให้อนุภาคสารมีขนาดเล็กลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด การเสียดสีระหว่างหม้อบดและลูกบอลบดกับผนังหม้อบด แม้ว่าการ Ball Mill จะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง แต่ก็อาจจะทำให้เกิดสิ่งเจือปนได้

2.1.4.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการเตรียมผลึกของแข็ง โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยการผสมกันของวัสดุที่เป็นของแข็ง ซึ่งของแข็งนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) จะต้องอาศัยการสลายตัวทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000-1500 องศาเซลเซียส และมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสม ปัจจัยที่มีส่วนสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์และปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ขนาดอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

2.1.5 จุดบกพร่องภายในโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต

จุดบกพร่องที่ปรากฏอยู่ในลักษณะของการเกิดช่องว่าง (Vacancies) หรือการแทรกที่ (Interstitials) ทำให้เอนโทรปีของระบบสูงขึ้น ซึ่งจะถูกสมดุลโดยเอนทาลปี ดังนั้นจุดบกพร่องในโครงสร้างจึงเป็นสิ่งสำคัญในการลดพลังงานภายในระบบลง โดยจุดบกพร่องนี้จะต้องมีการดุลประจุโดยการเกิดช่องว่างของไอออน หรือการเกิดอิเล็กตรอน ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนปริมาณตัวพาหะ หรือทำให้เกิดลักษณะของโครงสร้างที่มีความเฉพาะได้ ตัวอย่างเช่นในการเจือธาตุที่เป็น Donor จะเกิดการดุลประจุโดยอิเล็กตรอน การเกิดช่องว่างของไอออนบวก หรือการแทรกที่ของไอออนลบ ซึ่งถ้ามีการดุลประจุโดยอิเล็กตรอน จะมีสภาพนำไฟฟ้าแบบ n-type ในขณะที่การเจือธาตุที่เป็น Acceptor จะทำให้เกิดโฮล (Hole) ในปริมาณมาก [19] (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 จุดบกพร่องในโครงสร้างของ ABO_3 perovskites

สำหรับกลไกการดุลประจุของสารประกอบแบเรียมไททาเนต เมื่อเจือแลนทานัม โดยที่ La^{3+} จะเข้าไปแทนที่ Ba^{2+} ในตำแหน่ง A-site จึงต้องมีการดุลประจุ เนื่องจากไอออนทั้งสองมีประจุที่ต่างกัน โดยมี 3 กลไกที่สามารถเป็นไปได้ ดังนี้

$$2La_2O_3 + 3TiO_2 \longrightarrow 4\dot{La}_{Ba} + 3Ti_{Ti}^{x} + 12O_O^x + V_{Ti}'''' \quad (5)$$

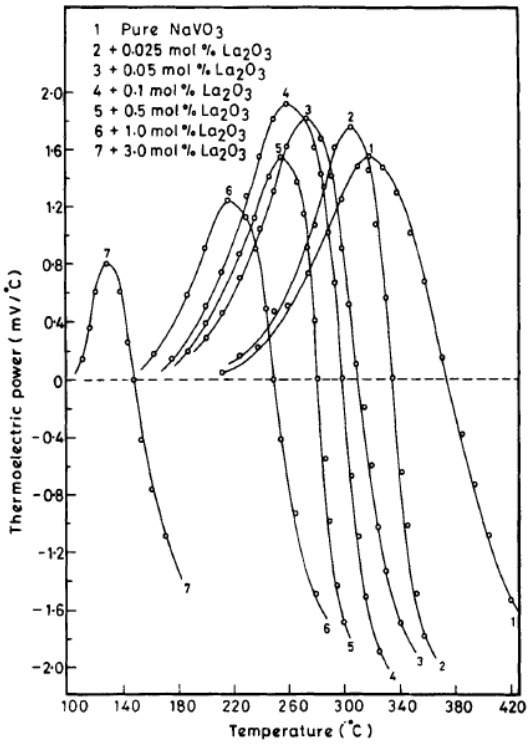
$$La_2O_3 + 3TiO_2 \longrightarrow 2\dot{La}_{Ba} + 3Ti_{Ti}^{x} + 9O_O^x + V_{Ba}'' \quad (6)$$

$$La_2O_3 + 2TiO_2 \longrightarrow 2\dot{La}_{Ba} + 2Ti_{Ti}^{x} + 6O_O^x + 1/2O_2 + 2e' \quad (7)$$

กลไกการดุลประจุตามสมการ (5, 6) เป็นการดุลประจุโดยการเกิด Titanium Vacancy และ Barium Vacancy ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองกรณีนี้มีผลน้อยมากต่อสภาพนำไฟฟ้าเนื่องจาก Cation Vacancies ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ ทำให้กลไกการดุลประจุทั้งสองกรณีนี้มีความเป็นฉนวนสูง ในทางตรงข้ามกลไกการดุลประจุโดยการเกิดอิเล็กตรอน ตามสมการ (7) เป็นกรณีที่ทีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าสองกรณีแรก เนื่องจากมีตัวพาหะตามปริมาณการเจือแลนทานัม [26]

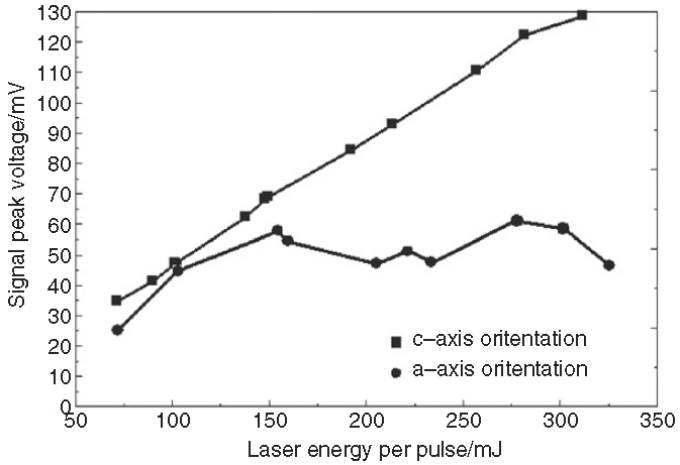
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1993 Pawar และคณะ [9] ทำการศึกษากำลังเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Power) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) ในสารเฟร์โรอิเล็กทริกโซเดียมวานาเดท ($NaVO_3$) ที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) ในปริมาณความเข้มข้นที่แตกต่างกัน ในช่วงอุณหภูมิครอบคลุมถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ผลการศึกษาปรากฏว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารเจือแลนทานัมออกไซด์ นอกจากนี้สารชุดนี้ยังแสดงพฤติกรรม *p*-type ในบริเวณเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก และแสดงพฤติกรรม *n*-type ในบริเวณเฟสพาราอิเล็กทริก (รูปที่ 2.8)



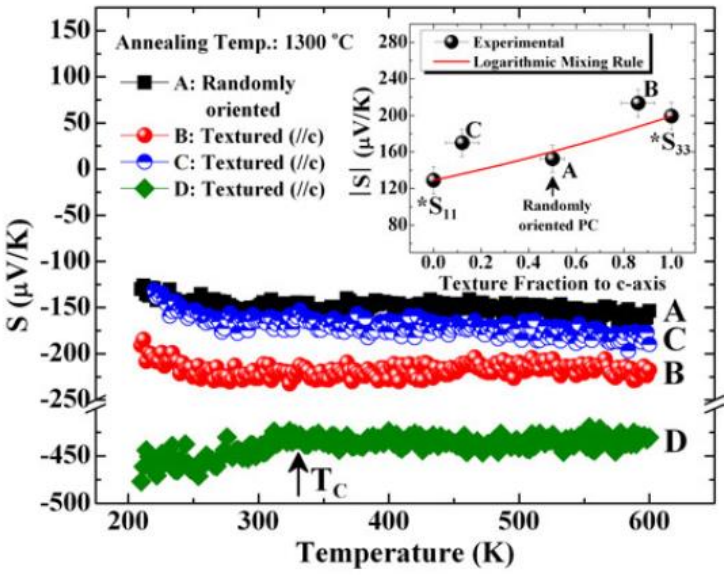
รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ในสารเฟร์โรอิเล็กทริกโซเดียมวานาเดทที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3 doped-$NaVO_3$) ที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกัน [9]

ต่อมาในปี 2009 Zhu และคณะ [27] ศึกษาความต่างศักย์เทอร์โมอิเล็กทริกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยเลเซอร์ (Laser Induced-Thermoelectric Voltage, LITV) ในสารเฟร์โรอิเล็กทริกฟิล์มบาง $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ผลการศึกษาเผยว่าค่าความต่างศักย์เทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตามระดับพลังงานเลเซอร์ที่ให้เข้าไปในแนวแกน *c* (*c*-axis) เท่านั้น แต่ไม่เพิ่มขึ้นในแนวแกน *a* (*a*-axis) (รูปที่ 2.9) ซึ่งสรุปได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy) ในปีเดียวกัน Lee และคณะ [16] ศึกษาค่าเทอร์โมเพาเวอร์ในสารเฟร์โรอิเล็กทริก *n*-type และสารออกไซด์เพอรอพสไกด์อื่นที่เกี่ยวข้อง ซึ่งสรุปผลการศึกษาได้ว่าค่าเทอร์โมเพาเวอร์ขึ้นอยู่กับระดับของการลดลง (Degree of Reduction) ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการคู่ควบ (Coupling) ระหว่างปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกกับการเปลี่ยนเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก



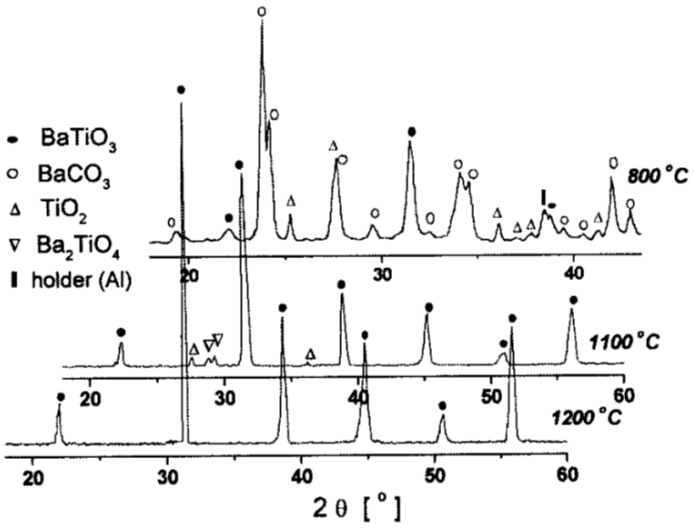
รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับระดับพลังงานเลเซอร์ในทิศทางที่ต่างกัน [27]

ในปี 2010 Lee และคณะ [11] ทำการศึกษาการพัฒนาตัวประกอบกำลังเทอร์โมอิเล็กทริกในสารเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN) ผลการศึกษาพบว่าสาร SBN ที่ได้รับการจัดเรียงโครงสร้าง (Textured SBN) มีสภาพการนำไฟฟ้าและค่าของเทอร์โมเพาเวอร์เพิ่มขึ้นในแนวแกน *c* จึงส่งผลให้ตัวประกอบกำลังมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องการขึ้นอยู่กับทิศทาง (Anisotropy) และการลดลงของความหนาแน่นของขอบเกรน (รูปที่ 2.10)



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบค (*S*) กับอุณหภูมิ ในสารประเภทต่างๆ [11]

V.P. Pavlovic และคณะ [25] ได้ศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยนำผง $BaCO_3$ และ TiO_2 มาผสมด้วยเครื่องบด Ball-Mill โดยใช้เวลาในการบด 0, 30 และ 90 นาที จากนั้นนำไปอัดเม็ดและให้ความร้อนจนถึง 1200 องศาเซลเซียส

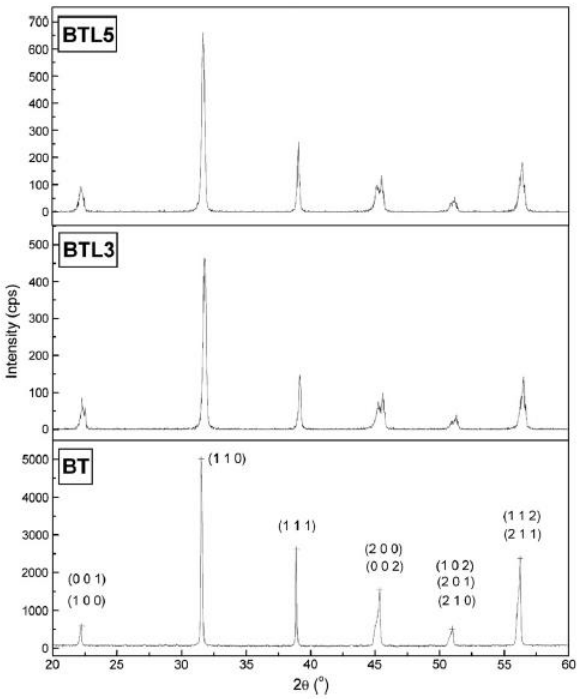


รูปที่ 2.11 XRD ของชิ้นงานที่ผ่านการ Ball-Mill เป็นเวลา 90 นาที ที่เผาอุณหภูมิที่ต่างกัน

จากผล XRD ของ $BaTiO_3$ ที่ผ่านการ Ball-Mill เป็นเวลา 90 นาที พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เริ่มมีการเกิดเฟสของ $BaTiO_3$ แต่ยังมีพีคของสารตั้งต้นปนอยู่ค่อนข้างมาก ส่วนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เกิดเฟส $BaTiO_3$ มากขึ้น แต่ยังพบเฟสของสารตั้งต้นและพีคของเฟส Ba_2TiO_4 ซึ่งเป็น Intermediate และที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะเกิดแค่พีคของ $BaTiO_3$ ซึ่งเป็น Single Phase และไม่พบพีคของสารตั้งต้นหรือเฟสของ Intermediate เหลืออยู่ (รูปที่ 2.11) จึงทำให้ทราบอุณหภูมิในการเกิด $BaTiO_3$ อย่างสมบูรณ์

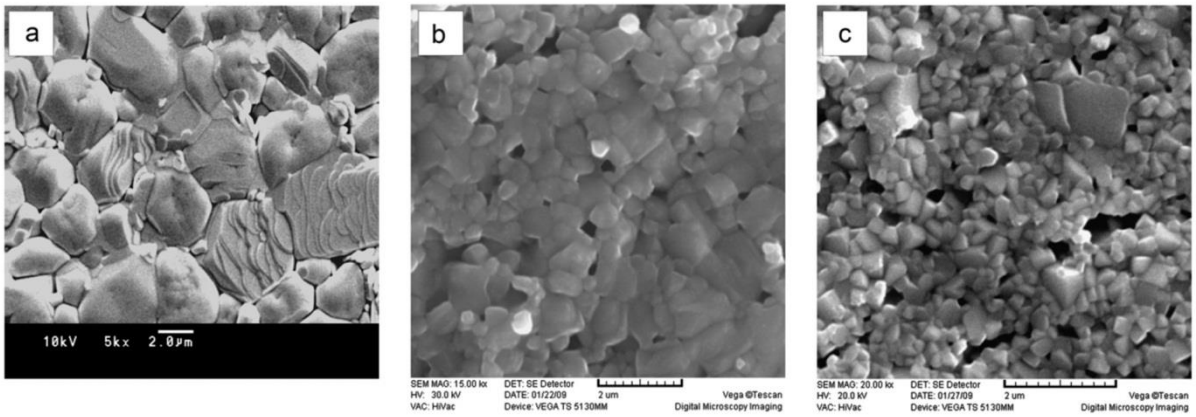
M.M. Vijatović Petrović และคณะ [23] ได้ศึกษาแบเรียมไททาเนตที่บริสุทธิ์ (BT) และแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ในปริมาณ 0.3 (BTL3) และ 0.5 mol% (BTL5) ที่เตรียมโดยการเผาที่ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลของ X-ray Diffraction Measurements (รูปที่ 2.12) แสดงให้เห็นการเกิดขึ้นของโครงสร้าง Tetragonal ใน BT และจะสังเกตเห็นว่าความเป็น Tetragonal ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของแลนทานัม เนื่องจากแลนทานัมมีความเสถียรที่โครงสร้าง Cubic

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.12 X-ray Diffraction Patterns ของ BT, BTL3 และ BTL5 ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1300 ℃ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

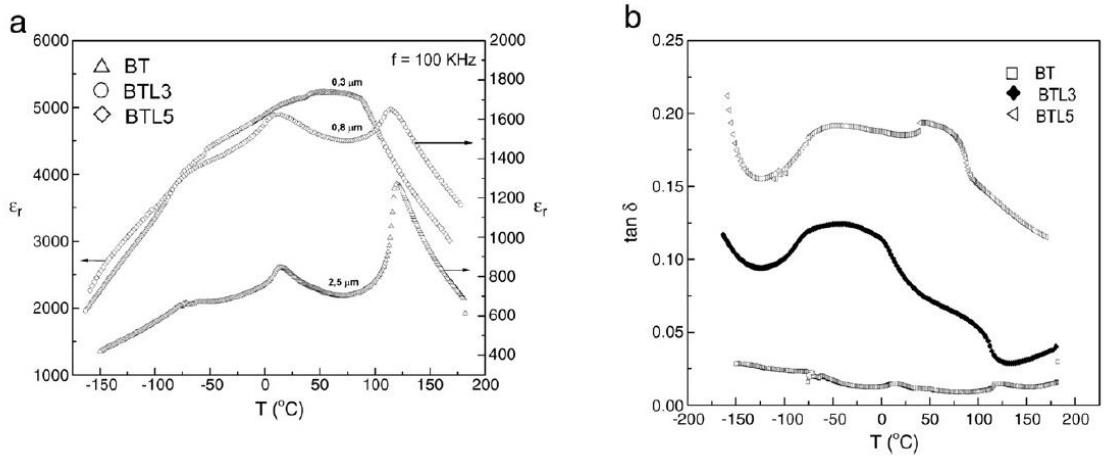
โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง BT (รูปที่ 2.13) พบเกรนรูปร่างหลายเหลี่ยมขนาดประมาณ 3.5, 0.7 และ 0.3 μm ใน BT, BTL3 และ BTL5 ตามลำดับ ทำให้เห็นว่าการเจือแลนทานัม มีผลต่อการลดขนาดของเกรน สำหรับในตัวอย่าง BT มีความเป็นรูพรุนสูง ดังนั้นความหนาแน่นของตัวอย่าง BTL จึงต่ำกว่าความหนาแน่นของ BT มาก



รูปที่ 2.13 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง (a) BT, (b) BTL1 และ (c) BTL5

ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) (รูปที่ 2.14) ทำให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟสอยู่ 3 ช่วง (Cubic เป็น Tetragonal—T_{C-T}, Tetragonal เป็น Orthorhombic—T_{T-O}, Orthorhombic เป็น Rhombohedral—T_{O-R}) ซึ่งสามารถสังเกตได้ชัดใน BT และ BTL3 แต่พีคการเปลี่ยน

เฟสของตัวอย่าง BT จะชัดกว่า BTL3 ส่วนในกรณีของ BTL5 สามารถเห็นการเปลี่ยนเฟสจาก Cubic เป็น Tetragonal ได้ แต่เป็นการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเห็นได้ไม่ชัดเจนเนื่องจากรวมกันเป็นพีคเดียวที่กว้าง ปรากฏการณ์นี้มักเรียกว่า “Pinching Effect” แสดงว่าการเพิ่มปริมาณแลนทานัม ทำให้เกิดการการเปลี่ยนเฟสแบบ Diffuse Phase Transitions จากรูปที่ 2.14(a) สามารถสังเกตเห็นตำแหน่งของพีคการเปลี่ยนเฟสเลื่อนไปที่อุณหภูมิที่ต่ำลง T_{C-T} ของ Pure BT = 120 องศาเซลเซียส, BTL3 = 111 องศาเซลเซียส และ BTL5 = 96 องศาเซลเซียส สำหรับ T_{T-O} ของ Pure BT = 14 องศาเซลเซียส, และ BTL3 = 9 องศาเซลเซียส และ BTL5 ขณะที่ T_{O-R} ของทุกตัวอย่างเท่ากับ −74 องศาเซลเซียส เป็นที่ทราบกันดีว่า การเจือสารบางอย่างเลื่อนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมากกว่าที่จะส่งผลต่อรูปร่างของ Dielectric Spectrum แต่ในการตรวจสอบตัวอย่างแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัมสามารถพบได้ทั้งสองลักษณะ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรีมักจะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของขนาดของเกรน ซึ่งภาพ SEM แสดงให้เห็นผลของปริมาณแลนทานัมต่อการลดขนาดของเกรน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรีสัมพันธ์กับการแทนที่ของ Ba^{2+} (1.35 Å) ด้วย La^{3+} (1.15 Å) ซึ่งมีขนาดเล็ก โครงสร้าง Tetragonal ที่ลดลง ทำให้เกิด Titanium Vacancies ที่เกิดจากการทำลายพันธะของ Ti–O–Ti



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ (a) Dielectric Constant (b) Dielectric Losses ที่ความถี่ 100 kHz ในตัวอย่าง BT, BTL3 และ BTL5

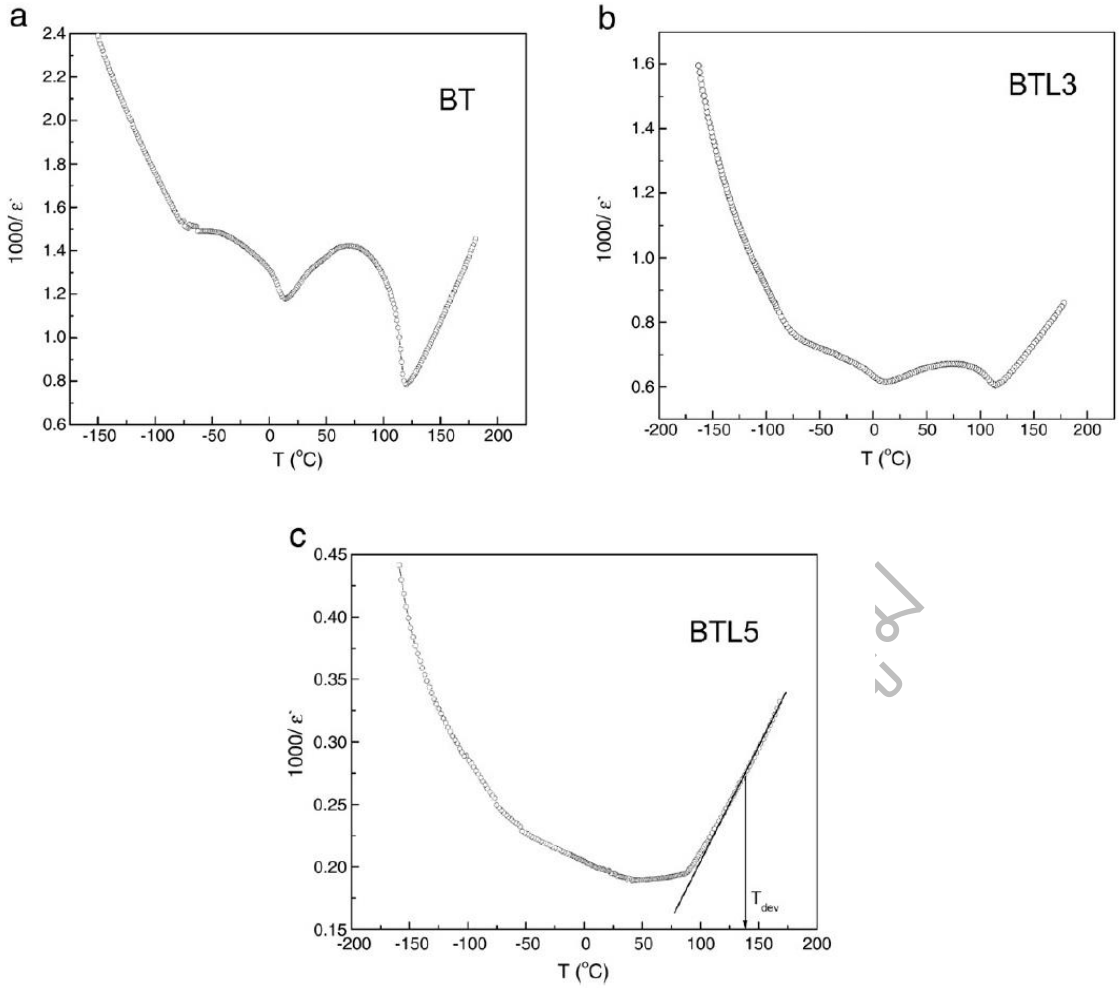
เป็นที่ทราบกันดีว่าค่า Dielectric Permittivity ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป มีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิคูรีตาม Curie–Weiss law

$$\varepsilon = C/(T-T_C) \quad ; T > T_C \tag{8}$$

เมื่อ C คือค่าคงที่ Curie–Weiss และ T_C คืออุณหภูมิคูรี (รูปที่ 2.15) แสดงถึง Inverse Dielectric Constant ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ 100 kHz จากแผนภาพแสดงให้เห็นว่า ค่า Dielectric Permittivity (ε) มากที่สุดที่อุณหภูมิคูรี ตาม Curie–Weiss Law แต่ในตัวอย่าง BTL5 เห็นความคลาดเคลื่อนของกฎนี้ได้

อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ T_{dev} การมี Phase Transition Diffuseness ในตัวอย่างที่ถูกเจือ มีการปรับปรุง Curie–Weiss Law เพื่อใช้ในการวิเคราะห์

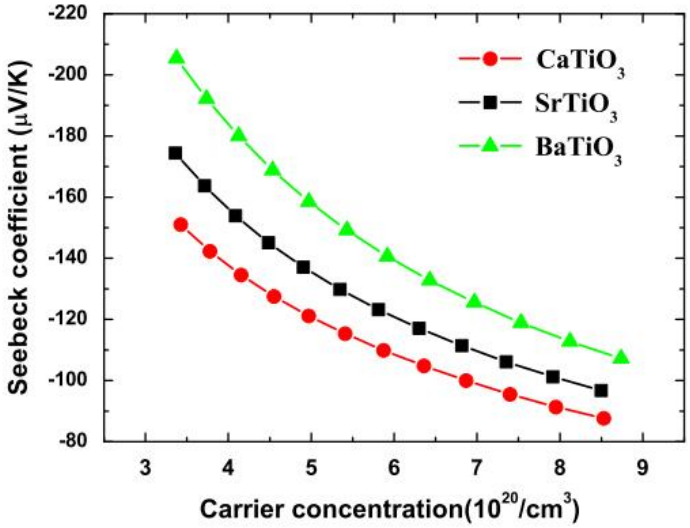
$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{max} = (T-T_{max})^{\gamma}/C \quad (9)$$



รูปที่ 2.15 Inverse Dielectric Constant ที่ 100 kHz ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ในตัวอย่าง BT, BTL3 และ BTL5

เมื่อ γ และ C เป็นค่าคงที่ที่ปรับปรุงใหม่ ε_{max} คือค่า Dielectric Constant มากที่สุดที่ Transition Temperature (T_{max}) สำหรับค่าคงที่ Dielectric นอกจากจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารเจือปนแล้ว การมีขนาดเกรนที่เล็กในตัวอย่างที่มีการเจือ อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่า Dielectric Constant เพิ่มขึ้น สันนิษฐานได้ว่าการมีความเข้มข้นของ La ที่สูง ซึ่งสามารถเข้ากันได้กับแลตทิซ BT อย่างสมบูรณ์ ทำให้ค่าคงที่ Dielectric สูงขึ้น ค่า Dielectric Losses เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ 100 kHz ในรูปที่ 2.15(b) แสดงให้ให้เห็นว่าการเจือ ทำให้ tan δ เพิ่มขึ้น การมี Dielectric Losses ที่สูงของ BT ที่เจือ La มีความสัมพันธ์กับความเป็นรูพรุนที่สูง ตามที่ได้กล่าวไว้

Rui-zhi Zhang และคณะ [28] ได้ศึกษาผลของปริมาณตัวพาหะ (Carrier) ต่อสภาพการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สำหรับสารประกอบ $CaTiO_3$ (CTO) , $SrTiO_3$ (STO) และ $BaTiO_3$ (BTO) โดยการเจือแลนทานัม 2-5 เปอร์เซนต์ พบว่าสภาพการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวพาหะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าในการเจือแลนทานัมในปริมาณที่เท่ากัน ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของ BTO มีค่าน้อยที่สุด



รูปที่ 2.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสามวัสดุกับฟังก์ชันของความเข้มข้นของตัวพาหะ (Carrier)

จากรูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด กับความเข้มข้นของตัวพา จะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวพาหะเพิ่มขึ้น ในการเจือ La ในปริมาณที่เท่ากัน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นจาก CTO, STO และ BTO ตามลำดับ

D. Finlay และคณะ [29] ได้ศึกษาความสามารถในการต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม หลังจาการเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ในอากาศที่มีออกซิเจน พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือแลนทานัม โดยทั่วไปเกิดจากกลไกการดุลประจุ ของไอออนบวกที่เข้าไปแทนที่ ดังสมการที่ 10

$$La_2O_3 + 2TiO_2 \longrightarrow 2La_{Ba}^{\cdot} + 2Ti_{Ti}^{X} + 6O_O^{X} + 1/2O_2 + 2e^{'} \qquad (10)$$

ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น

$$Ba_{1-z}La_zTiO_3 \qquad (11)$$

สภาพต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นสำหรับปริมาณการเจือแลนทานัม 0.5 % เกิดจากกลไกการดุลประจุโดยการเกิด Cation Vacancies สำหรับสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม มีกลไกการดุลประจุโดยเกิดการ Titanium Vacancies ดังสมการที่ 12

$$2La_2O_3 + 3TiO_2 \longrightarrow 4La_{Ba}^{\cdot} + 3Ti_{Ti}^{X} + V_{Ti}^{''''} + 12O_O^{X} \qquad (12)$$

ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น

$$Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3 \quad (13)$$

สำหรับ Phase Diagram ของ La_2O_3–BaO–TiO_2 ในอากาศ จะเกิด Ti-Vacancy ($0 \le x \le 0.25$) อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่เกิดขึ้นเป็น Donor ทำให้เกิดการรวมกันของเฟส $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ กับเฟสของไทเทเนียม เช่น $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

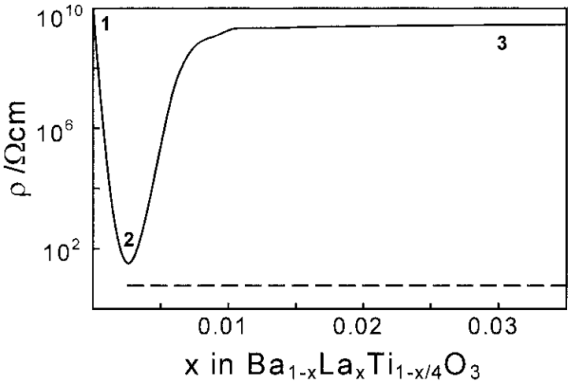
ถ้าสภาพต้านทานไฟฟ้าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบจาก (11) เป็น (13) แสดงว่าจะต้องเกิดจากการเปลี่ยนแปลง Cation Stoichiometry จากสมการที่ (11) อัตราส่วนระหว่าง (Ba+La) : Ti ยังคงเป็น 1 ในขณะที่สมการที่ (13) มีอัตราส่วนน้อยกว่าหนึ่ง 1 เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ ซึ่งไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ เนื่องจากสาเหตุดังนี้

ประการแรก ไม่มีหลักฐานที่แสดงว่า ตัวอย่างที่ให้ความร้อน ที่ 1300-1400 องศาเซลเซียส ในอากาศจะที่เกิดปฏิกิริยา Solid Solution ตามสมการที่ (11) แต่ทุกตัวอย่างกับมีการเกิด Titanium Vacancy Solid Solution ตามสมการที่ (13) และเกิดเฟสของไทเทเนียม เช่น $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

ประการที่สอง คุณสมบัติทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และบรรยากาศ โดยกรณีที่เป็นสารประกอบที่มี Titanium Vacancy (13) สามารถปรับเปลี่ยน Cation Stoichiometry เพื่อให้มีความเป็นฉนวน หรือเซมิคอนดักเตอร์ได้

ประการที่สาม พฤติกรรมความเป็นสารกึ่งตัวนำเกิดจากการสูญเสียออกซิเจน ระหว่างการให้อุณหภูมิที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในบรรยากาศที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ และอาจเกิดปฏิกิริยาที่ตรงกันข้ามเมื่อเปลี่ยนเงื่อนไขการให้ความร้อน แล้วตัวอย่างจะมีสภาพความเป็นฉนวน

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้ากับองค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 2.17 ซึ่งมีตำแหน่งขององค์ประกอบตามสมการที่ (13) อยู่ 3 องค์ประกอบ โดยตัวอย่างทั้ง 3 ถูกเผาที่อากาศ ที่ 1400 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือแลนทานัม กับสภาพต้านทานไฟฟ้า ที่อุณหภูมิห้อง

สพ. บพร.สถาบันวิทยบริการ

สภาต้านทานไฟฟ้าของแบเรียมที่บริสุทธิ์ (องค์ประกอบที่ 1) ที่อุณหภูมิห้องมีค่ามากกว่า 10^{10} Ωcm แสดงให้เห็นถึงความเป็นฉนวน เมื่อเพิ่มปริมาณแลนทานัม สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมาก ในองค์ประกอบที่ 2 (x = 0.003) โดยความต้านทานมีค่าน้อยกว่า 1 kΩcm ซึ่งมีความเป็นเซมิคอนดักเตอร์

โดยจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลง Cation Stoichiometry ซึ่งเกิดจากกลไกการดุลประจุ เกิดขึ้นได้ง่าย เพียงแค่เปลี่ยนแปลงบรรยากาศหรืออุณหภูมิ และคาดว่าความเป็นเซมิคอนดักเตอร์เกิดจากการสูญเสียออกซิเจนในปริมาณเล็กน้อย ตามสมการที่ (14)

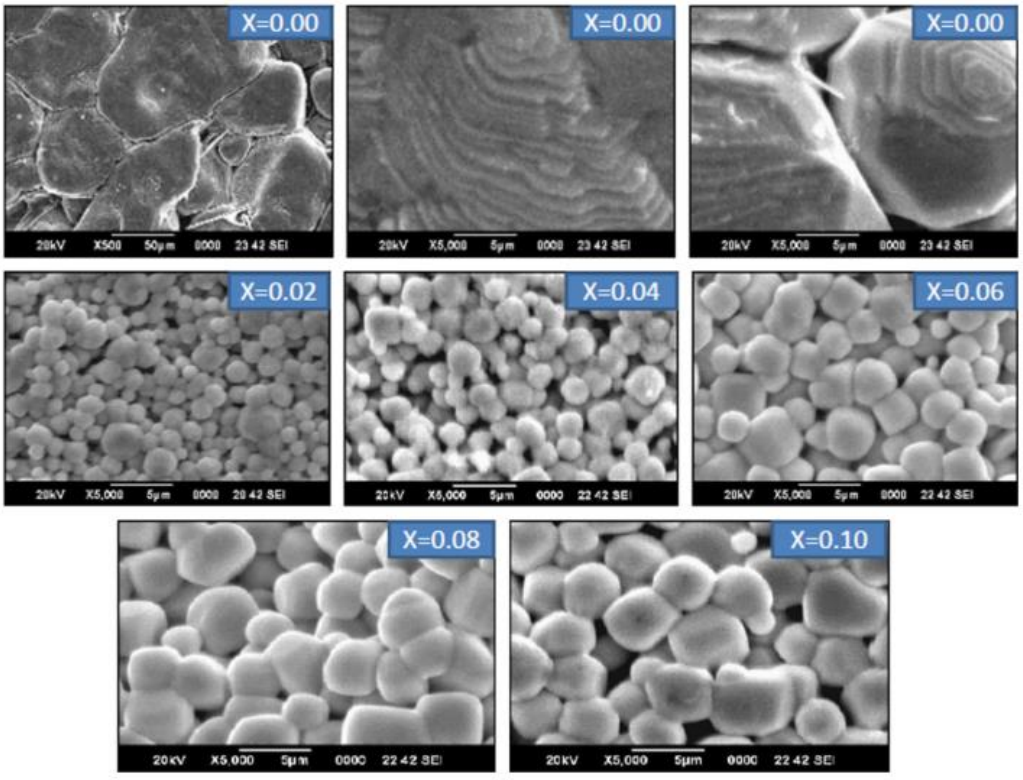
$$2O_O^x \longrightarrow O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2e^{'} \qquad (14)$$

ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น

$$Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_{3-y} \qquad (15)$$

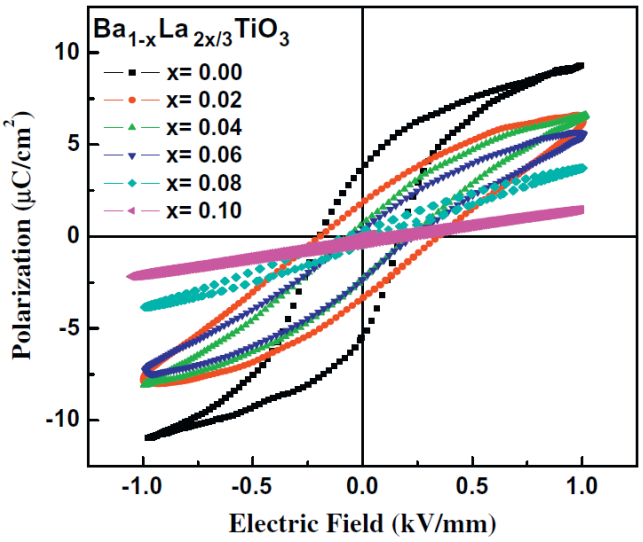
สำหรับองค์ประกอบที่ 3 (x = 0.03) ตัวอย่างมีความเป็นฉนวนที่อุณหภูมิห้อง โดยมีสภาพต้านทานไฟฟ้า « 10^7 Ωcm ซึ่งคาดว่าเกิดจากออกซิเดชั่นที่บริเวณพื้นผิว ทำให้ความเป็นเซมิคอนดักเตอร์ลดลง

M. Ganguly และคณะ [30] ได้ศึกษาสมบัติของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ซึ่งเตรียมโดยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าแบเรียมไททาเนตที่บริสุทธิ์ (x=0.00) มีเกรนขนาด 50 μm (รูปที่ 2.18) แต่สำหรับแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัมมีขนาดเกรนที่เล็กกว่าแบเรียมที่บริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด เมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นจาก 2 μm (x=0.02) เป็น 5 μm (x=0.10) แต่ความหนาแน่นหรือความเป็นเนื้อเดียวกันลดลง จึงคาดว่าแลนทานัมที่เจือเข้าไปจะไปยับยั้งการโตของเกรน



รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$

สำหรับ Hysteresis Loop ของเซรามิกส์ที่บริสุทธิ์และที่มีการเจือ วัดโดยการให้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 1 kV/mm ที่ความถี่ 50 Hz และที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จะสังเกตเห็นได้ว่า Hysteresis Loop จะอิ่มตัวภายใต้สนามไฟฟ้าที่ให้ โดยมีค่าโพลาไรเซชั่นคงค้างเท่ากับ 4.82 $\mu C/cm^2$, 1.86 $\mu C/cm^2$, 0.70 $\mu C/cm^2$, 0.42 $\mu C/cm^2$, 0.31 $\mu C/cm^2$ และสนามไฟฟ้าบังคับ เป็น -0.28 kV/cm, -0.19 kV/cm, -0.07 kV/cm, -0.06 kV/cm, -0.05 kV/cm ตามลำดับ จาก x=0.00 ถึง x=0.08 ในขณะที่ x=0.10 ทั้งสองค่านี้จะลดลงเกือบเป็นศูนย์ ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมลักษณะเชิงเส้น (รูปที่ 2.19) จะเห็นได้ชัดว่าพฤติกรรม Ferroelectric จะลดลงอย่างต่อเนื่องในตัวอย่างที่มีการเจือแลนทานัมเพิ่มขึ้น สำหรับค่าโพลาไรคงค้างที่ต่ำและสนามไฟฟ้าบังคับที่น้อยนี้ เกิดจาก Domain Pinning เพิ่มขึ้นจากตำแหน่งช่องว่าง ตามที่ได้อธิบายไว้ของการเตรียมเซรามิกที่มีความบกพร่องของ A-site (V''_{Ba}) ดังนั้น ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ให้ปกติจะมีช่องว่า A-site พร้อมกับตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน จากการเพิ่มปริมาณของแลนทานัม ทำให้มีช่องว่างมากขึ้น ส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของ Domain Pinning ซึ่งจะทำให้ค่าโพลาไรเซชั่นคงค้างและสนามไฟฟ้าบังคับลดลง



รูปที่ 2.19 P–E Hysteresis Loop ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ($0.0 \le x \le 0.10$)

ผลของขนาดเกรนเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่มีความสัมพันธ์ โดยพบว่า เกรนขนาดใหญ่จะมีโพลาไรเซชั่นคงค้างมาก เนื่องจากผนังโดเมนระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่จะง่ายต่อการสลับ (Switch) ภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอก สำหรับการเตรียมเซรามิกที่มีการเพิ่มขึ้นของปริมาณแลนทานัมนั้น จะมีขนาดเกรนที่ลดลง พลังงานขัดขวาง (Energy Barrier) และจำนวนขอบเกรนเพิ่มขึ้น โดยบริเวณของเกรนเป็นบริเวณที่มีความจุไฟฟ้าต่ำ มีความเป็น Ferroelectricity ต่ำ ดังนั้นโพลาไรเซชั่นคงค้างลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณแลนทานัม

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในวัสดุโลหะผสมเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Alloys) และวัสดุออกไซด์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Oxides) อย่างไรก็ตาม ยังมีวัสดุอีกประเภทหนึ่งที่น่าสนใจ และมีแนวโน้มที่จะสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ วัสดุประเภทนี้ก็คือ วัสดุออกไซด์เฟร์โรอิเล็กทริกและวัสดุที่โครงสร้างแบบเพอรอพสไกด์ (Ferroelectric Oxides and Related Perovskite Materials) [9, 11, 16, 27]

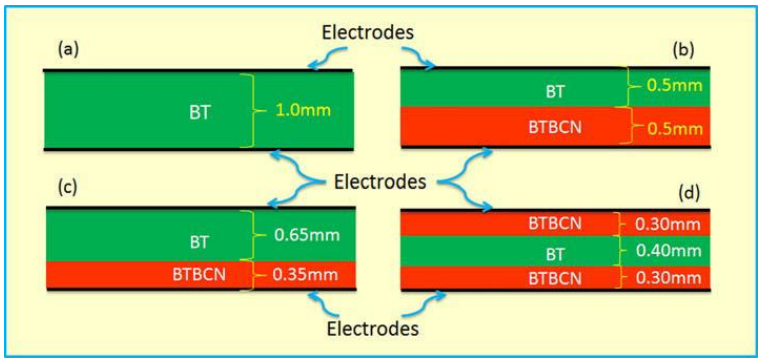
เนื่องจากระบบสารวัสดุออกไซด์เฟร์โรอิเล็กทริกและวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอพสไกด์ในปัจจุบันมีมากมายหลายระบบ ซึ่งทุกระบบล้วนมีความน่าสนใจและน่าศึกษา ในเบื้องต้นนี้ ผู้วิจัยจึงขอเลือกศึกษาใน 2 ระบบก่อน ซึ่งประกอบด้วย ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics) และระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics) สาเหตุที่เลือกศึกษาวัสดุ 2 ระบบนี้ เพราะระบบสารเหล่านี้มีสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric) และสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ที่ค่อนข้างดี สามารถเตรียมสารตัวอย่างได้ง่าย ราคาสารตั้งต้นไม่แพงนัก และมีแนวโน้มที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานจริงในชีวิตประจำวันได้

3.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics)

ระบบสารนี้มีความน่าสนใจมากในด้านสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก ทำให้มีการศึกษาลงลึกไปในเชิงทฤษฎี และการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อทำนายสมบัติด้านต่างๆ ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนไป ดังนั้นจนถึงปัจจุบัน ผู้วิจัยยังคงศึกษาสารระบบนี้ในแง่ของสมบัติทางไฟฟ้าดังกล่าวข้างต้น โดยที่ยังไม่ได้ศึกษาในแง่ของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งแน่นอนว่าผู้วิจัยวางแผนไว้ว่าจะศึกษาสมบัติด้านเทอร์โมอิเล็กทริกของระบบสารนี้ในลำดับถัดไป ซึ่งคาดหวังว่าน่าจะได้องค์ความรู้เพิ่มเติมอีกมากมายจากการศึกษาสารระบบนี้

ผู้วิจัยเริ่มต้นการศึกษาโดยการสังเคราะห์ระบบสารแบเรียมไททาเนต ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ระบบย่อย คือ 1) ระบบสารแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์แบบชั้นเดี่ยว ($BaTiO_3$, BT) ความหนา 1.0 มิลลิเมตร 2) ระบบสารแบเรียมไททาเนต (BT) – แบเรียมไททาเนตแบเรียมคอปเปอร์ไนโอเบต ($0.975BaTiO_3$–$0.025Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, BTBCN) แบบซ้อนกัน 2 ชั้น ซึ่งมีความหนาชั้นละ 0.5 มิลลิเมตร 3) ระบบสารแบเรียมไททาเนต (BT) –แบเรียมไททาเนตแบเรียมคอปเปอร์ไนโอเบต ($0.975BaTiO_3$–$0.025Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, BTBCN) แบบซ้อนกัน 2 ชั้น ซึ่งมีความหนา 0.65 มิลลิเมตร และ 0.35 มิลลิเมตร ตามลำดับ และ 4) ระบบสาร แบเรียมไททาเนตแบเรียมคอปเปอร์ไนโอเบต (BTBCN) – แบเรียมไททาเนต (BT) – แบเรียมไททาเนตแบเรียมคอปเปอร์ไนโอเบต (BTBCN) แบบซ้อนกัน 3 ชั้น โดยที่ชั้น BT ถูกประกบอยู่

ตรงกลาง และมีความหนา 0.40 มิลลิเมตร และชั้น BTBCN ประกบด้าน บน-ล่าง มีความหนาชั้นละ 0.30 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 รูปแสดงโครงสร้างของระบบสาร (a) ระบบสาร BT ชั้นเดี่ยว ความหนา 1.0 มิลลิเมตร (b) ระบบสาร BT - BTBCN แบบซ้อนกัน 2 ชั้น โดยมีความหนาชั้นละ 0.5 มิลลิเมตร (c) ระบบสาร BT - BTBCN แบบซ้อนกัน 2 ชั้น ซึ่งมีความหนา 0.65 มิลลิเมตร และ 0.35 มิลลิเมตร ตามลำดับ และ (d) ระบบสาร BTBCN - BT- BTBCN แบบซ้อนกัน 3 ชั้น โดยชั้น BT ถูกประกบอยู่ตรงกลางและมีความหนา 0.40 มิลลิเมตร และชั้น BTBCN ประกบด้าน บน-ล่าง มีความหนาชั้นละ 0.30 มิลลิเมตร

วิธีการทดลอง

ระบบสาร BT และ BTBCN ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีออกไซด์ผสม (Mixed Oxide Route) ผงของสารตัวอย่างที่ได้รับการเผาก่อปฏิกิริยา (Calcination) ถูกผสมรวมกับตัวประสาน (Binder) และขึ้นรูปด้วยระบบรีดแผ่น (Tape Casting) แผ่นของสารตัวอย่างที่แห้งแล้วซึ่งมีความหนาประมาณ 60 ไมโครเมตร จะถูกตัดออก และวางเรียงซ้อนกัน กลายเป็นระบบสารแบบ 2 ชั้น และ 3 ชั้น สารที่ถูกวางเรียงซ้อนกันแล้ว จะถูกนำไปเผาขึ้นรูป (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1,350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การก่อตัวของเฟสสารจะถูกตรวจสอบโดยเครื่อง Philips Xpert Pro XRD (Almelo, the Netherlands) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss) จะถูกตรวจสอบโดยเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิที่ความถี่คงที่ โดยใช้เครื่อง HP 4284A LCR Meter ซึ่งต่ออยู่กับเตาที่ควบคุมอุณหภูมิด้วยระบบคอมพิวเตอร์ โครงสร้างระดับจุลภาคของพื้นผิว (Surface Microstructure) ของสารตัวอย่างจะถูกตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Zeiss Leo Scanning Electron Microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ของ FEI Helios 600 NanoLab วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของค่าโพลาไรเซชัน – สนามไฟฟ้า (Polarization – Electric Field, P-E) จะถูกตรวจสอบโดยวงจรซอว์เยอร์-ทาวเวอร์ ที่ได้รับการปรับปรุง (Modified Sawyer–Tower bridge Precision II, Radiant Technologies) การตรวจสอบสมบัติทั้งหมดข้างต้น ถูกทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง เพื่อยืนยันความถูกต้อง

3.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตซึ่งขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics)

เป็นที่ทราบกันดีว่าสารแบเรียมไททาเนตเป็นสารออกไซด์เฟร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และมีสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีมาก แต่อย่างไรก็ตาม สารระบบนี้ก็มีความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistivity) ที่สูงมากเช่นกัน ซึ่งไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ผู้วิจัยจึงได้พยายามหาวิธีปรับปรุงระบบสารนี้ให้มีความต้านทานไฟฟ้าลดลง เพื่อให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity) ได้เพิ่มขึ้น โดยที่ยังคงมีสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีอยู่ เพื่อที่จะได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ Multi-Functional Materials ได้

ผู้วิจัยเริ่มต้นการศึกษาโดยการเตรียมระบบสารหลายระบบ คือ ระบบสารแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ (Pure BT) และระบบสารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยปริมาณธาตุแลนทานัม (La) ในสัดส่วนต่างๆ ตั้งแต่ปริมาณแลนทานัม 0.5% - 8% โดยมุ่งหวังว่าธาตุแลนทานัมจะเข้าไปช่วยปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity) ของระบบสารแบเรียมไททาเนตให้ดีขึ้นได้

วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น

ทำการสังเคราะห์สาร $BaTiO_3$ และ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ โดยที่ x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, และ 0.08 ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยสังเคราะห์สาร $BaTiO_3$ ด้วยการผสมสาร $BaCO_3$ และสาร TiO_2 เข้าด้วยกัน และสังเคราะห์สาร $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ โดยการผสมสาร $BaCO_3$ สาร TiO_2 และสาร La_2O_3 เข้าด้วยกันในเครื่องบด Ball Mill เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการบด หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส (การผสมสารทุกระบบเป็นไปตามหลักการคำนวนปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry))

3.2.2 การหาอุณหภูมิของการเกิดสารประกอบ

ทำการเผาสาร $BaTiO_3$ และสาร $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการเตรียมชิ้นงานแล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการ X-Ray Diffraction เพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้เกิด Single Phase ของสารประกอบ $BaTiO_3$ และ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$

3.2.3 การหาอุณหภูมิการเผาผนึก

เมื่อได้ Single Phase ของสารประกอบ $BaTiO_3$ และ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ แล้ว นำสารไปผสมกับ Binder (สารละลาย PVA) ในอัตราส่วน 1 กรัม ต่อ 2 หยด โดยบดผสมกับเอทานอลจนแห้ง แล้วนำไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคแบบทิศทางเดียว ด้วยแรงดัน 2 ตัน เป็นเวลา 3 นาที โดยชุดอัดเม็ดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1300-1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนได้อุณหภูมิการเผาผนึกที่เหมาะสม

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์

3.2.4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM

นำชิ้นงานที่ได้ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 1200, 2000 ตามลำดับ จนชิ้นงานมีความเรียบและมีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปขัดมันด้วยผงเพชร จนชิ้นงานมีความมันวาว จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

3.2.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค LCR meter, Ferroelectric Measurement และ ZEM-3

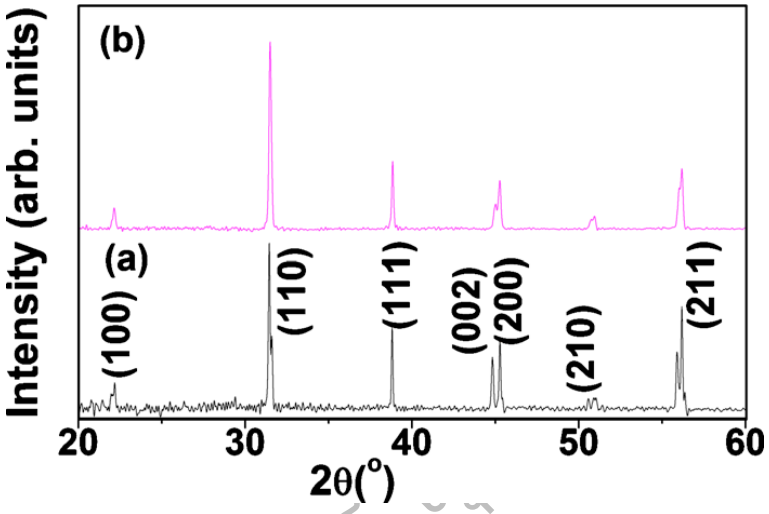
นำเม็ดที่ได้มาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 จนชิ้นงานมีความเรียบและมีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร และนำไปทากาวเงินทั้งสองด้าน จากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบสมบัติ Dielectric, Ferroelectric และ Thermoelectric ด้วยเทคนิค LCR Meter, Ferroelectric Measurement และ ZEM-3 ตามลำดับ

สวพ. มทร.สุวรรณภูมิ

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics)

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ของระบบสารตัวอย่างขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ระหว่าง BT และ BTBCN ที่อุณหภูมิห้อง จากรูปแสดงให้เห็นว่าสารทั้งสองระบบมีเฟสแบบเพอรอพสไกต์ และมีโครงสร้างแบบสมมาตรเตตระโกนอล ความเป็นเตตระโกนอล (Tatragonality) (อัตาส่วน c/a) ซึ่งคำนวนได้จากจากพีค (200) และ (002) ของระบบสาร BT มีค่า 1.01 ในขณะที่ของระบบสาร BTBCN มีค่า 1.006 ค่าความเป็นเตตระโกนอลที่ลดลงนี้ โดยปกติจะเกิดควบคู่ไปกับการลดลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition Temperature) และการลดลงของขนาดเกรน [31]

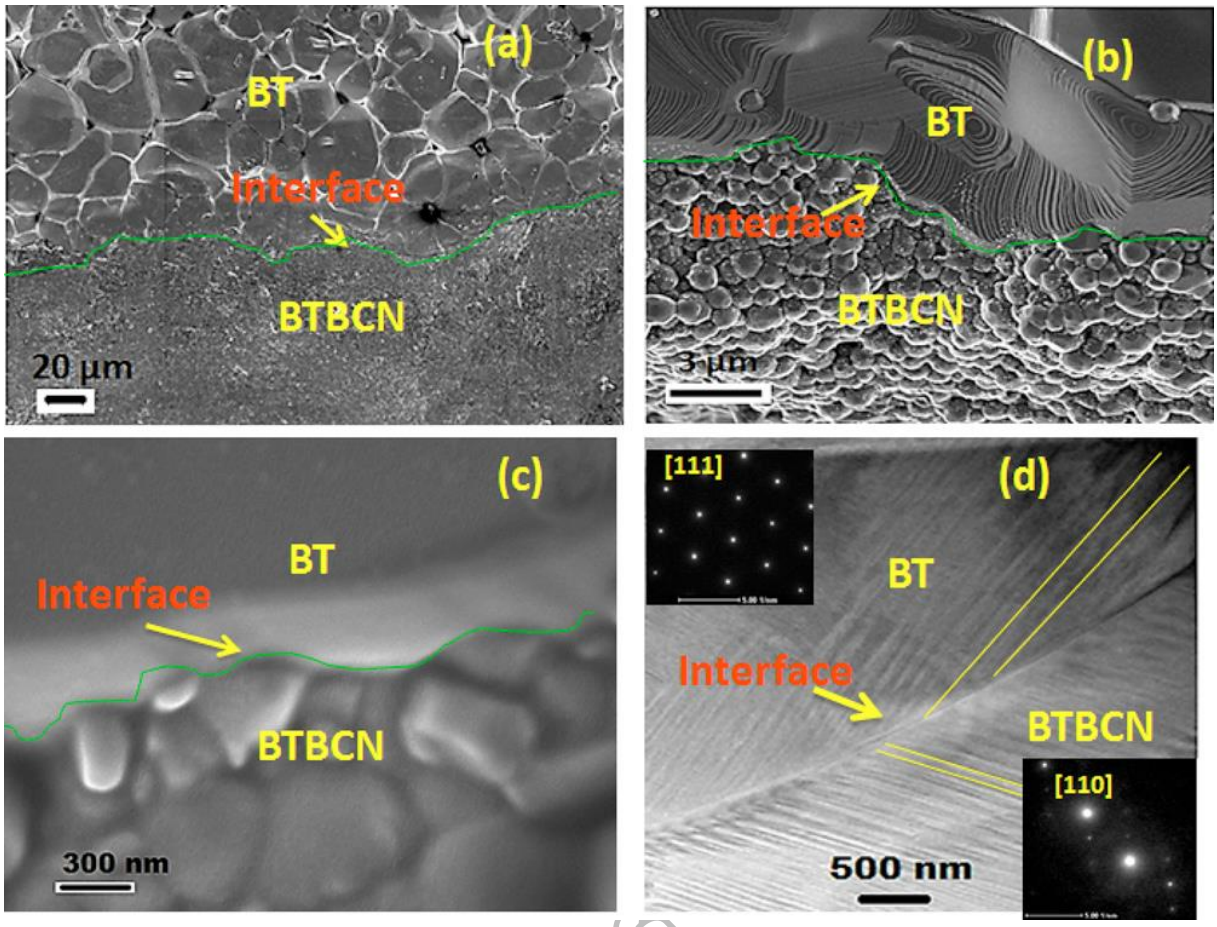


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ที่อุณหภูมิห้อง (a) BT (b) BTBCN

รูปที่ 4.2 แสดงรูปโครงสร้างระดับจุลภาค (SEM) ของบริเวณรอยต่อ ที่กำลังขยายต่างกัน จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนต่างกันอย่างชัดเจนที่บริเวณรอยต่อ (แสดงไว้ดังเส้นทึบ) ขนาดเกรนของสาร BT มีขนาดประมาณ 32 ไมโครเมตร ในขณะที่ขนาดเกรนของสาร BTBCN มีขนาดอยู่ทีประมาณ 0.64 ไมโครเมตร (คำนวนโดยใช้วิธีลากเส้นตัดกัน) ภาพขยายบริเวณรอยต่อ แสดงดังรูปที่ 4.2 (c) แสดงให้เห็นรอยต่อที่ค่อนข้างคม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแพร่ของธาตุทองแดง (Cu) และธาตุไนโอเบียม (Nb) ถูกจำกัดไว้ที่บริเวณรอยต่อ จากรูปที่ 4.2 (d) ความหนาบริเวณรอยต่อในกรณีของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น อยู่ที่ประมาณ 75 นาโนเมตร และ 150 นาโนเมตร สำหรับระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น

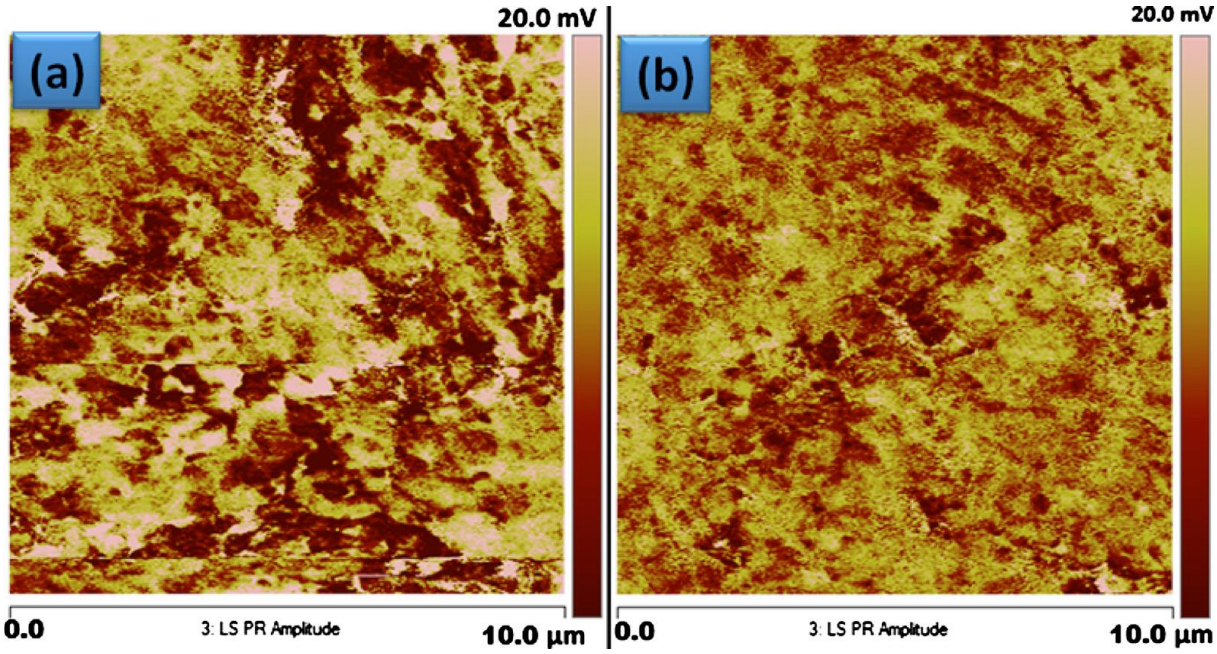
รูป TEM ของระบบสารตัวอย่างแสดงไว้ดังรูปที่ 4.2 (d) โครงสร้างโดเมนที่มีลักษณะคล้ายเข็มถูกพบทั้งในบริเวณด้านของระบบสาร BT และด้านของระบบสาร BTBCN แต่อย่างไรก็ตาม ขนาดโดเมนของระบบ

สาร BT มีความกว้างมากกว่าขนาดโดเมนของระบบสาร BTBCN ขนาดเกรนที่ต่างกันทำให้เกิดความกว้างของขนาดโดเมนที่ต่างกัน ซึ่งมีผลต่อค่าโพลาไรเซชัน



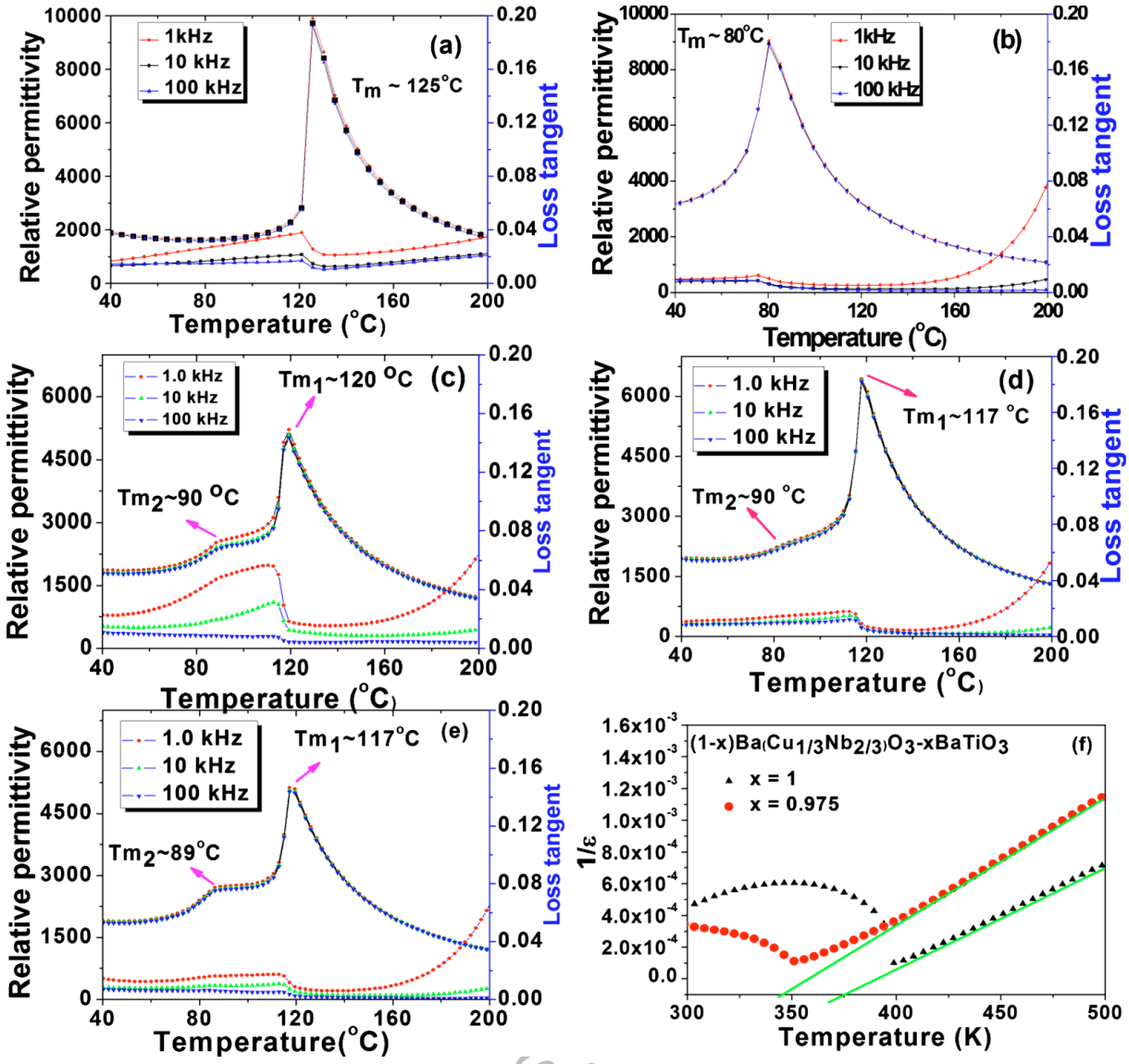
รูปที่ 4.2 [(a)-(c)] ภาพโครงสร้างระดับจุลภาค (SEM) ของรอยต่อที่กำลังขยายต่างกัน (d) ภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างโดเมนที่บริเวณรอยต่อ

รูปที่ 4.3 (a)-(b) แสดงภาพถ่าย PFM (Piezoresponse Force Microscopy) ของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN ความต่างของสีหรือสีที่ตัดกัน หมายถึงบริเวณที่มีความเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ต่างกัน เปรียบเทียบระหว่างรูปที่ 4.3 (a) และ 4.3 (b) จะเห็นได้ชัดว่ามีการตอบสนองทางเพียโซอิเล็กทริกที่ต่างกัน ระบบสาร BTBCN มีการตอบสนองทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีกว่า และเมื่อวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (d_{33}) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN มีค่า 144 pC/N และ 330 pC/N ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย PFM



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย PFM ของ (a) ระบบสาร BT และ (b) ระบบสาร BTBCN

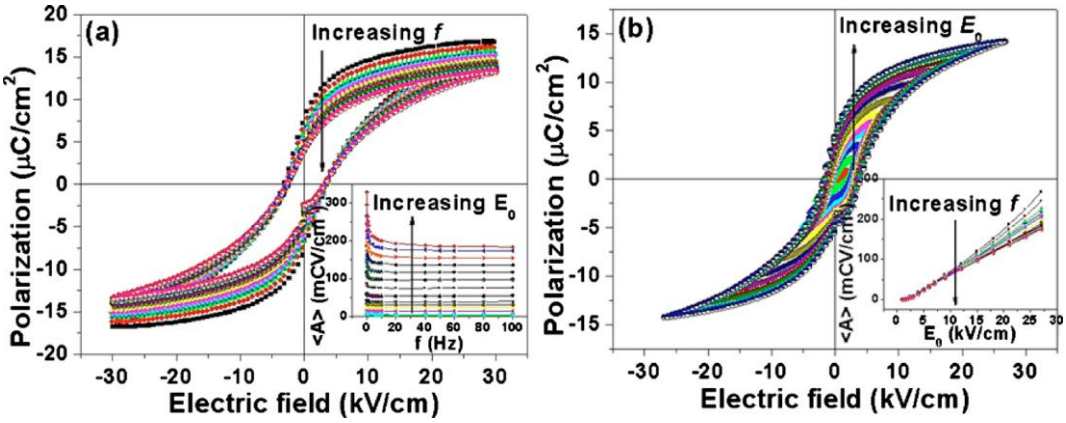
รูปที่ 4.4 (a) – (e) แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant, ε) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss, tan δ) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ในระบบสารต่างๆ ปกติระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN แบบชั้นเดี่ยวจะมีอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature) อยู่ที่ 125 °C และ 80 °C ตามลำดับ [32] ดังเห็นได้จากพีคในรูปที่ 4.4 (a) – (b) อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของระบบสาร BT-BTBCN ที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น และ 3 ชั้น แสดงไว้ดังรูปที่ 4.4 (c) – (e) ซึ่งพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของระบบสาร BT เลื่อนไปในทางลดลง (~120 °C) ในขณะที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของระบบสาร BTBCN เลื่อนไปในทางเพิ่มขึ้น (~90 °C) ซึ่งเป็นผลมาจากรอยต่อระหว่างสารสองระบบ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ($\varepsilon(T_m)$) ของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกันเป็นชั้น มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับระบบสารที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว ในกรณีของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากมีการผสมกันของระบบสารถึง 3 ชั้น จึงทำให้มีผลเนื่องจากรอยต่อมากขึ้น



รูปที่ 4.4 สภาพยอมสัมพัทธ (Relative Permittivity) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ (a) ระบบสาร BT (b) ระบบสาร BTBCN (c) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาเท่ากัน (d) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาไม่เท่ากัน (e) ระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น ที่ BT ถูกประกบอยู่ตรงกลาง และ (f) กราฟระหว่างค่า 1/ε กับ อุณหภูมิ

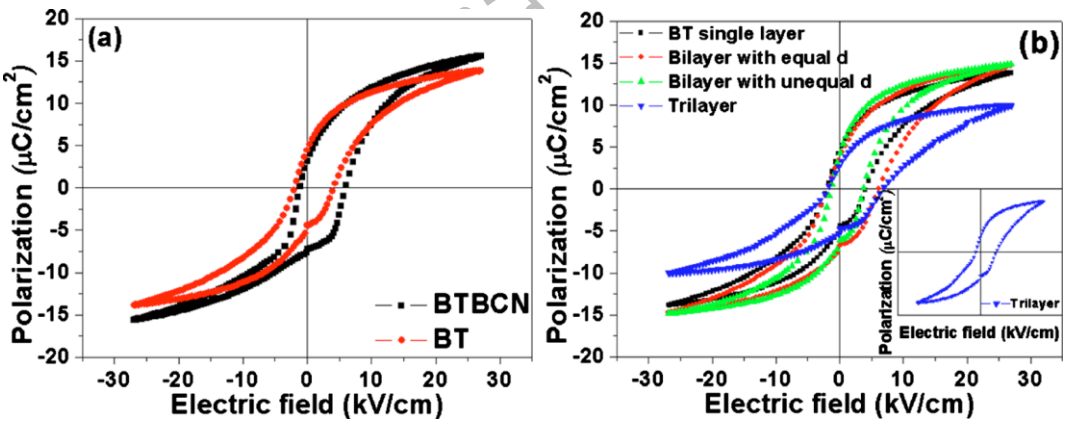
วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ที่แปรผันตามความถี่ (f) และสนามไฟฟ้า (E_0) ของทุกระบบสารได้รับการตรวจสอบ ตัวอย่างวงวนฮีสเทอรีซิสของระบบสาร BT ที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว แสดงดังรูปที่ 4.5 (a) - (b) สำหรับระบบสารอื่นๆ มีการแสดงพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกัน ที่ค่าสนามไฟฟ้าคงที่ พื้นที่ฮีสเทอรีซิส <A> ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_C) จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.5 (a) ทั้งนี้เนื่องมาจากการตอบสนองที่เชื่องช้าของการเปลี่ยนทิศทางโดเมน ส่งผลให้ขนาดของวงวนฮีสเทอรีซิสเล็กลง [33] ที่ค่าความถี่คงที่ ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่า

สูงขึ้น ดังรูปที่ 4.5 (b) ทั้งนี้เนื่องจากโดเมนได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น จากสนามไฟฟ้าที่ให้ไป จึงทำให้ค่าต่างๆ ทางฮีสเทอรีซิสมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.5 วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสาร BT ที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว (a) เปลี่ยนแปลงความถี่ f แต่สนามไฟฟ้าคงที่ E_0 = 30 kV/cm (b) เปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า E_0 แต่ความถี่คงที่ f = 10 Hz

รูปที่ 4.6 (a) แสดงการเปรียบเทียบวงวนฮีสเทอรีซิสระหว่างระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN พบว่าระบบสาร BTBCN มีค่าโพลาไรเซชันสูงกว่าระบบสาร BT และเมื่อเปรียบเทียบระบบสารทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (b) พบว่าระบบสาร BT-BTBCN ที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น โดยแต่ละชั้นมีความหนาไม่เท่ากันนั้น ให้ค่าโพลาไรเซชันสูงที่สุด เนื่องจากผลของการคู่ควบ (Coupling) ของค่าโพลาไรเซชันของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN ที่เข้ากันได้พอดี ดังนั้นสรุปได้ว่า การคู่ควบกันของค่าโพลาไรเซชันขึ้นอยู่กับความหนาที่เหมาะสมของแต่ละชั้นสารด้วย ซึ่งถ้าเลือกความหนาของชั้นสารได้เหมาะสม จะทำให้สามารถผลิตค่าโพลาไรเซชันที่สูงออกมาได้



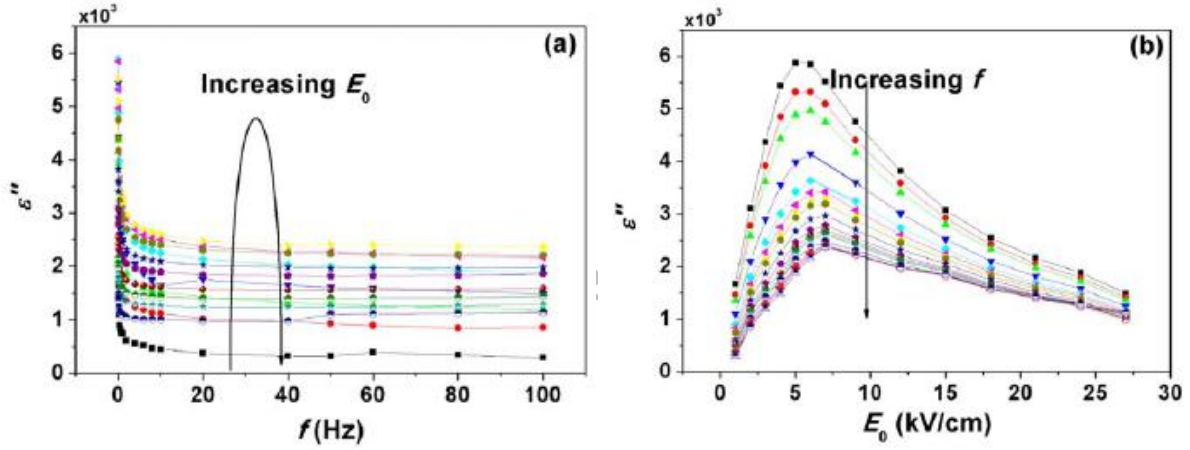
รูปที่ 4.6 (a) วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN ที่ความถี่ f = 50 Hz และสนามไฟฟ้า E_0 = 27 kV/cm และ (b) วงวนฮีสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกันเป็นชั้น ที่ความถี่ f = 50 Hz และสนามไฟฟ้า E_0 = 27 kV/cm

จากนั้น นำข้อมูลวงวนฮีสเทอรีซิสของระบบสารทุกระบบที่ศึกษา มาสร้างเป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อเอาไว้ใช้ในการทำนายพฤติกรรมของระบบสาร ในที่นี้ จะศึกษาและสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจำนวนจินตภาพของค่าสภาพยอมสัมพัทธ (Imaginary Part of Relative Permittivity, ε'') ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานสูญเสียในระบบสาร ซึ่งเป็นค่าที่มีความสำคัญและจำเป็นมากค่าหนึ่ง ในการพิจารณาเลือกใช้วัสดุสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ ค่า ε'' สามารถคำนวนได้โดยตรงจากข้อมูลวงวนฮีสเทอรีซิสร่วมกับการใช้สมการ [34]

$$\varepsilon_0'' = \frac{W_e}{\pi \varepsilon_0 E_0^2} \tag{16}$$

โดยที่ W_e คือ ค่าพื้นที่ใต้วงวนฮีสเทอรีซิส ε_0 คือ ค่าสภาพยอมในสุญญากาศ มีค่า $\approx$ 8.85 $\times$ 10^{-12} F/m และ E_0 คือ ค่าสนามไฟฟ้า

เมื่อนำค่า ε'' ที่คำนวนได้มาพล็อตกราฟกับความถี่ และสนามไฟฟ้า จะได้ดังรูปที่ 4.7 รูปที่ 4.7 (a) – (b) คือ ค่า ε'' ที่แปรผันกับความถี่และสนามไฟฟ้าของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากัน ส่วนระบบอื่นนั้น มีการแสดงพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกัน ที่สนามไฟฟ้าคงที่ ค่า ε'' จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.7 (a) เนื่องจากผลของการพักตัวของรอยต่อและผลของการพักตัวของสเปซชาร์จ (Interfacial and Space-Charge Relaxation) [34]



รูปที่ 4.7 จำนวนจินตภาพของค่าสภาพยอมสัมพัทธ (ε'') ที่ขึ้นกับ (a) ความถี่ และ (b) สนามไฟฟ้า ของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากัน

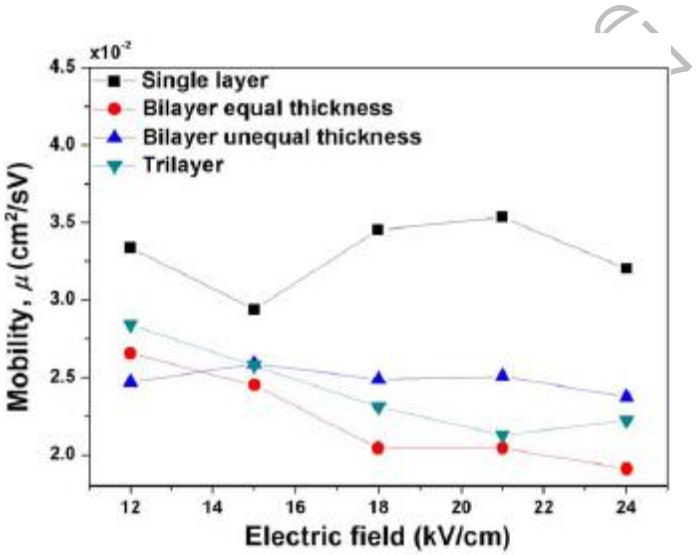
ที่ความถี่คงที่ ค่า ε'' จะเพิ่มขึ้น เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงสนามไฟฟ้าย่อย (Sub-Coercive Field, E_C) และจะมีค่าลดลง เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงสนามไฟฟ้าอิ่มตัว (Saturated Field, above E_C) ดังรูปที่ 4.7 (b) สาเหตุเนื่องมาจากผลของการสูญเสียทางความร้อน (Thermal Loss) [34]

นอกจากนี้ ยังสามารถนำข้อมูลวงวนฮีสเทอรีซิสที่วัดได้มาคำนวณ ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมน (Domain Mobility) ภายในระบบสารได้ โดยใช้สมการ

$$\mu = \frac{df}{E_C} \quad (17)$$

โดยที่ μ คือ ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมน (Domain Mobility) d คือ ความหนาของระบบสาร (Thickness) f คือ ความถี่ (Frequency) และ E_C คือ สนามไฟฟ้าลบล้าง (Coercive Field)

รูปที่ 4.8 แสดงความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมนที่แปรผันกับสนามไฟฟ้าของระบบสารต่างๆ ในช่วงความถี่ 10-100 Hz ความสามารถในการเคลื่นอที่ของโดเมนในระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากัน และระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น มีค่าค่อยๆ ลดลงเมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมนในระบบสารที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว และระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นไม่เท่ากัน มีการกวัดแกว่ง ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการคู่ควบของโดเมนที่บริเวณรอยต่อของระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN ซึ่งชัดเจนว่าระบบสารที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยวมีการเคลื่อนที่ของโดเมนดีที่สุด ส่วนการเคลื่อนที่ของโดเมนในระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นไม่เท่ากัน มีค่ารองลงมา (เนื่องจากไม่มีการลดลงตามสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น) มีสาเหตุเนื่องมาจากผลของการคู่ควบของโดเมนที่เข้ากันได้ระหว่างระบบสาร BT และระบบสาร BTBCN



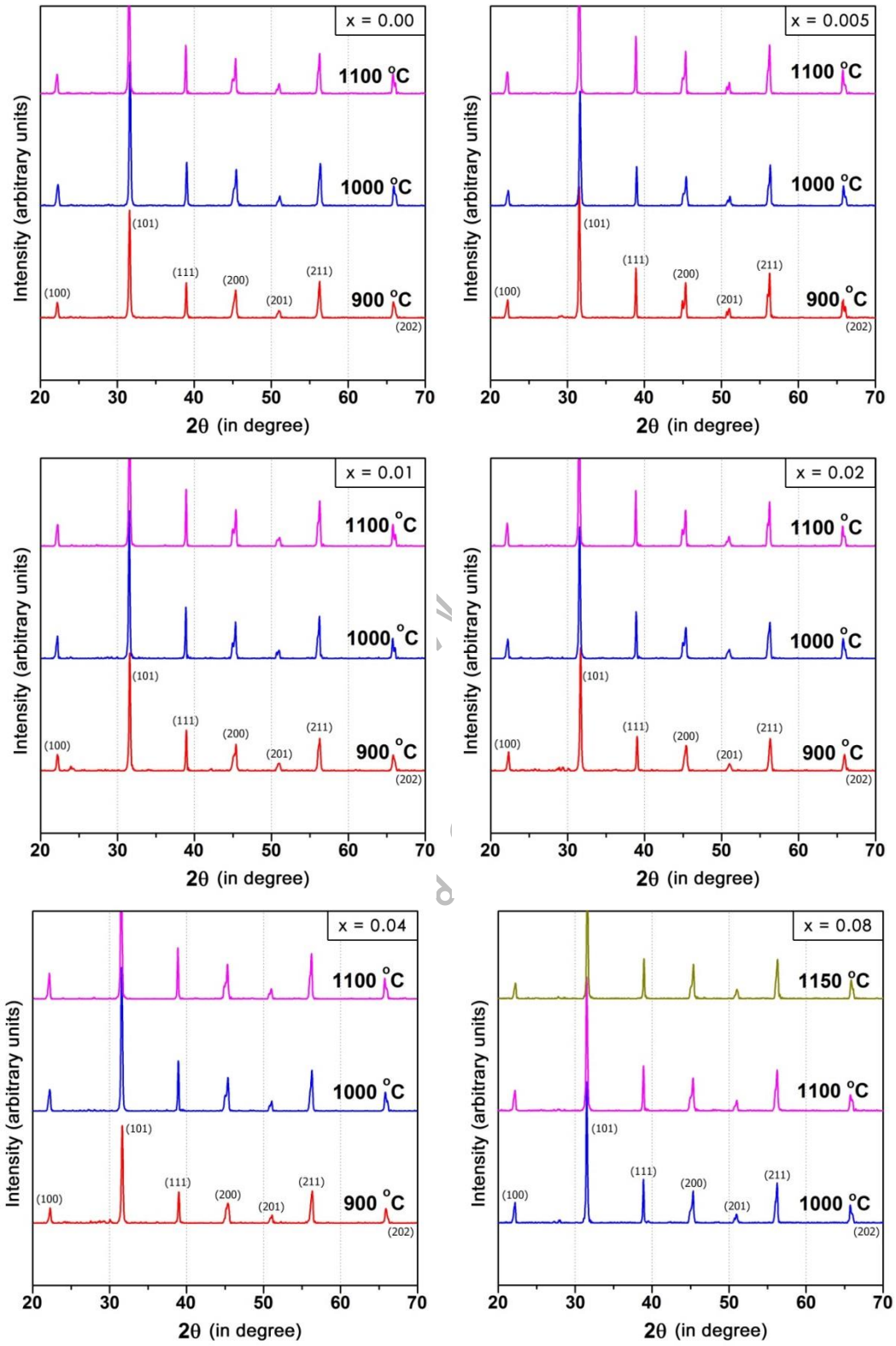
รูปที่ 4.8 ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมนที่แปรผันกับสนามไฟฟ้าของระบบสารต่างๆ

4.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics)

4.2.1 อุณหภูมิในการเกิดสารประกอบ (Calcine Temperature)

เพื่อศึกษาอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ของสารประกอบแบเรียมไททาเนตและสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (x-Ray Diffraction) ได้ถูกนำมาใช้

แสดงตามรูปที่ 4.9 โดยถ้ามีการเกิดการทำปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ จะเกิดเป็นพีคของสารประกอบแบเรียมไททาเนต ซึ่งจะสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 00-005-6026



รูปที่ 4.9 XRD patterns ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.08$)

ผลการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ พบพีคเกิดขึ้นเป็นไปตาม JCPDS หมายเลข 00-005-6026 ในองค์ประกอบ x = 0.00 ถึง x = 0.04 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และ x = 0.08 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งจากงานวิจัยของ V.P.Pavlovic et al. [25] พบว่าพีคที่เกิดขึ้นเป็นพีคของสาร $BaCO_3$, TiO_2 และ Ba_2TiO_4 ดังนั้นอุณหภูมิที่เกิด Single Phase สำหรับองค์ประกอบ x = 0.00 ถึง x = 0.04 อยู่ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และ x = 0.08 อยู่ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส

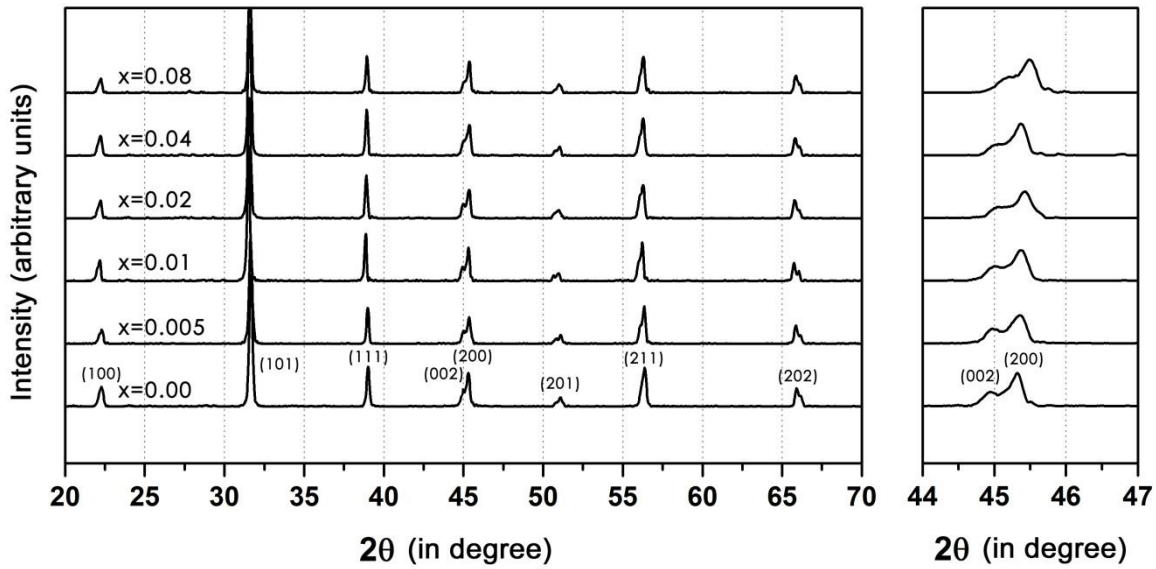
การหาอุณหภูมิในการเผาผนึกของสารประกอบแบเรียมไททาเนต และแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม จะพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่เหมาะสม (Shrinkage) ของชิ้นงาน โดยแต่ละชิ้นงานจะมีเปอร์เซ็นต์การหดตัว ประมาณ 11-14 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าอุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาที่ใช้ในการเผาและเปอร์เซ็นต์การหดตัว (shrinkage) ของชิ้นงาน

ชิ้นงานตัวอย่าง	อุณหภูมิในการเผาผนึก (sintering)/(องศาเซลเซียส)	เวลาที่ใช้ในการเผาผนึก (ชั่วโมง)	% shrinkage
$BaTiO_3$	1300	2	13.88
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.005)	1400	2	13.33
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.01)	1450	2	13.03
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.02)	1470	2	11.80
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.04)	1500	2	12.22
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.08)	1500	2	12.22

เพื่อศึกษาผลของปริมาณการเจือแลนทานัม ต่อโครงสร้างผลึกของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก จึงใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อปริมาณการเจือแลนทานัมเพิ่มขึ้น พีคของระนาบ (002) และ (200) เลื่อนไปทางมุม 2θ ที่มากขึ้น ทำให้ทราบว่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึกสั้นลง นอกจากนี้ยังพบว่ามีการรวมกันของพีคระนาบ (002) และ (200) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างที่มีความเป็น Cubic มากขึ้น โดยจะสังเกตได้ชัดที่องค์ประกอบ x = 0.04 และ x = 0.08 [30, 35]

สวพ. ม.ขอนแก่น สุวรรณภูมิ

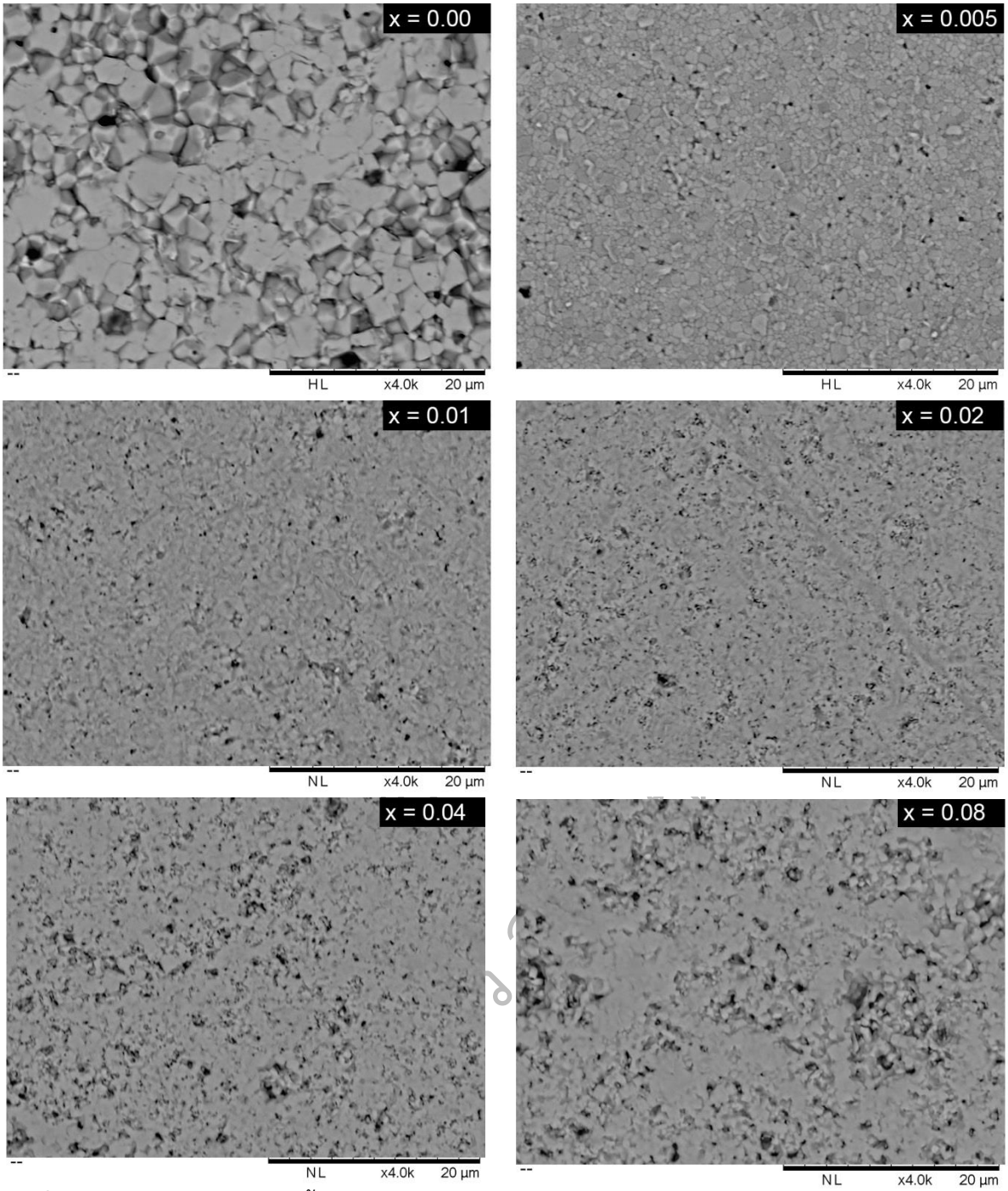


รูปที่ 4.10 XRD patterns ของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก

4.2.2 โครงสร้างจุลภาค (Microstructure)

การศึกษาผลของปริมาณการเจือแลนทานัมต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งโครงสร้างจุลภาคจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในระหว่างกระบวนการทางความร้อน ซึ่งเมื่อให้ความร้อน อนุภาคของสารจะมีการยึดเกาะกันแน่นมากขึ้น โดยการแพร่ของอนุภาคในสภาวะที่เป็นของแข็งจนเกิดคอคอด (Neck) ระหว่างอนุภาค ทำให้มีความพรุนลดลงและมีการหดตัวหลังจากให้ความร้อนหรือการเผาผนึก (Sintering) [24, 30] สำหรับโครงสร้างจุลภาคของแบเรียมไททาเนต (x = 0.00) และแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ($Ba_{1-x}La_xTiO_3$: $0.005 \leq x \leq 0.08$) ที่ผ่านการเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1300-1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.11

สวพ. มหาวิทยาลัยบูรพา

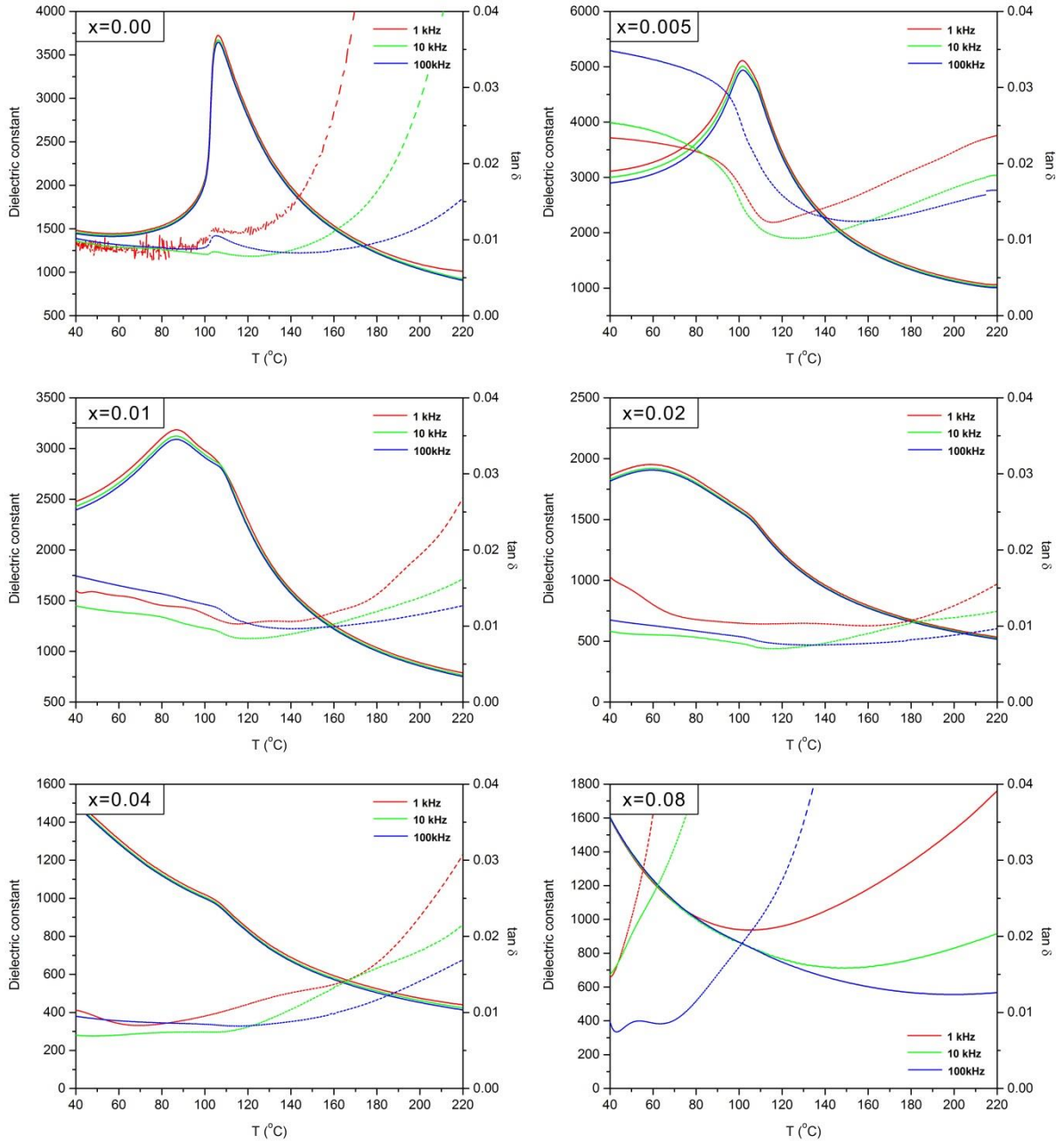


รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานหลังการเผาผนึกของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.08$)

จากภาพ SEM พบว่า เกรนมีลักษณะเป็นทรงกลมหรือรูปทรงหลายเหลี่ยมกระจายอยู่รวมกัน โดยจะสังเกตเห็นว่าเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นเกรนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับขนาดเกรนของแบเรียมไททาเนตที่บริสุทธิ์ ($x = 0.00$) ซึ่งคาดว่าปริมาณแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้จลศาสตร์การแพร่ของอนุภาคช้าลง ทำให้ยับยั้งการโตของอนุภาค ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Ganguly et al. [30]

4.2.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss)

การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของแบเรียมไททาเนต (x = 0.00) และแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ($Ba_{1-x}La_xTiO_3$: $0.005 \leq x \leq 0.08$) ที่ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss) ในช่วงอุณหภูมิ 40-220 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss) ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.08$)

จากรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจาก Cubic เป็น Tetragonal (T_{C-T}) หรือเรียกว่าอุณหภูมิคูรี (T_C) จะลดลงเมื่อปริมาณการเจือแลนทานัมเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิคูรีที่สามารถสังเกตได้ มีค่าเท่ากับ 106.13, 101.73, 86.64 และ 59.35 องศาเซลเซียส ที่องค์ประกอบ x = 0.00, 0.005, 0.01, และ 0.02 ตามลำดับ แต่สำหรับแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ที่องค์ประกอบ x = 0.04, และ 0.08 ไม่สามารถสังเกตเห็นอุณหภูมิคูรีได้ในช่วงของการตรวจสอบ แต่คาดว่าน่าจะสังเกตเห็นได้ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าพีคของการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก Cubic เป็น Tetragonal มีการขยายตัวกว้างขึ้น ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบ Diffuse Transition โดยปัจจัยที่ทำให้เกิดการลดลงของอุณหภูมิคูรี (T_C) เมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น อาจเกิดจากการแทนที่ Ba^{2+} (1.35 Å) ด้วย La^{3+} (1.15 Å) ซึ่งมีขนาดที่เล็กกว่า จึงทำให้เฟส Tetragonal ไม่เสถียรหรือมีความเป็น Tetragonal ลดลง เนื่องจากเกิด Titanium Vacancies ที่เกิดจากการทำลายพันธะ Ti-O-Ti ที่เป็น Ferroelectricity [23-24]

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิคูรี (T_C) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (Dielectric Constant ; ε_m)

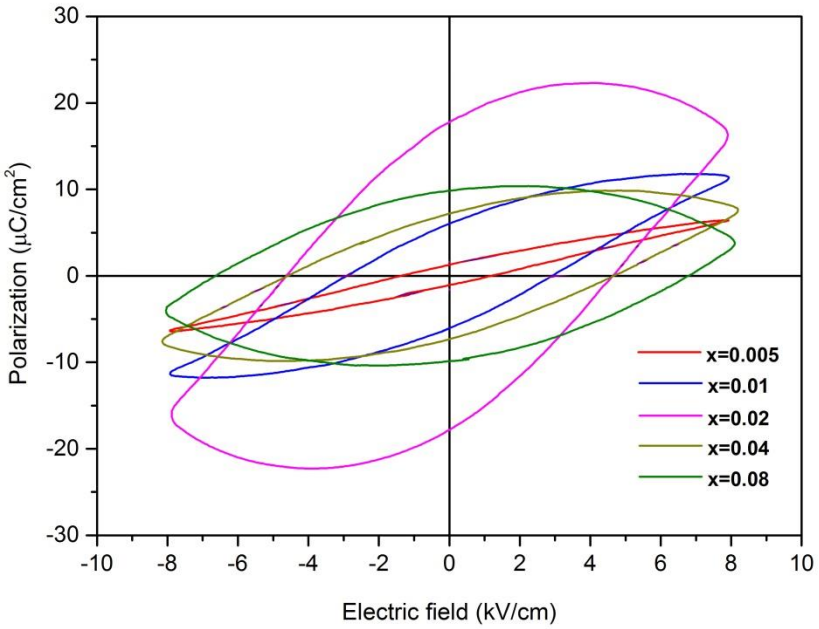
ชิ้นงาน	x=0.00	x=0.005	x=0.01	x=0.02	x=0.04	x=0.08
T_C ($^{\circ}$C)	106.13	101.73	86.64	59.35	-	-
ε_m	3646.29	4939.13	3090.63	1906.11	-	-

ในส่วนของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่ามีแนวโน้มที่สูงขึ้น ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 100 องศาเซลเซียส ที่องค์ประกอบ x = 0.005 และ x = 0.01 ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากมีตัวพาหะอิเล็กตรอนมากขึ้น สำหรับองค์ประกอบ x = 0.02 และ x = 0.04 พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กททริกมีแนวโน้มที่ลดลง และที่องค์ประกอบ x = 0.08 มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กที่สูงมากในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ซึ่งทั้งหมดนี้คาดว่าน่าจะเกิดจากกลไกการเกิดจุดบกพร่องในโครงสร้าง ที่ส่งผลต่อการรั่วไหลของกระแส และพฤติกรรมการนำไฟฟ้า [36]

4.2.4 โพลาไรเซชั่น (Polarization)

การศึกษาการเกิดโพลาไรเซชั่นเป็นส่วนที่ยืนยันว่าสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัมเป็นวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก [30, 35] เนื่องจากการความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชั่นกับค่าสนามไฟฟ้าพล็อตกราฟรวมกันเป็นวงวนฮีสเทอรีซีส (Hysteresis Loop) แสดงดังรูปที่ 4.13

สวพ. มหาสารคาม



รูปที่ 4.13 P-E Hysteresis Loop ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$)

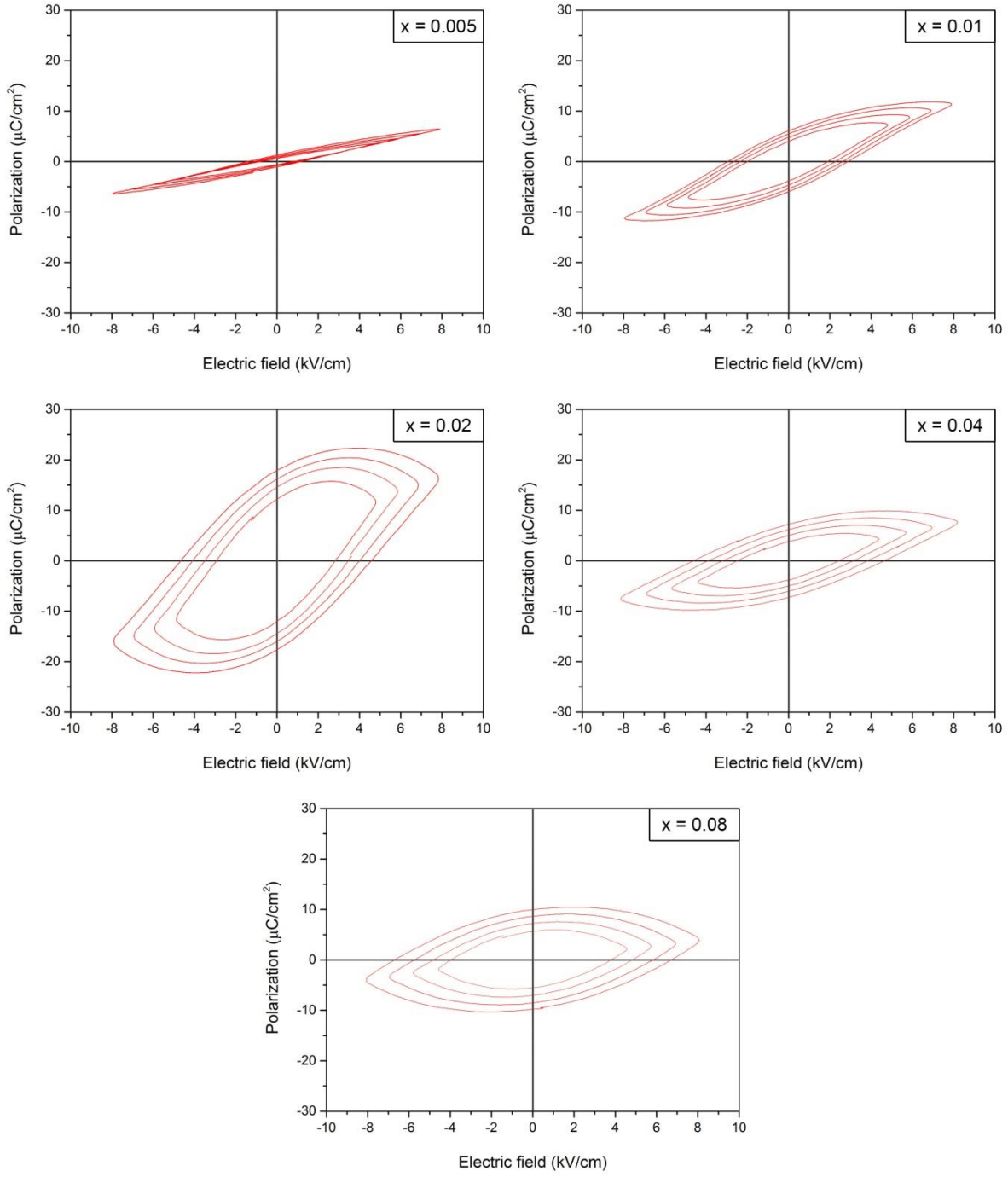
จะสังเกตเห็นว่าเมื่อปริมาณการเจือแลนทานัมเพิ่มขึ้น วงวนฮีสเทอรีซีสจะกว้างขึ้น โดยที่องค์ประกอบ x = 0.02 จะมีค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว และค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือสูงที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 16.40 $\mu C/cm^2$ และ 17.77 $\mu C/cm^2$ ตามลำดับ สำหรับค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ขององค์ประกอบอื่นแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว (P_s), ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือ (P_r), ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$

ชิ้นงาน	ค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว ($\mu C/cm^2$)	ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือ ($\mu C/cm^2$)	ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (kV/cm)
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.005)	6.43	1.29	1.21
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.01)	11.36	6.03	2.92
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.02)	16.40	17.77	4.62
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.04)	7.56	7.19	5.29
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0.08)	3.73	9.84	6.80

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำหรับการศึกษาพฤติกรรมการเกิดโพลาไรเซชั่นของสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม (รูปที่ 4.14) พบว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของวงวนฮีสเทอรีซีสจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าสนามไฟฟ้า เนื่องจากได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นจากสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป



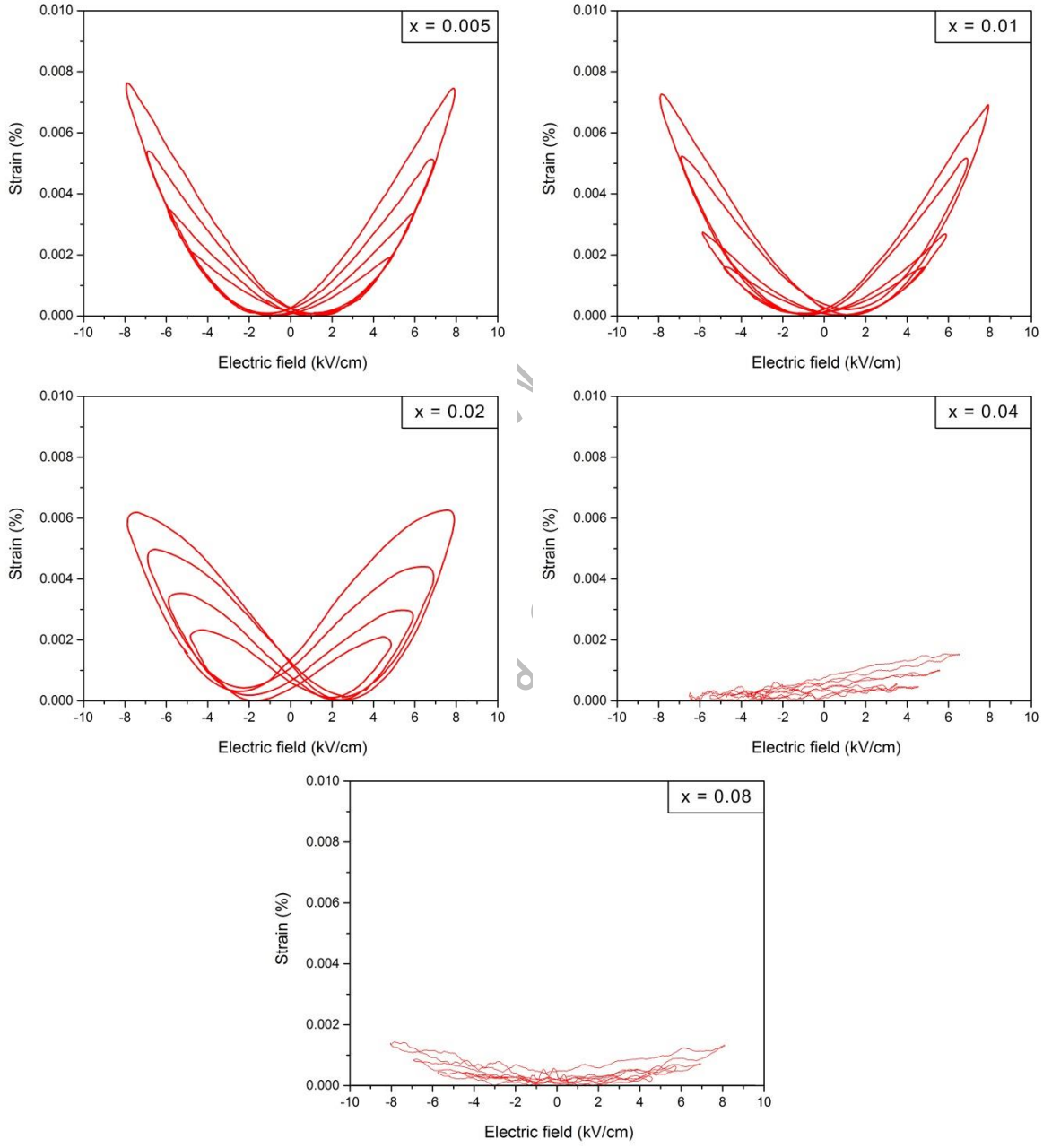
รูปที่ 4.14 P-E Hysteresis Loop ที่เปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้าภายนอก ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$)

เมื่อพิจารณาค่าโพลาไรเซชั่นในช่วงที่มีการลดลงของสนามไฟฟ้าภายนอก สำหรับองค์ประกอบ x = 0.02, x = 0.04 และ x = 0.08 จะสังเกตเห็นว่าค่าโพลาไรเซชั่นในช่วงนี้มีค่าที่สูงกว่าค่าโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว ซึ่ง

คาดว่าน่าจะเกิดจากการเคลื่อนที่ของตัวพาหะอิเล็กตรอน ทำให้ทราบว่าที่องค์ประกอบ x=0.02, x=0.04 และ x=0.08 มีการประพฤติตัวคล้ายกับวัสดุตัวนำ

4.2.5 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (Strain)

การศึกษาเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของวัสดุ ซึ่งเป็นสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) โดยวัสดุจะเกิดการยืดตัวได้เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป โดยความสามารถในการยืดตัวของวัสดุจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึก และจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างผลึก

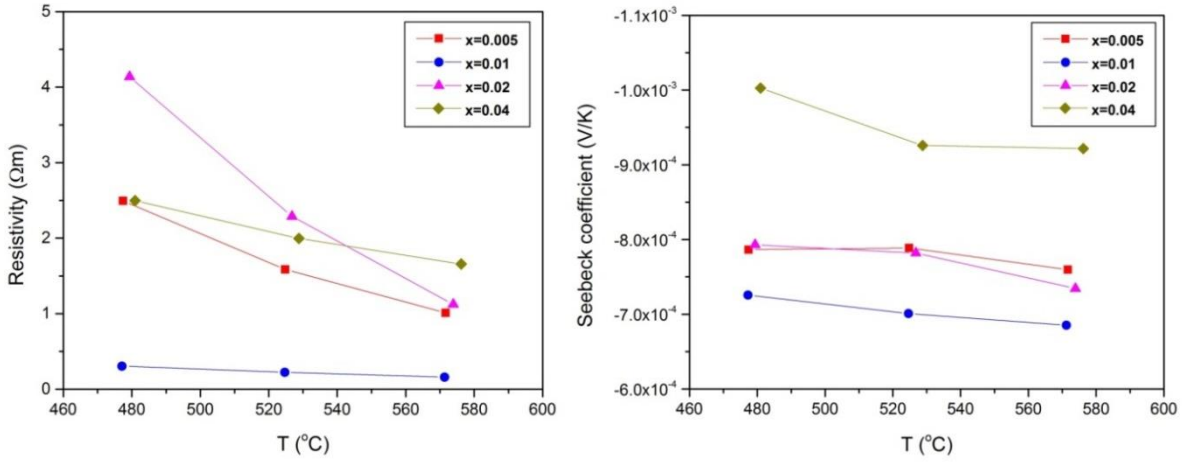


รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าภายนอก กับเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$)

จากรูปที่ 4.15 จะสังเกตเห็นว่าเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ความสามารถในการยืดตัวจะลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากกลไกการเกิดจุดบกพร่องภายในโครงสร้าง [37] สำหรับองค์ประกอบ x = 0.04 และ x= 0.08 จะสังเกตเห็นว่ามีความสามารถในการยืดตัวได้น้อยกว่า ที่องค์ประกอบ x = 0.0005, x = 0.01, x = 0.02 โดยคาดว่าที่องค์ประกอบ x = 0.04 และ x = 0.08 จะมีโครงสร้างเป็น cubic ทำให้ความสามารถในการยืดตัวลดลง ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการทดลองการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้ว โดยทราบว่าที่องค์ประกอบ x = 0.04 และ x = 0.08 จะมีความเป็น cubic ที่อุณหภูมิห้อง

4.2.6 เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric)

การศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power Factor) โดยค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์เป็นส่วนที่แสดงถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กททริก ตามความสัมพันธ์ $PF = S^2\sigma$ โดยที่ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity)



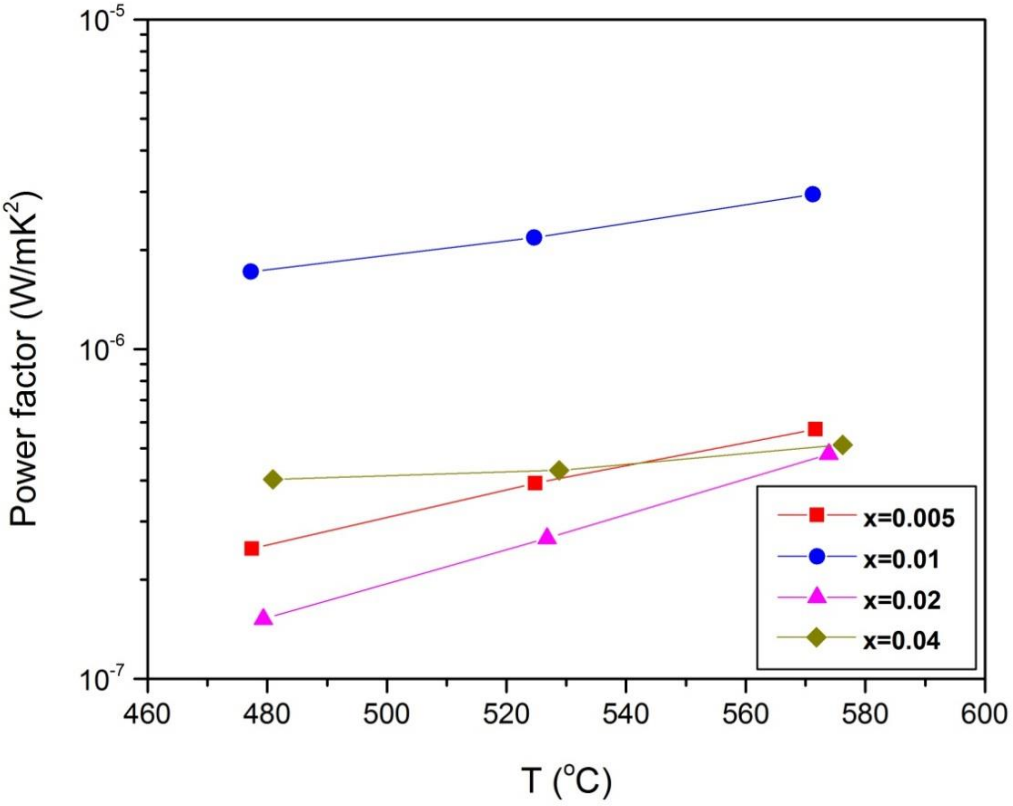
(a) (b)

รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับ (a) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$)

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (รูปที่ 4.16(a)) เมื่อพิจารณาปริมาณการเจือแลนทานัม ที่องค์ประกอบ x = 0.005, x = 0.01, x = 0.02 และ x = 0.04 จะเห็นว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีแนวโน้มที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยจะสังเกตเห็นว่า ที่องค์ประกอบ x = 0.005 และ x = 0.01 จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งคาดว่าเกิดจากปริมาณตัวพาหะอิเล็กตรอนที่มากขึ้น ตามปริมาณการเจือแลนทานัม ดังนั้นที่องค์ประกอบ x = 0.02 และ x = 0.04 ควรจะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำตามไปด้วย แต่จะเห็นว่า ที่องค์ประกอบ x = 0.02 และ x = 0.04 มีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูง ซึ่งผลการทดลองนี้

สอดคล้องกับงานวิจัยของ D. Finlay et al. [29] โดยคาดว่าการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงกลไกการดุลประจุ เนื่องจากจุดบกพร่องภายในโครงสร้าง

เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ซึ่งเป็นส่วนที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนความร้อนหนึ่งหน่วยเคลวิน เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณปลายทั้งสองด้านของวัสดุ จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (รูปที่ 4.16(b)) จะเห็นว่าปริมาณการเจือแลนทานัม ที่องค์ประกอบ x = 0.005, x = 0.01, x = 0.02 และ x = 0.04 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยคาดว่าน่าจะเกิดจากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณปลายทั้งสองด้านของวัสดุมีแนวโน้มที่ลดลง ตามกฎของโอห์ม (V=IR) เมื่อพิจารณาที่องค์ประกอบ x = 0.04 จะเห็นว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงที่สุด ซึ่งคาดว่าเกิดจากจุดบกพร่องในโครงสร้างทำให้มีความต่างศักย์ที่สูง



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับค่าพาเวอร์เฟคเตอร์ของสารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$)

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (รูปที่ 4.17) จะเห็นได้ว่าค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีแนวโน้มที่สูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง ทำให้วัสดุสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ดังนั้นจะเห็นว่าที่องค์ประกอบ x = 0.01 มีสมบัติที่เหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เนื่องจากมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ และมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่สูง

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer Ceramics)

ระบบสาร BT ที่ขึ้นรูปแบบชั้นเดี่ยว ระบบสาร BT-BTBCN ที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากันและไม่เท่ากัน และระบบสาร BTBCN-BT-BTBCN ที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น ถูกสังเคราะห์ขึ้น ภาพถ่าย SEM และ TEM ที่บริเวณรอยต่อแสดงให้เห็นรอยต่อที่ค่อนข้างคม และโดเมนมีลักษณะคล้ายเข็มที่บริเวณรอยต่อ ขนาดโดเมนของระบบสารด้าน BT ใหญ่กว่าขนาดโดเมนของระบบสารด้าน BTBCN อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส หรืออุณหภูมิที่ค่าไดอิเล็กทริกมีค่าสูงสุด ของทุกระบบมีการเลื่อนไปเนื่องจากการคู่ควบระหว่างชั้นสารที่บริเวณรอยต่อ ขนาดเกรน ความเป็นเตระโกนอล และความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมน ล้วนมีผลต่อการตอบสนองทางไฟฟ้าของระบบสาร พฤติกรรมฮีสเทอรีซีสของทุกระบบสารได้รับการตรวจสอบ ทุกระบบแสดงพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกัน พื้นที่ฮีสเทอรีซิส <A> ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_C) ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการตอบสนองที่ล่าช้าของการเปลี่ยนทิศทางโดเมน แต่ค่าพารามิเตอร์ฮีสเทอรีซิสต่างๆ ข้างต้น จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นจากสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ (ε') ที่แปรผันกับความถี่ (f) และสนามไฟฟ้า (E_0) ของทุกระบบได้รับการตรวจสอบ และพบว่าจะมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของการพักตัวเชิงรอยต่อและผลของการพักตัวเชิงสเปซชาร์จ ค่าของ ε' จะเพิ่มขึ้นตามค่าสนามไฟฟ้า จนกระทั่งถึงค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง จากนั้นค่า ε' จะลดลง ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโดเมนของระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 2 ชั้น ที่มีความหนาแต่ละชั้นเท่ากัน และระบบสารที่ขึ้นรูปแบบซ้อนกัน 3 ชั้น จะค่อยๆ ลดลงเมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

ในส่วนของสมบัติด้านเทอร์โทอิเล็กทริกของระบบสารชุดนี้ ผู้วิจัยจะได้ดำเนินการตรวจสอบในลำดับถัดไป

5.1.2 ระบบสารแบเรียมไททาเนตขึ้นรูปแบบก้อน (Bulk Ceramics)

สารประกอบแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัม ($Ba_{1-x}La_xTiO_3$) สามารถเตรียมได้ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยที่องค์ประกอบ x = 0.00, 0.005, 0.01, 0.02 และ 0.04 จะเกิด Single Phase ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และที่องค์ประกอบ x = 0.08 จะเกิด Single Phase ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนจะเล็กลง เนื่องจากปริมาณแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นจะไปยับยั้งการโตของเกรน โดยอุณหภูมิคูรีขององค์ประกอบ x = 0.00 มีค่าเท่ากับ 106.13 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังพบว่าเมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น จะทำให้การเปลี่ยนเฟส

สวพ. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

จาก Cubic เป็น Tetragonal มีช่วงที่กว้างขึ้น สำหรับผลการทดลองค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มที่สูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากปริมาณตัวพาหะอิเล็กตรอกเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือแลนทานัม สำหรับผลการทดลองการเกิดการโพลาไรเซชั่น ซึ่งเป็นส่วนที่ยืนยันว่าสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยแลนทานัมเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก สังเกตได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชั่นกับสนามไฟฟ้า ซึ่งรวมกันเป็นวงวนฮีสเทอรีซีส สำหรับผลการทดลองสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่าปริมาณการเจือแลนทานัมที่องค์ประกอบ x = 0.01 มีค่าสภาพต้านไฟฟ้าที่ต่ำและมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่สูงที่สุด จึงสรุปได้ว่า ปริมาณการเจือแลนทานัมที่องค์ประกอบ x = 0.01 น่าจะมีความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้ และพัฒนาเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์สารประกอบ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ จะต้องหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบหรือเกิด Single Phase และหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาผนึก เพื่อลดรูพรุนของชิ้นงาน ทั้งหมดนี้เพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด

สวพ.
มทร.สุวรรณภูมิ

บรรณานุกรม

[1] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York, 1971.

[2] K.A. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C.H. Ahn, and J.M. Triscone, (2007) Modern physics of ferroelectrics: Essential background Physics of Ferroelectrics: a Modern Perspective (Topics in Applied Physics), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, pp 1-30.

[3] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology, Journal of the American Ceramic Society 82, 1999, 797-818.

[4] L. Pardo, and J. Ricote, Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2011.

[5] A.J. Moulson, and J.M. Herbert, Electroceramics Second Edition: Materials Properties Applications, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, 2003.

[6] W. Känzig, Solid State Physics: Advances in Research and Applications vol. 4, Academic Press Inc., 1957.

[7] M. Lines, and A. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, 1979.

[8] Y.H. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, North Holland, Amsterdam, Netherlands, 1991.

[9] D.V. Pawar, T.S. Magdum, S.P. Rasal, and S.H. Chavan, Journal of Physics, 41(3), 1993, 233.

[10] H..J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum, New York, 1964.

[11] S. Lee, S. Dursun, C. Duran, and C.A. Randall, Journal of Materials Research, 26(1), 2010, 26.

[12] G.J. Snyder, and E.S. Toberer, Nature Mater., 7, 2008, 105.

[13] G. Slack, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC, Boca Raton, 1995.

[14] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Physical Review B 56, 1997, R12685.

[15] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura, Physical Review B 63, 2001, 113104.

สวพ. มหาวิทยาลัยสุรนารี

[16] S. Lee, G. Yang, R.H.T. Wilke, S. Trolier-McKinstry, and C.A. Randall, Physical Review B, 79, 2009, 134110.

[17] V. Surla, M. Tung, W. Xu, D. Andruczyk, M. Neumann, D.N. Ruzic, Journal of Nuclear Materials, 415(1), 2011, 18-22.

[18] Z.H. He, F.Q. Zhong, Y.Y. Luo, M. Wu, W. Gavalek, K.F. Liang, Physica C: Superconductivity, 282–287, Part 3(0), 1997, 1247-8.

[19] S. Lee, J.A. Bock, S. Trolier-McKinstry, C.A. Randall, Journal of the European Ceramic Society, 32(16), 2012, 3971-88.

[20] X.Z. Lu, X.G. Gong, H.J. Xiang, Computational Materials Science, 91(0), 2014, 310-4.

[21] M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, Science of Sintering. 40(2), 2008, 155-65.

[22] M.H. Zhao, D.A. Bonnell, J.M. Vohs, Surface Science, 602(17), 2008, 2849-55.

[23] M.M.V. Petrović, J.D. Bobić, T. Ramoška, J. Banys, B.D. Stojanović, Materials Characterization, 62(10), 2011, 1000-6.

[24] M.M. Vijatović, B.D. Stojanović, J.D. Bobić, T. Ramoska, P. Bowen, Ceramics International, 36(6), 2010, 1817-24.

[25] V.P. Pavlovic, B.D. Stojanovic, V.B. Pavlovic, Z. Marinkovic-Stanojevic, L. Živković, M.M. Ristic, Science of Sintering, 40, 2008 21-6.

[26] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West, Journal of Electroceramics, 6, 2001, 219–32.

[27] J. Zhu, K. Xie, H. Zhang, J.T. Hu, and P.X. Zhang, Solid State Communications, 149, 2009, 1786.

[28] R.Z. Zhang, X.Y. Hu, P. Guo, C.L. Wang, Physica B: Condensed Matter, 407, 2012, 1114–8.

[29] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Journal of the American Ceramic Society, 84, 2001, 474–6.

[30] M. Ganguly, S.K. Rout, T.P. Sinha, S.K. Sharma, H.Y. Park, C.W. Ahn, Journal of Alloys and Compounds, 579, 2013, 473-84.

[31] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1989, 1555.

[32] C.W. Ahn, D. Maurya, C.S. Park, S. Nahm, and S. Priya, J. Appl. Phys. 105, 2009, 114108.

[33] N. Wongdamnern, N. Triamnak, A. Ngamjarurojana, S. Ananta, Y. Lao-siritaworn, and R. Yimnirun, Ferroelectrics 384, 2009, 1.

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

[34] N. Wongdamnern, D. Maurya, Y. Zhou, M. Sanghadasa, R. Yimnirun and S. Priya, Materials Research Express, 1, 2014, 016305.

[35] A. Ianculescu, Z.V. Mocanu, L.P. Curecheriu, L. Mitoseriu, L. Padurariu, R. Truşcă, Journal of Alloys and Compounds, 509(41), 2011, 10040-9.

[36] N.H. Chan, D.M. Smyth, Journal of the American Ceramic Society, 67(4), 1984, 285-288.

[37] S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda, K. Kakegawa, J. Moori, The Journal of Chemical Physics, 73(9), 1980, 4640.

สวพ.
มทร.สุวรรณภูมิ