

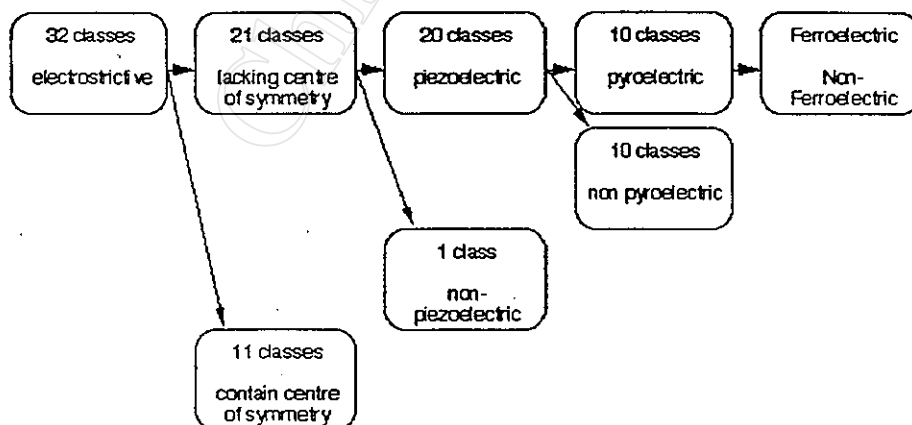
บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงนิยามของคำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการวิจัยในครั้งนี้ โดยเริ่มจากการอธิบายความหมายของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก สมบัติทั่ว ๆ ไปของแบเรียมติตาเนต จากนั้นจะกล่าวถึงตัวต้านทานที่ไวต่อความร้อน ตลอดจนปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR สมบัติไดอิเล็กตริก แบบจำลองที่ใช้อธิบายลักษณะเฉพาะของ PTCR และในตอนท้ายบทจะกล่าวถึงเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับการทำวิจัยในครั้งนี้

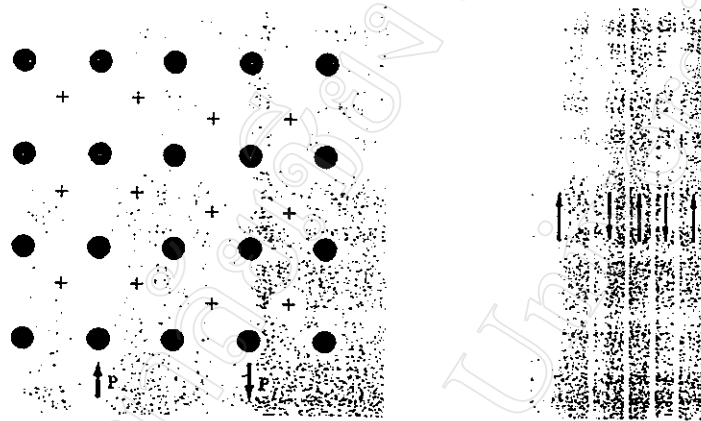
2.1 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric Crystals)⁽³⁹⁾

โดยทางโครงสร้างผลึกนั้น ผลึกของวัสดุสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือพวกที่มีศูนย์กลางของลักษณะสมมาตร (centro-symmetric) และพวกที่ไม่มีศูนย์กลางของลักษณะสมมาตร ซึ่งมีอยู่ทั้งหมด 32 กลุ่ม โดยมี 21 กลุ่มเป็นพวกที่ไม่มีศูนย์กลางของลักษณะสมมาตร ใน 21 กลุ่มนี้พบว่ามี 20 กลุ่มเป็นพวกพิโซอิเล็กตริก คือสารที่แสดงโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าเมื่อได้รับแรงทางกล และมี 10 กลุ่มจาก 20 กลุ่มนี้เป็นพวกไพโรอิเล็กตริก ซึ่งวัสดุจะแสดงโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองที่ขึ้นอยู่กับการอุณหภูมิ โดยพบว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกนั้นเป็นกลุ่มย่อยของสารไพโรอิเล็กตริก ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกนี้จะพบว่ามีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองและทิศทางของโพลาไรเซชันนี้จะสามารถเปลี่ยนตามสนามไฟฟ้าภายนอก

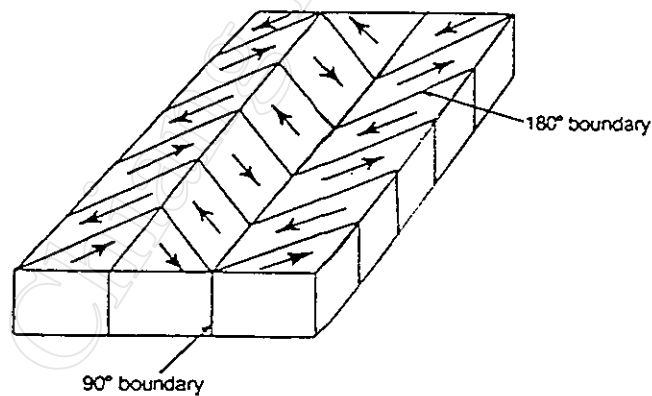


รูปที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม⁽³⁹⁾

เนื่องจากลักษณะของความไม่มีศูนย์กลางของลักษณะสมมาตร ทำให้ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองในลักษณะที่เป็นไดโพลโมเมนต์ถาวร มีการเรียงตัวในทิศทางเดียวกันเป็นหย่อม ๆ ส่วนที่เรียงตัวในทิศเดียวกัน เรียกว่า โดเมน (Domain) ดังนั้นในผลึกจะมีโดเมนไฟฟ้าอยู่มากมาย ขอบของแต่ละโดเมนเรียกว่า โดเมนวอลล์ (Domain Wall) หรือ โดเมนบันดารี (Domain Boundary) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



(ก)

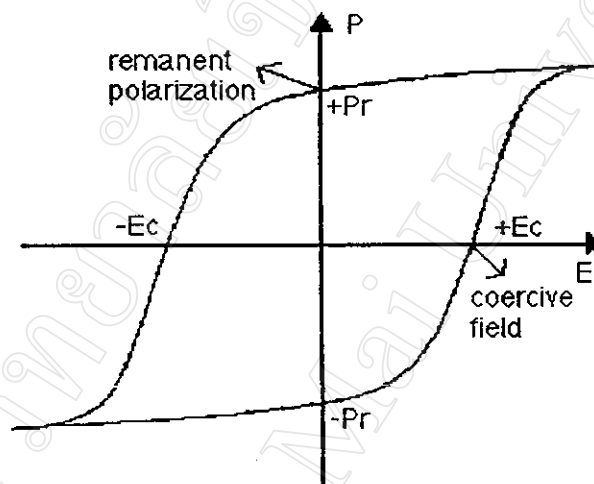


(ข)

รูปที่ 2.2 (ก) ลักษณะการเกิดโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก⁽⁴⁾

(ข) ลักษณะของโดเมนบันดารีที่ไดโพลโมเมนต์ทำมุมกัน 90° และ 180° ⁽¹⁾

เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กตริก มาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้อันเป็นศูนย์แล้ว โพลาไรเซชันก็จะหมดไปกลายเป็นศูนย์ทันที แต่สารเฟอร์โรอิเล็กตริกเมื่อลดสนามลงเป็นศูนย์แล้ว โพลาไรเซชันจะไม่เป็นศูนย์เหมือนในสารไดอิเล็กตริกทั่วไป แต่จะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังรูปที่ 2.3 ทำให้เกิดวงของฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารเฟอร์โรอิเล็กตริก



รูปที่ 2.3 ลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสในเฟอร์โรอิเล็กตริก⁽³⁹⁾

จะเห็นได้ว่าสารเฟอร์โรอิเล็กตริกมีไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่แล้ว ดังนั้นเราจะทำให้สารบางชนิดแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric) ได้โดยไม่ต้องใช้สนามภายนอกเลย แต่ใช้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึกแทน เพราะอุณหภูมิมีความสัมพันธ์กับโพลาไรเซชันของสารไดอิเล็กตริก โดยปกติแล้วสถานะเฟอร์โรอิเล็กตริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature: T_c) ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_c แล้วผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กตริก (paraelectric) ดังนั้นที่ T_c ผลึกจะมีการเปลี่ยนสถานะ (phase transition)⁽¹⁾

2.2 สมบัติต่าง ๆ ของแบเรียมติตาเนต

2.2.1 โครงสร้างผลึกของแบเรียมติตาเนต⁽¹⁾

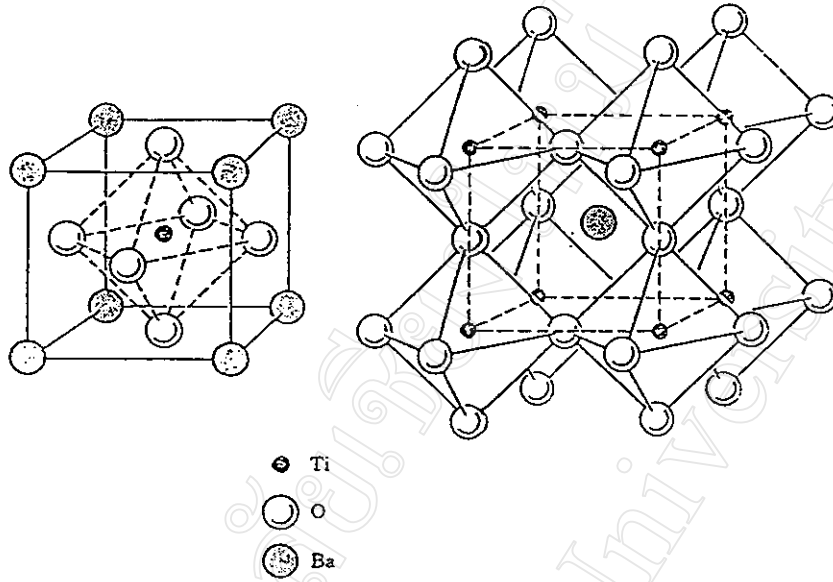
แบเรียมติตาเนตเป็นสารประกอบประเภทติตาเนตที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (perovskite) มีสูตรโครงสร้างทั่วไป เป็น ABO_3 และมีสูตรโมเลกุลเป็น $BaTiO_3$ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของแบเรียมติตาเนตขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมาก จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าแบเรียมติตาเนตมีโครงสร้างผลึก 4 แบบ คือ รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เตตระโกนอล (tetragonal) และ ลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกแต่ละแบบนั้นจะเกิดในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ กัน ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ $BaTiO_3$ ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ

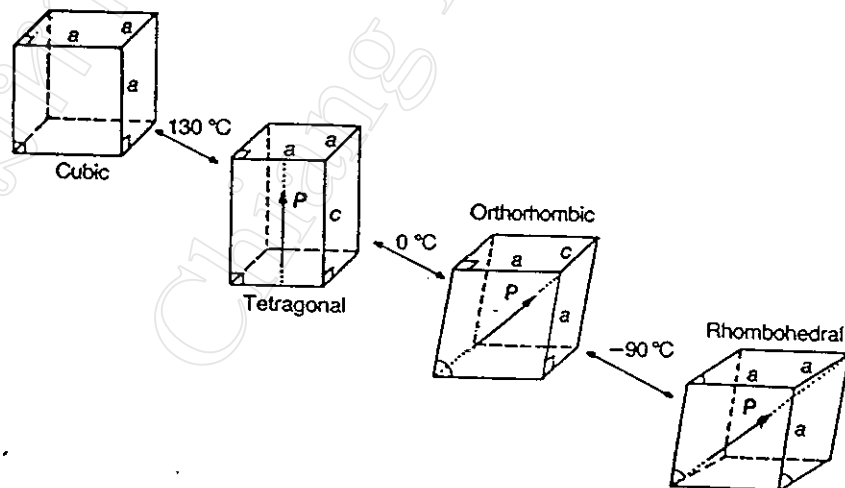
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	โครงสร้างผลึก
<-80	รอมโบฮีดรอล
-80 ถึง 0	ออร์โธโรมบิก
0 ถึง 130	เตตระโกนอล
> 130	ลูกบาศก์

หมายเหตุ : บางตำรา⁽⁴³⁾ ช่วงของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของแบเรียมติตาเนตนั้น จะอยู่ในช่วงต่ำกว่า -90°C , -90°C ถึง 5°C , 5°C ถึง 120°C และสูงกว่า 120°C

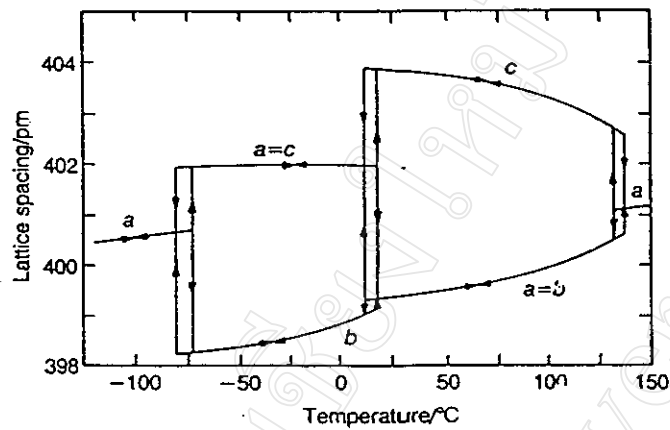
ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและขนาดของแลตทิซ แสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 ยูนิตเซลล์ของ BaTiO_3 ⁽³⁸⁾

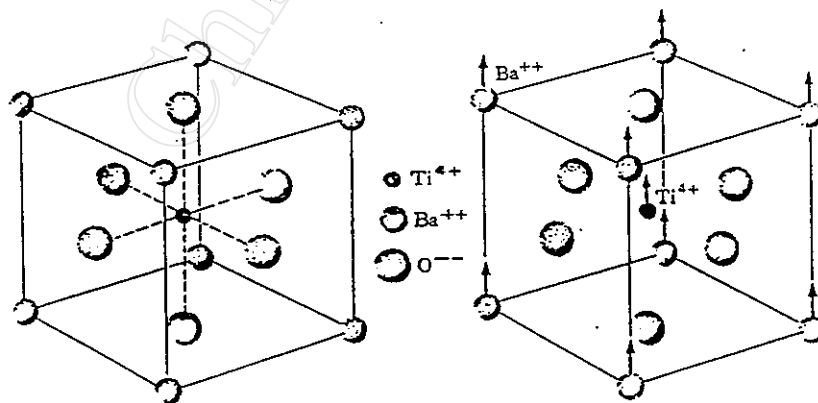


รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ BaTiO_3 เทียบกับอุณหภูมิ ⁽¹⁾

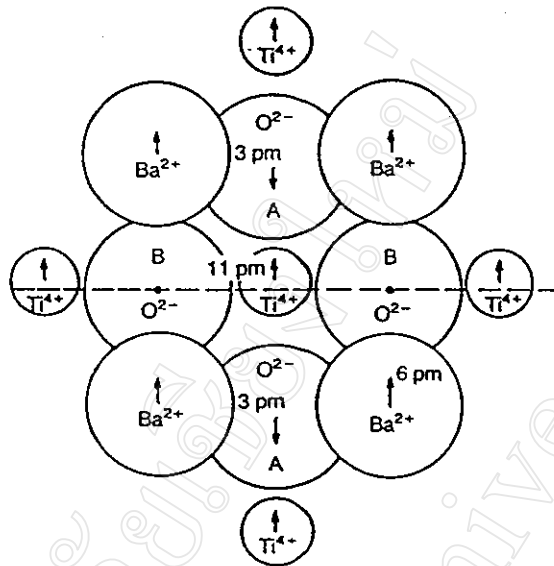


รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงขนาดแลตทิซเทียบกับอุณหภูมิ ⁽¹⁾

ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี แบเรียมดีทาเนตเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กตริก เนื่องจากมีโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าในตัวมันเอง และสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ โดยพบว่าแบเรียมอ็อกไซด์ (Ba^{+2}) และดีทาเนียมอ็อกไซด์ (Ti^{+4}) มีการเคลื่อนที่ไปเล็กน้อยเมื่อเทียบกับออกซิเจนอ็อกไซด์ (O^{2-}) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้นในตัวมันเอง โดยที่สารนั้นไม่ได้รับอิทธิพลจากภายนอก เช่น ความดันหรือสนามไฟฟ้ามากระทำต่อสาร ดังนั้น อ็อกไซด์บวกและอ็อกไซด์ลบในสารจะมีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม จึงทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์อย่างถาวร



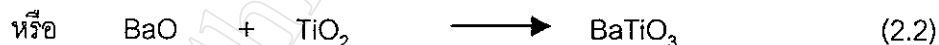
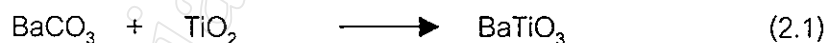
รูปที่ 2.7 (ก) การเลื่อนตำแหน่งของอะตอมใน BaTiO_3 ⁽⁴⁾



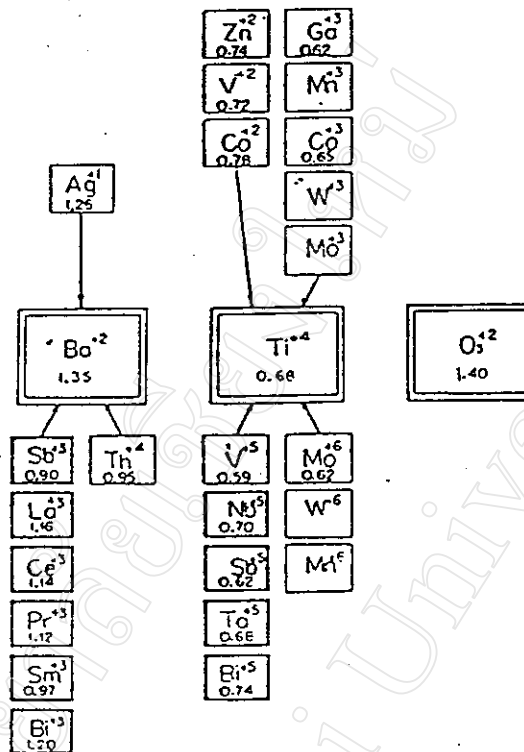
รูปที่ 2.7 (ข) การเลื่อนตำแหน่งของอะตอมใน BaTiO_3 เมื่อพิจารณาใน 2 มิติ⁽¹⁾

2.2.2 สารกึ่งตัวนำแบเรียมติตาเนต^(6,11,16)

โดยปกติแบเรียมติตาเนตบริสุทธิ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการทางเซรามิก โดยมีแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) หรือแบเรียมออกไซด์ (BaO) และติตาเนียมออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารตั้งต้น โดยนำมาผสมกันด้วยอัตราส่วน 1:1 โมล แล้วนำไปเผาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็น BaTiO_3 ดังสมการ 2.1 หรือ 2.2



จะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องสูงกว่า 10^{10} โอห์ม-เซนติเมตร แต่พบว่าเมื่อเติมด้วยโลหะออกไซด์พวกที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +3 (trivalent cation) เช่น Sb_2O_3 , La_2O_3 , Ho_2O_3 โดยจะเข้าแทนที่ตำแหน่งของ Ba^{2+} หรือพวกที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +5 (pentavalent cations) เช่น Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 ซึ่งจะเข้าแทนที่ตำแหน่งของ Ti^{4+} ลงไปในแบเรียมติตาเนตในปริมาณที่เหมาะสม ดังแสดงในรูปที่ 2.8 จะทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องลดลงเหลือประมาณ 10^{-4} โอห์ม-เซนติเมตร และจะทำให้แบเรียมติตาเนตที่เป็นฉนวนไฟฟ้าเปลี่ยนเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้



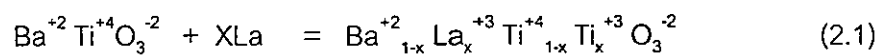
รูปที่ 2.8 การแทนที่ Ba^{+2} หรือ Ti^{+4} ด้วยไอออนชนิดต่าง ๆ ⁽⁶⁾

ตารางที่ 2.2 แสดงขนาดของไอออน Ba^{+2} , Ti^{+4} และ O^{+2} ใน BaTiO_3

ไอออน	ประจุ	ขนาดของไอออน (Å)
Ba	+2	1.35
Ti	+4	0.68
O	-2	1.40

จากการศึกษาพบว่าการเติมโลหะออกไซด์ เช่น La^{+3} ลงไปในแบเรียมไททาเนตจะทำให้ Ba^{+2} ถูกแทนที่ด้วย La^{+3} เนื่องจาก La^{+3} มีขนาดไอออนใกล้เคียงกับ Ba^{+2} ซึ่งพิจารณาได้จากรูปที่ 2.8 และตารางที่ 2.2

การเติม La^{+3} ลงใน BaTiO_3 นั้นสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

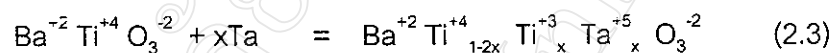


เมื่อ La^{+3} เข้าไปแทนที่ Ba^{+2} แล้ว จะมีผลทำให้ Ti^{+4} รับผิดชอบเพิ่มขึ้นอีก 1 ตัว เป็น Ti^{+3} และพบว่า Ti^{+4} สามารถเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง Ti^{+4} และ Ti^{+3} เมื่อมีอิเล็กตรอนอิสระดังนี้



ดังนั้น เมื่อมีความต่างศักย์ไฟฟ้าจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปด้วยอิทธิพลของสนามไฟฟ้า โดยการกระโดดไปตาม Ti^{+4} ที่อยู่ถัดไป จึงทำให้ BaTiO_3 นำไฟฟ้าได้

ในกรณีที่เติมด้วยโลหะออกไซด์ตัวอื่น ๆ เช่น Ta^{+5} ซึ่ง Ta^{+5} นี้จะไม่เข้าแทนที่ Ba^{+2} แต่จะเข้าแทนที่ Ti^{+4} ซึ่งการเติม Ta^{+5} ลงใน BaTiO_3 นั้นสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้



แต่เนื่องจาก Ta^{+5} และ Ti^{+4} มีขนาดไอออนใกล้เคียงกัน เมื่อมีอิเล็กตรอนอิสระจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปมาระหว่าง Ta^{+5} กับ Ta^{+4} ดังนี้



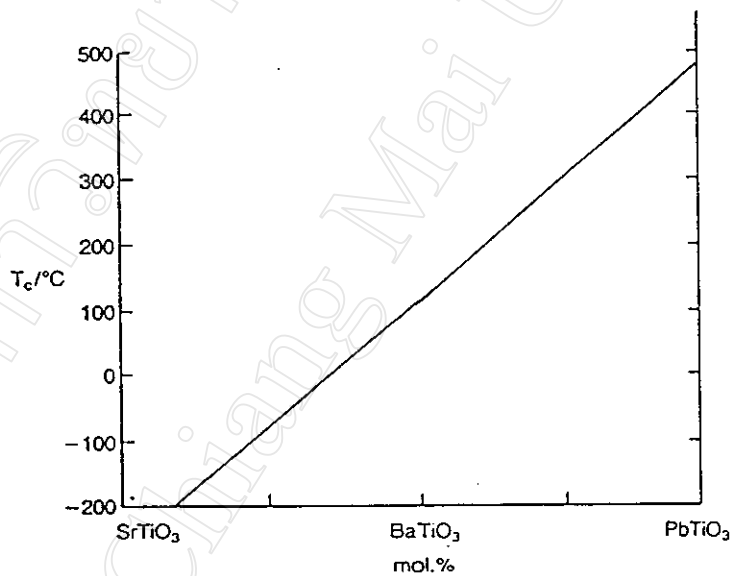
ซึ่งเป็นกลไกให้เกิดการนำไฟฟ้าได้เช่นกัน

2.2.3 แบเรียม – สทรอนเซียมดีตาเนต $((\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3)^{(1,3,47)}$

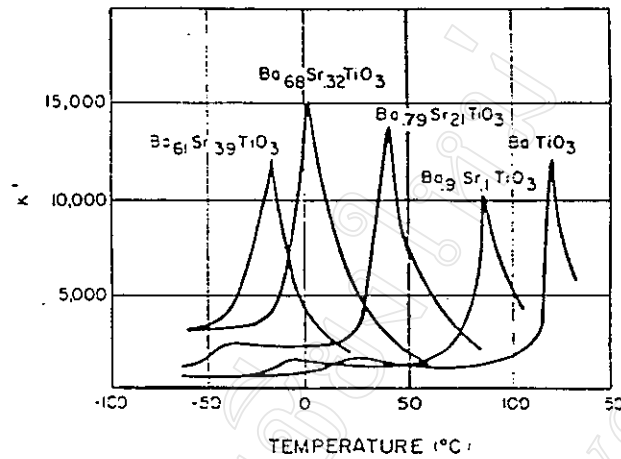
เซรามิกบนพื้นฐานของการผสมกันระหว่างแบเรียมดีตาเนต และสทรอนเซียมดีตาเนต ถูกใช้อยู่เสมอในการผลิตตัวเก็บประจุแบบเซรามิกและเทอร์มิสเตอร์

แบเรียมดีตาเนต และสทรอนเซียมดีตาเนตเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ด้วยกันทั้งคู่ แต่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กตริกไปเป็นพาราอิเล็กตริกหรือเปลี่ยนโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นลูกบาศก์ที่ต่างกัน ซึ่งเรียกคุณสมบัตินี้ว่า คุณสมบัติคูรี กล่าวคือ แบเรียมดีตาเนตจะมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 130°C ⁽¹⁾ ในขณะที่สทรอนเซียมดีตาเนตจะมีอุณหภูมิคูรีประมาณ -140°C

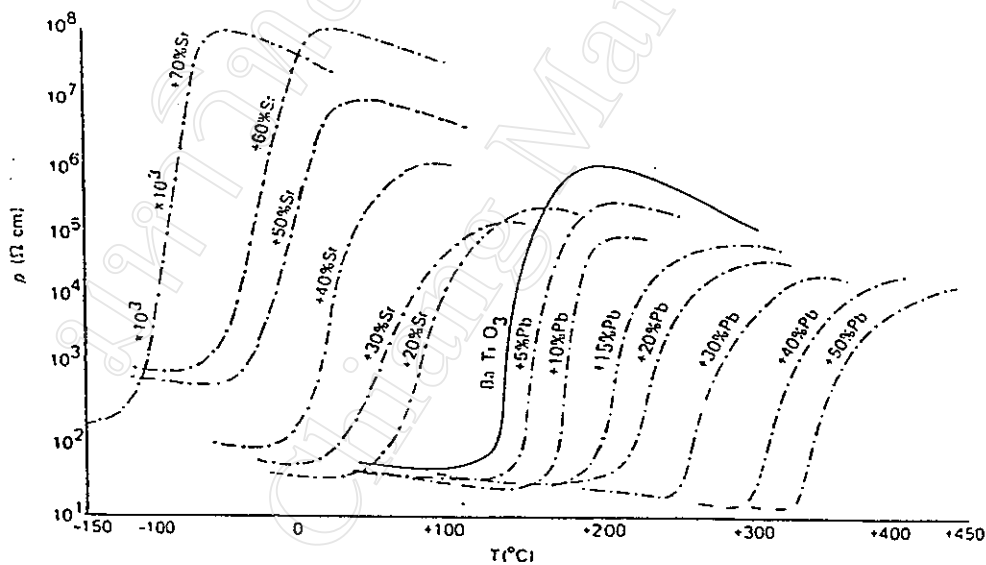
ถ้านำผงของ BaTiO_3 และ SrTiO_3 มาผสมกัน ซึ่งสารผสมระหว่าง 2 ตัวนี้ เรียกว่า แบเรียม - สทรอนเชียมติตาท (Ba,SrTiO₃) ในระหว่างกระบวนการขึ้นเตอรืงนั้นสารละลายแบบของแข็ง (solid solution) จะเกิดขึ้น ก็จะส่งผลให้สารที่เกิดจากการผสมกันนี้มีอุณหภูมิคูรีลดลง โดยจะลดลงในปริมาณเล็กน้อยเพียงใด จะขึ้นกับปริมาณของ SrTiO_3 ที่เติมลงไป ดังแสดงในรูปที่ 2.9 หรือ 2.10 หรือ 2.11 และมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติอื่นๆ โดยแลตทิซพารามิเตอร์ของยูนิตเซลล์ของเพอโรฟสไกต์จะลดลงจากแบเรียมติตาทบริสุทธิ์ไปสู่สทรอนเชียมติตาทบริสุทธิ์ ซึ่งระบบของสารแบเรียม - สทรอนเชียมติตาทนี้จะมีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำสุดที่ 1585 °ซ เมื่อผสมด้วย SrTiO_3 2.5 ร้อยละโดยโมล



รูปที่ 2.9 ผลการแทนที่แบเรียมด้วยสทรอนเชียมหรือเลดในแบเรียมติตาท⁽¹⁾



รูปที่ 2.10 ผลของการผสมกัน (solid solution) ระหว่าง BaTiO_3 - SrTiO_3 ที่มีต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อวัดเทียบกับอุณหภูมิ⁽³⁾



รูปที่ 2.11 ผลของการแทนที่แบบเรียงด้วยสารที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน.

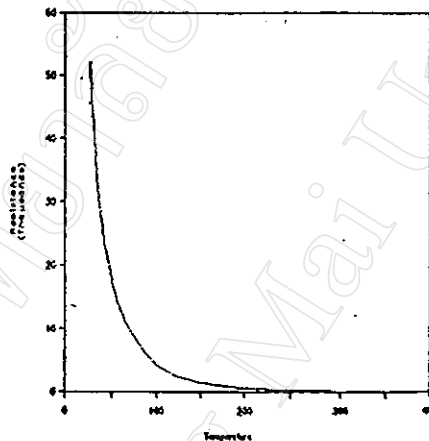
ในการศึกษาสภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของเทอร์มิสเตอร์ชนิดพีทีซีของแบเรียมดีทานต⁽²⁾

โดยจากรูปที่ 2.9-2.11 จะได้ว่าเมื่อเติมสทรอนเนียมในปริมาณมากขึ้น ระบบของสารก็จะมีอุณหภูมิคูรีลดลงตามปริมาณของสทรอนเนียมที่เติมลงไป

2.3 ตัวต้านทานที่ไวต่อความร้อน (Thermally sensitive Resistors) ^(1,40,42)

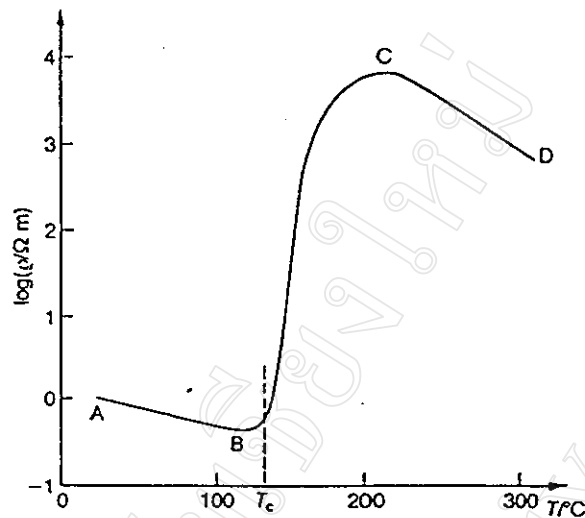
ตัวต้านทานที่ไวต่อความร้อนที่กล่าวมานี้คือ เทอร์มิสเตอร์ ซึ่งเป็นตัวต้านทานชนิดหนึ่ง que เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ค่าความต้านทานในตัวมันก็จะเปลี่ยนไปด้วย สมบัติดังกล่าวอาจแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ

ก. เทอร์มิสเตอร์ที่มีสัมประสิทธิ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิเป็นลบ (Negative Temperature Coefficient of Resistivity, NTCR) หรือสมบัติทางลบ (NTC) คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าความต้านทานไฟฟ้าจะลดลงดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของ NTCR ⁽⁴²⁾

ข. เทอร์มิสเตอร์ที่มีสัมประสิทธิ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิเป็นบวก (Positive Temperature Coefficient of Resistivity, PTCR) หรือสมบัติทางบวก คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าก็จะเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\log$ ของสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของ PTCR⁽¹⁾

ตารางที่ 2.3 สมบัติพิเศษของเทอร์มิสเตอร์⁽⁴⁰⁾

• ความไวในการเปลี่ยนค่าความต้านทานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปสูง	เร็วกว่าเซนเซอร์อุณหภูมิแบบโลหะถึง 10 เท่า อุณหภูมิโดยทั่วไปจะเปลี่ยนแปลง 4-5%
• รูปร่างลักษณะหรือค่าความต้านทานสามารถเลือกได้หลายแบบ	มีรูปแบบหลายชนิดเช่น แบบปิด, แบบชิพ, แบบดิสก์, แบบแท่ง หรือแบบวงแหวน ค่าความต้านทานมีตั้งแต่ $1\ \Omega$ ถึงมากกว่า $1\ M\Omega$ ให้เลือก
• ราคาไม่สูง	เนื่องจากการผลิตเป็นจำนวนมาก ทำให้ราคาไม่สูงเมื่อเทียบกับเซนเซอร์อุณหภูมิแบบอื่น ๆ
• ประยุกต์ใช้กับวงจรไฟฟ้าได้ง่าย	สามารถต่อตรงกับออปแอมป์ได้เลย
• มีขนาดต่าง ๆ มากเกินไป	เนื่องจากการมีผู้ผลิตเทอร์มิสเตอร์หลายราย จึงมีหลายขนาด ทำให้ไม่สามารถใช้แทนกันได้บางกรณี
• ช่วงอุณหภูมิใช้งานแคบ	อุณหภูมิต่ำกว่า $-100\ ^\circ\text{C}$ หรือสูงกว่า $500\ ^\circ\text{C}$ ไม่สามารถใช้เทอร์มิสเตอร์ได้
• การเปลี่ยนแปลงเป็นแบบนอน-ลิเนียร์	อัตราส่วนการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกับความต้านทานเป็นนอน-ลิเนียร์

ตารางที่ 2.4 ชนิดของเทอร์มิสเตอร์⁽⁴⁰⁾

ชนิดของเทอร์มิสเตอร์	คุณสมบัติ	อุณหภูมิใช้งาน	ส่วนประกอบ	การใช้งาน
NTC-เทอร์มิสเตอร์ (Negative Temperature Coefficient Thermistor)	คุณสมบัติทางเคมี log ซึ่งมีค่า Temperature constant เป็นลบ	ช่วงอุณหภูมิต่ำ - 100 – 0 °ซ	ใช้สารที่ใช้ในช่วง อุณหภูมิปานกลางแต่ ผลของแรงลงไป เพื่อ ลดค่าความต้านทานลง	● ใช้ในการวัดอุณหภูมิ ● ควบคุมกระแส (เร็ว-ช้า) ● ควบคุมระดับน้ำ , ควบคุมอุณหภูมิ (เช่นในเครื่องทำความเย็น เครื่องวัดอุณหภูมิร่างกาย วัดความเร็วลม)
		ช่วงอุณหภูมิปานกลาง - 50 – 300 °ซ	ใช้สารผสมของ แมงกานีส, นิเกิล, โคบอลหรือเหล็ก	
		ช่วงอุณหภูมิสูง 200 – 700 °ซ	ใช้สารที่ใช้ในช่วง อุณหภูมิปานกลางโดย ผสมอลูมิเนียมลงไปเพื่อ เพิ่มค่าความต้านทาน ขึ้น	
PTC-เทอร์มิสเตอร์ (Positive Temperature Coefficient Thermistor)	คุณสมบัติสวิตช์ ซึ่งมีค่า Temperature constant เป็นบวก	- 50 – 150 °ซ	● สารประเภทไทเทเนียมออกไซด์ แบเรียม ● สารประเภทซิลิคอน	(เครื่องตรวจเพลิงไหม้, เครื่องทำความร้อน)
CTR (Critical Temperature Resistor)	คุณสมบัติสวิตช์ ซึ่งมีค่า Temperature เป็นลบ	0 – 150 °ซ	● ใช้สารประเภทบานาเนียมออกไซด์ ● ใช้สารประเภทซิลเวอร์ไนเตรท	● เครื่องแจ้งอุณหภูมิป้องกันอุณหภูมิเกิน ● การใช้เหมือนแบบ PTC แต่สามารถควบคุมให้ทำงานเร็ว-ช้าหรือบันทึกข้อมูลได้

สำหรับในการวิจัยนี้ จะกล่าวถึงเฉพาะเทอร์มิสเตอร์ที่มีสัมประสิทธิ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิทางบวกเท่านั้น โดยจะกล่าวถึง ลักษณะเฉพาะของ PTC เทอร์มิสเตอร์ , เงื่อนไขการเกิดลักษณะเฉพาะของ PTCR , ตัวแปรที่มีผลต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.3.1 ลักษณะเฉพาะของ PTC เทอร์มิสเตอร์ ⁽⁴²⁾

ลักษณะเฉพาะของ PTC เทอร์มิสเตอร์จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.13 จากรูปในช่วงแรก (AB) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สภาพต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างคงที่หรือแสดง NTCR เล็กน้อย จนถึงอุณหภูมิคูรี T_c (Curie Temperature) สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (BC) จนถึงอุณหภูมิหนึ่งสภาพต้านทานไฟฟ้าก็จะลดลง (CD) หรือแสดง NTCR อีกครั้ง

จากรูปที่ 2.13 ในช่วง BC ซึ่งเป็นช่วงที่เทอร์มิสเตอร์แสดงสภาพ PTCR ในช่วงนี้ค่า $\log$ ของความต้านทาน R แปรผันตรงตามอุณหภูมิ T เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\log R = AT + A' \quad (2.5)$$

สมการที่ 2.5 ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log R$ กับ T จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีความชันเท่ากับ A ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$A = \frac{\log(R / R_0)}{T - T_0} \quad (2.6)$$

เมื่อ R_0 คือความต้านทานไฟฟ้า (โอห์ม) ที่อุณหภูมิอ้างอิง T_0 (เคลวิน)

R คือความต้านทานไฟฟ้า (โอห์ม) ที่อุณหภูมิ T ใด ๆ (เคลวิน)

A คือค่าคงที่ขึ้นกับชนิดของสารและขนาดของเทอร์มิสเตอร์

สมการที่ 2.5 สามารถเขียนใหม่ในรูปของ $\ln R$ ได้ดังนี้

$$\ln R = (\ln 10) (AT + A')$$

$$\text{หรือ} \quad \ln (R/R_0) = 2.303A (T - T_0)$$

$$\therefore R = R_0 \exp [2.303A (T - T_0)] \quad (2.7)$$

ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทาน (Temperature Coefficient of resistance) เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ α ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2.8)$$

แทนสมการที่ (2.7) ใน (2.8) จะได้

$$\alpha = 2.303A \quad (2.9)$$

แทนสมการที่ (2.6) ใน (2.9) จะได้

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(R / R_0)}{T - T_0} \quad (2.10)$$

ในการทำงานเดียวกันอาจคิดจากสภาพต้านทาน (Resistivity = ρ) ก็ได้เป็น

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(\rho / \rho_0)}{T - T_0} \quad (2.11)$$

โดยที่สภาพต้านทานไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของวัสดุนั้น ๆ ดังสมการ

$$\rho = aR/\ell \quad (2.12)$$

เมื่อ a คือพื้นที่ (area) หน้าตัดของวัสดุ

R คือความต้านทานของวัสดุ (Resistance)

ℓ คือความยาวของวัสดุ

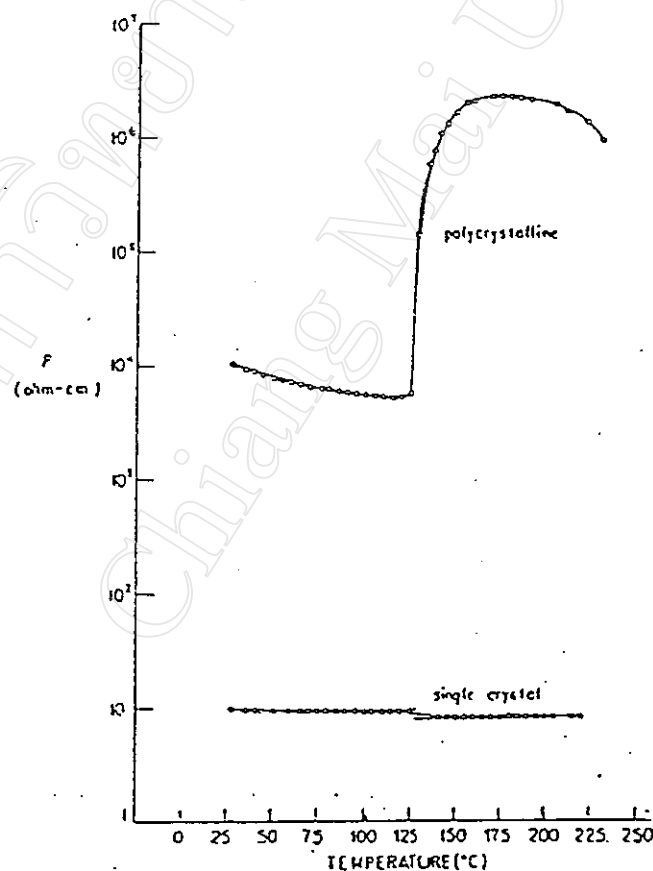
2.3.2 เงื่อนไขของการเกิดลักษณะเฉพาะของ PTCR ^(1,2,46)

ลักษณะเฉพาะของ PTCR ของแบเรียมติตาเนตจะเกิดขึ้นได้ต้องมีเงื่อนไข ดังต่อไปนี้

1. PTCR เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนของพวกผลึกผสม (polycrystalline) และจะไม่เกิดขึ้นในผลึกเดี่ยว (single crystal) หรืออาจเกิดขึ้นเล็กน้อยเนื่องมาจากอิทธิพลของข้อผิดพลาดที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ 2.14

2. PTCR เกิดขึ้นเมื่อมีสารเจือแบบตัวให้ (donor) เท่านั้นและจะไม่ปรากฏในสารที่ไม่มีการเจือ

3. ลักษณะเฉพาะของ PTCR จะมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ของผลึก คือจะเกิดลักษณะเช่นนี้ในช่วงของการเปลี่ยนเฟสของผลึกพอดีซึ่งจะเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลเป็นลูกบาศก์



รูปที่ 2.14 สัมประสิทธิ์อุณหภูมิทางบวกของสารกึ่งตัวนำแบเรียมติตาเนต
ในผลึกเชิงเดี่ยวและ ผลึกผสม ⁽⁴⁶⁾

การวิจัยส่วนใหญ่ จะมุ่งพัฒนาคุณภาพของลักษณะเฉพาะของ PTCR คือจะต้องมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่อุณหภูมิห้องและมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้านี้จะต้องเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่แคบ ๆ นั่นก็คือมุ่งศึกษาให้ได้ขนาดของ PTCR ที่สูง โดยขนาดของ PTCR นี้จะคิดจากค่าสภาพต้านทานค่าสูงหารด้วยค่าสภาพต้านทานที่อุณหภูมิห้อง ดังสมการ

$$\text{ขนาดของ PTCR} = \rho_{ht} / \rho_{rt}$$

เมื่อ ρ_{ht} คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง
 ρ_{rt} คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง

ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัวแปร ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

2.3.3 ตัวแปรที่มีผลต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR ^(6,8-22,24-27,29)

ลักษณะเฉพาะและขนาดของ PTCR นั้นจะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัวแปร เพื่อให้ได้สาร PTCR ที่มีคุณภาพสูง ในการศึกษาจึงต้องมีการควบคุมตัวแปรต่างๆ ดังต่อไปนี้ เช่น

- สารเจือ (dopant) ที่ใช้ในการทำให้เป็นสารกึ่งตัวนำ เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ดี โดยพบว่าสารเจือแต่ละชนิดจะให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องที่ต่างกัน ดัง แสดงในรูปที่ 2.15

- ความเข้มข้นหรือปริมาณของสารเจือ (donor concentration) ถึงแม้ว่าสารเจือจะเป็น ชนิดเดียวกันแต่ความเข้มข้นหรือปริมาณสารเจือไม่เท่ากันแล้ว ก็ทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องต่างกันเช่นเดียวกับชนิดของสารเจือ ดังแสดงในรูปที่ 2.15

- ความต่างศักย์และความถี่ที่ให้

- บรรยากาศของออกซิเจนในขณะที่เตรียมสาร คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อบรรยากาศของออกซิเจนเพิ่มขึ้นในกระบวนการซินเตอร์ริง (sintering)

- ตัวช่วยในกระบวนการซินเตอร์ริง (sintering aids) ในระบบของ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ (AST) ซึ่งจะสามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องให้ลดลงไปด้วยค่าๆ หนึ่ง และสามารถพัฒนาลักษณะเฉพาะของ PTCR ให้มีขนาดสูงขึ้น อีกทั้งปริมาณของ AST ที่ต่างกันก็จะให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและขนาดของ PTCR ที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.16

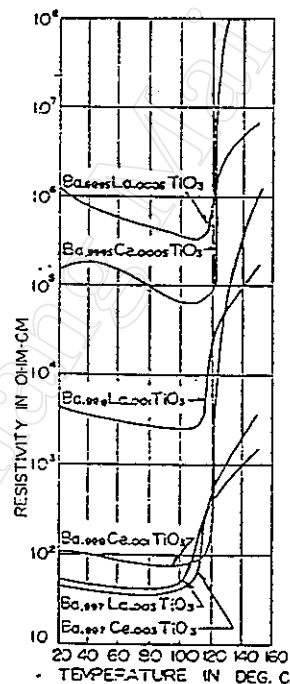
- อัตราส่วนโมลระหว่างแบเรียมต่อติตานิยม (stoichiometry, Ba/Ti) เป็นตัวแปรที่สำคัญอีกตัวหนึ่งที่จะมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและลักษณะเฉพาะของ PTCR ดังแสดงในรูปที่ 2.17

- การเติมธาตุทรานซิชันพวกที่อยู่ในระดับพลังงานชั้น 3d (3d elements) เช่น Mn, Cr และ Cu พบว่าการเติมธาตุเหล่านี้ในปริมาณเล็กน้อยลงไปในระบบของสารกึ่งตัวนำที่มีปรากฏการณ์ PTCR เกิดขึ้นอยู่แล้ว จะทำให้ขนาด (order) ของ PTCR สูงขึ้น ดังแสดงรูปที่ 2.18

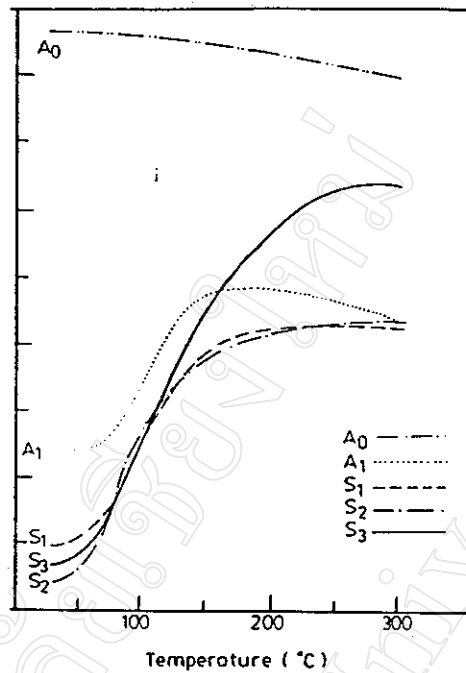
- เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ (sintering time and temperature)

- ปริมาณความพรุน (porosity) ลักษณะเฉพาะของ PTCR จะถูกพัฒนาขึ้นเมื่อความพรุนเพิ่มขึ้นด้วยค่าหนึ่ง

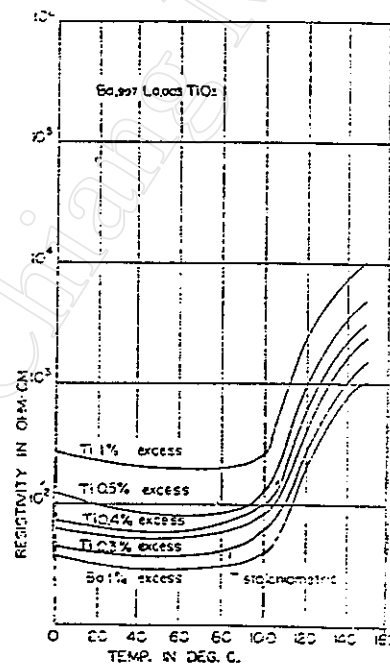
- วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า (electrode) วัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดนั้นจะให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องและขนาดของลักษณะเฉพาะของ PTCR ที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.19



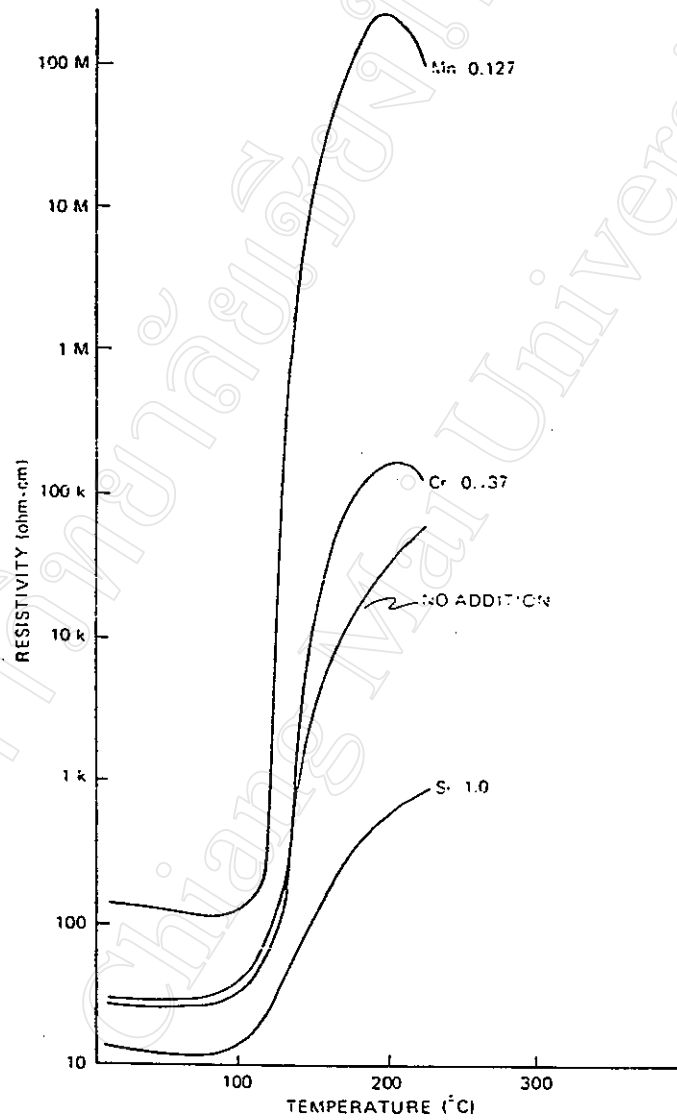
รูปที่ 2.15 สภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของแบเรียมติตานิเด
ที่ขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารเจือ⁽⁶⁾



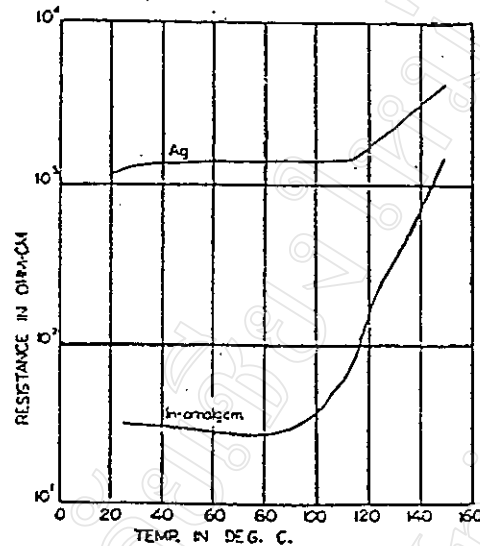
รูปที่ 2.16 สภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของแบเรียมติตาเนตที่ขึ้นกับปริมาณของตัวช่วยในกระบวนการซินเตอร์ริง (A_0 : ไม่เติม AST , A_1 : 5.3 , S_1 : 7.5, S_2 : 10 , S_3 : 12.5 โมลเปอร์เซ็นต์ของ AST) ⁽²¹⁾



รูปที่ 2.17 สภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของแบเรียมติตาเนตที่ขึ้นกับอัตราส่วนโมลระหว่างแบเรียมต่อติตาเนียม ⁽⁶⁾



รูปที่ 2.18 สภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของแบเรียมดีทาเนตที่ขึ้นกับชนิดของธาตุทรานซิชันในระดับพลังงานชั้น 3d (3d elements) ⁽³⁾



รูปที่ 2.19 สภาพต้านทานไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของแบเรียมดีตาเนต ที่ขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้ทำตัว (6)

ตัวแปรทั้งหลายที่กล่าวมาข้างต้น ทำการศึกษาเพื่อที่จะให้ได้อุปกรณ์ที่มีลักษณะเฉพาะของ PTCR ที่มีคุณภาพสูง (high performance PTC device) ซึ่งอุปกรณ์นี้ต้องการขนาดของเกรนที่ละเอียดและมีความสม่ำเสมอ⁽³⁾ และพบว่าเซรามิกสารกึ่งตัวนำแบเรียมดีตาเนตที่มีความพรุน (10-30% porosity) และเกรนขนาดเล็กประมาณ 2-5 μm จะแสดงลักษณะ PTCR ด้วยขนาดที่สูงกว่า 7 อันดับ จึงทำให้สรุปได้ว่าโครงสร้างของเกรนและปริมาณความพรุนมีผลต่อลักษณะเฉพาะและขนาดของ PTCR⁽¹¹⁻¹²⁾

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงในรายละเอียดของตัวแปรต่าง ๆ เฉพาะที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยในตัวแปรที่สำคัญเท่านั้น คือ

2.3.3.1 ตัวที่ช่วยในกระบวนการซินเตอร์ริง (Sintering Aid)^(2,21)

ตัวที่นิยมใช้กันมากในกระบวนการผลิต PTC คือ Ti ที่เกินปกติ (excess TiO_2) และ Si เพื่อสนับสนุน densification ลดอุณหภูมิซินเตอร์ และช่วยในการควบคุมโครงสร้างจุลภาค จากการตรวจสอบเฟสไดอะแกรมของ BaO-TiO_2 พบว่าอุณหภูมิยูเทกติกที่มีต่อ TiO_2 ที่เกินเข้ามาของ BaTiO_3 เกิดขึ้นที่ 1317 °C โดยเฟสของเหลวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดยูเทก

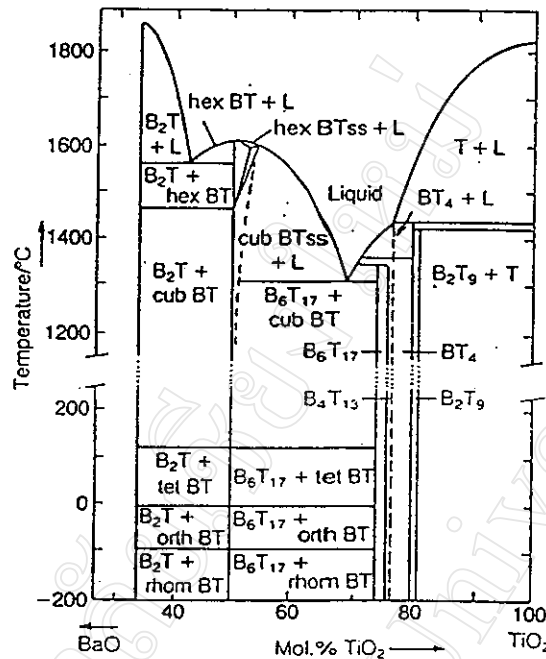
ดิก ซึ่งจะไหลอย่างรวดเร็วเป็ยกเกรนของติตาเนต และเหนี่ยวนำให้เกิด densification ของผงที่อัดอย่างรวดเร็ว และพบว่าการเติมปริมาณเล็กน้อยของ SiO_2 (0.5-3.0 mol%) เพิ่มเข้าไปอีกจะลดอุณหภูมิยูเทกติก ยอมให้กระบวนการซินเตอร์และการโตของเกรน (grain growth) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิเหนือ 1250°C การวิเคราะห์ทางเคมีในระดับจุลภาค (Microchemical analysis) ของเกรน และเฟสบนเป็อน (second phase) ที่รอยต่อระหว่างเกรน ชี้ว่า Si และ Ti ที่เกินเข้ามาที่เติมลงไปจะแยกไปอยู่ที่เฟสรอยต่อ (boundary phase)

เมื่อเติมลงไปในระบบที่ศึกษา จะสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของระบบให้ดีขึ้น โดยจะเกิดการหลอมที่อุณหภูมิต่ำ และเกิดเป็นเฟสของเหลว (liquid phase) อยู่ที่ยรอยต่อระหว่างเกรน (grain boundary) ซึ่งเมื่อก้าวโดยสรุปแล้วเมื่อเติมตัวช่วยในกระบวนการซินเตอร์ลงไปแล้วจะสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติต่างๆ ดังนี้

1. ลดอุณหภูมิซินเตอร์ เมื่อเติมตัวช่วยในกระบวนการซินเตอร์ ลงไปจะสามารถทำให้ซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าสารที่ไม่เติม และสามารถช่วยในกระบวนการเกิด densification ของระบบอีกด้วย
2. ควบคุมโครงสร้างจุลภาค (microstructure) เมื่อเติมตัวช่วยในกระบวนการซินเตอร์ ลงไปจะสามารถยับยั้งการโตของเกรน ซึ่งทำให้ได้เกรนที่มีขนาดเล็กและมีความสม่ำเสมอ (uniform and fined grain) โดยจะเกิดเป็นเฟสของเหลว อยู่ที่ยรอยต่อระหว่างเกรน

2.3.3.2 อัตราส่วนระหว่าง Ba/Ti ⁽¹⁾

กรณีนี้เป็นการพิจารณาจำนวนรวมของไอออนในตำแหน่งของ Ba ต่อจำนวนของไอออนในตำแหน่งของ Ti จากรูปที่ 2.20 ซึ่งเป็นการศึกษาเฟสของระบบ BaO-TiO_2 พบว่ากรณีที่ $\text{AO} < \text{BO}_2$ จะทำให้เกิดสาร $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ เกิดจุดยูเทกติกกับ BaTiO_3 ซึ่งจะหลอมที่อุณหภูมิ 1320°C ซึ่งจะทำให้สามารถเผาซินเตอร์สารได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 1350°C โดยมีขนาดของเกรนอยู่ในช่วง $5-50\ \mu\text{m}$ แต่ในกรณีที่ $\text{AO} > \text{BO}_2$ จะเกิดสาร Ba_2TiO_4 ซึ่งหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1563°C ซึ่งจะมีผลในการยับยั้งการโตของเกรนของ BaTiO_3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงถึง 1450°C ซึ่งมีขนาดของเกรนอยู่ในช่วง $1-5\ \mu\text{m}$



รูปที่ 2.20 เฟสไดอะแกรมของระบบ BaO-TiO₂⁽¹⁾

2.4 สมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมติตาเนต^(1,45)

สมบัติไดอิเล็กตริก มีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ความหนาไดอิเล็กตริก และแฟกเตอร์การสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

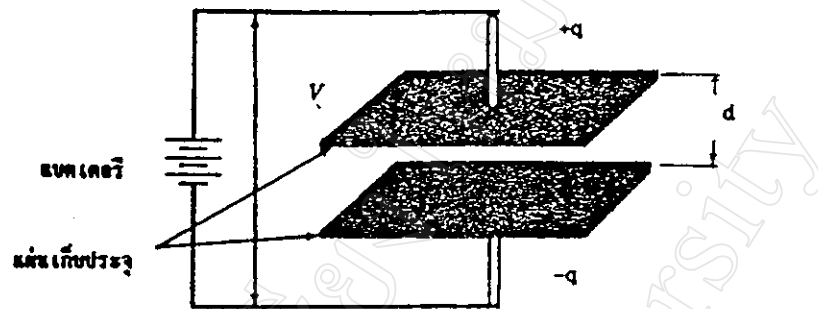
2.4.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

จากรูป 2.21 เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่าย คือ เป็นแผ่นขนานทำด้วยโลหะวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนาน แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $+q$ และอีกแผ่นหนึ่งเป็น $-q$ ประจุ q นี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ

$$q = CV$$

$$\text{หรือ} \quad C = q/V \quad (2.13)$$

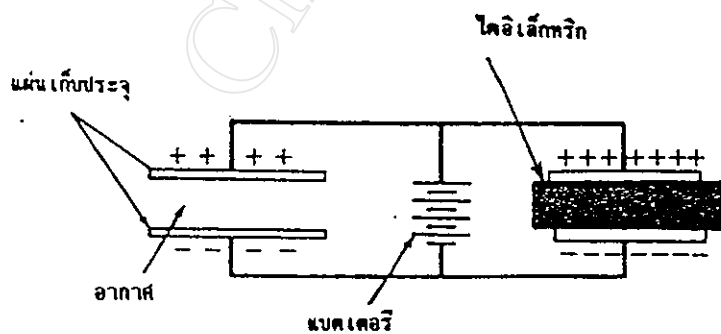
เมื่อ C คือ ค่าคงตัวเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็น
คูลอมบ์ต่อโวลต์ (CV) หรือ ฟารัด (F)

รูปที่ 2.21 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน ⁽⁴⁵⁾

ความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดก็ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้า มีค่าดังสมการ

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.14)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอม (permittivity) ในสุญญากาศ
มีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร



รูปที่ 2.22 ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนาน 2 ตัวต่อในวงจรไฟฟ้าเดียวกัน
ตัวหนึ่งมีไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง อีกตัวหนึ่งเป็นสุญญากาศ ⁽⁴⁵⁾

ในกรณีที่มีไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ดังรูป 2.22 ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่า เท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) ของเซรามิกนั้น ดังสมการที่ 2.15

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.15)$$

การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุ ทำให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

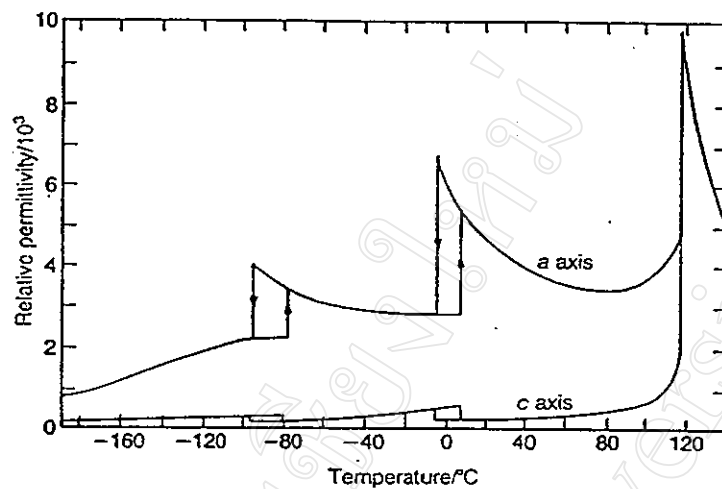
2.4.2 ความทนไดอิเล็กทริก(dielectric strength)

เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริก เป็นปริมาณที่บอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย (เกรเดียนต์ศักย์ไฟฟ้า) มีหน่วย มิล (mil) = 0.001 นิ้ว หรือหน่วยเป็น กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร ถ้าความเข้มของเกรเดียนต์ศักย์ไฟฟ้ามีค่ามากกว่าความทนไดอิเล็กทริก ก็จะทำให้ไดอิเล็กทริกใช้การไม่ได้และจะมีกระแสไหลผ่าน ทำให้ตัวเก็บประจุเสียหาย

2.4.3 แฟกเตอร์การสูญเสียพลังงาน(energy loss factor)

ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์แบบเดียวกันกับกระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90° แต่ในความเป็นจริงสำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90° เสมอ ถ้าให้ δ คือ ค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90° ปริมาณ $\epsilon_r \tan \delta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

สมบัติไดอิเล็กทริกของแบเรียมติตาเนตที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิ ความเข้มสนามไฟฟ้า ความถี่ และเวลา พบว่าขึ้นอยู่กับการแทนที่ Ba หรือ Ti ด้วยปริมาณเล็กน้อยของอิออนตัวอื่นเป็นอย่างมาก ในทางปฏิบัติค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแบเรียมติตาเนตที่สนามไฟฟ้าค่าต่ำมีค่าอยู่ในช่วง 2000-4500 ซึ่งขึ้นอยู่กับการเตรียม โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสูงนั้น สามารถอธิบายได้ด้วยการสั่นน้อย ๆ ของโดเมนวอลล์ (domain walls) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสีย ($\tan \delta$) ค่ามากก็สามารถอธิบายได้ด้วยโดเมนวอลล์เช่นกัน ดังนั้นการเข้าใจในโครงสร้างของโดเมนของเซรามิกจะมีส่วนช่วยอย่างมากในการควบคุมสมบัติไดอิเล็กทริก ⁽¹⁾



รูปที่ 2.23 การวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทิศ a และ c เทียบกับอุณหภูมิ ⁽¹⁾

2.4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ ^(38,42)

ในผลึกไดอิเล็กตริกทั่วไป เมื่อในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ มีความสัมพันธ์กับโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า ดังสมการที่ (2.18) ซึ่งได้มาจากสมการ 2.16 คือ

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (2.16)$$

และสมการที่ (2.17) คือ

$$\chi = P/\epsilon_0 E \quad (2.17)$$

$$\epsilon_r = 1 + P/\epsilon_0 E \quad (2.18)$$

เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)
	χ	คือ electric susceptibility
	P	คือ ค่าโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า
	ϵ_0	คือ สภาพยอมของสุญญากาศ
และ	E	คือ ความเข้มสนามไฟฟ้า(V/m)

ส่วนผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization, P_s) อยู่แล้ว แม้ไม่มีสนามไฟฟ้า เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปเพียงเล็กน้อย จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน P มากขึ้น แสดงว่า P ที่อุณหภูมิคูรีมีค่ามาก จะให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) มากด้วย โดยที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิใกล้อุณหภูมิคูรี และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปอีก จะทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่าลดลง ซึ่งเป็นไปตาม Curie-Weiss law ซึ่งแสดงสมการที่ 2.19

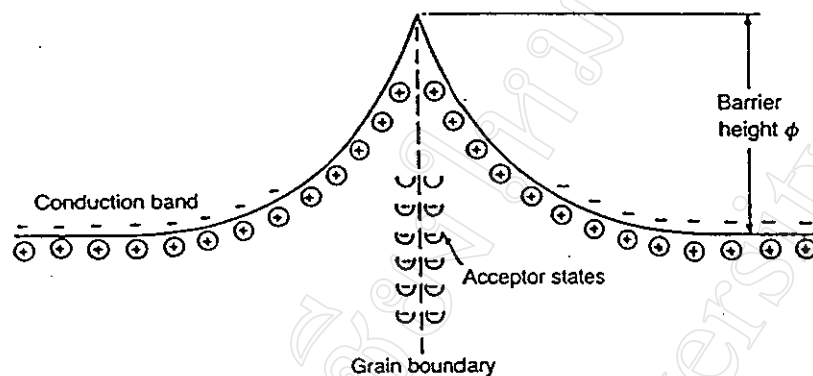
$$\epsilon_r = C / (T - T_c) \quad (2.19)$$

เมื่อ C คือ ค่าคงที่
 T คือ อุณหภูมิใดๆ
 T_c คือ อุณหภูมิคูรี

2.5 แบบจำลองที่ใช้อธิบายลักษณะเฉพาะของ PTCR ใน BaTiO_3 ^(5,23,26,42,47)

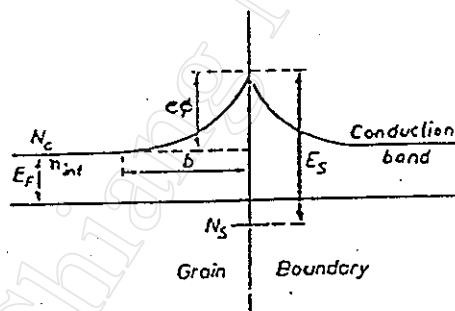
จากการศึกษาพบว่าลักษณะเฉพาะของ PTCR ใน BaTiO_3 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิคูรี ซึ่งเป็นส่วนที่สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกหมดไป และยังพบว่าลักษณะเฉพาะของ PTCR นี้จะเกิดขึ้นกับผลึกที่เป็น polycrystalline เท่านั้น จึงทำให้สรุปได้ว่า PTCR น่าจะเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน (grain boundary) ซึ่งแบบจำลองที่อธิบายในเรื่องนี้ที่ได้รับการยอมรับมากที่สุดในตอนนี้นี้ก็คือแบบจำลองของ Heywang-Jonker ซึ่งอธิบายไว้ดังนี้คือ

ที่ surface state มีลักษณะเป็น Acceptor ที่รอยต่อระหว่างเกรน เพื่อจับอิเล็กตรอน และมีการ absorption ออกซิเจน surface state เหล่านี้จะดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณใกล้เคียงทำให้ประจุลบเพิ่มขึ้นทั้ง 2 ด้านของชั้นรอยต่อ ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 Electrical double layer ที่รอยต่อระหว่างเกรน ⁽¹⁾

และความหนาของ depletion layer เป็น b ทั้ง 2 ด้านของรอยต่อ ดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ไดอะแกรมระดับพลังงานใกล้รอยต่อระหว่างเกรน ⁽⁴²⁾

ใน depletion layer จะมี positive space charge เหลืออยู่จะฟอร์มตัวเป็นกำแพงศักย์ (ϕ_0) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้คือ

$$\phi_0 = \frac{eN_s^2(T)}{8\epsilon_0\epsilon_{gb}(T)N_d} \quad (2.20)$$

- เมื่อ N_s คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกจับที่รอยต่อระหว่างเกรน
 N_d คือ ความเข้มข้นของ charge carrier
 e คือ ประจุของอิเล็กตรอน
 E_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ
 E_{gb} คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชั้นตัวอย่างมีความสัมพันธ์กับค่าแกงค์กย์ ดังนี้คือ

$$\rho = A \exp\left(\frac{e\phi_0}{KT}\right) \quad (2.21)$$

- เมื่อ A คือ ค่าคงที่
 K คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann

ที่อุณหภูมิคูรี ระดับของ acceptor อยู่ต่ำกว่าระดับเฟอร์มิ และถูกเติม เพราะว่าการลดลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่รอยต่อระหว่างเกรนเป็นไปตาม Curie-Weiss Law

ค่าแกงค์กย์ (ϕ_0) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สถานะตัวรับเพิ่มตามค่าแกงค์กย์และเมื่อสถานะตัวรับใกล้กับระดับเฟอร์มิ อิเล็กตรอนที่ถูกจับเริ่มกระโดดไปสู่แถบการนำ (conduction band) ลดการเพิ่มของ ϕ_0 และ ρ และสุดท้ายนำไปสู่สมบัติของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิเป็นลบ (NTCR) เหนือสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงสุด (ρ_{max})

ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี $BaTiO_3$ เป็นเฟอร์โรอิเล็กตริก และค่าแกงค์กย์จะถูกขดเซยบางส่วนหรือสมบูรณ์ด้วยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นด้วยความแตกต่างในทิศทางโพลาไรเซชันระหว่างเกรน 2 เกรนที่อยู่ติดกัน ทำให้สารกึ่งตัวนำมีการนำค่าสูง

2.5 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง (Literature Review)

ปรากฏการณ์ PTCR ในแบเรียมติตาเนตได้เริ่มศึกษาเมื่อ ค.ศ. 1955 เป็นต้นมา โดยได้มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับเรื่องนี้ ซึ่งแต่ละงานวิจัยจะมุ่งพัฒนาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการศึกษาลักษณะเฉพาะของ PTCR

ในปี ค.ศ. 1981, Ihling [9] ศึกษาปรากฏการณ์ PTCR ในแบเรียมติตาเนตที่เป็นฟังก์ชันของการเจือด้วยธาตุที่อยู่ในระดับพลังงานชั้น 3d ซึ่งเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยมี Sb^{3+} เป็นสารเจือ พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้า, ขนาดของเกรน และความหนาแน่นของประจุพาหะ เป็นฟังก์ชันของการเติมด้วย 3d อีออนที่มีความเข้มข้นต่างกัน

และ Kuwabara [10] ศึกษาโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR ในเซรามิกสารกึ่งตัวนำแบเรียมติตาเนต ซึ่งเตรียมโดยวิธีแบบดั้งเดิม มี $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น และ Sb_2O_3 เป็นสารเจือ พบว่าสารกึ่งตัวนำแบเรียมติตาเนตแสดงลักษณะ PTCR ที่มีขนาดสูงกว่า 7 อันดับ และเกรนมีขนาดเล็กประมาณ 2-5 μm โดยที่ไม่มีการเติม Mn หรือ Cr เพื่อพัฒนาลักษณะ PTCR จึงสรุปได้ว่าโครงสร้างจุลภาคมีผลต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR

ต่อมาในปี ค.ศ. 1991, Deguchi และคณะ [19] ศึกษาการเตรียมเซรามิกที่มีสมบัติของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิเป็นบวกที่มีเกรนละเอียด ซึ่งเตรียมด้วยวิธีทางเคมี พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ต่ำกว่าเมื่อเตรียมด้วยวิธีแบบดั้งเดิม สภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นตัวอย่างที่เผาขึ้นอยู่กับการสร้างจุลภาคและอุณหภูมิ โดย Nb อีออนที่เจือเข้าไปในขั้นตอนการสังเคราะห์ BaTiO_3 จะแพร่อย่างสม่ำเสมอไปสู่แลตทิซของติตาเนียม ที่อุณหภูมิประมาณ 1150 °C และเกรนที่เตรียมได้ที่อุณหภูมินี้มีขนาด 2-3 μm

ในปี ค.ศ. 1993, Cheng และคณะ [21] ศึกษาผลของสิ่งที่จะช่วยในกระบวนการซินเตอร์ริง (sintering aid) ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและลักษณะ PTCR ของ $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ เซรามิก เมื่อเตรียมโดยวิธีแบบดั้งเดิม ซึ่งมี $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3 + 0.15 \text{ mol\% Sb}_2\text{O}_3$ เป็นสารตั้งต้น และใช้ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (AST) เป็นสิ่งที่จะช่วยในกระบวนการซินเตอร์ริง พบว่า AST มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคซึ่งจะเกิดเป็นชั้นของเฟสของเหลว ที่รอยต่อระหว่างเกรน โดยขนาดของเกรนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ AST และ PTCR มีขนาดสูงที่สุด คือ ประมาณ 6 อันดับ ในเกรนละเอียดประมาณ 10 μm เมื่อใช้ 12.5 mol% AST

ในปี ค.ศ. 1994, Lee และคณะ [22] ศึกษาบทบาทของความพรุนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของ PTCR ของเซรามิกสารกึ่งตัวนำแบบเรียบมิติสาม พบว่าเมื่อเจือ BaTiO_3 ด้วย Y_2O_3 ความพรุนถูกควบคุมด้วยปริมาณ PVA ซึ่งจะได้ว่าลักษณะเฉพาะของ PTCR จะพัฒนาขึ้น เมื่อปริมาณความพรุนและเวลาในการเผาขึ้นเตอรืเพิ่มขึ้น

และในปี ค.ศ. 1995, Lee และคณะ [25] ศึกษาการเปลี่ยนประจุของ Mn อีออนในแบบเรียบมิติสามที่มีสมบัติของสภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิทางบวก ซึ่งมี $\text{Ba}_{0.998}\text{La}_{0.002}\text{TiO}_3$ เป็นสารตั้งต้น และให้สารละลาย MnCO_3 มาผสมกับผงที่แคลไซน์แล้ว พบว่าที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิประจุของ Mn จะเปลี่ยนจาก +3 ในเฟสเตตระโกนอล ไปเป็น +2 ในเฟสลูกบาศก์ ซึ่งปริมาณการจับอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ ทำให้มีการพัฒนาลักษณะเฉพาะของ PTCR ให้มีขนาดที่สูงขึ้น

ในปี ค.ศ. 1998, Qi และคณะ [27] ศึกษาผลของการพัฒนาลักษณะเฉพาะของ PTCR ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ เมื่อเติมไอของ Bi_2O_3 ลงไปในระหว่างการขึ้นเตอรื ซึ่งเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ และมีองค์ประกอบของสารตั้งต้น คือ $\text{Ba}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{TiO}_3 + 1 \text{ mol\% TiO}_2 + 0.5 \text{ mol\% Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ พบว่าการเติมไอของ Bi_2O_3 ลงไปจะทำให้ได้เกรนขนาดเล็กลง และขนาดของ PTCR ก็เพิ่มขึ้นด้วย