บทที่ 1
บทนำและทฤษฎี

ปัจจุบันสารเฟร์โรอิเล็กตริก (ferroelectrics) มีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านทางอิเล็กทรอนิกส์ จึงได้มีการศึกษาสมบัติต่างๆ โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ กันอย่างแพร่หลาย โดยปกติแล้วเซรามิกจะมีความแข็งแกร่ง เป็นฉนวนไฟฟ้าหรือความร้อน และต้องใช้อุณหภูมิสูง (ตั้งแต่ 900 ^{o}ซ เป็นต้นไป) ในการทำให้คงรูปเป็นเซรามิก สามารถนำไปผลิตเป็นของใช้ในชีวิตประจำวันได้มากมาย เช่น อ่างล้างหน้า จาน ชาม กระดูกเทียม ฟันปลอม เป็นต้น ต่อมาได้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์เซรามิก เช่น พอร์ซเลน (porcelains) สตีไตท์พอร์ซเลน (steatites porcelains) เป็นต้น เนื่องจากผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีสมบัติต่างๆ ที่เหมาะสมกับการใช้งานทางด้านไฟฟ้า อันได้แก่ มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (dielectric constant) และมีสมบัติทางแม่เหล็กที่สามารถควบคุมได้ด้วยการควบคุมตัวแปรสำคัญอย่างเหมาะสม[1,2]

ในปี ค.ศ. 1946 ได้มีการค้นพบแบเรียมติตาเนต ($BaTiO_3$) และนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านไฟฟ้าแทนติตาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจาก แบเรียมติตาเนตมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงประมาณ 2000 ในขณะที่ติตาเนียมไดออกไซด์มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 100 เท่านั้น ทำให้สามารถผลิตตัวเก็บประจุที่มีขนาดเล็กกว่าแต่ก่อนด้วยแบเรียมติตาเนต นอกจากนี้แบเรียมติตาเนต ยังมีสมบัติทางเพียโซอิเล็กตริก (piezoelectric property) กล่าวคือ สามารถเปลี่ยนพลังงานกลให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ จึงสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง ทางอุตสาหกรรม เช่น ใช้ทำเป็นเซ็นเซอร์สำหรับน้ำค้าง (dew sonsor) ซึ่งนำมาใช้ในสารประกอบที่ให้สี (pigment) สำหรับตัวเคลือบป้องกัน (protective coating) ใช้กับน้ำบริสุทธิ์, อากาศและตัวต้านทานการกระเทือน (impact resistance) หรือใช้ผสมในตัวเชื่อมเพื่อเพิ่มแรงยืดหยุ่น (flexural strength) นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเก็บประจุ (capacitors) ซึ่งมีอยู่หลายประเภท เช่นตัว เก็บประจุตัวเล็กๆ (chip capacitors), ตัวเก็บประจุที่มีความถี่สูง (high frequency) และตัวเก็บประจุที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (temperature-compersating capacitors) ในปัจจุบันนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเก็บประจุนี้เหล่านี้มีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อระบบวงจรโทรทัศน์ และวิทยุ เพราะมีขนาดเล็ก กะทัดรัด แต่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้สะดวกต่อการนำไปใช้งานและการขนส่ง[3,4]

หลายสิบปีมาแล้วที่ได้มีการค้นคว้าและพัฒนาสาร $BaTiO_3$ ให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงขึ้น และพบหลักฐานที่ชี้ให้เห็นว่า เมื่อขนาดอนุภาค (particle size) ของ $BaTiO_3$ เล็กลง ค่า คงที่ไดอิเล็กตริกของ $BaTiO_3$ จะสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อขนาดอนุภาค $BaTiO_3$ น้อยกว่าประมาณ 0.3 μm กลับพบว่า ค่าไดอิเล็กตริกลดลง[5] จากข้อมูลเหล่านี้ทำให้เกิดประเด็นที่น่าสนใจในการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดผงละเอียดของ $BaTiO_3$ และสมบัติต่างๆ ของ $BaTiO_3$ ที่เตรียมได้

1.1 ข้อมูลเบื้องต้นของสารแบเรียมติตาเนต[1,2]

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นของสารแบเรียมติตาเนต ในประเด็นของสมบัติทางกายภาพทั่วๆ ไป โครงสร้างผลึก สมบัติทางไฟฟ้า การนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุ กระบวนการเตรียม และการตรวจสอบวิเคราะห์ ตามลำดับดังนี้

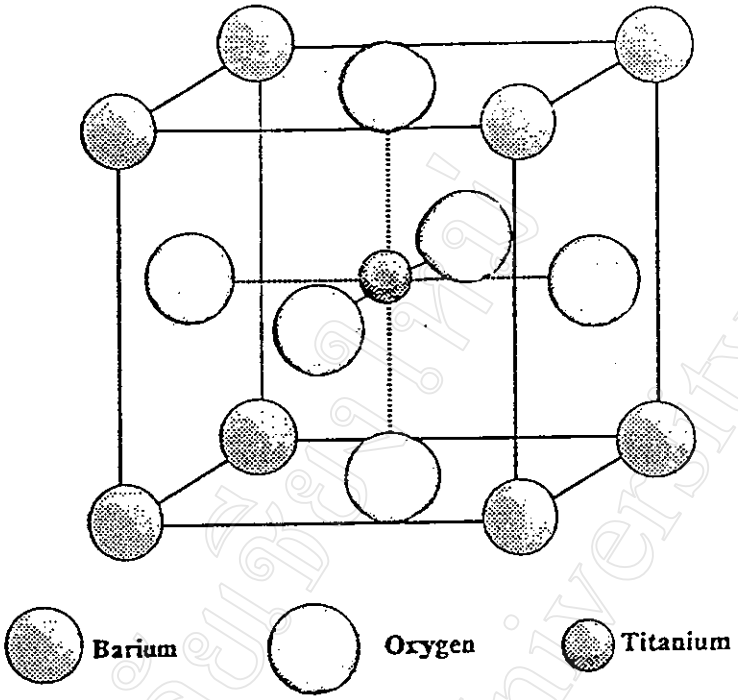
1.1.1 สมบัติทางกายภาพทั่วๆ ไป[1]

ชื่อ barium titanate(IV) หรือ barium metatitanate

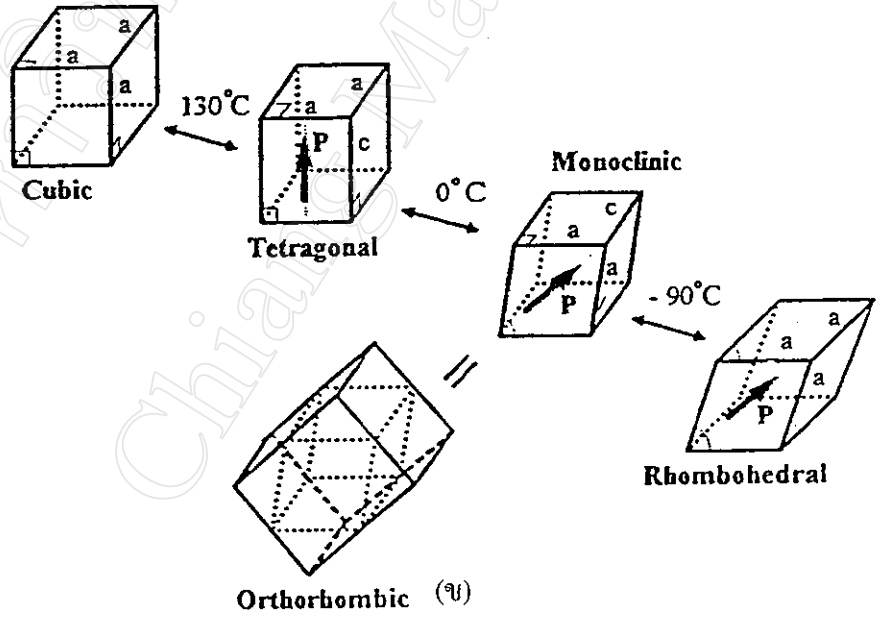
สูตรโมเลกุล	$BaTiO_3$
น้ำหนักโมเลกุล	233.24
สี	ขาว (ผง) เหลืองถึงน้ำตาล (เซรามิก)
ความถ่วงจำเพาะ	6.02
จุดหลอมเหลว	1625 ^{0}ซ
ดรรชนีหักเห	6.08
อุณหภูมิคูรี	120 ^{0}ซ
ความสามารถในการละลาย	
น้ำเย็น	ไม่ละลาย
น้ำร้อน	ไม่ละลาย
กรดไฮโดรคลอริก	ละลาย
กรดซัลฟูริกร้อน	ละลาย
กรดไฮโดรฟูออริก	ละลาย

1.1.2 โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)[2]

โครงสารของสารแบเรียมติตาเนตโดยมีสูตรโมเลกุลทั่วไปคือ $BaTiO_3$ มี 4 รูปแบบขึ้นกับอุณหภูมิ ดังรูปที่ 1.1 และตารางที่ 1.1



(ก)



รูปที่ 1.1 (ก) unit cell ของโครงสร้างผลึกแบเรียมติตาเนต[1]

(ข) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมติตาเนตที่อุณหภูมิต่างๆ[2]

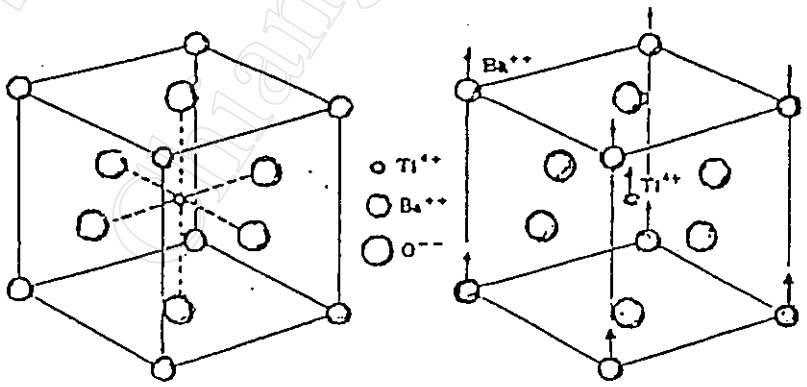
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Chiang Mai University

ตารางที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของแบเรียมติตาเนต ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

ช่วงอุณหภูมิ (^{0}ซ)	โครงสร้างผลึก
ต่ำกว่า -90	Rhombohedral
-90 ถึง 5	Orthorhombic
สูงกว่า 5 ถึง 120	Tetragonal
สูงกว่า 120	Cubic

จากตารางที่ 1.1 จะเห็นได้ว่า แบเรียมติตาเนต มีอุณหภูมิ หรืออุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าจากเฟอร์โรอิเล็กตริกเป็นพาราอิเล็กตริก ที่ประมาณ 120 ^{0}ซ

กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 ^{0}ซ แบเรียมติตาเนตมีโครงสร้างผลึกแบบเพอรอบสไกต์ (perovskite) ที่เป็น cubic หน่วยเซล (unit cell) ดังรูปแสดงในรูปที่ 1.2 โดยมีไอออนของ Ba^{2+} อยู่ที่มุมทั้งแปดของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ที่มีไอออนของ O^{2-} อยู่ที่ face center ส่วนไอออนของ Ti^{4+} อยู่ที่ body center ที่มีความสมดุลของประจุไฟฟ้าจึงไม่เกิดปรากฏการณ์ polarization แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไปโดยมีไอออนของ Ba^{2+} และไอออนของ Ti^{4+} จะเลื่อนที่ไปจากตำแหน่ง สมดุลเล็กน้อย เมื่อเทียบกับไอออนของ O^{2-} (อาจกล่าวได้ว่าอะตอมของออกซิเจนทั้งหมดเคลื่อนที่ลง) ดังรูปที่ 1.2 ข. ทำให้เกิดความไม่สมดุลทางไฟฟ้า เกิดการมีขั้วคู่คี่ ที่เรียกว่ากระบวนการ polarization ขึ้น [3,4]



(ก) (ข)

รูปที่ 1.2 unit cell โครงสร้างผลึกของแบเรียมติตาเนต ในกรณี

(ก) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างผลึกเป็น cubic และ

(ข) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างผลึกเป็น tetragonal

1.2 ประเภทและการนำไปใช้งาน[6]

พวกสารเฟอร์อิเล็กตริกที่เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ มักจะเป็นพวกโลหะของออกไซด์ ซึ่งในปัจจุบันมีการศึกษาพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติอื่นๆ กันอย่างแพร่หลาย วัสดุเหล่านี้ล้วนแต่มีสมบัติพิเศษเฉพาะด้านตามองค์ประกอบทางเคมี กระบวนการเตรียมหรือการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขและปัจจัยหลายอย่าง

สารเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงๆ มักจะถูกนำมาทำเป็นชิ้นส่วนภายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น ทำเป็นตัวเก็บประจุ เพราะการใช้วัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงจะทำให้ขนาดตัวเก็บประจุเล็กลง ซึ่งเหมาะสมกับอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน นอกจากนี้ยังมีการนำมาใช้ประโยชน์อื่นๆ อีกมากมาย ดังรายละเอียดแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ชนิดและการนำไปประยุกต์ใช้งานของสารเฟร์โรอิเล็กตริกประเภทต่างๆ

ชนิด	สูตรโมเลกุล	การใช้งาน
แบเรียมแมงกานีสติตาเนต	$BaMnTiO_3$	ตัวเก็บประจุ ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์
เลดเซอร์โคเนต	$PbZrTiO_3$	ทำชิ้นส่วนในออสซิลเลอเตอร์
เลดติตาเนต	$PbTiO_3$	ทำชิ้นส่วนในออสซิลเลอเตอร์
แบเรียมติตาเนต	$BaTiO_3$	ทำชิ้นส่วนในออสซิลเลอเตอร์ ทำเทอร์มิสเตอร์ ใช้ควบคุมอุณหภูมิ ทำเป็นตัวเก็บประจุในวงจรอิเล็กทรอนิกส์
สทรอนเซียมติตาเนต	$SrTiO_3$	ทำเทอร์มิสเตอร์ ใช้ควบคุมอุณหภูมิ
แมกนีเซียมติตาเนต	$MgTiO_3$	ทำตัวเก็บประจุ ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์

1.3 สมบัติเพียโซอิเล็กตริก (Piezoelectric property)[7,8]

สารที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กตริกจะสามารถเปลี่ยนพลังงานกลให้เป็นพลังงานไฟฟ้า และในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกลได้เช่นกัน หรืออาจกล่าวได้ว่า สารเพียโซอิเล็กตริกสามารถแสดงปรากฏการณ์โพลาไรเซชัน (polarisation) เมื่อมีแรงภายนอกมากระทำที่ผิวหรือเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกก็สามารถนำมาเปลี่ยนแปลงลักษณะของโมเลกุลภายในสารได้

สารเพียโซอิเล็กตริกมีหลายประเภท ได้แก่

1. พวก quartz เช่น ผลึก SiO_2
2. พวก rochelle salt เช่น ผลึก $NH_4H_3PO_4$
3. พวก perovskite เช่น ผลึก $BaTiO_3$ $PbTiO_3$ $SrTiO_3$

quartz และ rochelle salt มีอยู่ในธรรมชาติ เมื่อต้องการนำมาใช้งานจะนำมาตัดตามหน้าผลึกรูปต่างๆ โดยที่การให้สนามไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อหน้าผลึกแบบต่างๆ จะเกิดความเครียด (stress) บนโมเลกุลของผลึกทำให้เกิดการส่งคลื่นออกมาในลักษณะต่างๆ กันไป ซึ่งพวก rochelle salt จะมีความคงทนน้อยกว่าพวก quartz เพราะไม่สามารถทนต่ออุณหภูมิสูง (55 ^{0}ซ) และความชื้นได้

พวกสารเพอรอบสไกต์เป็นสารประกอบที่ไม่ได้เกิดขึ้นตามธรรมชาติ แต่เดิมเกิดจากการค้นพบโดยบังเอิญในขณะที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารที่ใช้ทำตัวเก็บประจุ (capacitor) สารที่ใช้ศึกษาคือ แคลเซียมติตาเนต ($CaTiO_3$) เมื่อให้สนามไฟฟ้าที่มีความเหมาะสม พบว่าสามารถเกิดความเครียดบนโมเลกุลของสาร ทำให้เกิดการส่งคลื่นออกมา นอกจากนั้นในการทดลองยังมีการใช้สารแบเรียมติตาเนต ($BaTiO_3$) เลดติตาเนต ($PbTiO_3$) และอื่นๆ อีกมาก

การเกิดความเครียดบนโมเลกุลของสารทำให้เกิดการส่งคลื่นออกมามีหลักในการทำโดยทำให้จุดศูนย์กลางประจุของสารและจุดศูนย์กลางของผลึกไม่อยู่ตรงจุดเดียวกัน เมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เหมาะสมจะทำให้สารเกิดการสั่นเกิดการส่งคลื่นออกมา

1.4 ลักษณะเฉพาะของสารไดอิเล็กตริก[8]

ในปัจจุบันความต้องการชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ในอุตสาหกรรมไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วทั้งในด้านของปริมาณและคุณภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกผลิตภัณฑ์เซรามิกชนิดพิเศษที่ใช้เป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์ในเครื่องใช้ไฟฟ้าทั่วๆ ไป เช่น วิทยุ โทรทัศน์ เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาและปรับปรุงให้มีสมบัติตามที่ต้องการ โดยทั่วไปนั้นสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญของวัตถุเซรามิกที่เป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานส่วนใหญ่ ได้แก่

1. ค่าการเก็บประจุ (capacitance) เป็นสมบัติพื้นฐานของสารพวกไดอิเล็กตริกและพวกตัวนำไฟฟ้า (conductor) ซึ่งยอมให้ไฟฟ้าเข้าไปเก็บอยู่ภายในตัวเองแล้วแยกประจุบวกและลบออกจากกันเมื่อความต่างศักย์ทั้งสองด้านไม่เท่ากัน หรืออาจกล่าวได้ว่าค่าการเก็บประจุคืออัตราส่วนของปริมาณประจุไฟฟ้า (Q) ต่อค่าความต่างศักย์ (V) ที่คร่อมอยู่

2. ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ใช้สัญลักษณ์ ε เป็นการวัดความสามารถของการที่ไฟฟ้าจะถูกเก็บซึ่งคล้ายกันกับค่าการเก็บประจุ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

สมการ 1.1 มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นดังนี้

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0} \qquad \text{.....(1.1)}$$

เมื่อ C = ค่าการเก็บประจุ (capacitance)

ε = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารไดอิเล็กตริก

ε_0 = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอากาศ

d = ความหนาของสารไดอิเล็กตริก

3. ค่าความแข็งแกร่งทางไดอิเล็กตริก (dielectric strength) เป็นค่าดรรชนีที่บอกถึงความสามารถที่เซรามิกจะทนทานต่อการใช้งาน ซึ่งจะขึ้นกับความหนาของสารไดอิเล็กตริก การกระจายของไฟฟ้าสถิตย์และอุณหภูมิ

4. ความทนทานต่อศักย์ไฟฟ้าสูงๆ (dielectric breakdown or strength) เป็นค่าดรรชนีที่บ่งบอกถึงขีดความสามารถของวัสดุในการต้านทานต่อกระแสไฟฟ้าก่อนที่จะเกิดการแตกหักเพราะกระแสไฟฟ้าและเป็นสมบัติที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการนำวัสดุไดอิเล็กตริกไปใช้งานที่มีความศักย์สูงๆ ค่านี้สามารถวัดได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ที่ทราบความถี่ขึ้นเรื่อยๆ เข้าไปในสารไดอิเล็กตริก จนกระทั่งเกิดการแตกหัก มีหน่วยเป็นโวตล์ต่อมิลลิเมตรหรือกิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร

5. เพาเวอร์แฟคเตอร์ (power factor) เป็นการวัดพลังงานที่สูญเสียเมื่อวัตถุฉนวนไฟฟ้าเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าบางส่วนไปเป็นความร้อน ค่าพลังงานที่สูญเสีย (loss angle) ตามสมการ 1.2

$$\text{power factor} = \sin\delta \qquad \text{.....(1.2)}$$

6. แฟคเตอร์การสูญเสีย (loss factor) เป็นผลที่ได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกคูณกับเส้นสัมผัสที่สูญเสีย ตามสมการ 1.3-1.4

$$\text{loss factor} = \tan\delta \qquad \text{.....(1.3)}$$

$$\text{เมื่อ } \delta < 5 \qquad \text{power factor} \approx \tan\delta \qquad \text{.....(1.4)}$$

7. ค่าความต้านทานเฉพาะหรือค่าความต้านทานต่อปริมาตร (specific resistivity or volume resistivity) เป็นค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของสารไดอิเล็กตริก มีหน่วยเป็นโอห์มต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (Ω/cm^3) สารไดอิเล็กตริกที่เป็นเซรามิก เช่น พวกวัตถุฉนวนจะมีค่าความต้านทานเฉพาะมากกว่า 10^6 โอห์มต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนมากแล้ว จะมีค่าอยู่ระหว่าง $10^{12} - 10^{18}$ โอห์มต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แต่อาจมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

8. ค่าความต้านทานพื้นผิว (surface resistivity) มีค่าเป็น 4 เท่าของความต้านทานระหว่างอิเล็กโทรดที่ปกปิดเต็มพื้นผิวด้านตรงข้ามของวัตถุฉนวนหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านผิวหน้าของวัตถุฉนวน ค่านี้ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของผิวหน้าเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งจำนวนความชื้นที่ถูกดูดไว้ที่พื้นผิว ดังนั้นวัตถุฉนวนที่ใช้ในสภาวะที่มีความชื้นต้องมีการเคลือบผิว

9. ผลของเพียโซอิเล็กตริก (piezoelectric effect) เป็นปรากฏการณ์ที่แสดงการขยายตัวของผลึกตามแนวแกนหนึ่งแล้วกระทำกับอีกแนวแกนหนึ่งเมื่อวัตถุอยู่ในสนามไฟฟ้า เพราะว่ามีแรงกลทำให้เกิดประจุชนิดตรงข้ามบนพื้นที่ผิวต่างๆ ของผลึก

1.5 ตัวเก็บประจุ (Capacitors)[9]

ตัวเก็บประจุ (capacitor) สามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 1.3 กล่าวคือ นำแผ่นโลหะ 2 แผ่นมาวางขนานกัน แล้วต่อเข้ากับแบตเตอรี่ ดังรูปที่ 1.3 แผ่นโลหะที่ต่อกับขั้วของแบตเตอรี่จะมีประจุลบ และแผ่นที่ต่อกับขั้วบวกของแบตเตอรี่จะมีประจุบวกออกันอยู่ จะเกิดการดูดซึ่งกันและกัน ประจุบวกและลบยังรวมกันอยู่ที่แผ่นโลหะทั้งสองนั้น แผ่นโลหะคู่นี้จึงทำหน้าที่สะสมประจุไว้ได้ จึงเรียกว่าเป็น คอนเดนเซอร์ไฟฟ้าสถิต หรือเรียกสั้นๆ ว่าคอนเดนเซอร์ มีสมการแสดงค่าการเก็บประจุ (Capacitance) ของคอนเดนเซอร์ดังสมการ 1.5

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \qquad \text{.....(1.5)}$$

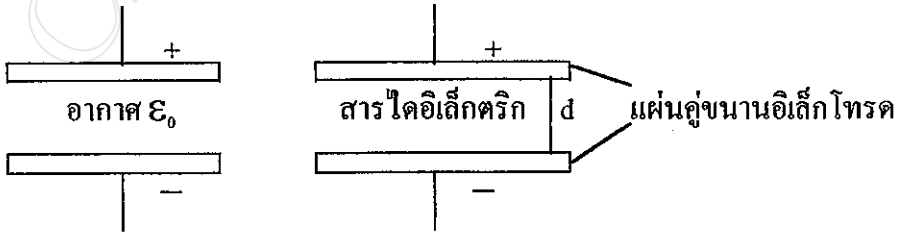
เมื่อ C = ค่าการเก็บประจุ

ε = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุภายในแผ่นคู่ขนาน

ε_0 = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอากาศภายในแผ่นคู่ขนาน

A = พื้นที่หน้าตัดของแผ่นคู่ขนาน (electrodes)

d = ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาน (electrodes)



รูปที่ 1.3 ตัวเก็บประจุอย่างง่าย

1.6 วิธีการเตรียมสารแบเรียมติตาเนตแบบต่างๆ[8,10-13]

จากการศึกษาค้นคว้าเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง พบว่า สามารถทำการเตรียม $BaTiO_3$ ได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น

1) วิธี Solid state reation หรือ Mixed oxide[10]

เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายตรงไปตรงมา ทำโดยการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสภาพของผงละเอียดแห้งตามสัดส่วนที่ต้องการมาคลุกเคล้ารวมกัน (อาจใช้เครื่องเขย่าหรือบดคลุกเคล้าในครกจนเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน) แล้วนำไปเผาแคลไซน์

2) วิธี Evaporation to dryness[10]

เป็นวิธีระเหยสารให้แห้งโดยการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย (solvent) หรือสารที่ไม่ต้องการออกไปให้เหลือไว้เพียงแต่ตะกอนของสารที่ต้องการ เนื่องจากการสังเคราะห์สารวิธีนี้จะทำโดยการนำสารละลายของโลหะต่างๆ มาผสมกัน โดยเชื่อกันว่าส่วนผสมที่ได้น่าจะผสมกันในระดับของโมเลกุล (เนื่องจากสารทั้งหมดอยู่ในเฟสเดียวกัน) เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายผสมจนถึงอุณหภูมิช่วงหนึ่งตัวทำละลายและสารที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัดออกไปเหลือไว้แต่เพียงตะกอนที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุลเหมือนเดิมวิธีนี้จึงน่าที่จะให้ผลดีกว่าวิธีการ Mixed oxide

3) วิธี Sol-Gel [8]

เป็นเทคนิคการสังเคราะห์สารที่กำลังได้รับความนิยมอย่างสูงในผู้ที่ต้องการ $BaTiO_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ทำโดยการนำสารตั้งต้นที่มีมาทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation reaction) ของโลหะอัลคอกไซด์ หลังจากนั้นทำให้แห้ง บดเป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาแคลไซน์

4) วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation)[10-13]

เป็นเทคนิคการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารซึ่งอยู่ในเฟสของสารละลายโดยทำให้เกิดการกระจายออกมาอยู่ในสภาพของแข็ง หรือตะกอนโดยการควบคุมสภาพที่เหมาะสมต่อการตกตะกอน เช่น การปรับค่า pH

Precipitation หมายถึง การตกตะกอน เป็นกระบวนการสังเคราะห์สารที่เป็นของแข็งจากสารละลายซึ่งโดยส่วนมากแล้วสารที่เตรียมได้มักจะเริ่มต้นจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารละลาย หรือความดัน ซึ่งกระบวนการตกตะกอนนี้ประกอบด้วยกระบวนการเกิดและเติบโตของ nucleus โดยอาศัยการควบคุมของพลังงานจลน์ ถ้ากระบวนการตกตะกอนมีการสร้าง nucleus สูงในขณะที่มีอัตราการเติบโตต่ำ อนุภาคของตะกอนที่ได้จะมีขนาดเล็ก

ในสมดุลเคมีได้สิ่งที่ส่งผลต่อผลลัพธ์ของการตกตะกอนมากมาย เช่น ความบริสุทธิ์ของสาร ธรรมชาติของการตกตะกอน ยกตัวอย่างเช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น ค่า pH และอัตราส่วนในการผสม การตกตะกอนนี้สามารถที่จะเลือกตะกอนได้ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ สารที่ตกตะกอนได้นี้จะมีความเหมาะสมหรือไม่เพียงใดนั้นก็ขึ้นอยู่กับเงื่อนไข 4 ข้อ คือ

1. สารนั้นต้องมีการละลายต่ำ (low solubility) ทั้งนี้เพื่อให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์ และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนไปในขณะที่ล้างตะกอน
2. สารที่ตกตะกอนได้ ต้องมีความบริสุทธิ์สูง (high purity)
3. ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดที่พอเหมาะเพื่อที่จะสามารถกรองได้ง่าย
4. สารที่ตกตะกอนได้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขณะทำให้แห้งหรือขณะเผา และสารที่เตรียมได้ต้องมีส่วนประกอบที่แน่นอน

ในการเตรียมสารเพื่อให้ได้ผงละเอียดที่มีความสม่ำเสมอของเนื้อสารนั้นต้องใช้สารที่มีสมบัติของการแยกตัวเป็นไอออนและการรวมตัวเพื่อเกิดสารใหม่ กล่าวคือสารตัวหนึ่งต้องเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ในขณะที่สารอีกตัวต้องเป็นตัวให้อิเล็กตรอน เมื่อได้ตะกอนแล้ว จึงนำไปทำให้แห้งโดยการอบแล้วนำไปเผาแคลไซน์ ซึ่งปกติแล้วสารที่ได้มักจะเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน (agglomerate) ส่งผลกระทบต่อความแม่นยำในการวัดขนาดของอนุภาค

ดังนั้นจึงนิยมทำให้พวก agglomerate แยกออกมาเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ โดยการ บด (milling) ซึ่งในขั้นตอน นี้ต้องระวังสารมลทินที่สามารถปนเปื้อนเข้าไปด้วย

เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิจัยสารผสมที่เกิดจากสารประกอบ ดังนั้นจึงเรียกการตกตะกอนแบบนี้ว่า การตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

ขั้นตอนในการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) มีดังนี้

1. เลือกสารตกตะกอน (precipitant) ที่สามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ โดยตะกอนที่ได้ต้องมีการละลายต่ำ พวกสารมลทิน (impurity) ต้องไม่ตกตะกอนร่วมด้วยดังนั้นจึงถือได้ว่าขั้นตอนนี้สำคัญที่สุดในการวิเคราะห์
2. การกรองตะกอน วิธีการกรองขึ้นอยู่กับชนิดและคุณสมบัติของตะกอน ตะกอนที่มีขนาดใหญ่และมีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอน และทำให้แห้งโดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง เช่น ตะกอน AgCl กรองได้โดยใช้เบ้ากูช (gooch crucible) แต่ถ้าเป็นตะกอน $Fe(OH)_3.xH_2O$ ต้องใช้กระดาษกรองชนิดไม่มีเถ้าแล้วเผาตะกอนในครูซิเบิล (crucible) ด้วยความร้อนสูง เพื่อให้ได้สารประกอบที่มีส่วนประกอบที่แน่นอนเป็น Fe_2O_3
3. การล้างตะกอน น้ำที่ใช้ล้างตะกอนต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตะกอน และควรมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ด้วย เช่น ในการล้างตะกอน AgCl ควรใช้น้ำล้างตะกอนที่มี HNO_3 อยู่ด้วยเพื่อให้ NO_3^- เป็นตัวทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลตลอดเวลา
4. การทำให้ตะกอนแห้งโดยการเผาหรืออบ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอนว่าควรใช้วิธีใด
5. การชั่งน้ำหนักตะกอนที่ได้ ต้องนำไปชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด สำหรับคำนวณหาปริมาณต่อไป

1.7 หลักการเตรียมผงละเอียดของแบเรียมติตาเนตโดยวิธีออกซาเลต[12-15]

วิธีการออกซาเลท (oxalate method) เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากในทางอุตสาหกรรม เพื่อเตรียมแบเรียมติตาเนตผงละเอียด เนื่องจากเป็นวิธีการที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์และมีความบริสุทธิ์สูง ในการเตรียมแบเรียมติตาเนตด้วยวิธีการออกซาเลตนี้จะใช้หลักการตกตะกอนร่วม โดยมีกรดออกซาลิกเป็นตัวตกตะกอน สารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วย แบเรียมคลอไรด์ และ ติตาเนียมเตตระคลอไรด์ ส่วนกรดออกซาลิกเกิดจากการสลายตัวของไดเอธิลออกซาเลต ตะกอนที่ได้จะอยู่ในรูปของแบเรียมติตานิลออกซาเลทเตตระไฮเดรท ซึ่งได้มีการรายงานว่า[12-13] แบเรียมติตาเนตที่เตรียมด้วยวิธีนี้จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal โดยมีสมการเคมีแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$TiCl_4 + H_2O \longrightarrow TiOCl_2 + 2HCl \qquad .....(1.6)$$

$$C_2H_5O_2CCO_2C_2H_5 + 2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2H_2C_2O_4 \qquad .....(1.7)$$

$$TiOCl_2 + BaCl_2 + 2H_2C_2O_4 + 4H_2O \longrightarrow BaTiO(C_2O_4)_2.4H_2O + 4HCl \qquad .....(1.8)$$

ขั้นตอนที่เป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step) คือ ขั้นตอนที่มีการสลายตัวของไดเอทธิลออกซาเลท เป็นกรดออกซาลิก ซึ่งจะเกิดอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิประมาณ 65 ^{0}ซ ขึ้นไป โดยมีขั้นตอนนี้จะมีความสำคัญมาก เนื่องจากถ้าการตกตะกอนเกิดขึ้นเร็วจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่ ในขณะที่การตกตะกอนที่ช้าเกินไปจะได้ตะกอนขนาดเล็กเกินไปทำให้เกิดปัญหาในการกรองตะกอนและนอกจากนี้ตะกอนขนาดเล็กมักจะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่หลังจากการแคลไซน์ (calcine) ปริมาณกรดออกซาลิกที่ใช้ต้องมากเกินพอ เพื่อไม่ให้แบเรียมและติตาเนียมไอออนเหลืออยู่ในสารละลาย ไอออนทั้งสองจะกลายเป็นแบเรียมคาร์บอเนตและติตาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารมลทิน ยากต่อการกำจัด[14]

pH ที่ใช้ในการตกตะกอนจะอยู่ในช่วง 4-5 จะให้ตะกอนที่มีขนาดเหมาะสมกับการตกตะกอน มีความบริสุทธ์ และเปอร์เซนต์ผลผลิตสูงที่สุด เนื่องจากสารประกอบระหว่างติตาเนียมไอออน กับ กรดออกซาลิกจะเสถียร และเกิดปฏิกิริยาร่วมกับแบเรียมไอออนได้อย่างดี ในกรณีที่ pH มากกว่า 5 จะเกิดอีกเฟส (phase) หนึ่งคือแบเรียมติตานิลไฮดรอกซีออกซาเลท ซึ่งจะทำให้อัตราส่วนของแบเรียมต่อติตาเนียมต่อกรดออกซาลิกเปลี่ยนแปลงไป[13,15]

1.8 การเติมสารเจือ (Doping)[3,4]

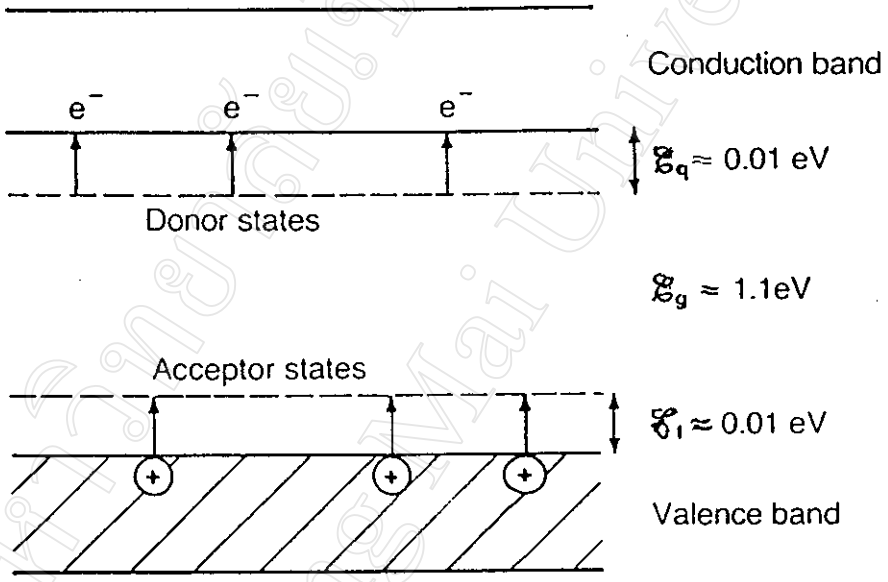
กระบวนการเติมสารเจือหรือโดป (dope) เป็นกระบวนการที่นิยมทำกันในกลุ่มสารกึ่งตัวนำ เพื่อควบคุมลักษณะทางสมบัติไดอิเล็กตริกของสารกึ่งตัวนำ โดยมีวิธีการเติมสารเจือปนในปริมาณเล็กน้อยในสารจำพวกกึ่งตัวนำ จะมีผลในการทำให้ค่าทางไฟฟ้าดีขึ้น โดยต้องเลือกสารเจือปนที่เหมาะสม กระบวนการนี้เรียกว่า การโดป (dope) ซึ่งโดยทั่วๆ ไปแล้วสามารถพิจารณาได้เป็น 2 ลักษณะ คือ Donor doped และ Acceptor doped ดังรูปที่ 1.4

1) Donor doped คือ เกิดจากการเติมธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าธาตุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระที่พร้อมจะหลุดออก เรียกว่า donor state ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการลดลงของพลังงานที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนภายในสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่
2) Acceptor doped เกิดจากการที่เติมธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าธาตุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดที่ว่างพร้อมจะรับอิเล็กตรอนขึ้นเรียกว่า acceptor state ดังรูปที่ 1.4 ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการลดลงของพลังงานที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนภายในสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่

ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ ซิลิกอน ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยซิลิกอนมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ต้องใช้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะ 4 ตัว ถ้าเลือกที่จะเติมฟอสฟอรัส (phosphorus) มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระ1 ตัว เหลืออยู่ สารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะเรียกว่า n-type semiconductor แต่ถ้าเติม โบรอน (boron) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 จะทำให้เกิดที่ว่าง พร้อมจะรับอิเล็กตรอนภายในสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะเรียกว่า p-type semiconductor[16]

การโดปในระบบของแบเรียมติตาเนต มีทั้ง Donor doped และ Acceptor doped เพื่อประโยชน์ในการใช้งานที่แตกต่างกันออกไป ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการโดปด้วยแมงกานิส ซึ่งจะเป็นแบบ Acceptor doped การโดปนี้จะมีผลยับยั้งการขยายตัวของขนาดอนุภาคแบเรียมติตาเนตหลังจากการทำ sintering มีผลให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคลดลง ทำให้เซรามิกส์ที่ได้มีความหนาแน่นมากขึ้น และจากการศึกษายังพบว่า ถ้ามีการเติมแมงกานิสในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้ได้แบเรียม ติตาเนตที่อยู่ในเฟสของเฮกซะโกนอล (hexagonal)[16]

แมงกานิสที่ใช้ในการโดปจะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 แต่เมื่อทำการโดปและ sintering แล้ว อาจจะมีเลขออกซิเดชันเปลี่ยนแปลงเป็น +3 หรือ +4 ก็ได้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันนี้ยังไม่สามารถอธิบายกลไกได้อย่างชัดเจน แต่เชื่อกันว่าการที่เลขออกซิเดชันเปลี่ยนแปลงนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนของออกซิเจน และสามารถบอกได้ว่าแมงกานิสที่เติมลงไป จะเข้าไปแทนที่ติตาเนียม ทำให้สามารถเขียนสูตรทั่วไปได้เป็น $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ [17]



รูปที่ 1.4 Donor doped และ Acceptor doped[6]

1.9 กระบวนการ Heat treatment[16]

กระบวนการ Heat treatment เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่สารในการเตรียมสารที่ต้องการทั้งในรูปทางผงละเอียดและเซรามิก สามารถแบ่งกระบวนการให้ความร้อนในการเตรียมเซรามิกออกได้เป็น 2 กระบวนการใหญ่ๆ คือ

1) การเผาแคลไซด์ (Cacination)

เป็นการเผาที่ต้องการให้สารเกิดเฟสหลักที่เราต้องการโดยที่มีการเกาะยึดตัวกันของอนุภาคอย่างหลวมๆ และเพื่อไล่องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป

2) การเผาสารแบบซินเตอร์ (Sintering)

เป็นกระบวนการเผาสารที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้สารเกิดการแข็งตัวและคงรูปอยู่ได้โดยไม่หลอมเหลวหรือที่เรียกว่าเซรามิก(ceramic) ดังนั้นอุณหภูมิ sintering จึงน้อยกว่าจุดหลอมเหลว (melting point)

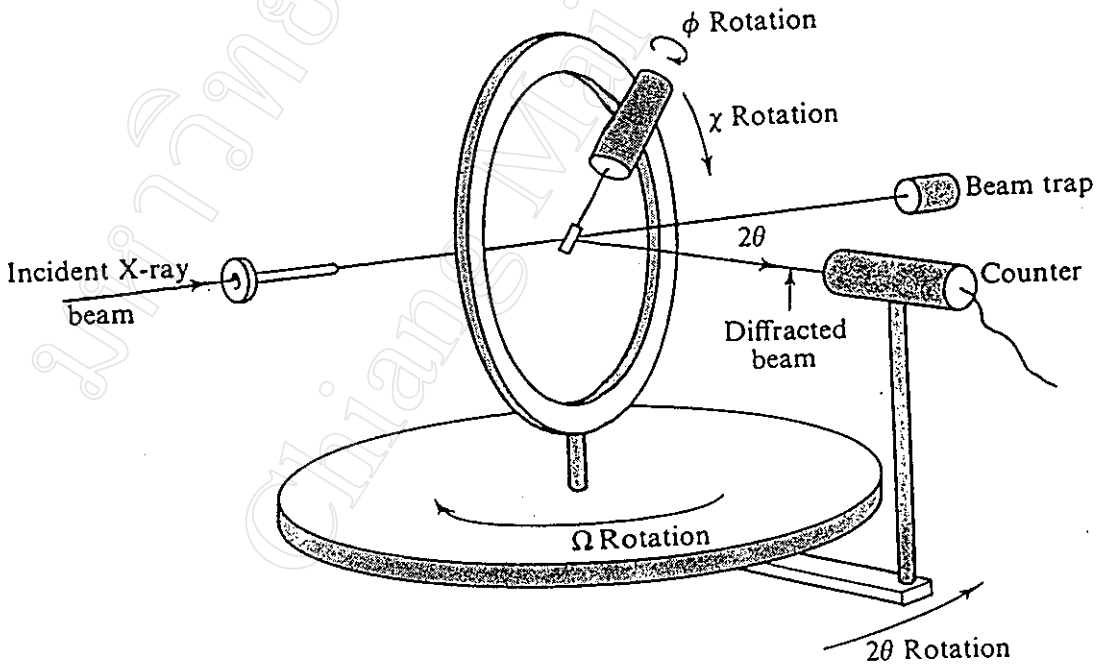
1.10 การวิเคราะห์สารด้วยวิธี เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction)[18]

X-ray diffraction เป็นหนึ่งในบรรดาเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจสอบชนิดและโครงสร้างผลึกของสารหรือวัสดุที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อผ่านวัสดุ โดยนำสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงหรืออัดเป็นรูปทรงกระบอก มาวางไว้บนแก้วบางๆ หรือหลอดเซลูโลเฟน ในลักษณะขวางทางเดินของลำแสงแคบๆ ของรังสีเอกซ์ ที่ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic) และมีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึก เมื่อลำของรังสีเอกซ์ชนผลึกจะเกิดการสะท้อนแสงบริเวณผิวหน้าและชั้นถัดไปของอะตอมที่จัดเรียงตัวอยู่อย่างเป็นระเบียบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การเลี้ยวเบน (diffraction) ของผลึกสารตัวอย่าง

เครื่องมือที่ใช้คือ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (diffractometer) เป็นเครื่องมือสำหรับหาความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาโดยตรงจากสารตัวอย่างซึ่งจะมีหัววัดรังสีเอกซ์ โดยอาศัยหลักการไอออไนเซชัน (ionization) ของก๊าซภายในหัวที่บรรจุก๊าซไว้ จะเกิดการแตกตัวของอะตอมของก๊าซเป็นอิเล็กตรอน และไอออนบวกจะวิ่งไปที่ขั้วลบ ทำให้เกิดกระแสขึ้นในวงจร กระแสไฟฟ้าจะไปควบคุมปากกาสำหรับขีดเส้นกราฟบนกระดาษที่เคลื่อนที่ตลอดเวลา ด้วยความเร็วคงที่ เส้นกราฟที่ได้จะแสดงความเข้มของพีค ณ. ตำแหน่งต่างๆ

ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ มีลักษณะสำคัญคือ ใช้หัววัดเคลื่อนที่ได้แทนการพิมพ์ การเคลื่อนที่ของหัวและสารตัวอย่างจะต้องสัมพันธ์กัน เพื่อทำให้มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบของสารตัวอย่างเท่ากับมุมสะท้อนจากสารตัวอย่างเป็นครึ่งหนึ่งของมุมเลี้ยวเบน

การทำงานของเครื่องมือหัววัดจะเคลื่อนที่โดยความเร็วของหัววัดถูกควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ และจะสัมพันธ์กับความเร็วของกระดาษกราฟ ซึ่งสามารถเปลี่ยนความเร็วของกระดาษกราฟได้ตามความเหมาะสม สำหรับมุมเลี้ยวเบนซึ่งอ่านได้หน้าปัทม์ของเครื่องนั้นเป็นมุมของ 2θ เมื่อความเข้มของรังสีเอกซ์เข้าหัววัดจะถูกขยายและส่งไปยังเครื่อง data-colletion-unit เข้าสู่เครื่องบันทึกอัตโนมัติ ไปยังปากกาเขียนกราฟที่ความสูงของยอดพีคสูงมากซึ่งจะมากน้อยตามความเข้มของรังสี "เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์" (X-ray diffractometer) มีส่วนประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ส่วนประกอบสำคัญของ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์[18]

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.1-100 A เมื่อยิงรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับ interplanar spacing ของผลึกเข้าสู่ผลึกสารจะทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ ดังนั้น ถ้าเราทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ก็สามารถคำนวณหา interplanar spacing ของผลึกสารนั้นได้โดยอาศัยการอธิบายด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) จะได้ว่า

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad \text{.....(1.9)}$$

เมื่อ d = interplanar spacing (หรือเรียกว่า d-spacing)

θ = Bragg's angle

λ = ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์

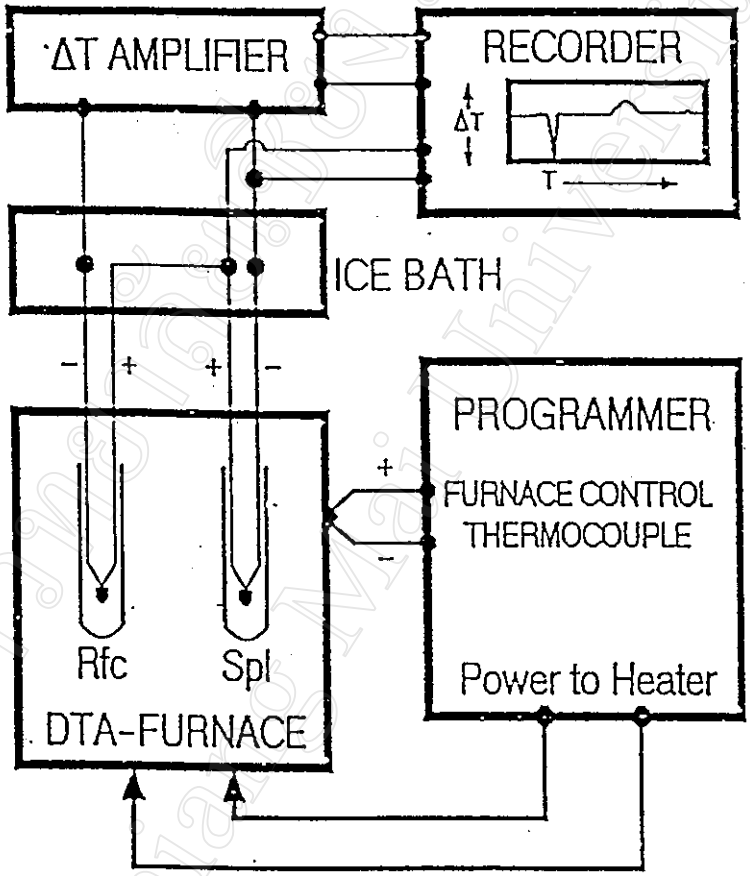
n = 0, 1, 2, 3, ...

1.11 การวิเคราะห์สารด้วยวิธี ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซีส (Differential Thermal analysis, DTA)[11]

การวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาวิเคราะห์สารเพราะสามารถแสดงสมบัติทางความร้อนของสารได้หลายอย่าง ซึ่งการวิเคราะห์ทางความร้อนนี้จะเป็น การติดตามผลการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฉพาะของสารโดยเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะแตกต่างไปขึ้นกับชนิดของสาร

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิของการหลอมตัว (melting temperature, T_m) ซึ่งอุณหภูมิช่วงนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานของตัวมันเองอย่างชัดเจน โดยเครื่อง DTA จะใช้วิธีการวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานโดยเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่สาร แล้วแสดงออกมาในรูปกราฟ DTA เรียกว่า เทอร์โมแกรม (thermogram) โดยทั่วไปแล้วเครื่อง DTA จะใช้สารมาตรฐานเป็นตัวเปรียบเทียบ ซึ่งสารมาตรฐานนี้จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิน้อยมากหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเลยในช่วงที่ใช้ในการทดลอง สารมาตรฐานที่ใช้ เช่น อลูมินา (alumina) จะมีช่วงอุณหภูมิใช้งานสูงถึง 1500 ^{0}ซ จะวัดพลังงานแตกต่างของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งจะบอกถึงพลังงานที่สารตัวอย่างดูดเข้าไปหรือคายออกมา

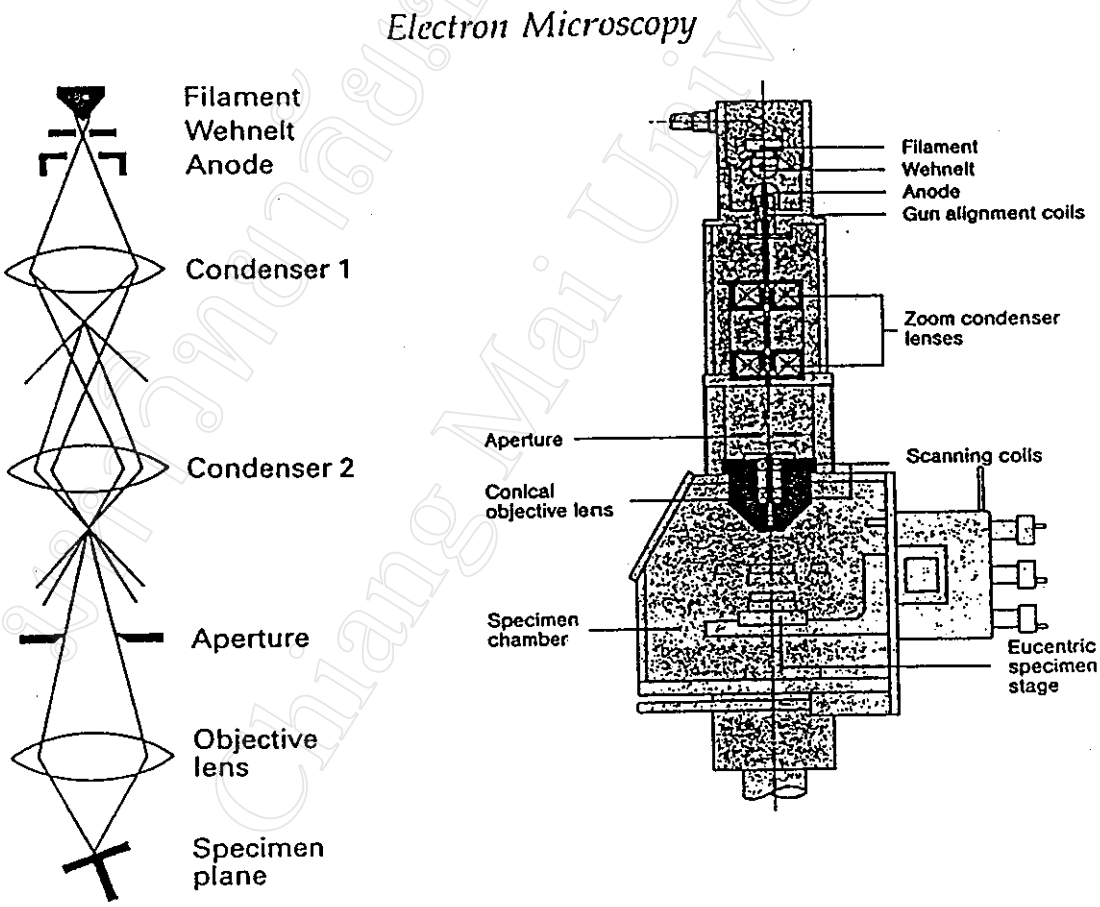
การวิเคราะห์ด้วย DTA แสดงได้ดังรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 การวิเคราะห์ด้วย DTA[11]

1.12 การวิเคราะห์สารโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy,SEM)[3]

ใช้ในการศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคในลักษณะ 3 มิติ โดยใช้หลักการเดียวกับการถ่ายภาพ แต่มีแหล่งกำเนิดแสงเป็นลำอิเล็กตรอนที่เกิดจากความร้อน ดังในรูปที่ 1.7 มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเป็นทังสเตน (W) และให้ความร้อนโดยใช้กระแสไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งจะมีลักษณะกระจาย จึงมี condenser lens เพื่อให้ลำอิเล็กตรอนมีพลังงานมากขึ้น และส่งผ่านช่องรับแสง ไปยังตัวอย่าง โดยมี objective lens เป็นตัวปรับความชัด



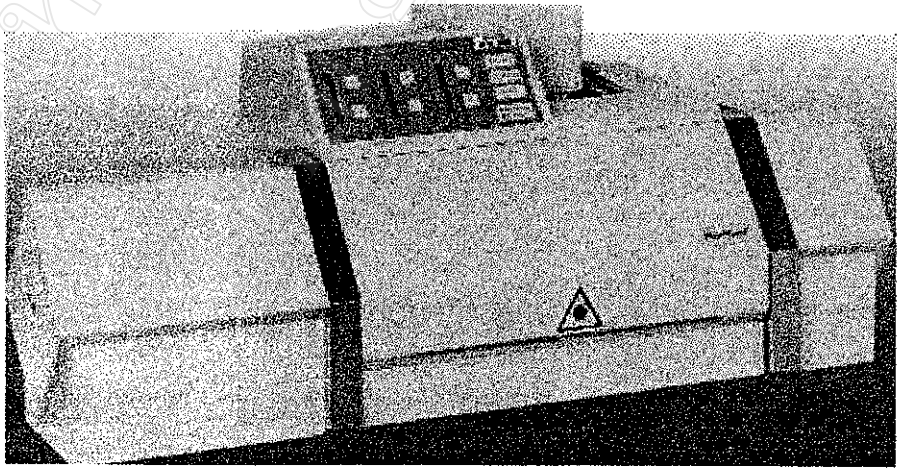
รูปที่ 1.7 การวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[3]

1.13 การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคโดยเครื่องมือ particle size analyzer[19]

การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคนั้นทำได้หลายวิธีด้วยกัน วิธีง่ายๆเช่นการร่อนด้วยตะแกรงที่มีตาขนาดต่างๆกันแล้วนำมาคำนวณหาการกระจายโดยใช้ขนาดของตาของตะแกรงเป็นตัวกำหนด ในปัจจุบันนิยมใช้เครื่องตรวจวัดการกระจายตัวของอนุภาคที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์เมื่อกระทบกับอนุภาคในตัวกลางที่เป็นของเหลวโดยในการทดลองนี้จะใช้เครื่องรุ่น analysette 22 economy ซึ่งจะมีโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ช่วยในการคำนวนขนาดอนุภาคจากแสงเลเซอร์ที่เกิดการเลี้ยวเบน โดยมีข้อมูลทางเทคนิคดังนี้

Operating principle	Laser diffraction technology (Fraunhofer and/or Mie theory)
Measuring range	0.1 - 600 μm
Sample quantity	0.2-1g in liquid suspension
Analysis time	10 sec.
Minimum requirment	Pentium MMX processor, 16 MB ram
Dispersion unit	liquid dispersing unit intergrate with 400 ml ultrasonic cleaning bath

เครื่องมือ particle size analyser แสดงดังรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 เครื่องมือ particle size analyser[19]

1.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Phule and Risbud[14] ได้รายงานถึงการเตรียมแบเรียมติตาเนตโดยวิธีที่สำคัญ คือ วิธี sol-gel, alkoxide, hydrothermol, citrate, freeze-drying และ oxalate พบว่า วิธีทาง oxalate จะให้แบเรียมติตาเนตผงละเอียดให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่สูงและมีความบริสุทธิ์สูง

Miha[20] ได้ศึกษาผลของขนาดอนุภาคแบเรียมติตาเนต เมื่อมีการ dope ด้วย La^{3+} ซึ่งเป็น donor doped โดย lantanium จะเข้าไปแทนที่ barium พบว่า หลังการเผาขนาดอนุภาคจะเล็กและสม่ำเสมอ รวมทั้งมีความหนาแน่นสูงขึ้น

Ben et al.[21] ได้ทำการโดป barium titanate ด้วย manganese โดยใช้วิธี ball milled พบว่าที่ 0.02% ของการโดปจะให้ผงที่มีอนุภาคขนาดเล็ก ประมาณ 9 μm แต่ที่ 0.1 % การโดปจะได้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ประมาณ 12 μm และให้ค่าความต้านไฟฟ้าที่สูงขึ้น

Begg et al.[22] พบว่าขนาดของอนุภาคของผงแบเรียมติตาเนตผงละเอียดต่อโครงสร้าง โดยที่ ถ้าขนาดอนุภาค น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.19 μm โครงสร้างจะเป็น cubic แต่ถ้าขนาดมากกว่าหรือเท่ากับ 0.27 μm จะเป็นแบบ tetragonal

Tunkasiri and Rujijanagul[23] ได้ศึกษาสมบัติของ barium titanate ที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ (ทำการเผาที่อุณหภูมิ 700-1400 ^{0}ซ โดยเพิ่มครั้งละ 100 ^{0}ซ) ขนาดอนุภาคก็เพิ่มขึ้นด้วย

Nozaki et al.[24] ทำการศึกษาขนาดของอนุภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของผงแบเรียมติตาเนตที่เตรียมได้โดยวิธีออกซาเลตซึ่งพบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 750-1100 ^{0}ซ พบว่าขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นด้วย ในส่วนของสมบัติทางไฟฟ้านั้น พบว่า การแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (750-850 ^{0}ซ) จะมีค่าความต้านทานต่ำกว่าการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (1100 ^{0}ซ)

Kim et al.[12] ได้เตรียมตกตะกอน barium titanate โดยวิธี homogeneous precipitation โดยการใช้ diethyl oxalate และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 ^{0}ซ และ 120 ^{0}ซ พบว่า $BaTiO(C_2O_4)_2.4H_2O$ จะเป็นผลึกโดยที่เปลี่ยนแปลงมาจาก amorphous และทำการเผาที่อุณหภูมิ 850 ^{0}ซ พบว่าขนาดอนุภาคเท่ากับ 0.2 μm ซึ่ง $BaTiO_3$ ที่ได้จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal

Langhammer et al.[17] ศึกษาผลของการเติม $MnCO_3$ ปริมาณต่างๆ ลงใน $BaTiO_3$ ที่เตรียมโดยวิธี mixed oxide ซึ่งพบว่าที่ 1.5-1.8 mol% Mn มีผลทำให้การเติบโตของเกรนลดลงและที่มากกว่า 1.8 mol% Mn โครงสร้างของ $BaTiO_3$ จะเป็น hexagonal

Hsiang and Yen[13] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเติบโตของ ferroelectric domain และขนาดอนุภาคโดยที่ $BaTiO_3$ ที่ได้จากการตกตะกอนร่วม จะพบว่ามีขนาดเล็กกว่า 30 nm แต่เมื่อมีการเติม $MnCl_2$ และ $LaCl_3$ ลงไปด้วย พบว่า $BaTiO_3$ มีขนาดอนุภาคประมาณ 30-100 nm และจะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก cubic ไปเป็น tetragonal

Park et al.[14] ได้ศึกษาการรวมตัวเป็น barium titanate จาก barium titanyl oxalate (BT oxalate) พบว่า การเติมโตของ BT oxalate จะไม่สมมาตรและขนาดอนุภาคของ BT oxalate สามารถที่จะควบคุมได้โดยบ่มในน้ำ ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ กัน พบว่า เงื่อนไขการบ่มที่ 25 ^{0}C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผงจะมีความสมมาตรและสามารถวัดขนาดอนุภาคได้ 0.4 μm และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลา ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นและการรวมตัวจะมีความไม่สมมาตร

John et al.[25] เปรียบเทียบขนาดอนุภาคของแบเรียมติตาเนตผงละเอียดโดยใช้กรดออกซาลิกและไดเอธิลออกซาเลตเป็นตัวตกตะกอนพบว่าให้ผลที่ใกล้เคียงกัน แต่ผงที่มีติตาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเจือปนจะมีการเกาะกันของอนุภาคน้อยกว่าและขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงที่มีแบเรียมคาร์บอเนตเป็นสารมลทิน

Prasadarao et al.[15] ศึกษาถึง pH ที่มีผลต่อการตกตะกอนของแบเรียมติตานิลออกซาเลต พบว่า ที่ pH 3-5 ตะกอนจะอยู่ในรูปแบเรียมติตานิลออกซาเลต แต่ที่ pH 5-7 จะมีการเจือปนของแบเรียมติตานิลไฮดรอกซีออกซาเลต และที่ pH 7-10 ตะกอนที่ได้จะอยู่ในรูปแบเรียมออกซาเลตและติตานิลไฮดรอกไซด์

Suasmoro et al.[26] ศึกษาการเตรียมผงแบเรียมสทรอนเซียมติตาเนต โดยวิธีออกซาเลต ผลการศึกษาทางความร้อน พบว่า ที่อุณหภูมิ 250 ^{0}C จะมีการสูญเสียน้ำหนักน้ำ และที่อุณหภูมิ 450 ^{0}C จะเกิดการสลายตัวของออกซาเลต และที่อุณหภูมิ 700 ^{0}C จะได้ single phase ของแบเรียมสทรอนเซียมติตาเนต โดยมีขนาดอนุภาค 0.2 μm และมีโครงสร้างเป็น tetragonal ซึ่ง Sr^{2+} จะเข้าไปแทนที่อนุภาคของ Ba^{2+} จึงเขียนสูตรทั่วไปเป็น $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

1.15 วัตถุประสงค์ ของการศึกษา

1. ทดลองเตรียมผงละเอียดของ $BaTiO_3$ โดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)
2. ศึกษาหาเงื่อนไข ปัจจัยที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงละเอียดของ $BaTiO_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูง
3. ตรวจสอบขนาดของอนุภาค ลักษณะทางโครงสร้าง พฤติกรรมการเกิดเฟส และสมบัติต่างๆ ของ $BaTiO_3$ ที่เตรียมได้ในรูปผงละเอียดและทดลองเตรียมเซรามิกของ $BaTiO_3$ เพื่อทำเป็นตัวเก็บประจุ
4. ศึกษาอิทธิพลของการเติมสารเจือแมงกานิสอะซิเตทเตตระไฮเดรทต่อสมบัติหรือพฤติกรรมของ $BaTiO_3$
5. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในการเตรียม (processing) ขนาดอนุภาค และสมบัติของ $BaTiO_3$ ที่ได้

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Chiang Mai University