

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติทางไดอิเล็กทริก

อะตอมประกอบด้วยกลุ่มของโปรตอนและกลุ่มของอิเล็กตรอน ในสภาวะปกติมีศูนย์กลางร่วมกัน แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่อะตอมทำให้ศูนย์กลางของอิเล็กตรอนกับของโปรตอนแยกออกจากกันโดยกลุ่มโปรตอนถูกผลักไปในทิศของสนาม ขณะที่กลุ่มอิเล็กตรอนถูกผลักไปในทิศตรงข้าม แต่กระบวนการดังกล่าวไม่ได้ทำให้ประจุหลุดออกจากอะตอมไปเป็นประจุอิสระ เรียกสภาพการเคลื่อนย้ายของศูนย์กลางประจุออกจากกันว่า การก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment)

ในธรรมชาติมีสารบางชนิดที่โมเลกุลก่อตัวเป็นขั้วคู่ไฟฟ้าอยู่แล้ว โดยไม่ได้อยู่ในสนามไฟฟ้า แต่การจัดเรียงขั้วคู่ไฟฟ้างดังกล่าวยังไม่เป็นระเบียบจึงไม่แสดงสมบัติออกมา และจะแสดงสมบัติเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า เรียกโมเลกุลชนิดนี้ว่า โมเลกุลมีขั้ว และเรียกขั้วคู่ไฟฟ้างดังกล่าวว่าขั้วคู่ถาวร เช่น โมเลกุลของน้ำ เป็นต้น

นอกจากนั้นในธรรมชาติยังมีสารบางประเภทที่นอกจากจะมีขั้วคู่ถาวรแล้ว ขั้วคู่ดังกล่าวยังจัดเรียงตัวได้โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยสนามไฟฟ้าจากภายนอก ซึ่งจากสภาพดังกล่าวทำให้สารประเภทนี้แสดงอำนาจไฟฟ้าออกมาด้วยตัวมันเอง และเรียกสารประเภทนี้ว่า สารไฟฟ้าเฟอร์โร

สนามไฟฟ้าเฉพาะที่ (Local field)

(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)

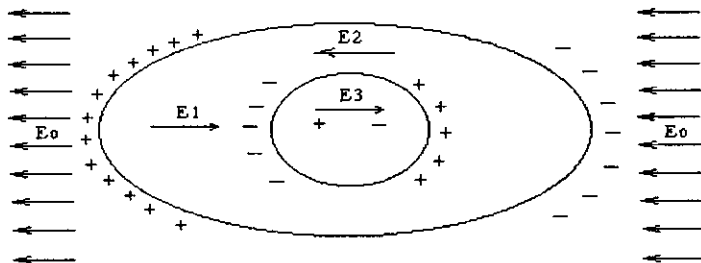
การให้สนามไฟฟ้ากับสารไดอิเล็กทริกทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งจะก่อสนามไฟฟ้าขึ้นภายในเนื้อสารและสนามที่เกิดขึ้นจะแตกต่างกันออกไปตามลักษณะของแต่ละบริเวณที่แตกต่างกันภายในเนื้อสาร สนามไฟฟ้าสุทธิภายในเนื้อสารในรูปของสนามต่างๆเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้ (ดูภาพประกอบ 1)

$$\vec{E}_T = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad 2.1$$

โดย	E_0	คือ	สนามไฟฟ้าภายนอก
	E_1	คือ	สนามลดการเป็นขั้ว
	E_2	คือ	สนามลอเรนซ์
	E_3	คือ	สนามเนื่องจากขั้วภายในโพรง

ภาพประกอบ 1 แสดงการก่อดั้วของสนามไฟฟ้าภายในเนื้อสารเมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอก

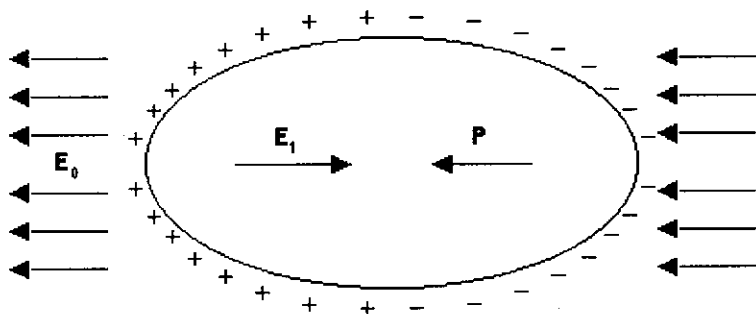
(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)



1. สนามลดการเป็นขั้ว (depolarization field : E_1)

ภาพประกอบ 2 แสดงการก่อดั้วสนามลดการเป็นขั้ว

(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)



จากรูปที่ 2.2 เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอก (E_0) กับสารไดอิเล็กทริก คู่ขั้วของโมเลกุลจะเรียงตามสนามไฟฟ้าตลอดเนื้อสาร ทำให้เกิดประจุลบสุทธิที่ผิวด้านเดียวกับสนามไฟฟ้าและประจุสุทธิบวกที่ผิวด้านตรงข้ามทำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายใน (E_1) เรียกว่าสนามลดการเป็นขั้วซึ่งมีทิศตรงข้ามกับสนามภายนอกเขียนได้ดังสมการที่ 2.2

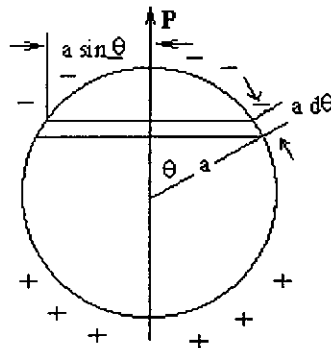
$$E_1 = -\frac{P}{\epsilon_0} \tag{2.2}$$

เมื่อ P คือ โพลาริเซชัน
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ เท่ากับ
 $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$

2. สนามลอเรนซ์ (Lorentz field : E_2)

(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)

ภาพประกอบ 3 แสดงการเกิดสนามลอเรนซ์



จากภาพประกอบ 3 เมื่อสนามไฟฟ้าภายนอกก่อให้เกิดสนามลดการเป็นขั้วแล้ว หากภายในเนื้อสารมีโพรงทรงกลมอยู่ สิ่งที่เกิดขึ้นภายในบริเวณที่ว่างคือ สนามไฟฟ้าลดการเป็นขั้วจะไปเรียงขั้วคู่ที่อยู่บริเวณผิวของโพรงทรงกลมขึ้นในลักษณะเดียวกันกับที่สนามไฟฟ้าภายนอกเหนี่ยวนำให้เกิดสนามไฟฟ้าลดการเป็นขั้ว ทำให้เกิดประจุที่บริเวณผิวของโพรงทรงกลม โดยเกิดประจุลบที่ผิวด้านเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกและประจุบวกที่ผิวด้านตรงข้าม ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในซึ่งเรียกสนามไฟฟ้างกล่าวว่าเป็นสนามลอเรนซ์ โดยสนามลอเรนซ์มีทิศตรงข้ามกับสนามลดการเป็นขั้วแต่มีทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอก

โดยสนามลอเรนซ์มีค่า

$$E_2 = \int_0^\pi (a^{-2}) (2\pi a \sin \theta) (a d\theta) (P \cos \theta) (\cos \theta) \quad 2.3$$

$$E_2 = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad 2.4$$

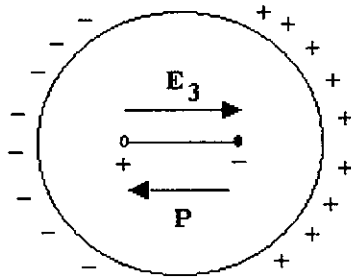
เมื่อ a คือ รัศมีของ โพรง

$2 \pi a \sin \theta \cdot a d\theta \cdot P \cos \theta$ คือ จำนวนประจุบนผิวทรงกลม

3. สนามเนื่องจากขั้วภายในโพรง (E_3)

(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)

ภาพประกอบ 4 แสดงการเกิดสนามเนื่องจากขั้วภายในโพรงลอเรนซ์



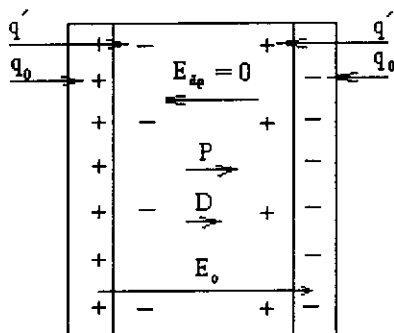
จากภาพประกอบ 4 ภายในโพรงลอเรนซ์มีขั้วคู่ไฟฟ้าของโมเลกุลอากาศอยู่ เมื่อเกิดสนามลอเรนซ์ขึ้น ทำให้เกิดการเรียงตัวของขั้วคู่ไฟฟ้าภายในโพรงแล้วทำให้เกิดสนามไฟฟ้า (E_3) เนื่องจากขั้วคู่ภายในโพรงลอเรนซ์ขึ้น โดยสนามไฟฟ้างี้มีค่าเท่ากับผลรวมของสนามที่เกิดจากทุกขั้วคู่ แทนค่าสนามไฟฟ้าทั้งหมดที่เกิดขึ้นกับเนื้อสารในสมการ 2.1

$$E_i = E_o - \left(\frac{2P}{3\epsilon_o} \right) \tag{2.5}$$

2.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความสามารณในการโพลไรซ์

ภาพประกอบ 5 แสดงการเกิดโพลไรเซชันในสารไดอิเล็กทริก

(ที่มา : หนังสือ The Solid State. 1988)



เมื่อใส่สารไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นโลหะที่มีสนามไฟฟ้าภายนอก (E_0) และประจุ q_0 อยู่บนแผ่นโลหะทั้งสอง สนามไฟฟ้าภายนอกจะทำให้เกิดประจุโพลาไรซ์ที่ผิวของสารไดอิเล็กทริก (q') ซึ่งสนามเนื่องจากประจุโพลาไรซ์หรือสนามลดการเป็นขั้วมีค่าเป็นศูนย์ ($E_{dp}=0$) เนื่องจากประจุบนสารไดอิเล็กทริกไปสร้างสนามหักล้างกับสนามไฟฟ้าเนื่องจากประจุบนแผ่นโลหะ โดยมีค่าการขจัดทางไฟฟ้า (electric displacement) ดังสมการ

$$D = \epsilon_0 E + P \quad 2.6$$

แต่ถ้าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ สนามไฟฟ้า E จะเท่ากับสนามไฟฟ้าภายนอก E_0 ดังนั้นสมการ 2.6 จึงเป็น

$$D = \epsilon_0 E_0 \quad 2.7$$

จาก 2.6 และ 2.7 ได้

$$E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0} \quad 2.8$$

แทนค่า 2.8 ใน 2.5 ได้

$$E_i = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad 2.9$$

จากสมการ 2.9 เห็นได้ว่าค่าสนามไฟฟ้าเฉพาะที่มีค่ามากกว่าค่าสนามไฟฟ้าภายนอกอยู่ $1/3\epsilon_0$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสนามไฟฟ้าเฉพาะที่มีอิทธิพลต่อการทำให้เป็นขั้วของอะตอมหรือโมเลกุลของสาร และสนามไฟฟ้าเฉพาะที่ที่เกิดขึ้นภายในเนื้อสารจะมีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ขั้วขึ้นตามความสัมพันธ์

$$p = \alpha E_i \quad 2.10$$

โดย α คือค่าคงที่ของการทำให้เป็นขั้วซึ่งค่าดังกล่าวเป็นสมบัติของอะตอมหรือโมเลกุล ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับลักษณะของผลึกที่อะตอมหรือโมเลกุลมารวมตัวกัน จากความสัมพันธ์ในสมการ 2.10 ได้โพลาไรเซชันของผลึกมีค่าเป็น

$$P = \sum_j N_j p_j$$

หรือ

$$P = \sum_j N_j \alpha_j E_{l(j)} \quad 2.11$$

เมื่อ

N_j	คือ	จำนวนไดโพลต่อหน่วยปริมาตร
α_j	คือ	ค่าของการทำให้เป็นขั้วของอะตอมที่ j
$E_{l(j)}$	คือ	สนามไฟฟ้าเฉพาะที่ที่ตำแหน่งอะตอม j

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าของการทำให้เป็นขั้วพบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าภายนอกกับสนามไฟฟ้าเฉพาะที่ ดังนั้นแทนค่าสมการ 2.9 ในสมการ 2.11 ได้

$$P = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left[E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \right] \quad 2.12$$

ให้ P/E คือค่าความซึมซาบทางไฟฟ้า (electric susceptibility: χ) ดังนั้น

$$\chi = \frac{P}{E}$$

หรือ

$$\chi = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{\left[1 - \left(\frac{1}{\epsilon_0} \right) \sum_j N_j \alpha_j \right]} \quad 2.13$$

จาก $\epsilon_r = 1 + \chi$ ดังนั้นสมการ 2.13 จัดใหม่ได้เป็น

$$\epsilon_r = \frac{\left[1 + \left(\frac{2}{3\epsilon_0} \right) \sum_j N_j \alpha_j \right]}{\left[1 - \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{3\epsilon_0} \right]} \quad 2.14$$

$$s \cong \frac{3(T - T_c)}{C} \quad 2.19$$

เมื่อ C คือค่าคงที่คูรี และแทน 2.19 ใน 2.18 ได้

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad 2.20$$

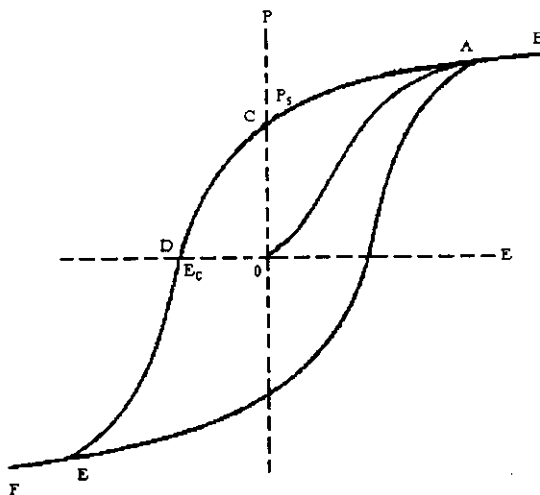
จากสมการ 2.20 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารขึ้นอยู่กับอุณหภูมิคูรีและเรียกสมการ 2.20 ว่า Curie – Weiss Law (ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)

2.4 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric crystal)

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ผลึกที่มีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรค้างอยู่ภายในเนื้อสารแม้ไม่อยู่ในสนามไฟฟ้าภายนอก โดยทั่ว ๆ ไปเมื่อเราทำสารไดอิเล็กทริกวางในสนามไฟฟ้าจะเกิด โพลาริเซชันขึ้นภายในเนื้อสาร และเมื่อเอาสนามไฟฟ้าออกโพลาริเซชันภายในจะลดลงเป็นศูนย์ทันทีแต่มีสารบางชนิด ที่เมื่อเอาสนามไฟฟ้าภายนอกออกแล้วโพลาริเซชันจะลดลงแต่ไม่เป็นศูนย์ทันที แต่จะเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ โดยที่ E_c คือ สนามบังคับ โดยผลึกที่มีคุณสมบัติดังกล่าวเรียกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิวิกฤติ หรือต่ำกว่า แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเปลี่ยนไปเป็นผลึกในสถานะพาราอิเล็กทริก

ภาพประกอบ 6 แสดงวงจรรถ้ำ (hysteresis loop) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

(ที่มา : หนังสือ Fundamental of Solid State Physics. 1988)

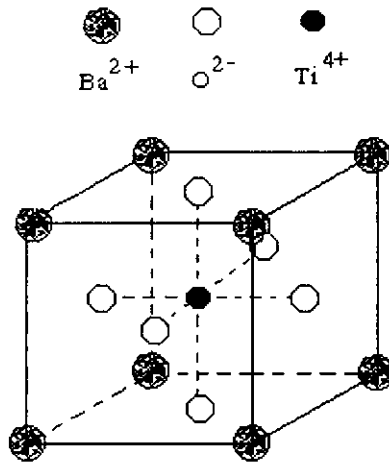


แบเรียมไทเทเนท

แบเรียมไทเทเนทเป็นวัสดุเซรามิกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติไดอิเล็กทริก และมีโครงสร้างแบบ เพอโรฟสไกต์ (Perovskite)

ภาพประกอบ 7 แสดงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนท

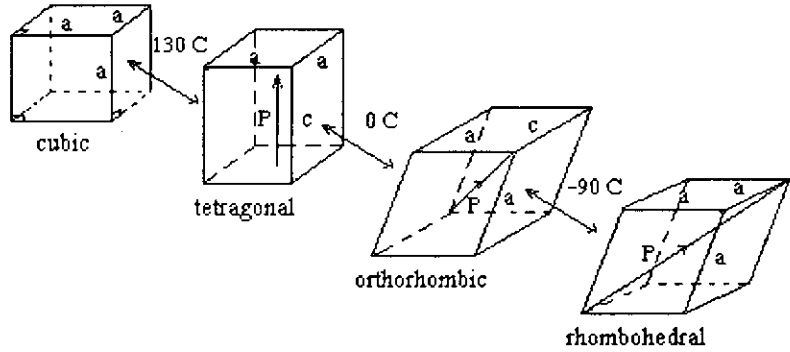
(ที่มา : หนังสือ Introduction to Solid State Physics. 1971.)



หน่วยเซลล์ของ แบเรียมไทเทเนทแสดงดังรูปคือ มีอะตอมแบเรียมวางอยู่ที่มุมทั้ง 4 ของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนอยู่ที่ตรงกลางของด้านทั้งสี่และไทเทเนียมวางอยู่ที่ตรงใจกลางของลูกบาศก์ และสำหรับผลึกเดี่ยวของแบเรียมไทเทเนทจะมีโครงสร้างเป็นแบบโค้งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิโดย ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ จะมีโครงสร้างคือ

1. ที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิวิกฤติ (130°C) หน่วยเซลล์เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งจะไม่แสดงสมบัติของสารไฟฟ้าเฟอร์โรออกมาเนื่องจากมีความสมมาตรของจุดกึ่งกลางและแกนที่มีซ้ำหายไป
2. ที่อุณหภูมิ 0 ถึงประมาณ 130 องศาเซลเซียสหน่วยเซลล์เป็นเตตระโกนอล
3. ที่อุณหภูมิอยู่ระหว่าง -90 ถึง 0 องศาเซลเซียสหน่วยเซลล์เป็น ออโทโรมบิก และ
4. ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -90 องศาเซลเซียส เป็น รอมโบฮีดรัล

ภาพประกอบ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงหน่วยเซลล์ที่อุณหภูมิต่างๆกันของ
แบเรียมไทเทเนท
(ที่มา : หนังสือ Electroceramics. 1997)



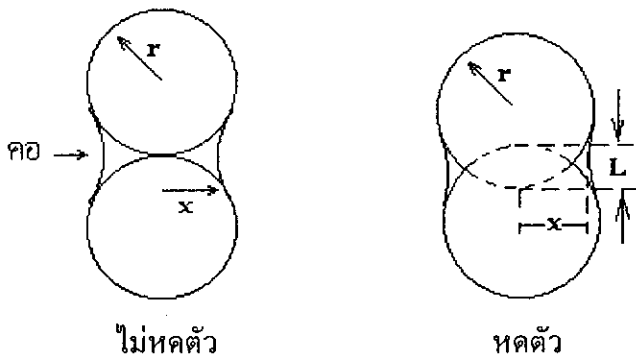
สาเหตุที่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤติแล้วหน่วยเซลล์ของแบเรียมไทเทเนทเปลี่ยนจากลูกบาศก์เป็น เตตระโกนอล เพราะ Ti^{4+} เลื่อนตำแหน่งจากระนาบเดียวกับ O^{2-} ไปตามแกน c เท่ากับ 0.09 nm ซึ่งทำให้สมมาตรหายไป และแสดงขั้วคู่ขึ้นมาในทิศของแกน c หรือเป็นการเปลี่ยนสถานะไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.5 กระบวนการเผาอบผงึก

กระบวนการเผาอบผงึกคือ กระบวนการเคลื่อนอะตอมให้เข้าใกล้ชิดกันด้วยพลังงานความร้อน แต่ไม่หลอมรวมกัน ซึ่งในกระบวนการเผาอบผงึกนั้น การควบคุมบรรยากาศของสิ่งแวดล้อมขณะเผาอบผงึกถือเป็นเรื่องที่สำคัญ ทั้งนี้เพื่อต้องการขจัดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่ต้องการออกไป เช่น การเกิดออกไซด์ขณะที่เพิ่มอุณหภูมিরะหว่างเผาอบผงึก นอกจากนั้นการลดความร้อนภายหลังจากเผาอบผงึกแล้ว จะต้องไม่เร็วจนเกินไป

ภาพประกอบ 9 แสดงการเชื่อมติดกันของเนื้อสารขณะเผาอบผงึก

(ที่มา : นรินทร์ สิริรัตนวิวัฒน์กุล และคณะ. J. Sci. Fac. CMU. 1983)



จากรูปจะเห็นว่า การเจริญเติบโตของส่วนคอ นั้นขึ้นอยู่กับ การเคลื่อนที่ของสสาร หรือการไหลออกจากช่องว่างระหว่างอนุภาคและรูพรุน ซึ่งการเคลื่อนที่หรือการขนส่งของผลึกเป็นไปโดยการแพร่

Kueznski ได้ให้ความสัมพันธ์ถึงการเจริญเติบโตของคอด้วยสมการ

$$\frac{X^n}{r^m} = kt \quad 2.21$$

เมื่อ	x	คือ	รัศมีภายในของคอ (ตามรูป)
	r	คือ	รัศมีของอนุภาค
	t	คือ	เวลา
	k	คือ	ค่าคงที่ขึ้นกับอุณหภูมิ
	m และ n	คือ	ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับกลไกการเกิด

เมื่อพิจารณากระบวนการ เผอบผงนี้พบว่า มีระยะการเกิดการเปลี่ยนแปลง 3 ขั้นตอน คือ
 ระยะแรก คือ คอเริ่มก่อตัวที่จุดสัมผัสระหว่างอนุภาค แต่อนุภาคยังแบ่งแยกกันอยู่
 ระยะที่สอง คือ ระยะกลางที่คอเริ่มโตขึ้น ทำให้อนุภาคแต่ละอนุภาคเข้มติดกัน
 ระยะที่สาม คือ ระยะสุดท้ายที่ช่องว่างระหว่างอนุภาคถูกปิดกั้นและการขนส่งระหว่างพื้นผิวและไอถูกจำกัดออกไป

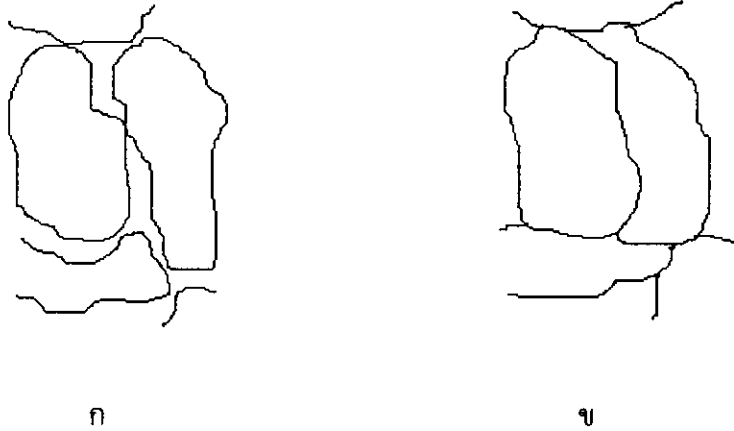
แต่ในกระบวนการเผอบผงนี้จะพบปัญหาที่สำคัญประการหนึ่ง คือ การขึ้นชั้นอัตราการผลิต หรือความหนาแน่นในระหว่าง เผอบผง ซึ่งอธิบายได้จากความสัมพันธ์

$$\frac{V_0 - V_s}{V_s - V_{th}} = kt^n \quad 2.22$$

เมื่อ	V_0	=	ปริมาตรเริ่มต้น
	V_s	=	ปริมาตรหลังจากเผอบผง
	V_{th}	=	ปริมาตรเมื่อความหนาแน่นสมบูรณ์แล้ว
	k	=	อัตราคงที่ขึ้นกับอุณหภูมิ
	n	=	ค่าคงที่เกี่ยวข้องกับกลไกของการเผอบผง

ภาพประกอบ 10 แสดงกลไกการเผาอบผนึก

(ที่มา : นรินทร์ สิริรัตนวัฒน์กุล และคณะ. J. Sci. Fac. CMU. 1983)



พิจารณาจากรูป ก ระยะห่างระหว่างอนุภาคยังมีค่ามากทำให้การเข้ามารวมกันของอะตอมยังเป็นไปได้ได้น้อย เมื่อเวลาและอุณหภูมิสูงขึ้นอยู่ในระดับที่พอเหมาะอะตอมเคลื่อนที่โดยการแพร่ไปยังอนุภาคข้างเคียงทำให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคหายไป และอนุภาคเริ่มติดกันดังรูป ข

ปัจจัยที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมขณะเผาอบผนึก

1. การระเหยจากผิวหน้าหนึ่งและไปควบแน่นติดกับอีกผิวหน้าหนึ่ง
2. การแพร่ตลอดผิวหน้าของเกรน
3. การแพร่ในทิศทางตรงกันข้ามของช่องว่างระหว่างอะตอมผ่านเกรน

จะเห็นได้ว่ากลไกของการเผาอบผนึกเป็นเรื่องที่เกี่ยวข้องกับอะตอมโดยตรง การแพร่ในทิศทางตรงกันข้าม จะทำให้จุดศูนย์กลางของเกรนเคลื่อนเข้าใกล้กัน และทำให้เกิดการหดตัวระหว่างการเผาอบผนึก

2.6 การวัดขนาดของเกรน (Grain size determination)

วิธีการนี้ใช้ได้ทั้งเกรนที่เป็นแบบ equiaxed และ nonequiaxed grain โดยการลากเส้นตรงตัดผ่านเกรนบนรูปถ่าย แล้วนับจำนวน เกรนที่เส้นตรงตัดผ่าน และเมื่อนำจำนวนเกรนหารด้วยระยะที่ตัดผ่านก็จะได้ขนาดของเกรน และเพื่อให้ได้ขนาดของเกรนที่ใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด ก็ใช้ค่าเฉลี่ยของข้อมูลจากหลาย ๆ จุด

ภาพประกอบ 11 แสดงการหาขนาดของเกรนด้วยวิธีเส้นตัด (line intercept method)

