

บทที่ 2

ความรู้ทางทฤษฎี

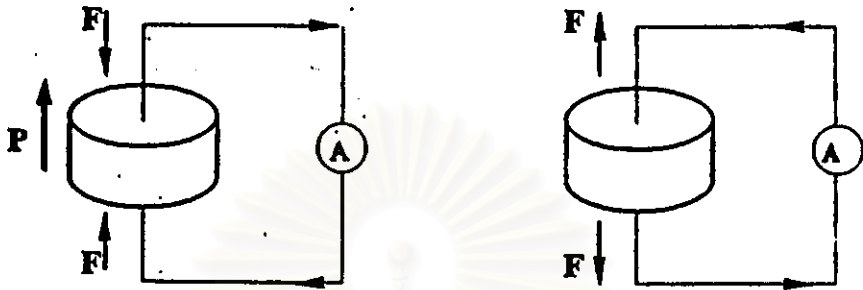
2.1 ความรู้เบื้องต้น

2.1.1 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก

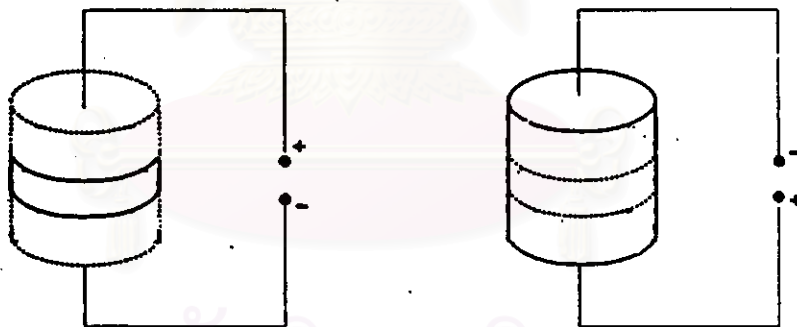
ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) ถูกพบในปีค.ศ. 1880 โดย Curies ระหว่างการศึกษามวลของความสัมพันธ์การเกิดประจุไฟฟ้าของผลึก Quartz และ Rochelle salt⁽¹⁾ และ Hankel เป็นผู้เสนอคำว่า "Piezoelectricity" สำหรับปรากฏการณ์นี้⁽²⁾ ต่อมาในปีค.ศ. 1881 Lippmann ได้ทำนายผลย้อนกลับโดยพิจารณาจากหลักการโมโคนามิกส์ และถูกพิสูจน์โดย Curies ภายในปีเดียวกัน⁽³⁾

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับแรงเค้น (Mechanical stress) จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิด electrical charge หรือ polarization ขึ้น เรียกว่า "ผลทางตรง" (Direct effect) เมื่อนำวงจรต่อเข้ากับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกภายใต้แรงอัดจะมีกระแสไหลเข้าวงจร และหากเปลี่ยนเป็นแรงดึงจะเกิดกระแสไหลในทิศตรงข้าม ดังแสดงรูปที่ 2.1 งานประยุกต์งานจากผลทางตรงเช่น piezoelectric microphones, hydrophones, sonar applications และ vibrational sensing elements เป็นต้น

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดแรงเครียดอัดภายในผลึก (Compressive strain) ทำให้วัสดุเกิดการบิดรูปไปจากเดิม และหากกลับทิศทางของสนามจะเกิดแรงเครียดดึง (Tensile strain) ดังแสดงรูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า "ผลทางอ้อม" (Indirect effect, Converse effect) งานประยุกต์ผลทางอ้อมเช่น gas ignitors, phonograph pickups, ultrasonic transducers, actuators เป็นต้น



1)



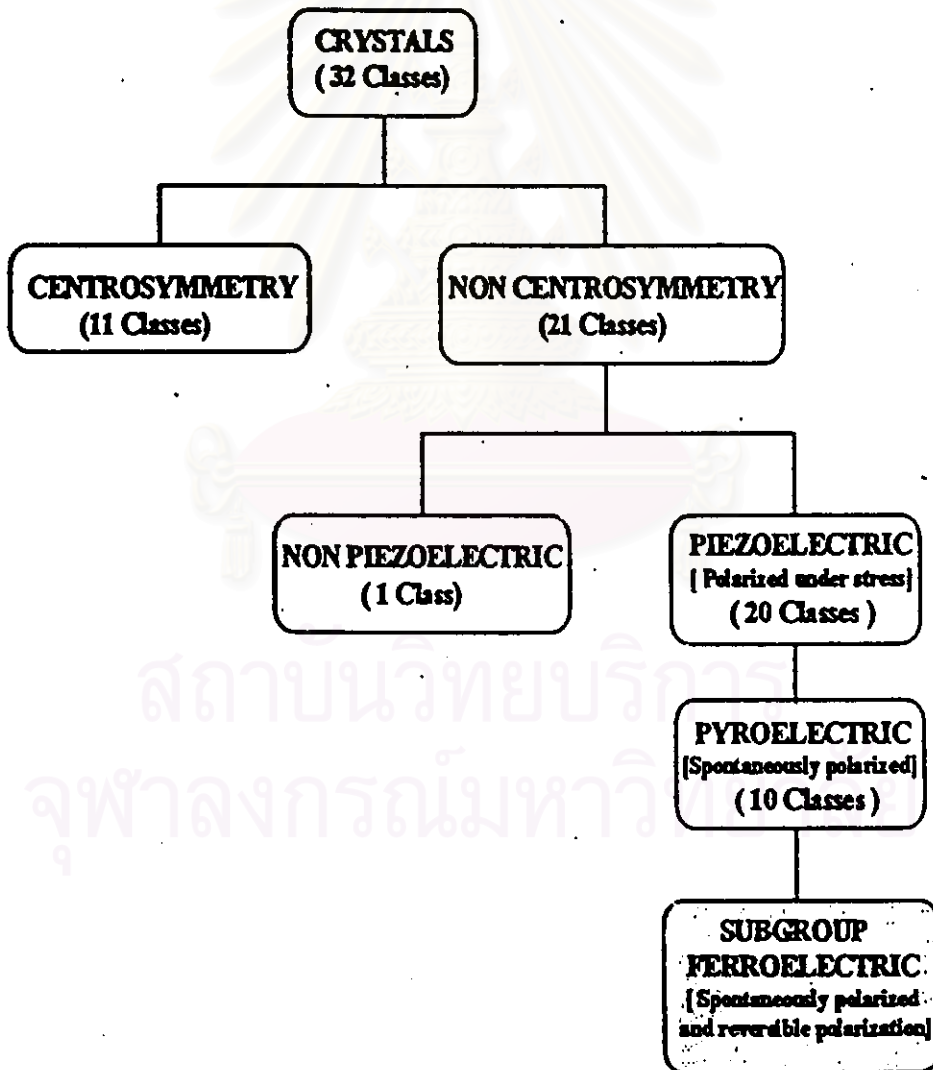
2)

รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก⁽¹⁾

- 1) ผลทางตรง ผลของแรงอัดทำให้เกิดกระแสไหลเข้าวงจร (ขั้วมี) และ
 ผลของแรงดึงทำให้เกิดกระแสไหลออกจากวงจร (ขั้วมี)
- 2) ผลทางอ้อม สนามไฟฟ้าในทิศเดียวกับทิศการโพลาไรซ์ทำให้วัสดุหดตัว (ขั้วมี) และ
 สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามกับทิศการโพลาไรซ์ทำให้วัสดุขยายตัว (ขั้วมี)

2.1.2 ลักษณะของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก

นักผลึกศาสตร์ได้แบ่งระบบโครงสร้างผลึกเป็น 7 ระบบ และโดยสมมาตรของโครงสร้างผลึกสามารถแบ่งผลึกเป็น 32 กลุ่ม (Classes or point groups) ผลึก 32 กลุ่มสามารถแบ่งหมวดได้ดังแสดงรูปที่ 2.2 ผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตร (Lack of center of symmetry) ภายในหน่วยเซลล์มีอยู่ 21 กลุ่ม ผลึกจำนวน 20 กลุ่ม สามารถแสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก ผลึกอีกกลุ่มหนึ่งมีสมมาตรอื่นรวมเข้ามาทำให้ไม่แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก⁽²⁾



รูปที่ 2.2 ระบบผลึกแบ่งได้เป็น 32 กลุ่ม

ผลึก 10 กลุ่มในกลุ่มผลึกเพียโซอิเล็กทริกมี spontaneous polarization แม้จะไม่มีแรงเค้นหรือสนามไฟฟ้ากระทำ และขนาดการโพลาไรซ์สามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “Pyroelectricity” และกลุ่มย่อยในกลุ่มไพโรอิเล็กทริกบางกลุ่มสามารถเปลี่ยนแปลงทิศ spontaneous polarization โดยการให้สนามไฟฟ้า ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “Ferroelectricity”

สารสังเคราะห์ polycrystalline materials ประกอบด้วยผลึกจำนวนมากที่มีทิศทางขั้วไฟฟ้ากระจายหลากหลายทำให้ทิศการโพลาไรซ์เป็นศูนย์และไม่สามารถตรวจวัดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก การจัดทิศขั้วสามารถทำได้โดยการจ่ายสนามไฟฟ้าเพื่อให้ทิศขั้วอยู่ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้ามากที่สุด ทำให้สามารถตรวจสอบปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้ วิธีการดังกล่าวเรียกว่า “การโพล” (Poling) ^(1, 2)



สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.3 สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริก

เมื่อเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกถูกกระทำด้วยแรงเค้นทางกล (Mechanical stress, T) จะเกิด dielectric displacement (D) และในทางตรงข้ามเมื่อเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกถูกกระทำด้วยสนามไฟฟ้า (E) จะเกิดแรงเครียดทางกล (Mechanical strain, S) ภายในวัสดุ สมบัติเพียโซอิเล็กทริกดังกล่าวสามารถแสดงในรูปสมการดังนี้

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (\text{ผลทางตรง}) \quad \text{---- (1)}$$

$$S = s^E T + d^E E \quad (\text{ผลทางย้อน}) \quad \text{---- (2)}$$

โดยที่ d, d^E คือ piezoelectric charge, strain constant
 s^E คือ mechanical compliance ภายใต้สนามไฟฟ้าคงที่
 ϵ^T คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกภายใต้ความเค้นคงที่

จากทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถแสดงความสัมพันธ์ของสมการข้างต้น

เป็น

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad \text{---- (3)}$$

หรือ

$$d = d^E$$

และ

$$g = \frac{E}{T} = \frac{S}{D} \quad \text{---- (4)}$$

โดยที่ g คือ piezoelectric voltage constant

สัมประสิทธิ์ d และ g ยังมีความสัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้าตามสมการ

$$\frac{d}{g} = \epsilon^r = K\epsilon_0 \quad \text{---- (5)}$$

โดยที่ K คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (Relative dielectric constant)
 ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m)

ค่าที่ชี้บ่งความสามารถโดยรวมในการเปลี่ยนแปลงรูปแบบพลังงานของวัสดุคือ electromechanical coupling factor, k มีค่าเท่ากับอัตราส่วนพลังงานที่ถูกเปลี่ยนแปลงต่อพลังงานที่ได้รับตามสมการ

$$k^2 = \frac{\text{พลังงานไฟฟ้าที่ถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานกล}}{\text{พลังงานไฟฟ้าที่จ่ายให้}} \quad \text{---- (6)}$$

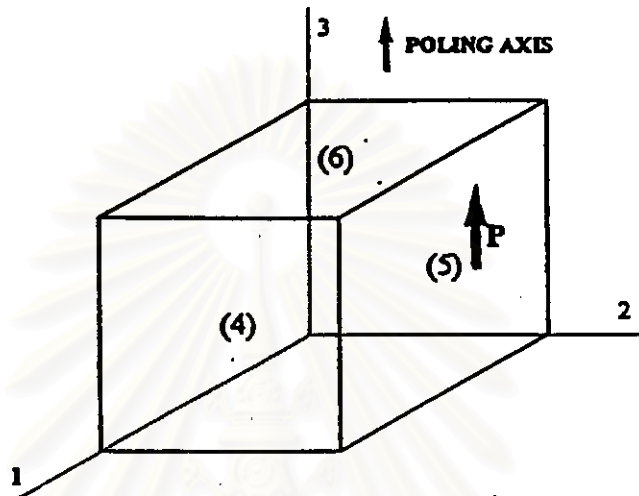
หรือ

$$k^2 = \frac{\text{พลังงานกลที่ถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า}}{\text{พลังงานกลที่จ่ายให้}} \quad \text{---- (7)}$$

ค่าดังกล่าวจะน้อยกว่า 1 เสมอเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานมักไม่เกิดอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ค่า k ยังขึ้นกับรูปร่างของวัสดุด้วย เช่นกรณีของวัสดุแผ่นกลมบาง (Disk) จะวัดเป็นค่า planar coupling factor (k_p)

Piezoelectric coefficients ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกมีค่าขึ้นกับทิศทางของสนามไฟฟ้า การกระจัดทางไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement) แรงเค้น และแรงเครียด ดังนั้นจึงมีค้ำห้อยระบุอยู่ท้ายสัมประสิทธิ์ โดยทั่วไปจะใช้ระบบคู่ลำดับคาร์ทีเซียน (Cartesian coordinate system) ⁽¹⁾ ดังแสดงรูปที่ 2.3 ในการระบุทิศทางต่างๆ ทิศทางการโพลหรือ polar axis มักระบุด้วยแกนหมายเลข 3 ส่วนหมายเลข 1 และ 2 แสดงแกนตั้งฉากกับแกนการโพล หมายเลข 4, 5 และ 6 แทนระนาบเฉือน (Shear plane) ที่ตั้งฉากกับแกน 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

ตัวอย่างเช่น สัมประสิทธิ์ d_{31} แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าตามทิศทางแกน 3 และแรงเครียดในทิศทางแกน 1 ส่วน d_{33} แสดงสนามไฟฟ้าและแรงเครียดในทิศทางแกน 3 เป็นต้น



รูปที่ 2.3 การระบุแกนและระนาบวัสดุเพียโซอิเล็กทริก⁽¹⁾

Piezoelectric coefficient อื่นๆซึ่งสัมพันธ์ในรูปของ hydrostatic stress, d_h แสดง
ความสัมพันธ์

$$d_h = d_{31} + d_{32} + d_{33} \quad \text{---- (8)}$$

สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

$$d_h = d_{33} + 2d_{31} \quad \text{---- (9)}$$

และค่า hydrostatic voltage coefficient, g_h สามารถคำนวณจากสมการ

$$g_h = d_h / K\epsilon_0 \quad \text{---- (10)}$$

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารไดอิเล็กทริกที่ประกอบด้วย dipolar structures (ผิวทั้งสองด้านมี surface charge) ความหนาแน่นของการโพลาไรซ์ (Polarisation density, P) เป็นไดโพลโมเมนต์ลัพธ์ที่เกิดในหนึ่งหน่วยปริมาตรของวัสดุ ความสัมพันธ์ระหว่าง polarization (P) กับสนามไฟฟ้า (E) เป็นไปตามสมการ

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad \text{---- (11)}$$

โดยที่ χ คือ ค่าคงที่ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าภายในวัสดุกับการเกิดโพลาไรซ์ของวัสดุ

วัสดุไดอิเล็กทริกมีความหนาแน่นประจุลัพธ์เท่ากับ dielectric displacement, D นิยามโดย

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \text{---- (12)}$$

ค่า D และ P มีหน่วยเป็น ไดโพลโมเมนต์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (Cm/m^3) หรือความหนาแน่นประจุที่ผิว (C/m^2) จากสมการ P และ D ข้างต้นสามารถเขียนสมการ

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 E (1 + \chi) \quad \text{---- (13)}$$

ค่า χ ของวัสดุไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ตามสมการ

$$1 + \chi = K \quad \text{---- (14)}$$

ดังนั้น

$$D = \epsilon_0 K E \quad \text{---- (15)}$$

วัสดุไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ ไดโพลโมเมนต์จะเปลี่ยนแปลงตามกระแสสลับและเกิดการสูญเสียพลังงาน หากวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในรูปเชิงซ้อนคือ

$$K^* = K' - jK'' \quad \text{---- (16)}$$

โดยที่ K' คือ real part ของ K^*
 K'' คือ imaginary part ของ K^*

ค่า K' แสดง polarisation ที่เกิดขึ้นและค่า K'' แสดงแฟกเตอร์พลังงานสูญเสีย (Loss factor) หรือ dielectric loss การวัดการสูญเสียพลังงานนิยมนำมาวัดในรูปของ loss tangent ตามสมการ

$$\tan \delta = K''/K' \quad \text{---- (17)}$$

ในกรณีที่อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญ จุดคูรี (Curie point, T_c) เป็นอุณหภูมิที่วัสดุมีการสูญเสียสภาพโพลาไรเซชัน หรือ โครงสร้างเปลี่ยนแปลงจากสภาพไปอยู่ในรูป centrosymmetric (Cubic structure) ณ.จุดคูรีทำให้สารไดอิเล็กทริกมีสถานะเป็น paraelectric phase เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรีจะมีสภาพเป็น ferroelectric phase และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี เล็กน้อย และสอดคล้องกับ Curie-Weiss relation คือ

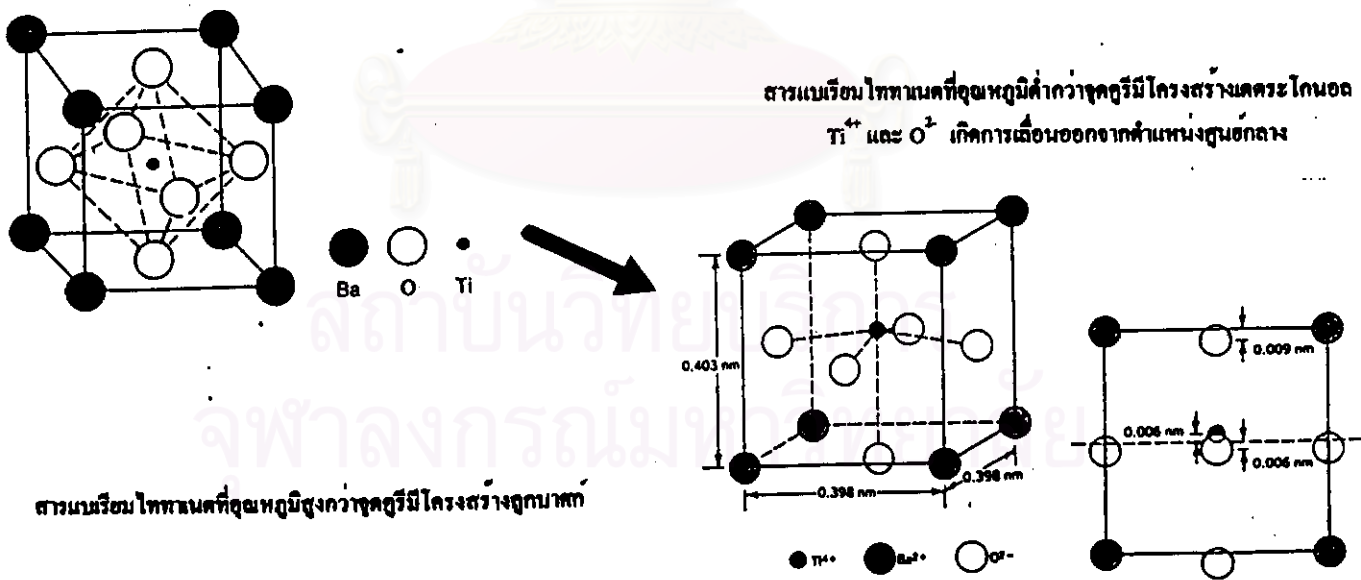
$$K' = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{---- (18)}$$

โดยที่ C คือ Curie constant
 T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature) เป็นอุณหภูมิใกล้เคียงหรือเท่ากับจุดคูรี

2.2 เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเนด

2.2.1 ลักษณะของเซรามิก

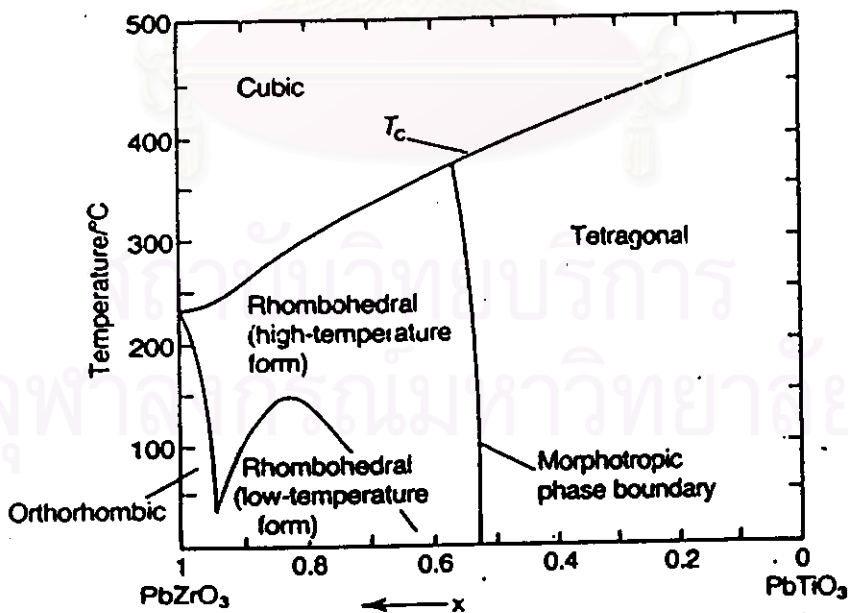
สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเนด ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายสารเลดไททานเนด (PbTiO_3) และสารแบเรียมไททานเนด (BaTiO_3) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ cubic perovskite ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดคูรี โครงสร้างหน่วยเซลล์ของสารแบเรียมไททานเนดแสดงดังรูปที่ 2.4 ประกอบด้วยไอออนของแบเรียม (Ba^{2+}) ที่มุมลูกบาศก์ ไอออนของออกซิเจน (O^{2-}) ที่บริเวณกึ่งกลางด้านแต่ละด้านของลูกบาศก์ และไอออนของไททานเนียม (Ti^{4+}) ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดคูรี (ประมาณที่ $125\text{-}135^\circ\text{C}$ สำหรับสารแบเรียมไททานเนด) Ti^{4+} เกิดการเลื่อนออกจากตำแหน่งศูนย์กลางทำให้เกิดลักษณะไดโพลและโครงสร้างผลึกเป็นรูปเตตระโกนอล⁽⁴⁾



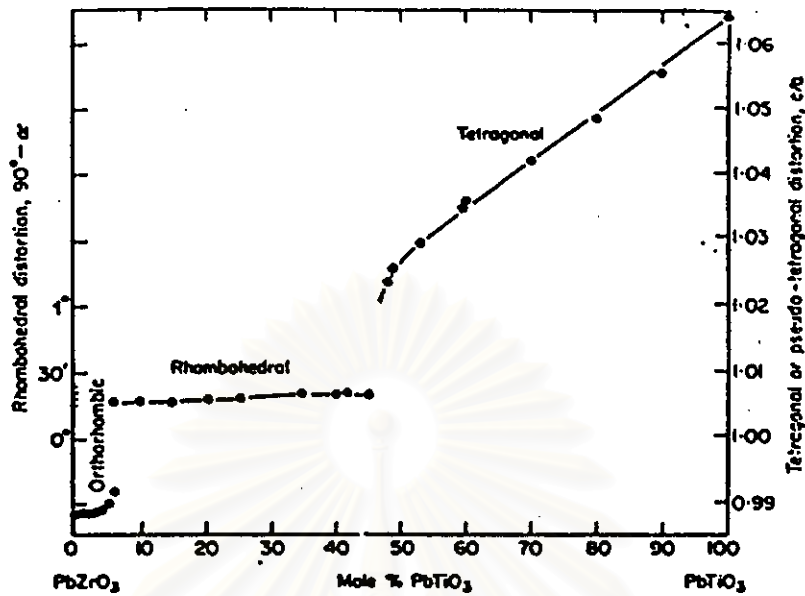
รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของสารแบเรียมไททานเนด⁽⁴⁾

การแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} เป็นสารเลดไททานเนตที่มีจุดคูรีประมาณ $490^{\circ}C$ และมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกเหนือกว่าสารแบเรียมไททานเนต แต่เนื่องจากสารเลดไททานเนตมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่สัดส่วนค่า c/a (Lattice distortion) สูงเท่ากับ 1.06 ทำให้เซรามิกมีแรงเค้นภายในสูงและการเตรียมสารยากเนื่องจากวัสดุมักจะแตกระหว่างการเผาซินเทอร์หรือการโหลดต้องใช้ความแรงของสนามไฟฟ้า (Electric field strength) สูงมาก การเติมตัวเติมเช่น MnO_2 , La_2O_3 สามารถลดปัญหาดังกล่าวลงได้⁽⁵⁾

สารประกอบเลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PZT) เป็นสารที่มีอ็อกซิเจนของไททานเนียมและอ็อกซิเจนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) อยู่ที่ตำแหน่ง B-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไตต์ สูตรของสาร PZT สามารถระบุเป็น $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ โดยที่ x เป็นสัดส่วนโมลของ Zr แผนภาพเฟสของสาร PZT⁽¹⁾ และผลของสารเซอร์โคเนียมต่อการลดสัดส่วนค่า c/a ⁽⁵⁾ แสดงดังรูปที่ 2.5 และรูปที่ 2.6 ตามลำดับ โครงสร้างของสาร PZT เป็นแบบเตตระโกนอลที่สัดส่วนโมล Zr น้อยๆ และค่าสัดส่วน c/a ลดลงเหลือ 1.02 เมื่อสัดส่วนโมล Zr เพิ่มขึ้นก่อนที่จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอลและเปลี่ยนเป็นออร์ทอโรมบิกเมื่อสัดส่วนโมล Zr มีค่าเข้าใกล้ 1

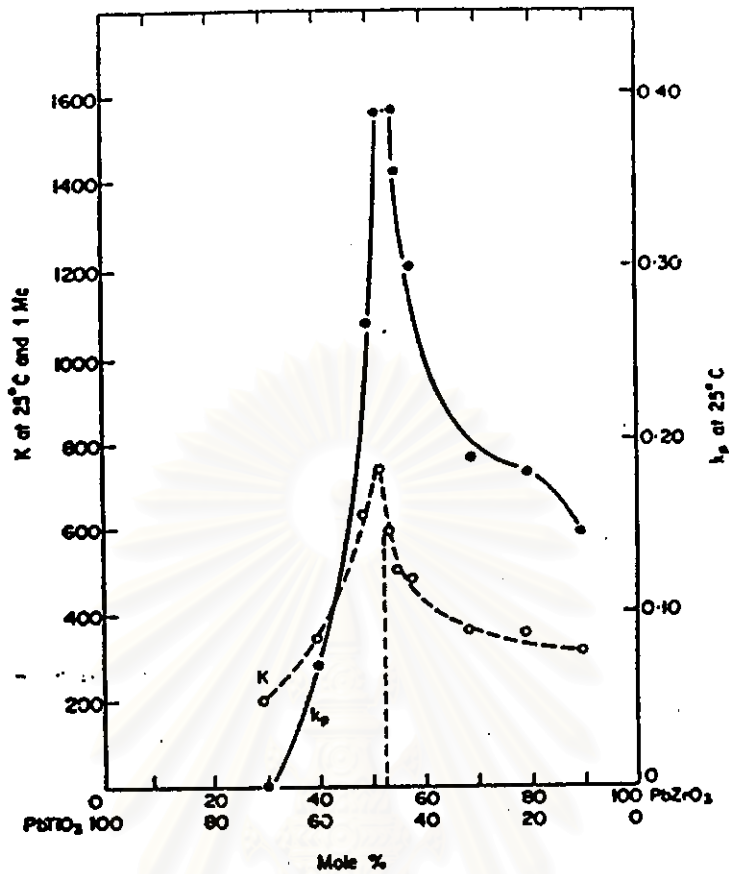


รูปที่ 2.5 แผนภาพเฟสของสาร PZT⁽¹⁾



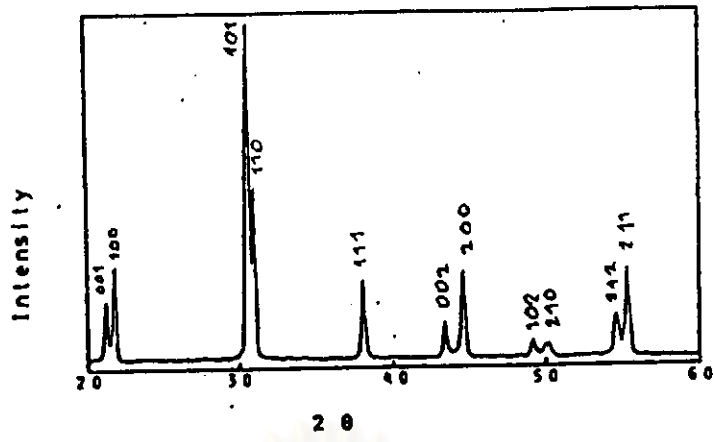
รูปที่ 2.6 สัดส่วนค่า c/a ของสาร PZT ⁽⁶⁾

Jaffe และคณะ ⁽⁵⁾ พบว่าสมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกของสาร PZT ที่สัดส่วนโมล Zr ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.7 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (K) สูงประมาณ 800 และค่า piezoelectric planar coupling factor (k_p) ประมาณ 0.40 ได้จากการเตรียมสาร PZT ที่มีสัดส่วนโมล Zr ประมาณ 0.50 สาร PZT ที่มีสัดส่วนโมล Zr ประมาณ 0.510-0.535 มักให้สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกสูงกว่าบริเวณอื่น และโครงสร้างอยู่ในช่วงรอยต่อระหว่างโครงสร้างเดคระโกนอลกับโครงสร้างรอมโบฮีดรอล ⁽⁵⁻¹⁰⁾ เรียกว่า "Morphotropic phase boundaries (MPB)" ซึ่งเป็นบริเวณที่ถูกสนใจศึกษา

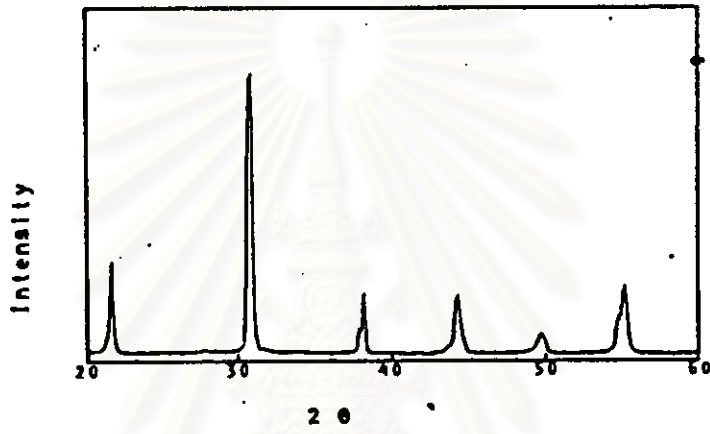


รูปที่ 2.7 สมบัติของสาร PZT ที่สัดส่วนโมล Zr ต่างๆ⁽⁸⁾

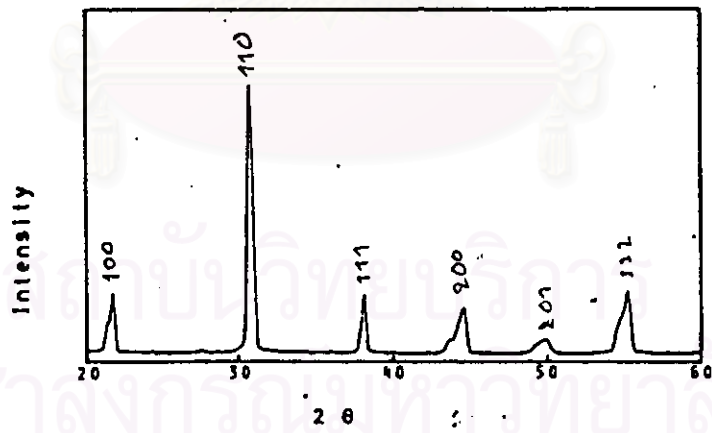
การเตรียมสาร PZT ด้วยวิธีการแบบดั้งเดิม (Conventional method, mixed-oxide route หรือ dry method) มักพบโครงสร้างเตตระโกนอลและโครงสร้างรอมโบฮีดรอลอยู่ร่วมกัน (Coexist phase) แต่อาจไม่พบโครงสร้างทั้งสองร่วมกันสำหรับการเตรียมสาร PZT ด้วยวิธีการทางเคมี เช่นการศึกษาของ Kakegawa และคณะได้เตรียมสาร PZT ที่สัดส่วนโมล Zr ในช่วง 0.52-0.54 ด้วยวิธี wet-dry method จากสารละลาย $TiCl_4$ และ $ZrOCl_2$ ตามด้วยการเติมสาร PbO สาร PZT ไม่ปรากฏ coexist phase แต่แสดงโครงสร้างเตตระโกนอลเมื่อสัดส่วนโมลของ Zr น้อยกว่า 0.53 โดยแสดงการแยกพีคของระนาบ (002) และ (200) และแสดงโครงสร้างรอมโบฮีดรอลเมื่อสัดส่วนโมล Zr มากกว่า 0.54 โดยแสดงเฉพาะพีคของระนาบ (200) ดังแสดงในรูปที่ 2.8⁽⁶⁾ อย่างไรก็ตามการศึกษาค้นคว้าพวกเขาได้พบว่าสาร PZT ที่ถูกเตรียมจากวิธีข้างต้นและผ่านการโพลจะปรากฏ coexist phase ขึ้นหลังการโพลนาน 1 ปี⁽⁷⁾



PZT(52/48)



PZT(53/47)



PZT(54/46)

รูปที่ 2.8 เฟสของสาร PZT ที่ตัดด้วยโมล Zr = 0.52-0.54 แสดงโครงสร้างคอรคอร์โกนอดเมื่อ Zr < 0.53 และโครงสร้างรอมโบฮีดรอนเมื่อ Zr > 0.54 ⁽⁶⁾

2.2.2 การเตรียมสาร PZT

การเตรียมสาร PZT มีหลายวิธีเช่น mixed-oxide route^(8, 11), sol-gel route⁽¹²⁻¹⁵⁾ และ hydrothermal route^(9, 16) เป็นต้น การเตรียมแต่ละวิธีทำให้ได้อนุภาคสาร PZT ที่มีขนาดและความบริสุทธิ์แตกต่างกัน ในการวิจัยนี้สาร PZT เตรียมจาก mixed oxide route โดยการบดผสมสารตั้งต้นที่เป็นผงออกไซด์เข้าด้วยกัน สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมเช่น PbO, TiO₂, ZrO₂ ควรจะมีความบริสุทธิ์ของสารมากกว่า 99.0% ขนาดอนุภาคควรเล็กเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นได้ดี สารตั้งต้นถูกบดผสมจนเป็นสารผสมเนื้อเดียวตลอดทั้งสาร (Homogeneous powder) สารผสมถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมเพื่อดำเนินปฏิกิริยาความร้อน-เคมี (Thermochemical reaction) จนเกิดเป็นสารประกอบ PZT เพียงเฟสเดียว (Single phase) อุณหภูมิเผาแคลไซน์ไม่ควรสูงจนเกิดการระเหยออกของออกไซด์เช่น PbO เพื่อป้องกันองค์ประกอบของสาร PZT ไม่เป็นไปตามที่กำหนดไว้ สารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ถูกนำไปบดอีกครั้งเพื่อเสริมความสม่ำเสมอของสารและขนาดอนุภาคเหลือประมาณ 1-10 ไมครอน (หรือ 1-10 μm) ชั้นตอนนี้คว่ำประสาน (Binder) เช่น โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ถูกเติมลงไปผสมกับสาร PZT เพื่อช่วยให้การขึ้นรูปชิ้นงานสะดวกขึ้น ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปถูกเผาซินเทอร์โดยอุณหภูมิเผาซินเทอร์สาร PZT อยู่ในช่วง 1100-1300 °C แต่เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงเกิน 800 °C จะเกิดการระเหยของ PbO ออกจากชิ้นงาน⁽¹⁾ และหากการระเหยออกมากจะทำให้ได้ non-stoichiometric compound ที่มีสมบัติของวัสดุเช่นค่า k_p ค้อยลง⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ จึงต้องป้องกันด้วยการใช้ตัวรองที่เป็น Pb-rich powder เช่น สารเลดเซอร์โคเนตหรือสารประกอบที่ทำการเตรียมขึ้นหลังขั้นการเผาแคลไซน์เพื่อควบคุมบรรยากาศระหว่างการเผาซินเทอร์ ชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกจะถูกทำขั้วอิเล็กโทรด (เช่น fired-on gold, vacuum-evaporated gold, air-drying silver paint เป็นต้น) ชิ้นงานถูกทำการโพลโดยจ่ายสนามไฟฟ้าต่อชิ้นงานด้วยขนาดและเวลาที่เหมาะสม ขนาดสนามไฟฟ้าที่จ่ายให้ชิ้นงานต้องไม่สูงเกินค่า dielectric breakdown ของชิ้นงาน การโพลมักทำใน oil bath เนื่องจากค่า dielectric strength สูงกว่าอากาศ และกระทำที่อุณหภูมิสูงเพื่อเหนี่ยวนำทิศทางของโดโพลให้เปลี่ยนแปลงตามทิศการจ่ายสนามไฟฟ้าง่ายขึ้น เช่น การโพลด้วยสนามไฟฟ้าขนาด 1-4 MV/m และอุณหภูมิ 100-150 °C⁽¹⁾ เป็นต้น ชิ้นงานเพียโซอิเล็กทริกถูกวิเคราะห์สมบัติเช่น สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกเพื่อตรวจสอบความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน

สภาวะการเตรียมสาร PZT ส่งผลต่อสมบัติคานต่างๆของวัสดุ (19-22)

ตัวอย่างเช่น Haertling ⁽¹⁹⁾ ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และความดันสำหรับการเผาซินเทอร์ ชิ้นงาน PZT ที่มีสัดส่วนโมล Zr เท่ากับ 0.53 (หรือ PZT(53/47)) ที่มีสมบัติออกไซด์รวมอยู่ ร้อยละ 2 โดยอะตอม และขึ้นรูปด้วยวิธี hot pressing พบว่าความหนาแน่นทางทฤษฎีมีค่าเท่ากับ 8.03 g/cm³ อุณหภูมิเผาซินเทอร์ส่งผลสำคัญต่อขนาดเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่า coercive field ของสาร ในขณะที่ความดันส่งผลสำคัญต่อความหนาแน่นรวม (Bulk density) ตัวอย่างเช่น อุณหภูมิเผาที่สูงขึ้นทำให้ได้สารที่มีเกรนใหญ่ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงและมีค่า remanent polarization (P_r) สูงขึ้น Okazaki ⁽²¹⁾ พบว่าค่า P_r ของสาร PZT เพิ่มขึ้นตามขนาดเกรนเช่นเดียวกัน และ Yamamoto ⁽¹⁶⁾ ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า P_r ตามสมการ

$$k_p = 2 \left(\frac{2\epsilon_r K}{(1-\sigma)s_{11}^* q_{31}} \right)^{1/2} P_r \quad \text{---- (19)}$$

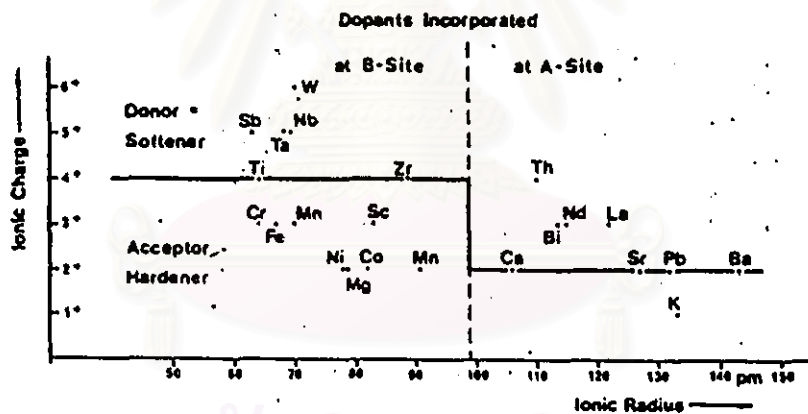
โดยที่ σ คือ Poisson's ratio
 s คือ ค่า compliance
 q คือ ค่า electric striction

นั่นคืออุณหภูมิเผาซินเทอร์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้น สาร PZT มีค่า P_r เพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มเพิ่มค่า k_p ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (K) แสดงแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มขนาดเกรนเช่นเดียวกับผลการศึกษาของ Mishra ⁽¹⁵⁾ อุณหภูมิเผาซินเทอร์เป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่ส่งผลต่อจุดโครงสร้างและสมบัติของวัสดุ ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิเผาซินเทอร์เป็นค่าแปรที่จะศึกษาในขั้นตอนการเตรียมสาร PZT

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.3 การปรับปรุงสมบัติของสาร PZT

โดยทั่วไปสาร PZT มีแนวโน้มการกระจายโครงสร้างและขนาดเกรนแบบ inhomogeneous และแสดง p-type conductivity ทำให้โพลายกและมีผลต่อการเกิด aging สาร PZT จึงไม่สามารถนำไปใช้งานในทางปฏิบัติหากไม่มีการปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสม (23) การปรับปรุงสมบัติของสาร PZT ด้วยตัวเติมอื่นๆเพื่อแทนที่ตำแหน่งของอ็อกซิเจนเดิมในโครงสร้างผลึกบางส่วนทำให้ได้สมบัติที่มีความเหมาะสมต่อการใช้งานเฉพาะด้าน ชนิดของตัวเติมแบ่งกว้างๆได้ 3 ชนิดได้แก่ isovalent substitution, higher valent substitution และ lower valence substitution ตัวอย่างชนิดของตัวเติมแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การแบ่งประเภทตัวเติมในระบบ PZT ตามขนาดรัศมีไอออนและประจุของไอออน (23)

Isovalent substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีขนาดไอออนใกล้เคียงและขนาดประจุเท่ากับไอออนเดิมของสาร PZT เช่นการเติม Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} เพื่อแทนที่ A-site cations (Pb^{2+}) หรือ การเติม Sn^{4+} เพื่อแทนที่ B-site cations (Ti^{4+} , Zr^{4+}) ผลของตัวเติมจะลดจุดคูรีของสาร ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น Kulcsar⁽⁸⁾ ได้ศึกษาสาร PZT(53/47) ที่มีตัวเติม Sr ในปริมาณร้อยละ 0-20 โดยอะตอม พบว่าสาร PZT ที่เติม Sr ร้อยละ 5 อะตอมสามารถลดขนาดเกรนลงเล็กน้อย ความหนาแน่นเท่ากับ 7.47 g/cm^3 และความหนาแน่นลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Sr สำหรับสาร PZT ที่เติม Sr ร้อยละ 7.5 โดยอะตอมมีค่า k_p สูงเท่ากับ 0.50 และสาร PZT ที่เติม Sr ร้อยละ 15 โดยอะตอมมีค่า K สูงเท่ากับ 1260 ตัวเติม Sr ในช่วงการศึกษามีผลให้ค่า Q_m ของสารลดลง นอกจากนี้ Sr ยังเลื่อนตำแหน่ง MPB จากสัดส่วนโมล Zr ที่ร้อยละ 53.5 เป็นร้อยละ 56.0 และค่าสัดส่วน c/a ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Sr

Higher valence substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีประจุบวกสูงกว่าไอออนเดิมของสาร PZT (Donors) เช่นการเติม La^{3+} , Bi^{3+} เพื่อแทนที่ A-site cations (Pb^{2+}) หรือการเติม Sb^{5+} , Nb^{5+} เพื่อแทนที่ B-site cations (Ti^{4+} , Zr^{4+}) ผลของตัวเติมจะลดค่า Q_m และการเกิด aging ของสาร ส่วนค่า d, K, $\tan \delta$ เพิ่มขึ้น^(1, 23)

Lower valence substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีประจุต่ำกว่าไอออนเดิมของสาร PZT (Acceptors) เช่นการเติม Na^+ , K^+ เพื่อแทนที่ A-site cations (Pb^{2+}) หรือการเติม Fe^{3+} , Sc^{3+} เพื่อแทนที่ B-site cations (Ti^{4+} , Zr^{4+}) ผลของตัวเติมจะลดค่า d, k, $\tan \delta$ และเพิ่มค่า Q_m ของสาร⁽²³⁾

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างสมบัติของสาร PZT ที่มีสัดส่วนโมด Zr และตัวเติม
ในระดับต่างๆ

ตารางที่ 2.1 สมบัติของสาร PZT และการปรับปรุงด้วยตัวเติม

สูตร	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	K	k_p	Q_m	รายการอ้างอิง
$Pb(Zr_{0.51},Ti_{0.49})O_3$	7.50	160	725	0.40	---	(9)
$Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$	---	223	730	0.52	500	(5)
$Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$	7.40	---	544	0.48	---	(8)
$Pb(Zr_{0.54},Ti_{0.46})O_3$	7.41	---	537	0.49	---	(7)
$Pb_{0.988}(Zr_{0.52},Ti_{0.48})_{0.976}Nb_{0.024}O_3$	---	374	1700	0.60	75	(5)
$(Pb_{0.95},Sr_{0.05})(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$	7.47	---	1002	0.50	---	(8)
$(Pb_{0.94},Sr_{0.06})(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$	---	289	1300	0.58	500	(5)

สาร PZT ถูกปรับปรุงสมบัติด้วยตัวเติมทำให้ได้สมบัติหลากหลายและมีความ
เหมาะสมต่องานที่แตกต่างกันเช่น สมบัติของสาร PZT ที่เป็นสูตรทางการค้าของบริษัท
Vemitron⁽²⁴⁾ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สูตร PZT ทางการค้าของบริษัท Vemitron⁽²⁴⁾

สูตร	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	K	k_p	Q_m	$\tan \delta$ (%)
PZT-4	7.50	289	1300	0.58	500	0.004
PZT-5A	7.75	374	1700	0.60	75	0.020
PZT-5H	7.50	593	3400	0.65	65	0.020
PZT-7	7.60	150	425	0.51	600	0.017
PZT-8	7.60	225	1020	0.51	1000	0.004

สาร PZT-4 เป็นสารที่มีสมบัติเปรียบเทียบได้กับสาร PZT ที่มีการเติม Sr ดังแสดงตารางที่ 2.1 สาร PZT-4 เป็นสูตรหนึ่งที่สามารถใช้ประยุกต์งาน spark ignitor, ultrasonic cleaner, ultrasonic underwater echo sounder, underwater hydrophone ที่แรงดันสูงกว่า 10^7 N/m⁽²⁴⁾ การเติมตัวเติม Sr เพื่อปรับปรุงสมบัติของสาร PZT ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้

2.2.4 การลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์สาร PZT

การลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์สามารถทำได้โดยการเติมระบบออกไซด์หรือฟริคที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำเพื่อให้เกิดเฟสของเหลว (Liquid phase) สำหรับเสริมการแน่นตัวระหว่างการเผาซินเทอร์และสามารถลดการระเหยของ PbO^(20, 25-28) และช่วยลดต้นทุนการผลิตหากสามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์เหลือน้อยกว่า 1000 °C⁽²⁵⁾

Lucuta และคณะ⁽²⁰⁾ ได้ศึกษาสาร PZT(52.5/47.5) ที่มีการเติมสาร Bi₂O₃ หรือ Nb₂O₅ ปริมาตรร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าสาร PZT ที่เติม Bi₂O₃ สามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์จาก 1200 °C เหลือ 1100 °C การเติมสารมีผลยับยั้งการโคของเกรนเช่น สาร PZT ที่เติม Nb₂O₅ มีขนาดเกรนเล็กกว่าสาร PZT และสาร PZT ที่เติม Bi₂O₃ อย่างไรก็ตามการเติมสารดังกล่าวไม่ส่งผลสำคัญคือ lattice parameters บริเวณ coexist phase ของสาร PZT

Zhilun และคณะ⁽²⁶⁾ ได้ศึกษาสาร Pb(Zr_{0.54} Ti_{0.46})O₃ + 0.4 wt% MnO ที่มีการเติมสาร xBO_{1.5}-yBiO_{1.5}-zCdO (x+y+z = 1) ปริมาตรร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก การเผาซินเทอร์สารที่อุณหภูมิ 960 °C มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.64 g/cm³ ค่า d₃₃, K และ k_p เท่ากับ 250 pC/N, 1100 และ 0.57 ตามลำดับ ในขณะที่สาร PZT ที่ไม่มีการเติมฟริคและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 °C มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.56 g/cm³ ค่า d₃₃, K และ k_p เท่ากับ 200 pC/N, 750 และ 0.51 ตามลำดับ

Wang และคณะ⁽²⁵⁾ ได้ศึกษาสาร PZT ที่มีการเติมสาร CdCO_3 , Li_2CO_3 , V_2O_5 หรือ Bi_2O_3 พบว่าตัวเติมทุกตัวช่วยลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์ลงระดับหนึ่งเช่น สาร PZT ที่เติม Bi_2O_3 ปริมาตรร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนักสามารถเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C แต่สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกของสาร PZT ที่มีตัวเติมดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าสาร PZT ชกเว้นเพียงสาร PZT ที่เติม Li_2CO_3 ให้สมบัติใกล้เคียงกัน สำหรับสาร PZT ที่เติมสาร $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CdO}$ สามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์จาก 1250°C เหลือ 960°C และเกิดเฟสของเหลวระหว่างการเผา ค่า d_{33} และ K หลังเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 960°C นาน 2 ชม. มีค่าต่ำกว่าการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C นาน 2 ชม. เพียโซแตรกซ์ ในขณะที่ค่า k_p , Q_m และ $\tan \delta$ ของสารทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน

Tontrakoon⁽²⁷⁾ ได้ศึกษาสาร PZTS (ชื่อทางการค้า) ที่มีการเติมสาร LiCO_3 , Bi_2O_3 ปริมาณอย่างละร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก และเติม PbO excess ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์จาก 1300°C เหลือ 970°C สารที่เตรียมได้มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.80 g/cm^3 ค่า d_{33} , K , k_p และ Q_m ประมาณ 400 pC/N, 800, 0.39 และ 15 ตามลำดับ ในขณะที่สาร PZTS มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.65 g/cm^3 ค่า d_{33} , K , k_p และ Q_m เท่ากับ 348 pC/N, 1551, 0.45 และ 39 ตามลำดับ

Tunkasiri⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาสาร PZT(52/48) ที่มีการเติมสาร $0.5 \text{ B}_2\text{O}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3-0.5\text{CdO}$ ในปริมาณร้อยละ 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมทุกปริมาณสามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์และผลิตสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกสูงกว่าสาร PZT เสมอ เช่นการเติมในปริมาณร้อยละ 7 สามารถเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 800°C มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.84 g/cm^3 เท่ากับสาร PZT ที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C และมีความหนาแน่นสูงใกล้เคียงกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (8.00 g/cm^3) ค่า K , k_p และ $\tan \delta$ มีค่าเท่ากับ 529, 0.42 และ 0.001 ตามลำดับ ในขณะที่สาร PZT มีค่าเท่ากับ 445, 0.40 และ 0.005 ตามลำดับ

สารบิสมีทออกไซด์ (Bi_2O_3) มักถูกใช้เพื่อลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์เนื่องจากมีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ $820-860^\circ\text{C}$ การขึ้นรูปเซรามิกรูปแท่งมีพื้นที่ผิวสูงทำให้มีโอกาสเกิดการสูญเสีย PbO ระหว่างการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูง การลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์สาร PZT ด้วยตัวเติม Bi_2O_3 เป็นสิ่งที่ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้

2.8 การประยุกต์ใช้งานวัสดุเชิงประกอบ

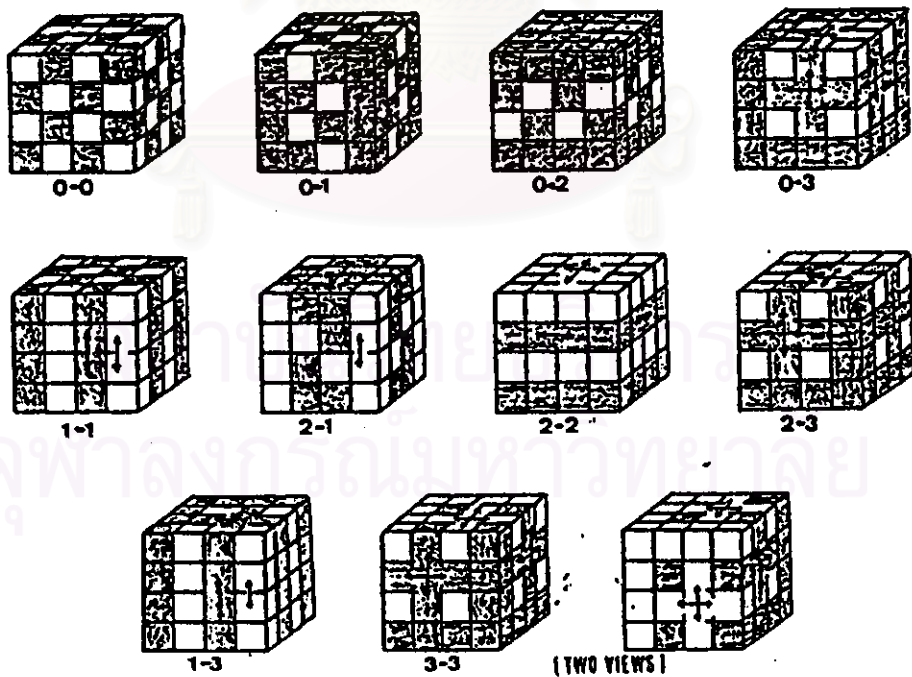
วัสดุเชิงประกอบ (Composite materials) เป็นวัสดุที่ประกอบด้วยวัสดุมากกว่า 1 เฟส (ชนิด) และสมบัติต่างๆขึ้นกับเฟสที่มาประกอบโดยที่สมบัติบางอย่างอาจไม่พบในวัสดุเฟสเดี่ยว ⁽²⁸⁾ สำหรับวัสดุเชิงประกอบเพียโซอิเล็กทริกประกอบด้วยเซรามิกกับพอลิเมอร์ วัสดุนี้สามารถใช้งานความถี่สูงระดับอัลตราโซนิก (> 1 MHz) เช่นใช้เป็นทรานสดิวเซอร์สำหรับ hydrophones, ultrasonic imaging applications ⁽²⁹⁻³²⁾ โดยมีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งานเหนือกว่าเซรามิก

Hydrophone เป็นอุปกรณ์รับสัญญาณเสียงใต้น้ำที่ประกอบด้วยทรานสดิวเซอร์ซึ่งรับ hydrostatic pressure waves และแปลงสัญญาณเสียงเป็นสัญญาณไฟฟ้า ตัวอย่างงานประยุกต์ได้แก่ ระบบโซนาร์สำหรับเรือดำน้ำ บอกตำแหน่งเรือ ฟลูปลา หรือ ตรวจวัดแผ่นดินไหว เป็นต้น ค่าความไวของไฮโดรโฟนหรือ figure of merit คือ $d_h g_h$ ค่า d_h (กรณีโครงสร้างเตตระโกนอล : $d_h = d_{33} + 2d_{31}$) ของสาร PZT มีค่าประมาณ 45 pC/N เนื่องจากค่า d_{33} , d_{31} ของเซรามิกมีค่าสูง และค่า d_{31} มีค่าประมาณครึ่งหนึ่งของค่า d_{33} และมีเครื่องหมายตรงกันข้าม ทำให้ค่า d_h ค่าสำหรับค่า electrical voltage constant g_h ($g_h = d_h / K \epsilon_0$) ของเซรามิกมีค่าต่ำเนื่องจากค่า K สูง การใช้พอลิเมอร์ซึ่งมีค่า K ต่ำประกอบอยู่ในวัสดุเชิงประกอบทำให้ได้วัสดุที่มีค่า figure of merit สำหรับงานดังกล่าวสูงขึ้น

Medical ultrasonic imaging ใช้ประโยชน์จากถ่ายภาพอวัยวะของร่างกายเพื่อการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ (Medical diagnosis) หลักการทำงานของทรานสดิวเซอร์ที่ใช้ในการถ่ายภาพอัลตราซาวนด์คือการส่งคลื่นเสียงไปกระทบอวัยวะที่ต้องการตรวจสอบและรับคลื่นเสียงบางส่วนที่สะท้อนกลับจากบริเวณที่มีค่าอิมพีแดนซ์ทางเสียง (Acoustic impedance) ต่างกัน (เช่น เนื้อเยื่อกับกระดูก) สัญญาณที่สะท้อนกลับถูกแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าโดยทรานสดิวเซอร์ วัสดุทรานสดิวเซอร์ควรตอบสนองความถี่ในช่วง 1.5-30 MHz ขึ้นกับอวัยวะที่ต้องการตรวจสอบเช่น ความถี่ 2-5 MHz สำหรับการตรวจท้องและหัวใจ ความถี่ 5-7.5 MHz สำหรับการตรวจทางกุมารเวชและการตรวจหลอดเลือด และ 10-30 MHz สำหรับการตรวจอวัยวะเล็กๆเช่น ดวงตา ลิ้นหัวใจ เป็นต้น ⁽³⁰⁾ ความถี่ที่สูงขึ้นจะทำให้ได้ภาพที่มีความคมชัดสูงขึ้น ค่า acoustic impedance ของวัสดุ ($Z = (\rho c)^{1/2}$ kg/(m² s), Rayl) ควรมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหรือเนื้อเยื่อของร่างกาย (1.3-1.7 MRayl) และค่า Q_m ต่ำเพื่อให้ได้ broad bandwidth สำหรับการตรวจสอบอวัยวะที่อยู่ลึกในร่างกายและมีความชัดของภาพ (Axial resolution) สูงกว่า narrow bandwidth สาร PZT มีค่าความหนาแน่นสูง ค่า Z ประมาณ 20-35 MRayl และมีค่า Q_m สูง ในขณะที่

พอลิเมอร์ที่ความหนาแน่นต่ำทำให้มีค่า Z ต่ำ (เช่นค่า Z ของสาร PVDF ประมาณ 4 MRayl) การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างเซรามิกกับพอลิเมอร์ทำให้ได้ค่า Z และ Q_m ลดลงและมีความเหมาะสมต่องานดังกล่าวมากกว่าเซรามิก

รูปแบบความต่อเนื่องกันของแต่ละเฟสหรือ "connectivity" ของวัสดุเชิงประกอบถูกเสนอโดย Newnham (1980) วัสดุเชิงประกอบที่ประกอบจาก N เฟสมีจำนวนรูปแบบการประกอบได้ $(N+3)!/3!N!$ รูปแบบ วัสดุเชิงประกอบ 2 เฟสที่ประกอบด้วยเซรามิกและพอลิเมอร์มีรูปแบบการประกอบได้ 10 รูปแบบ⁽²⁸⁾ ดังแสดงรูปที่ 2.10 ตัวเลขข้างหน้าแสดงจำนวนทิศทางความต่อเนื่องของเฟสเซรามิกและตัวเลขข้างหลังแสดงจำนวนทิศทางความต่อเนื่องของเฟสพอลิเมอร์ ตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบแบบ 0-3 เป็นวัสดุที่มีอนุภาคเซรามิกซึ่งไม่มีความต่อเนื่องในทิศทางใดๆกระจายอยู่ในพอลิเมอร์ที่ต่อเนื่องกัน 3 ทิศทาง วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 เป็นวัสดุที่มีแท่งเซรามิกที่ต่อเนื่องกัน 1 ทิศทางฝังอยู่ในพอลิเมอร์ที่ต่อเนื่องกัน 3 ทิศทาง เป็นต้น



รูปที่ 2.10 รูปแบบความต่อเนื่องของวัสดุเชิงประกอบกรณี 2 เฟส⁽²⁸⁾

วัสดุเชิงประกอบแบบที่ได้รับการพัฒนาในช่วง 2-3 ทศวรรษที่ผ่านมาคือวัสดุเชิงประกอบแบบ 0-3, 1-3, และ 3-3

วัสดุเชิงประกอบแบบ 0-3 มีอนุภาคเซรามิกกระจายในพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับงาน hydrostatic applications เช่น hydrophone เป็นต้น วัสดุนี้สามารถเตรียมเป็นแผ่นบางที่บิคงอได้และสามารถขึ้นรูปร่างได้หลายรูปแบบ แต่มีความยากในการโพลเนื่องจากต้องให้สนามไฟฟ้าผ่านพอลิเมอร์ที่มี dielectric strength ต่ำ Safari และคณะ⁽³³⁾ ได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 0-3 โดยการกระจายอนุภาคเซรามิกรูปเม็ดกลมลงบนงานพลาสติกให้มีการกระจายชั้นเดียวแบบแน่นตัวที่สุดแล้วเทพอลิเมอร์ลงไป พอลิเมอร์ที่ใช้คือ polymer epoxy, polyurethane, epoxy/glass spheres พบว่าการใช้พอลิเมอร์ดังกล่าวไม่มีผลสำคัญต่อความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริก วัสดุเชิงประกอบเซรามิกกับพอลิเมอร์อีพอกซีเรซินให้ค่า ρ , K , d_{33} , g_{33} , d_h และ g_h เท่ากับ 4.5 g/cm^3 , 380, 175 pC/N, $52 \cdot 10^{-3} \text{ mV/N}$, 12 pC/N และ $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ mV/N}$ ตามลำดับ Waller และคณะ⁽³⁴⁾ ได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 0-3 จากการผสมอนุภาคเซรามิกสัดส่วนปริมาตรร้อยละ 60 กับ ethylene propylene rubber (EPR) และขึ้นรูปแผ่นผ่าน hot roller, hot pressing สมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุที่ทำการโพลแบบทั่วไปกับการโพลแบบ corona poling (การจ่ายสนามไฟฟ้าระดับ 10^4 V ผ่านหัวเข็มที่อยู่เหนือชิ้นงานประมาณ 2-3 มม. เป็นวิธีที่ลดความเสี่ยงในการเกิด electrical breakdown⁽¹⁾) จากการศึกษานี้มีค่าใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามการโพลแบบ corona poling เอื้อประโยชน์ในการโพลแผ่นวัสดุเชิงประกอบขนาดใหญ่และสามารถทำการโพลชิ้นงานได้ต่อเนื่อง

วัสดุเชิงประกอบแบบ 3-3 ประกอบด้วยเซรามิกและพอลิเมอร์กระจายอยู่ทั่วไปในวัสดุเช่นเดียวกับระบบสิ่งมีชีวิตที่พบในธรรมชาติเช่น ปะการัง (Coral) ที่มีเนื้อเยื่ออินทรีย์ฝังอยู่กับโครงสร้างอนินทรีย์ เป็นต้น Creedon และคณะ⁽³⁵⁾ เตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 3-3 โดยวิธี lost wax replication โดยการเผาขึ้นเซรามิก (Ceramic slurry) ที่ชุบกับพอลิเมอร์เพื่อให้เซรามิกแข็งตัว จากนั้นจึงฉีดพอลิเมอร์เข้าไป วัสดุเชิงประกอบแบบ 3-3 ที่มีสัดส่วนปริมาตรเซรามิกร้อยละ 15 มีค่า d_{33} สูงกว่าสัดส่วนปริมาตรเซรามิกร้อยละ 10 แต่มีค่า g_{33} , K ต่ำกว่า

สำหรับวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 มีเส้นใยหรือแท่งเซรามิกแบบตรงฝังอยู่ในพอลิเมอร์เป็นระบบที่เหมาะสมกับงาน underwater transducer และ ultrasonic transducer สำหรับการถ่ายภาพเพื่อการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ซึ่งเป็นงานความถี่สูงเพื่อให้ได้ภาพที่มีความคมชัด (High resolution) การปรับปรุงให้ทรานสดิวเซอร์มีความถี่สูงสามารถทำได้โดยผลิตแท่งเซรามิกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กซึ่งสอดคล้องกับสมการ

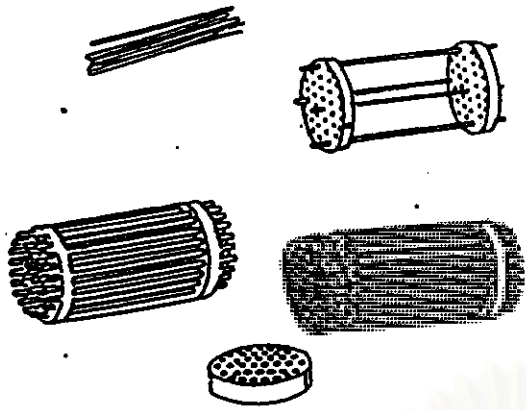
$$f_{res} = C/2L \quad \text{----- (20)}$$

- โดยที่ f_{res} คือ thickness mode resonance frequency (kHz)
 C คือ ความเร็วเสียงในตัวกลาง (m/s)
 L คือ ความหนาของทรานสดิวเซอร์ (mm)

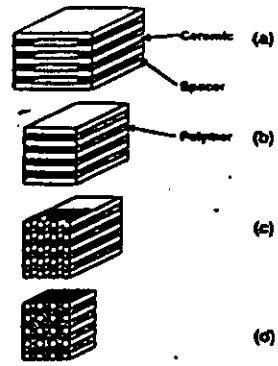
ตัวอย่างเช่น ถ้าความเร็วเสียงในวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 อยู่ในช่วง 2000-4000 m/s และวัสดุเชิงประกอบแสดง optimum performance เมื่ออัตราส่วนความยาวต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งเซรามิก (Aspect ratio) มากกว่า 4 แล้ว การใช้วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ที่มีแท่งเซรามิกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 100 ไมครอนจะสามารถนำไปใช้งานความถี่สูงมาก (>> 1 MHz) ได้⁽³⁶⁾

วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ถูกศึกษามากและสามารถเตรียมได้หลายวิธี ตัวอย่างวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3^(29, 37) แสดงดังรูปที่ 2.11

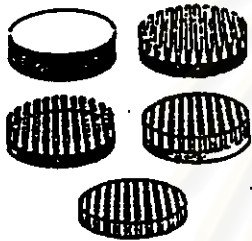
สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



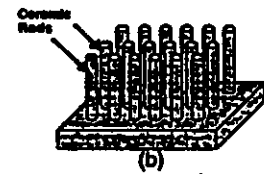
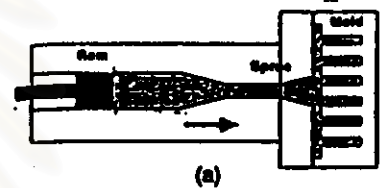
Rod placement method



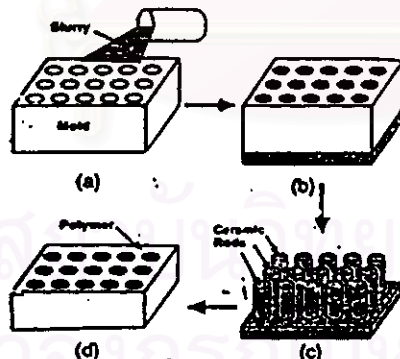
Tape lamination method



Dice-and-fill method



Injection molding method



Lost-mold method

รูปที่ 2.11 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 บางวิธี

(Rod placement method, Dice-and-fill method, Tape lamination method,

Lost-mold method และ Injection molding method) (89, 87)

Rod placement method เป็นวิธีการเตรียมวัสดุโดยการจัดเรียงแท่งเซรามิกลงใน fixture และทำการเทพอลิเมอร์ลงไป Klicker และคณะ⁽³²⁾ ได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ระหว่าง PZT กับ epoxy resin ที่มีความหนาของชิ้นงาน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และสัดส่วน ปริมาตรเซรามิกแตกต่างกัน แท่งเซรามิกเตรียมจากการบดผสมสาร PZT กับสารละลายและ คิวประสาน PVA สารผสมถูกอัดผ่านหัวอัด (Extrusion method) ขนาด 1 มม. เผาขึ้นเทอร์โดย hot isostatic pressing ทำให้ได้แท่งเซรามิกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 254, 400, 600 และ 840 ไมครอน วัสดุเชิงประกอบถูกเตรียมให้มีสัดส่วนปริมาตรเซรามิกอยู่ในช่วงร้อยละ 10-40 และความหนาของวัสดุอยู่ในช่วง 1-4 มม. พบว่าการใช้เซรามิกแท่งเล็กให้ค่า d_{33} สูงกว่าแท่งใหญ่ วัสดุเชิงประกอบที่มีสัดส่วนปริมาตรเซรามิกน้อยๆ ให้ค่า d_{33} และ g_{33} สูงกว่าการใช้สัดส่วน ปริมาตรเซรามิกมาก และค่า d_{33} ลดลงเมื่อเพิ่มความหนาของชิ้นงาน วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ที่หนา 4 มม. และแท่งเซรามิกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 840 ไมครอน ผังอยู่ด้วยสัดส่วน ปริมาตรร้อยละ 40 มีค่า K , d_{33} และ g_{33} ประมาณ 200, 80 pC/N และ 15×10^{-3} Vm/N ตามลำดับ

Dice-and-fill method เป็นวิธีเตรียมโดยการบดชิ้นงานเซรามิก (เช่น รูปเม็ด) ให้ได้รูปแท่งที่มีขนาดตามที่ต้องการแล้วเทพอลิเมอร์ลงในช่องว่าง จากนั้นจึงทำการตัดฐาน เซรามิกด้านล่างออกเป็นวัสดุเชิงประกอบ ขนาดของใบตัดและสมบัติประจำตัวของเซรามิก (เช่น ความเปราะ) ทำให้ไม่สามารถได้แท่งเซรามิกเล็กกว่า 100 ไมครอน⁽³¹⁾

Tape lamination method ได้จากการประกบชั้นแผ่นบางของเซรามิกสลับกับ พอลิเมอร์เข้าด้วยกันด้วยความร้อนคล้ายกับวัสดุเชิงประกอบแบบ 2-2 จากนั้นจึงตัดแผ่นดังกล่าว ในแนวตั้งฉากกับการตัด แผ่นเซรามิกความหนาประมาณ 150 ไมครอนสามารถเตรียมจากวิธี tape casting^(31, 37) การเตรียมโดย Lost mold method เป็นการเท PZT/binder slurries ลง ในโมลด์พลาสติกและทำการอัดขึ้นรูปผ่านกระบวนการ injection molding และเผาได้คิวประสาน (Binder) ออก ความหนาแน่นหลังเผาขึ้นเทอร์สูงและสามารถผลิตแท่งขนาดประมาณ 100 ไมครอนได้ สำหรับ Injection molding method ที่เตรียมเป็น ceramic preform แล้ว เผาได้คิวประสานออกสามารถผลิตแท่งขนาด 50 ไมครอน ดังนั้นการลดขนาดแท่งเซรามิกช่วย ให้วัสดุตอบสนองความถี่สูงขึ้นและเพิ่มความคมชัดของภาพสำหรับการตรวจวินิจฉัยโรคทางการ แพทย์^(29, 37)

ในกรณีที่วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 มีการจัดเรียงแท่งเซรามิกแบบขนาน (Parallel connection) หรือแท่งเซรามิกตั้งฉากกับผิวอิเล็กโทรด ค่า d_{33} และ K ของวัสดุเชิงประกอบจะสัมพันธ์กับสัดส่วนปริมาตรของแต่ละเฟสตามสมการ ⁽³²⁾

$$d_{33} = \frac{{}^1V d_{33} {}^2s_{33} + {}^2V d_{33} {}^1s_{33}}{{}^1V s_{33} + {}^2V s_{33}} \quad \text{--- (21)}$$

และ

$$K = {}^1V K + {}^2V K \quad \text{--- (22)}$$

โดยที่ V คือ สัดส่วนปริมาตรของแต่ละเฟส (เช่น 1 : เซรามิก และ 2 : พอลิเมอร์)
 K คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ในกรณีของอีพอกซีเรซินจะมีค่าประมาณ 7 ⁽³²⁾

Tontrakoon ⁽²⁷⁾ ได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ระหว่าง PZT5 ที่มีตัวเติมลดอุณหภูมิเผาขึ้นเทอร์กับพอลิเมอร์อีพอกซีเรซินโดยสัดส่วนปริมาตรเซรามิกประมาณร้อยละ 20 และ 50 ถูกศึกษา แท่งเซรามิกเตรียมจากการบดผสมสาร PZT-5 (สูตรทางการค้า) กับตัวเติมพลาสติกคือเมทิลเซลลูโลส (Methyl cellulose) ด้วยเครื่อง Minorpin mixer และขึ้นรูปแท่งโดยการใส่ piston extruder ที่มีอัตราส่วน die length (L) กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ die exit (D) เป็น 1.60 ต่อ 0.45 มุมของ die-entry เท่ากับ 45° และรูเปิดรูปร่างกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1 มม. แท่งเซรามิกหลังการเผาขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 970 °C มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 410 ไมครอน วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 เตรียมโดยการจัดเรียงแท่งเซรามิกอย่างไม่เป็นคาบในแนวขนานกับหลอดแก้วเพื่อลดการเกิด lateral mode ที่รบกวน thickness mode ของชิ้นงาน ^(27, 38) พอลิเมอร์ถูกเทลงในหลอดแก้ว วัสดุเชิงประกอบมีค่า k_t เท่ากับ 0.58 ที่สัดส่วนปริมาตรเซรามิกประมาณร้อยละ 20 และมีค่าลดลงเหลือ 0.52 เมื่อสัดส่วนปริมาตรเซรามิกเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 50 วัสดุเชิงประกอบในการศึกษานี้มีค่า d_{33} , K และ Q_m เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาตรเซรามิก วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ที่มีสัดส่วนปริมาตรเซรามิกร้อยละ 50 มีค่า d_{33} , K และ Q_m เท่ากับ 141 pC/N, 475 และ 5 ตามลำดับ

Janas และคณะ⁽³⁹⁾ ได้ศึกษาวัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ที่มีสัดส่วนแห้ง
เซรามิกประมาณร้อยละ 25 โดยแห้งเซรามิกมีภาคตัดขวางรูปร่างได้แก่ รูปกากบาท (+),
รูปอักษรแอล (L) และรูปอักษรที (T) วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 มีความหนาแน่น สมบัติทาง
ไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกเช่นค่า d_{33} , K และ $\tan \delta$ ใกล้เคียงกัน รูปร่างของแห้งเซรามิกไม่มีผล
สำคัญต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบสำหรับการศึกษานี้

สัดส่วนปริมาตรเซรามิกส่งผลสำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริกของ
วัสดุเชิงประกอบ ในงานวิจัยนี้วัสดุเชิงประกอบแบบ 1-3 ถูกเตรียมให้มีสัดส่วนเซรามิกต่างๆ
พร้อมทั้งวัดค่าสมบัติทางไฟฟ้าและเพียโซอิเล็กทริก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย