

บทที่ 2

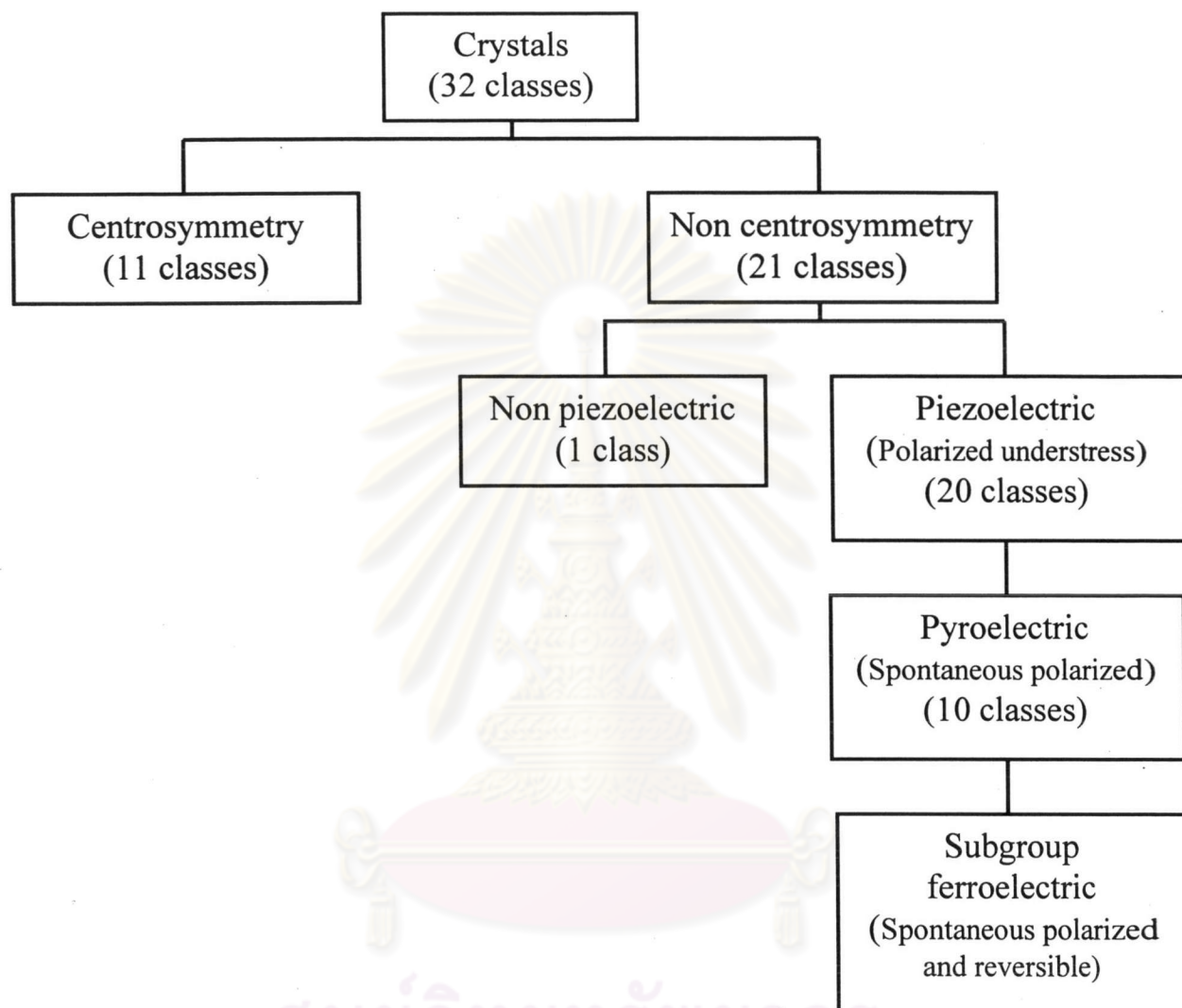
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เฟอโรโรอิเล็ทริกซิติ

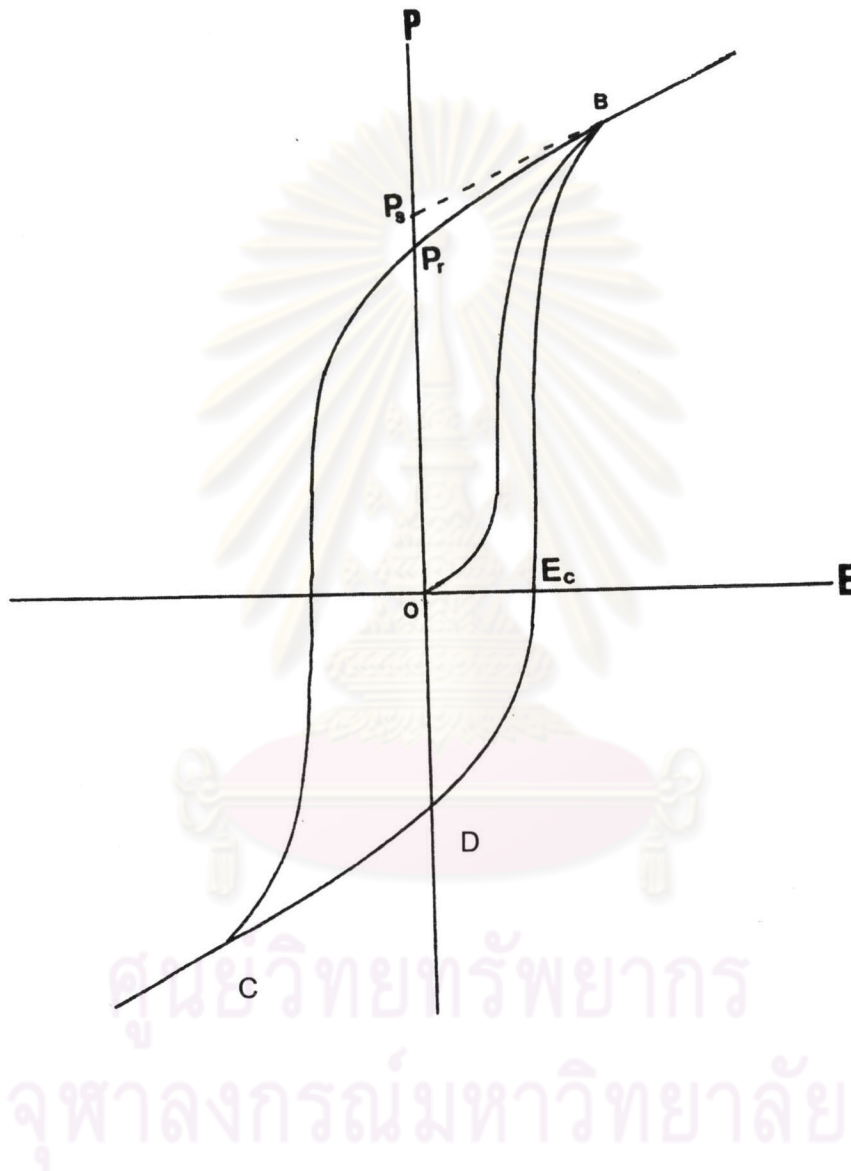
สมบัติต่าง ๆ ทางไฟฟ้าของสารเซรามิกแสดงผลมากขึ้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึกของสารมีความไม่สมมาตรเพียงใด รูปที่ 2.1 แสดงการจัดแบ่งโครงสร้างผลึกจำนวน 32 แบบ โดยโครงสร้างผลึกจำนวน 11 แบบ มีลักษณะสมมาตรและอีก 21 แบบ เป็นโครงสร้างผลึกชนิดไม่สมมาตร ในจำนวนนี้มีเพียง 20 แบบ มีโครงสร้างผลึกแสดงข้อไฟฟ้าภายใต้ความเค้น-ความเครียด (stress-strain) หรือแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เมื่อแบ่งย่อยต่อไปอีกพบว่า 10 แบบผลึกแสดงสมบัติด้านไฟโรอิเล็ทริก (โพลาริเซชันสามารถเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป) หากโพลาริเซชันที่เกิดภายในโครงสร้างผลึกสามารถปรับเปลี่ยนทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่กระตุ้น แสดงว่าสารโครงสร้างผลึกดังกล่าวมีสมบัติด้านเฟอโรโรอิเล็ทริก

สารเฟอโรโรอิเล็ทริกสามารถแสดงในรูปของสมบัติ non-linear P-E (polarization density-external electric field) hysteresis loops เมื่อให้สนามไฟฟ้าสลับ รูปแบบของฮิสเทอรีซิสลูปสำหรับผลึกเฟอโรโรอิเล็ทริกแสดงดังรูปที่ 2.2 การให้สนามไฟฟ้าขนานกับทิศทางโครงสร้างผลึกจะทำให้ภาวะของโดเมน (โดเมนเกิดจากการเปลี่ยนเฟสที่ไม่มีข้อเป็นเฟสมีข้อร่วมกับการเกิด spontaneous polarization ในวัสดุเฟอโรโรอิเล็ทริก) ที่จัดเรียงตัวอยู่อย่างอิสระ (random) มีการจัดเรียงตัวใหม่ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ซึ่งทำให้ค่าของโพลาริเซชันของผลึกเพิ่มขึ้น แสดงในรูปดังเส้นโค้ง OB จุด B เป็นการจัดเรียงตัวของโดเมนอยู่ในทิศทางสนามไฟฟ้ามากที่สุด อาจกล่าวได้ว่าเกิดการโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturated polarization, P_s) จุด B เมื่อลดสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ โดเมนจำนวนหนึ่งไม่เปลี่ยนทิศทางทำให้ค่าโพลาริเซชันมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ณ จุดที่ตัด P_r เรียกว่า remanent polarization ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวได้จากการลากเส้นสัมผัสกับจุดปลายของ Loop สัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ณ จุดตัด P_s เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงข้าม (-ve) ค่าโพลาริเซชันจะลดลงจนมีค่าเท่ากับศูนย์ ค่าสนามไฟฟ้าจุดนี้จะเรียกว่า Coercive field, E_c หรือขนาดสนามไฟฟ้าที่สามารถสลาย Spontaneous polarisation ของวัสดุเฟอโรโรอิเล็ทริก การเพิ่มสนามไฟฟ้าต่อไปจะทำให้เกิดโพลาริเซชันอิ่มตัวในทิศทางตรงข้ามที่จุด B ในทำนองเดียวกันการเพิ่มสนามไฟฟ้าทิศทางตรงข้าม (+ve) ต่อไปทำให้สนามไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศูนย์อีกครั้งที่จุด

C แสดงค่าโพลาริเซชันเท่ากับ $-P$, การเพิ่มสนามไฟฟ้าต่อไปจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ครบวงจร เป็นฮิสเทอรีซิสรูปตามลักษณะเส้นกราฟรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 แผนผังการจำแนกผลึก 32 point groups และความสัมพันธ์ของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Moulson และ Herbert)⁽⁶⁾



รูปที่ 2.2 ฮีสเทอรีซิสลูป ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติ P_r : remanent polarization,
 P_s : spontaneous polarization, E_c : Coercive field

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารไดอิเล็กทริกประเภทหนึ่ง ประกอบด้วยโครงสร้าง dipole ที่บริเวณผิวหน้าของวัสดุจะมีความหนาแน่นของประจุผิว (surface charge density) ซึ่งอาจนิยามค่า Polarization density, P เป็นไดโพลโมเมนต์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในหน่วยปริมาตรของวัสดุ ในกรณีสารไดอิเล็กทริกที่มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (non-ferroelectric) ค่า electric susceptibility, χ จะเป็นสัดส่วนตรงกับค่า P และสนามไฟฟ้า E ภายในวัสดุ

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad \dots\dots\dots(1)$$

χ คือ ค่าคงที่,

ϵ_0 คือ electric permittivity ของสุญญากาศ ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$),

E คือ electric field force (v/m)

ฉะนั้นความหนาแน่นของประจุทั้งหมดในสารไดอิเล็กทริกเท่ากับจำนวน dielectric displacement, D (Cm m^{-3}) สามารถนิยามได้ดังนี้

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \dots\dots\dots(2)$$

ค่า D จะมีหน่วยเหมือนกับ P คือ dipole moment per unit volume (Cm m^{-3}) หรือ charge density (C m^{-2}) เอาสมการที่ 1 แทนในสมการที่ 2 ได้ดังนี้

$$D = \epsilon_0 E + \chi \epsilon_0 E \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$= (1 + \chi) \epsilon_0 E \quad \dots\dots\dots(4)$$

เมื่อค่า dielectric susceptibility ของสารไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับค่า Relative permittivity หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ϵ_r ดังนี้

$$1 + \chi = \epsilon_r \quad \dots\dots\dots(5)$$

ดังนั้น

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad \dots\dots\dots(6)$$

โดยเฉพาะสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่า ϵ_r สูงฉะนั้น $P \gg \epsilon_0 E$ และ D เกือบเท่ากับ P แม้ว่าค่า D จะเป็นตัวแปรที่ถูกต้องมากกว่า จะพบค่า D ถูกแทนที่ด้วยค่า P

ค่า ϵ_r ยังมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ความถี่ที่ใช้งาน และความเข้มของสนามไฟฟ้า ในกรณีสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเปลี่ยนสมบัติตามการเปลี่ยนของอุณหภูมิ เช่น ณ ที่อุณหภูมิวิกฤต (T_c , Curie point) ทำให้คุณลักษณะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่มีปรากฏการณ์ Spontaneous polarization และโครงสร้างผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดภาวะสมมาตร (หรือโครงสร้างลูกบาศก์) หรือเรียกว่า paraelectric phase เมื่อเย็นตัวอุณหภูมิลดต่ำกว่าอุณหภูมิ T_c สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเปลี่ยนเป็นไม่สมมาตรและเกิดเฟส Spontaneous polarization ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้ค่า ϵ_r มีค่าสูง ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับ Curie-Weiss relation ดังนี้

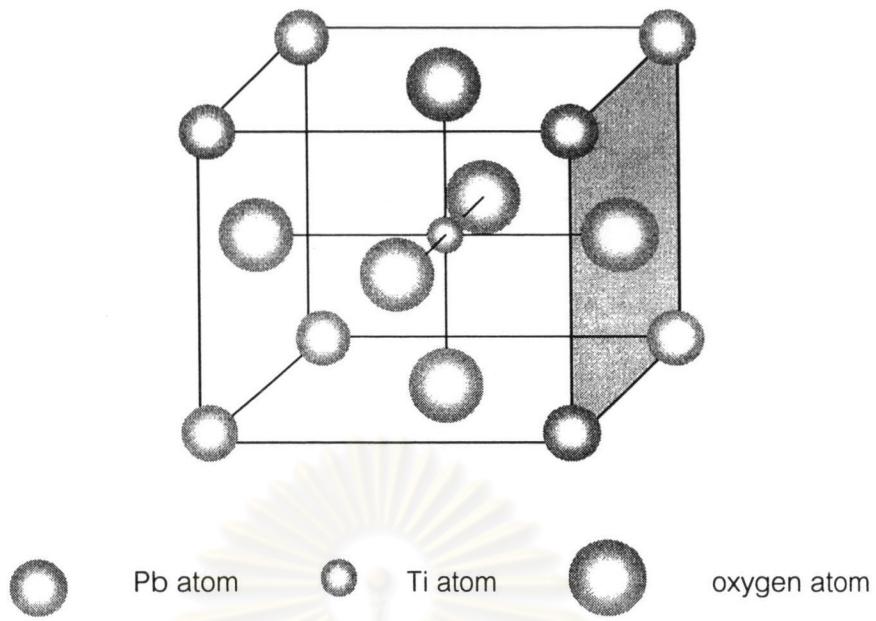
$$\epsilon_r = C / (T - T_c) \dots\dots\dots(7)$$

เมื่อ C เป็นค่าคงที่สำหรับแต่ละวัสดุ T_c เป็นอุณหภูมิ Transition ที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสูญเสียภาวะโพลาริเซชันหรือ Curie point

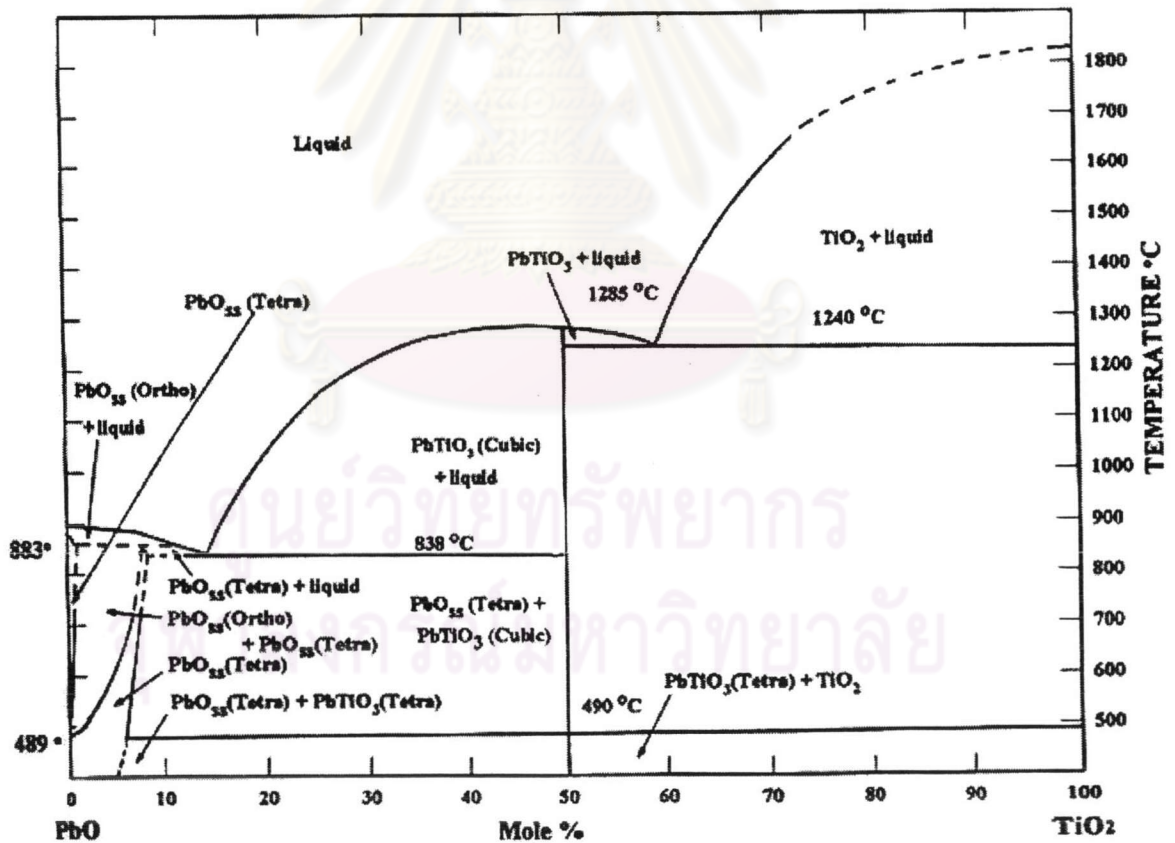
2.2 โครงสร้างและสมบัติของเลดไททาเนต (PbTiO₃)

เลดไททาเนต (PbTiO₃) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างผลึกแบบเปอร์ออฟไกท์ ABO₃ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_c , ประมาณ 490 องศาเซลเซียส) จะมีโครงสร้างเหมือนกับ BaTiO₃ เป็นรูปลูกบาศก์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ในหน่วยเซลล์จะประกอบด้วยไอออนของ Pb²⁺ อยู่ที่มุมของรูปลูกบาศก์ ซึ่งมีออกซิเจนประจุลบอยู่กึ่งกลางของหน้าลูกบาศก์และไอออนของ Ti⁴⁺ อยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ในช่องออกตะฮีดรอล

ขณะที่ PbTiO₃ ถูกทำให้เย็นตัว ผ่านอุณหภูมิคูรี จะเปลี่ยนรูปทรงเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล เนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออน Ti⁴⁺ เบี่ยงไปจากตำแหน่งศูนย์กลางโครงสร้างเตตระโกนอล ที่อุณหภูมิห้องค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ของ PbTiO₃ a เท่ากับ 389.4 พิโกเมตร c เท่ากับ 414 พิโกเมตร และค่าเตตระโกนอลลิตี้ (tetragonality, c/a ratio) เท่ากับ 1.063⁽⁹⁾ ซึ่งจะมีค่ามากกว่า BaTiO₃ ที่มีค่าเตตระโกนอลลิตี้เท่ากับ 1.01⁽¹⁰⁾



รูปที่ 2.3 หน่วยเซลล์ของ PbTiO₃



รูปที่ 2.4 เฟสไดอะแกรมของ PbO-TiO₂ (Jaffe⁽¹¹⁾)

PbTiO_3 เป็นสารประกอบที่อยู่ในรูปที่เสถียรของระบบ PbO-TiO_2 แสดงดังรูป 2.4 และ PbTiO_3 จะหลอมตัวเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 1285 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังมีรายงานเฟสอื่น ๆ เช่นเฟสไพโรคลอ (pyrochlore) คือ $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ⁽¹¹⁾ และเฟส metastable PbTi_3O_7 ⁽¹²⁾

2.3 เลดไททานเนตกับสารตัวเติม

การผลิตเซรามิก PbTiO_3 บริสุทธิ์ให้มีความแข็งแรงปราศจากการแตกเป็นร่องที่ทำได้ยาก เนื่องจากเกิดความเครียด (Strain) สูงในเนื้อสารเมื่อปล่อยให้ชิ้นงานเย็นตัวลงผ่านอุณหภูมิคูรีที่ 490 องศาเซลเซียส ดังนั้นการแตกจึงเกิดขึ้นได้ระหว่างการเผาซินเตอร์และการทำหัว (Poling) จึงต้องใช้ตัวเติมเพื่อไปปรับปรุงให้เซรามิก PbTiO_3 ปราศจากรอยแตกชนิดไมโครและมาโคร แนวทางหนึ่งตัวเติมเหล่านี้จะทำหน้าที่ช่วยลดเคตระโกนอลลิตีของหน่วยเซลล์ PbTiO_3 ซึ่งความเครียดลดลงหรืออาจยับยั้งการโตของเกรนได้ ตัวเติมที่นิยมใช้เป็นสารประเภท alkaline-earth และ rare earth

ชนิดของตัวเติมอาจแบ่งได้ 3 ชนิดได้แก่ Isovalent substitution, Higher valence substitution และ Lower valence substitution

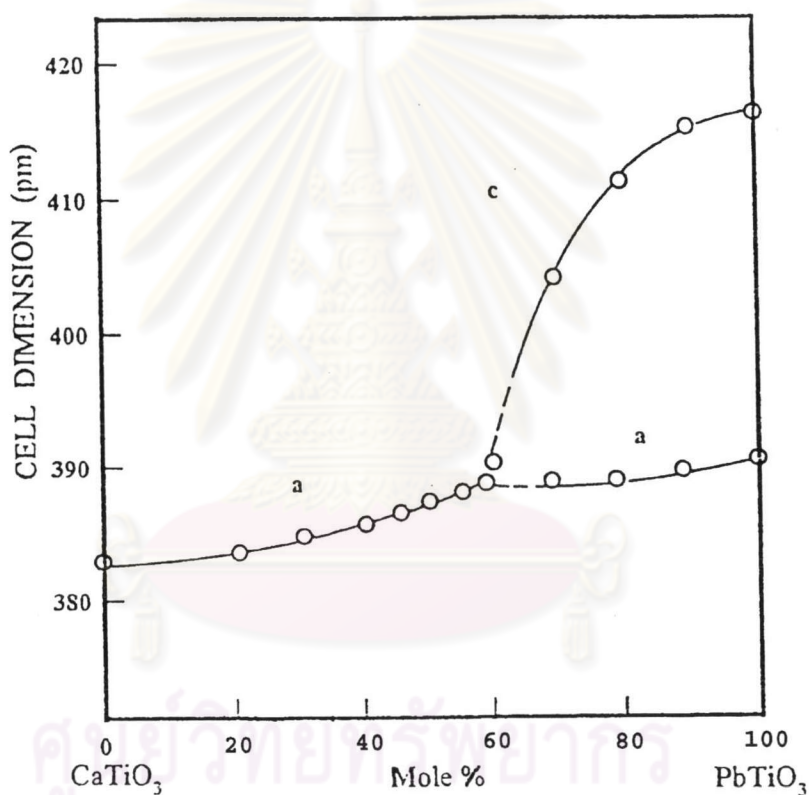
Isovalent substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีขนาดไอออนใกล้เคียงและประจุเท่ากับไอออนเดิมของสาร PbTiO_3 เช่นการเติม Ca^{2+} , Sr^{2+} และ Ba^{2+} แทนที่ A-site cation (Pb^{2+})

Higher valence substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีประจุบวกสูงกว่าไอออนเดิมของสาร PbTiO_3 หรือตัวเติมชนิด donors เช่น Bi^{3+} , La^{3+} และ Sm^{3+} ⁽¹³⁾ เพื่อแทนที่ A-site cation (Pb^{2+}) หรือ Ta^{5+} แทนที่ B-site cation (Ti^{4+})⁽³⁾

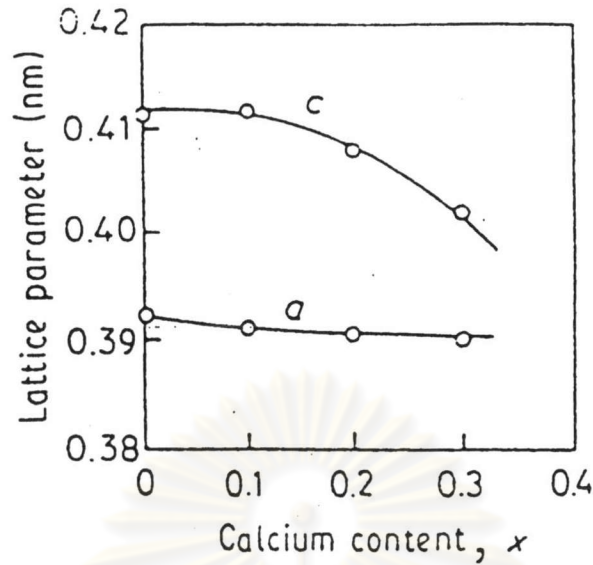
Lower valence substitution เป็นการเติมตัวเติมที่มีประจุต่ำกว่าไอออนเดิมของสาร PbTiO_3 ตัวเติมชนิด acceptors เช่น Mn^{3+} , Sc^{3+} หรือ Fe^{3+} เพื่อแทนที่ Ti^{4+} เป็นต้น

แคลเซียมเป็นตัวเติมชนิด isovalent additives ที่มีวาเลนซ์เท่ากับไอออนตะกั่วคือ +2 รายงานการศึกษาแคลเซียมจะเข้าแทนที่ตะกั่วในตำแหน่ง A แสดงในการศึกษาระบบ $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ และความสัมพันธ์ของเฟส $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ การเติมแคลเซียมมากขึ้นจะมีผลช่วยลดค่าเคตระโกนอลลิตีของหน่วยเซลล์ PbTiO_3 ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของ CaTiO_3 ที่อุณหภูมิห้อง ถูกรายงานว่าเป็นโครงสร้างแบบเคตระโกนอลเมื่อสัดส่วน CaTiO_3 ประกอบอยู่ร้อยละ 0-40 และสัดส่วนแคลเซียมที่สูงกว่าร้อยละ 40 จะมีโครงสร้างลูกบาศก์⁽¹⁷⁾ การศึกษาของ Tsuzuki⁽¹⁸⁾ แสดงการเปลี่ยนค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ PbTiO_3 (PT) ด้วยการเติมอะตอมแคลเซียมโดยร้อยละ 0 ถึง 30 โดยใช้กระบวนการโซล-เจลในการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง ดังรูปที่ 2.6 การเพิ่มปริมาณแคลเซียมทำให้แลตทิซพารามิเตอร์ a เปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ส่วนแลตทิซพารามิเตอร์ c มีค่าลดลง นอกจากนี้ยังมีความแตกต่างของแลตทิซพารามิเตอร์ที่เป็นผลกระทบจากการขึ้นรูปเซรามิก เช่น แลตทิซที่ได้จากฟิล์มบาง PbTiO_3 ที่ไม่เติมแคลเซียมมีแลตทิซพารามิเตอร์ a เท่ากับ 3.92 อังสตรอม และแลตทิซพารามิเตอร์ c เท่ากับ 4.12 อังสตรอม ซึ่งมีค่า c/a ratio เท่ากับ 1.05 แต่ของเซรามิกแบบ bulk มี a เท่ากับ 3.894 อังสตรอม และ c เท่ากับ 4.140 อังสตรอม⁽⁹⁾ มีค่า c/a ratio เท่ากับ 1.063 ซึ่งจะเห็นว่าค่าเตตระโกนอลลิตีของการขึ้นรูปแบบฟิล์มบางมีค่าน้อยกว่าการขึ้นรูปเซรามิกแบบ bulk เนื่องจากการเกิดความเครียดภายในฟิล์ม



รูปที่ 2.5 แลตทิซพารามิเตอร์ของระบบ $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่ำ (Sawaguchi⁽¹⁷⁾)



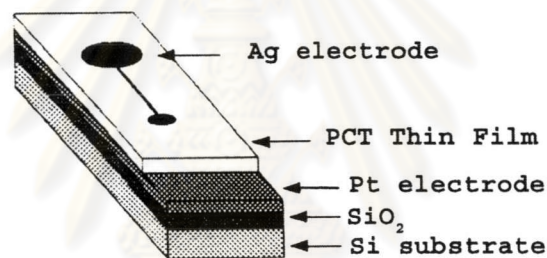
รูปที่ 2.6 แลตทิซพารามิเตอร์ของฟิล์ม $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ บนแผ่นรองเพลาตินัม Tsuzuki⁽¹⁸⁾

G. Teowee⁽¹⁹⁾ ได้เตรียมฟิล์มบาง $Pb_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ โดยกระบวนการโซล-เจลแบบเมทอกซีเอทานอลบนแผ่นรองชนิดซิลิกอน ฟิล์มบาง $Pb_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ ที่ $x = 0.3$ แสดงค่า remanent polarization มีค่าสูงสุดเท่ากับ $7 \mu C/cm^2$ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 290 ค่าโพลาไรเซชันและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้จากการศึกษานี้มีค่าต่ำ เนื่องมาจากมีขนาดเกรนเล็ก ปี 1997 Chewasatn⁽⁶⁾ ได้สังเคราะห์ฟิล์มบาง $Pb_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ โดยกระบวนการโซลเจลแบบไดออล ผลการตรวจวัดค่าเฉลี่ยของ remanent polarization และ coercive field ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Ca^{2+} ฟิล์มบาง $Pb_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ ที่ $x = 0.10$ แสดงค่า P_r เท่ากับ $11 \mu C/cm^2$ และ E_c เท่ากับ 125 kv/cm เมื่อ $x = 0.30$ ค่า P_r เท่ากับ $8 \mu C/cm^2$ และ E_c เท่ากับ 80 kv/cm

การศึกษานี้จำนวนมากที่ประสบความสำเร็จในการผลิตสารเฟอร์โรอิเล็กทริกฟิล์มบางชนิด $PbTiO_3$ และ $PbTiO_3$ ที่ดัดแปรด้วยสารประกอบแลนทานัมสำหรับการใช้งานเป็น Pyroelectric detector⁽²⁰⁻²²⁾ เนื่องจากว่าวัสดุเหล่านี้มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ให้สมบัติทางไพโรอิเล็กทริกสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ และ Yamaka⁽¹⁾ ได้ประสบความสำเร็จในการผลิตฟิล์มบาง $PbTiO_3$ ที่ดัดแปรด้วยแคลเซียมซึ่งให้ค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ($\gamma = dP_s/dT$) สูง

Mendiola ⁽²⁻³⁾ พบว่าองค์ประกอบของ $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ เหมาะสำหรับการใช้งานด้านไพโรอิเล็กทริก และสามารถเตรียมฟิล์มที่ไม่มีรอยแตกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี นอกจากการเติมแคลเซียมเพื่อลดค่าเดตระโกนอลลิตี ยังมีอิทธิพลต่อการแตก และค่า dielectric constant ที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้น แต่ค่า piezoelectric coefficient ลดลง

Wang ⁽⁴⁾ ได้ศึกษาการใช้งานของฟิล์มบาง $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ สำหรับ pyroelectric infrared detector พบว่าที่ปริมาณแคลเซียม ร้อยละ 25 เป็นองค์ประกอบที่เหมาะสม ซึ่งจะแสดงค่า voltage responsivity สูงสุดเท่ากับ 4533 v/w ที่ 20 Hz voltage responsivity (R_v) นิยามคือ สัดส่วนของ out put voltage ที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลของ pyroelectric ต่อกำลังของรังสีที่ตกกระทบในเครื่องวัด pyroelectric นั้นพลังงานของรังสีจะถูกดูดซับโดยชั้นของโลหะบนสุด ถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อน และถูกนำไปสู่ชั้นฟิล์มบางของ PCT สู่ขั้วไฟฟ้าที่รองอยู่ชั้นได้ต่อไป



รูปที่ 2.7 แผนผังโครงสร้างฟิล์มบาง PCT สำหรับตัวตรวจจับสัญญาณ Wang ⁽⁴⁾

Wang ⁽²³⁾ ได้ศึกษาตัวเติมชนิดแลนทานัมของสารประกอบ $Pb_{(1-x)}La_xTi_{1-x/4}O_3$ เพื่อใช้งานกับอุปกรณ์ Pyroelectric infrared detector โดยใช้กระบวนการโซล-เจล แบบไดออล ฟิล์มบางที่เตรียมได้จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ และค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริกสูงและฟิล์มบาง $Pb_{(1-x)}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ที่ $x = 0.10$ มีสมบัติเหมาะสมที่สุดสำหรับการใช้เป็น Pyroelectric infrared detector

2.4 การใช้ประโยชน์จากฟิล์มบางที่ใช้สารตั้งต้น $PbTiO_3$

การพัฒนาวัสดุสำหรับการใช้งานของสารตั้งต้นเลดไททาเนต ($PbTiO_3$) และปรับปรุงด้วยตัวเติมชนิดต่าง ๆ ให้มีสมบัติเหมาะสำหรับการใช้งานนั้น ๆ ในรูปของฟิล์มบาง แสดงดังตารางที่ 2.1

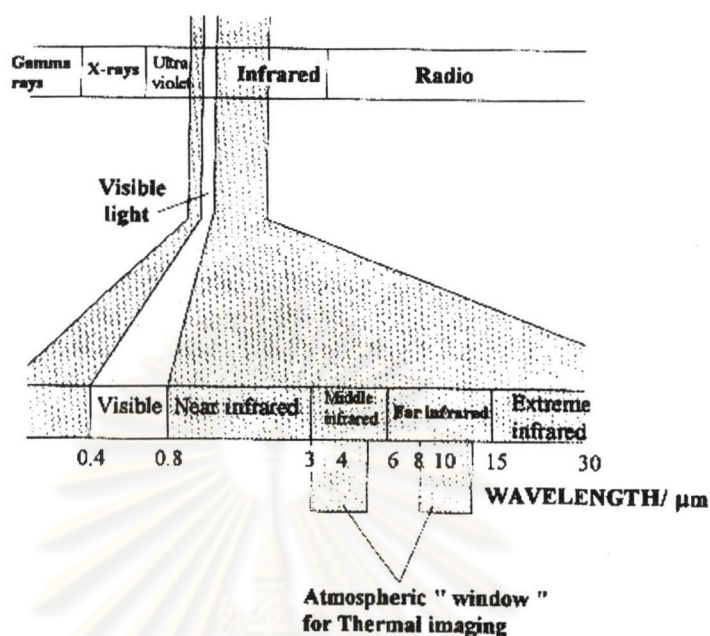
งานวิจัยจำนวนมากมุ่งการพัฒนาฟิล์มบาง เพื่อการใช้งานเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกในหน่วยความจำ เช่น Ferroelectric random access memories (FRAMs) โดยการดัดแปร PbTiO_3 ด้วยตัวเติม Zr เป็นฟิล์มสารประกอบ PZT เพราะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำในการสวิตช์ ปรากฏการณ์ของฮีสเทอรีซิสทำให้หน่วยความจำของ IC เป็นแบบ non-volatility สมบัติสำคัญที่ต้องการของ FRAMs คือ ค่า coercive field ต่ำ ทำให้การใช้ศักย์ไฟฟ้าต่ำในการสวิตช์ด้วย ฮีสเทอรีซิสลูปที่ได้ควรเป็นชนิดสี่เหลี่ยม เพื่อค่าโพลาริเซชันที่คงที่เมื่อมีการสวิตช์ การเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก (สารซึ่งมีความสัมพันธ์ของ P-E curve เป็นเส้นตรง, ไม่มีฮีสเทอรีซิสลูป) นั้นจะต้องสูงกว่าอุณหภูมิการใช้งาน เนื่องจากข้อมูลที่เก็บจะได้ไม่สูญหาย

Shiharoy⁽²⁴⁾ ได้เลือกเตรียมฟิล์มบาง PZT ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) เพื่อใช้งานด้าน FRAMs เพราะมีค่า P_s และ P_r สูงกว่าสมบัติ P_s และ P_r ที่ได้จากสารประกอบ PbTiO_3 รวมถึงความเสถียรทางกลของสารประกอบ PZT ดีกว่า

ตารางที่ 2.1 การใช้ประโยชน์ของฟิล์มบางของสารตั้งต้น PbTiO_3

| สมบัติ | การใช้ประโยชน์ |
|---------------------|---|
| - เฟอร์โรอิเล็กทริก | ● Ferroelectric Random Access Memories (FRAMs) |
| - เพียโซอิเล็กทริก | ● High frequency transducers and ultrasonic sensors |
| | ● Actuators |
| | ● Surface Acoustic Wave (SAW) device |
| - ไพโรอิเล็กทริก | ● Thermal imaging camera |
| | ● IR detectors |

การพัฒนาสาร PbTiO_3 เพื่อใช้ประโยชน์สมบัติไพโรอิเล็กทริกหรือมีการผลิตประจุไฟฟ้าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ฟิล์มบางที่ผ่านโพลลิ่งถูกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของ Pyroelectric infrared detector ของระบบ Thermal imaging system จะให้ตรวจวัดความยาวคลื่นของรังสีภายในช่วง 100 pm (X-ray) ถึง 1 cm (microwave) ซึ่งคลุมช่วง IR ความยาวคลื่นของแถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าสรุปดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมความถี่ของแถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

ในระบบภาพทางความร้อน (Thermal imaging system) ชุด pyroelectric pixels ทำหน้าที่รับรังสีความร้อนที่สะท้อนหรือปลดปล่อยมาจากวัตถุและถูกเปลี่ยนเป็นภาพ real-time picture ซึ่งความแตกต่างของอุณหภูมิในแต่ละจุดบนจอภาพจะแสดงในรูปความเข้มของภาพ โดยทั่วไประบบภาพทางความร้อนจะทำงานกับสัญญาณของรังสีในบรรยากาศ ที่มีพลังงานในช่วงความยาวคลื่น 3-5 ไมครอนและ 8-14 ไมครอน วัตถุที่อุณหภูมิศูนย์องศาเคลวินสามารถแผ่รังสีที่พลังงานครอบคลุมความถี่ของแถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า และการแผ่รังสีเพิ่มมากขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300 เคลวิน ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 8-14 ไมครอน จะให้ความหนาแน่นของกำลังงาน (power density) ประมาณ 25 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นของกำลังงานการแผ่รังสีในช่วงแถบคลื่น 3-5 ไมครอน เครื่องมือชนิดนี้จะประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐาน 3 ส่วนดังนี้

- Pyroelectric target
- Charge readout system
- Signal processing และ display system

2.5 การผลิตฟิล์มบางเพอร์โรอิเล็คทริก

สารเพอร์โรอิเล็คทริกชนิดฟิล์มบางเริ่มมีการผลิตในช่วงปีค.ศ. 1960-1969 โดยการเตรียมฟิล์มบางของ BaTiO_3 ใช้วิธี Electron beam evaporation สำหรับการใช้งานในตัวเก็บประจุ ต่อมาได้มีการพัฒนาฟิล์มเพอร์โรอิเล็คทริกเป็นจำนวนมากตามสมบัติการใช้งานด้วยเทคนิคการผลิตที่เหมาะสม เทคนิคในการทำฟิล์มบางสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้

2.5.1 เทคนิคการเคลือบทางกายภาพ (Physical Techniques) เช่น Thermal evaporation, electron beam, laser deposition, dc sputtering และ rf sputtering เป็นต้น เทคนิคการเคลือบแบบนี้มีข้อเด่นและข้อด้อยดังนี้

จุดเด่น

- เป็นกระบวนการทำฟิล์มแบบแห้ง (dry process)
- มีความบริสุทธิ์ และสะอาดสูง
- เหมาะสำหรับกระบวนการทำวงจรรวม

จุดด้อย

- อัตราการเคลือบช้า
- ยากในการควบคุมสัดส่วนทางเคมีสำหรับระบบที่มีองค์ประกอบหลายชนิด
- ต้องให้ความร้อนสารหลังเคลือบ
- เครื่องมือและค่าใช้จ่ายในการดูแลรักษามีราคาสูง

เทคนิคการ Sputtering

หลักการของเทคนิคนี้คือการให้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ภายใต้การลดความดันเกิดการ glow discharge หรือพลาสมาขึ้น ซึ่งจะประกอบด้วยไอออนและอิเล็กตรอนเดินทางตามกระแสไฟฟ้าที่เกิดระหว่างขั้ว เมื่อไอออนบวกของแก๊สมีพลังงานจลน์ที่สูงกว่าพลังงานระหว่างพันธะถูกเร่งไปยังขั้วแคโทดหรือวัสดุเป้าหมาย (target) อะตอมบางส่วนบริเวณผิวของวัสดุเป้าหมายจะถูกปลดปล่อยออกมาและเกิดการเคลือบบนแผ่นรอง องค์ประกอบของฟิล์มที่ได้จะคล้ายกับวัสดุเป้าหมายที่ใช้ แต่บ่อยครั้งในระบบหลาย องค์ประกอบ (multicomponent) วัสดุเป้าหมายจะมีการปรับปรุงสูตรเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบที่ต้องการ

Iijima และคณะ⁽²⁵⁾ ได้ใช้วิธีการเคลือบแบบ rf magnetron sputtering และใช้สารเป้าหมาย PbTiO_3 ที่เป็นผงและมีปริมาณของตะกั่วมากเกินไป พบว่าการพัฒนาวัสดุเพอร์โรอิเล็คทริก PbTiO_3 ได้จากฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวผลึกในแกน c การโตของผลึกในแกนใดแกนหนึ่ง (epitaxial) จะทำให้ฟิล์มมีค่า Permittivity ต่ำ แต่จะให้ค่า Pyroelectric coefficient สูง เพราะแกน c เป็นแกนโพลาริเซชัน

เทคนิค Pulsed laser ablation deposition (PLAD)

อาศัยหลักการเกิดลำแสงของ pulsed eximer laser ยิงไปยัง target ในระบอบสุญญากาศ โดยกระทบผิวของวัสดุเป้าหมายที่มุมตกกระทบประมาณ 45 องศา การกระทบของลำแสงเลเซอร์บนผิวของวัสดุเป้าหมายมีกระบวนการที่ซับซ้อนมาก ซึ่งจะเกิดการหลุดของไอออน (ablation) การหลอมตัว (melting) และการระเหย (evaporation) แล้วเกิดเป็นพลาสมา เนื่องจากการกระตุ้น (excitation) และการกลายเป็นไอ (ionization) ทำให้เกิดการเคลื่อนของวัสดุบนแผ่นรองในตำแหน่งตรงข้าม

การทำฟิล์มบางโดยวิธี Pulsed laser ablation deposition (PLAD) มีรายงานการวิจัยในการผลิตฟิล์มซูเปอร์คอนดักเตอร์ของ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ และสารหลาย ๆ องค์ประกอบเช่น PZT ซึ่งจะทำให้มีการสูญเสียค่า remanent polarization ต่ำหลังจากการสวิตช์ที่ 10^{10} รอบ เทคนิค PLAD นี้สามารถผลิตเป็นตัวเก็บประจุที่ให้มีสมบัติที่ดีมาก D. J. Lichtenwalner⁽²⁶⁾ และคณะได้ทำการศึกษาผลกระทบของภาวะต่าง ๆ ของ PLAD เช่น เวลาที่ใช้ในการหลุดของไอออน (ablation time) พลังงานที่ใช้ (ablation energy) และความดันของแก๊สที่ใช้ ในการศึกษาสารหลาย ๆ องค์ประกอบเช่น PZT LSC และ MgO ลักษณะการหลุดของไอออนเหล่านี้จะมีความแตกต่างกัน Martin⁽²⁷⁾ ได้ศึกษาการทำฟิล์มบางด้วยวิธี Pulsed laser deposition (PLD) อิทธิพลของตัวแปรในการเคลือบ ชนิดของแผ่นรอง และสมบัติผลึกของสาร PCaT พบว่าวิธีที่จะเพิ่มเตตระโกนอลลิติที่ดีก็คือการลดความเข้มข้นของแคลเซียมและการใช้แผ่นรองชนิด Si ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้อัตราส่วนของ I_{001}/I_{100} สูงขึ้น

2.5.2 เทคนิคการเคลือบทางเคมี (Chemical Techniques) เช่น Chemical Vapor Deposition (CVD), Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Metallo-Organic Deposition (MOD) และ Sol-gel เป็นต้น เทคนิคการเคลือบแบบนี้

มีจุดเด่นและจุดด้อยดังนี้

จุดเด่น

- มีอัตราการเคลือบสูง
- สามารถควบคุมสัดส่วนทางเคมีได้
- สามารถทำฟิล์มได้ขนาดใหญ่ ปราศจากรูเข็มเล็ก ๆ
- เครื่องมือที่ใช้ราคาถูก

จุดด้อย

- ในบางเทคนิคใช้สารเริ่มต้นที่อันตราย

สำหรับในการศึกษาครั้งนี้จะเป็นเทคนิคการผลิตฟิล์มบางโดยกระบวนการโซล-เจล

เทคนิค Chemical vapour deposition (CVD)

ในกระบวนการ CVD สารเริ่มต้นจะถูกทำให้กลายเป็นไอด้วยความร้อนที่ความดันต่ำ และเกิดการผสมของสารเริ่มต้นที่ต้องการในรูปของไอ จากนั้นเคลื่อนที่ไปเคลือบบนแผ่นรองที่ร้อนในปี ค.ศ. 1982 Nakagawa และคณะ⁽²⁸⁾ ทำฟิล์มบางของ PbTiO_3 โดยวิธี CVD ผลิตโดยใช้ TiCl_4 และ PbCl_2 เป็นสารเริ่มต้น และมีแก๊สพา คือ ออกซิเจน สาร PbCl_2 จะมีความดันไอน้ำต่ำมากจะถูกระเหยเกินอุณหภูมิที่เกิดการเคลือบของฟิล์ม ดังนั้นฟิล์ม PbTiO_3 จะมี Cl_2 ปนเปื้อนอยู่ด้วย โดยปกติสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) เช่น โลหะอัลคอกไซด์ หรือ organometallic alkyl และ aryl มีความดันไอสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารเริ่มต้นอินทรีย์ การใช้เทคนิค CVD ด้วยสารโลหะอินทรีย์จึงเรียกว่า MOCVD (Metallogenic Chemical Vapour Deposition)

ในปี ค.ศ. 1988 R. W. Vest⁽²⁹⁾ ได้ทำการสังเคราะห์ PbTiO_3 โดยกระบวนการ MOD ด้วยวิธีการเหวี่ยง (spin) หลาย ๆ รอบ ใช้อุณหภูมิเผาประมาณ 490-630 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ใช้เป็นสารเริ่มต้นต้องมีออกซิเจนซึ่งจะเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างโลหะกับลิแกนด์ของสารอินทรีย์ สารประกอบเหล่านี้จะถูกละลายในสารละลายที่เหมาะสม และผสมในสัดส่วนเคมีที่ต้องการ จะถูกเหวี่ยง (spin) บนแผ่นรองได้ฟิล์มเปียก ให้ความร้อนเพื่อเกิดเป็นสารอินทรีย์ที่ต้องการ การผสมสารเริ่มต้นจะเข้ากันในระดับโมเลกุล และเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ

การผลิตฟิล์มบางที่ใช้ในหน่วยความจำต่าง ๆ เช่น non-volatile ferroelectric, random-access memories และ high-density dynamic random-access memories (DRAM) ต้องการคุณสมบัติของสมบัติทางไฟฟ้า เช่น fatigue, retention, remanent polarization และ leakage current ซึ่งการทำให้การรั่วของกระแสไฟฟ้ามีค่าน้อยจะสำคัญในการปรับปรุงหน่วยความจำเฟอร์โรอิเล็กทริกในระดับสเกลใหญ่ขึ้นได้ เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่รั่วจะมีผลกระทบโดยตรงกับลักษณะอัตราการ refresh และฮิสเตอรีซิสลูปด้วย T. J. Wu⁽³⁰⁾ จึงได้ทำการศึกษการรั่วของกระแสไฟฟ้ากับลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง PbTiO_3 ที่เกิดขึ้นโดยวิธี MOCVD ฟิล์มจะมีโครงสร้างของเกรนเป็นคอลัมน์ (columnar) ทำให้มีการรั่วของกระแสสูงเพราะบริเวณขอบเกรนมีความเป็นฉนวนทางไฟฟ้าที่ต่ำ แต่เมื่อได้ทำการให้ความร้อนหลังการเคลือบ จะไม่พบลักษณะเช่นนี้ และแสดงค่าการรั่วของกระแสไฟฟ้าที่ต่ำด้วย

2.6 กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel)

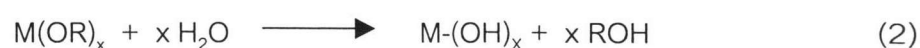
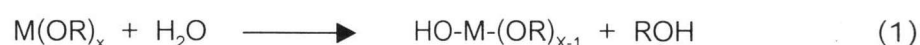
เทคโนโลยีการผลิตเซรามิกโดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีที่ใช้สารเริ่มต้นในรูปโซลและเจลผลิตเป็นเซรามิกที่มีลักษณะเป็นชิ้น (bulks) เส้นใย (fibres) หรือฟิล์มบาง (thin films) สารเซรามิกที่ใช้งานด้านไฟฟ้าจำนวนมากที่เตรียมจากกระบวนการโซล-เจล เช่น แบเรียมไททาเนต เลดเซอร์โคเนตไททาเนต เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต ลิเทียมไนโอเบต ลิเทียมแทนทาลेट และยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวกับสารซิลิกาและซิลิเกตอีกมากมาย

โซล-เจลเป็นเทคโนโลยีพอลิเมอร์ไรเซชันที่มีวิธีการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชันของโลหะอัลคอกไซด์ ตามด้วยการทำให้แห้งและการ densification เพื่อทำให้เกิดฟิล์มออกไซด์เซรามิกที่ต้องการ

โซล คือ การกระจายตัวของคอลลอยด์หรือพอลิเมอร์ในของเหลว ส่วนเจลอาจจะพิจารณาว่าเป็นผลิตภัณฑ์ของโซลที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชัน การเปลี่ยนของโซลมาสู่เจลจะมีความหนืดเพิ่มขึ้น จนกระทั่งมีลักษณะคล้ายวุ้น (Jelly) และอยู่ในรูปอสัณฐาน ระบบโซลเจลมี 2 ชนิดคือ

1. ระบบอนุภาคคอลลอยด์ (Colloidal particle system) โซลเกิดจากการกระจายตัวของอนุภาคโลหะออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ในของเหลวและเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มที่ต่อเนื่องจนกลายเป็นเจล
2. ระบบพอลิเมอร์ (Polymeric system) โซลเกิดจากโลหะอัลคอกไซด์ที่กระจายตัวในของเหลว เมื่อถูกกระตุ้นให้เกิดโครงข่ายของพอลิเมอร์อย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นจนกลายเป็นเจล

สำหรับการศึกษานี้เน้นกระบวนการโซล-เจลระบบพอลิเมอร์ ในกระบวนการนี้ โครงร่างของโมเลกุลขนาดใหญ่เกิดผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของสารเริ่มต้นโลหะอินทรีย์ เช่น โลหะอัลคอกไซด์ (โลหะเกิดพันธะกับกลุ่มอัลคิลโดยผ่านอะตอมออกซิเจนซึ่งสามารถเขียนสัญลักษณ์คือ $M(OR)_x$) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสบางส่วนหรือทั้งหมด สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังนี้



ส่วนพอลิเมอร์ผลลัพธ์ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเกิดผ่านกระบวนการปฏิกิริยาพอลิคอนเดน-
เซชัน ดังนี้



ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชันเกิดอย่างทันทีทันใด ซึ่งการแยกกลไกการเกิดเจลไม่สามารถจะทำได้เนื่องจากไม่สามารถสังเกตได้ชัดเจน ในที่สุดการคอนเดนเซชันทำให้เกิดโครงสร้างพอลิเมอร์ การเติมน้ำในปริมาณหนึ่งอาจจะทำให้สารอัลคอกไซด์เกิดการไฮโดรไลซิสได้บางส่วนและนำไปสู่สารที่อยู่ในรูปเสถียรได้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)⁽³¹⁾ จะช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชันดีขึ้น และอาจจะควบคุมธรรมชาติ และโครงสร้างของเจลที่เกิดขึ้นได้ด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น กรดไนตริกจะให้ H^+ และเกิดการ protonation ของกลุ่มอัลคอกไซด์กลายเป็น leaving groups ที่ดีกว่า และเกิดเป็นพันธะ M-OH ที่สมบูรณ์โดยการเติมน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เช่น NH_4OH จะให้ OH^- เป็น nucleophile ที่ดี OH^- จะเข้าไปรับอะตอมโลหะของอัลคอกไซด์และแทนที่กลุ่ม OR ในที่สุด

จากการวิจัยของ Maeda⁽³²⁾ ในการเตรียมสารเคลือบเคลือบไททานเนียมได้มีการเติมกรดไนตริกและน้ำในสารเริ่มต้น เพื่อช่วยในการไฮโดรลิซิส พบว่า $\text{HNO}_3 : \text{Ti}$ ที่ 0.4 : 1 และ $\text{H}_2\text{O} : \text{Ti}$ ที่ 4 : 1 จะให้โซลที่มีความเสถียรและเหมาะสำหรับการทำเคลือบแบบจุ่ม (dip coating)

เจลที่แห้งมีลักษณะเป็นของแข็งในรูปอสัณฐานที่มีรูพรุน เกิดจากการทำแห้งซึ่งมีหลายวิธี เช่น การทำให้แห้งโดยการระเหย จะทำให้เกิดเจลชนิด Xerogel การให้ความร้อนทำให้เกิดการระเหยของของเหลวที่แทรกตัวอยู่และเจลมีการหดตัวเกิดเนื่องจากแรงตึงผิวของของเหลวหรือ capillary pressure ส่วนการทำแห้งโดยใช้ภาวะ hypercritical condition หรือภาวะเป็นการให้ความดันและความร้อนจนถึงอุณหภูมิวิกฤตจะทำให้เฟสของของเหลวเปลี่ยนเป็นแก๊สช่วยลดผลของแรงตึงผิว เจลเกิดจากกระบวนการนี้เรียกว่า Aerogel

การเกิดผลึกและฟิล์มบางออกไซด์เนื่องจากการเผาผนึก (sintering) จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และเผาเพียงหนึ่งครั้งเท่านั้น โดยอาศัยกลไกการผนึกแบบ viscous flow ตัวอย่างเช่น สาร PbTiO_3 วิธีโซล-เจลใช้อุณหภูมิเผาประมาณ 500-700 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับการเผาโดยวิธีการ mixed oxide ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิประมาณ 900-1000 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดเป็น สารประกอบ PbTiO_3 ก่อนโดยไม่มี fusion ส่วนการเผาผนึกต้องการอุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้เกิด การเกาะตัวของชิ้นงานโดยกลไกต่าง ๆ เช่น surface diffusion, bulk diffusion และ evaporation-condensation เป็นต้น การเผาที่อุณหภูมิต่ำนับว่าเป็นลักษณะเด่นของวิธีโซล-เจล เนื่องจากเนื้อ สารมีความสม่ำเสมอ (homogeneity) และพื้นที่ผิวของเจลสูง

2.6.1. สารเริ่มต้น (Precursor)

กระบวนการ Polymeric ของโซล-เจลเริ่มต้นจากนำสารเริ่มต้นมาละลายใน แอลกอฮอล์ จะนิยมใช้แอลกอฮอล์ใช้เป็นตัวเริ่มต้น ซึ่งสามารถทำให้มีความบริสุทธิ์สูง โดย กระบวนการกลั่นแยกส่วน ความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ว่องไวจะขึ้นกับธรรมชาติของความ เป็นขั้วไฟฟ้า (Polar) ของพันธะ alkoxy metal และ steric hindrance effect ของกลุ่มอัลคอกซี ตัวอย่าง alkoxy ligand (OR) มีความเป็น electronegativity สูง จะดึงอิเล็กตรอนจากไอออนของ โลหะซึ่งบริเวณโลหะไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบ Nucleophilic attack โดยกลุ่มสารที่มี ประจุลบสูง ซึ่งเป็นเหตุผลช่วยให้โลหะอัลคอกไซด์มักเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ง่าย หาก steric hindrance เกิดขึ้น ความว่องไวของโลหะอัลคอกไซด์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสลดลง

การละลายโลหะอัลคอกไซด์ในแอลกอฮอล์ อาจทำให้เกิดปฏิกิริยา alcoholysis โดยมีการแลกเปลี่ยนอัลคอกซีกรุ๊ประหว่างโลหะอัลคอกไซด์และสารละลายแอลกอฮอล์ซึ่งสามารถ แสดงในรูปสมการดังนี้

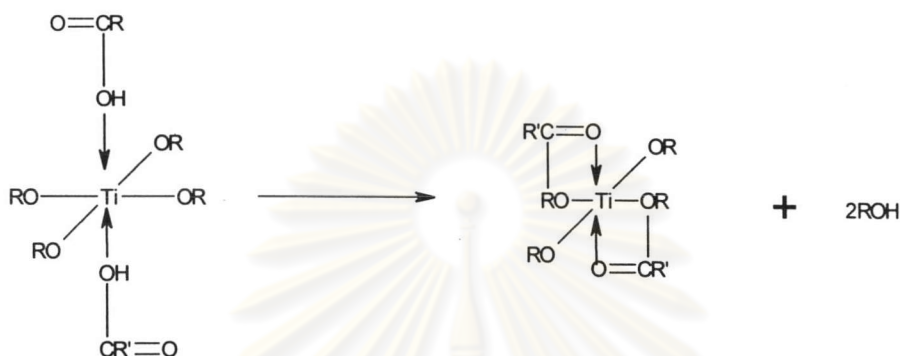


ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนกลุ่มอัลคอกซีจะเกิดได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับ Titanium alkoxides ความสามารถแลกเปลี่ยนกลุ่มอัลคอกซีจะเกิดได้ช้าเมื่อมีการเพิ่มความยาว และขนาดโมเลกุลของ alkyl chain

การทำ Solvent modification อาจจะช่วยทำให้การควบคุมอัตราของการเกิดเจลของ อัลคอกไซด์บางชนิดง่ายขึ้น นอกจากการทำ chemical modification ของสารออกไซด์ของ โลหะทรานซิชันด้วยแอลกอฮอล์ หรือ chelating ligand จะช่วยควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและ คอนเดนเซชันของโลหะอัลคอกไซด์ได้ โมเลกุลของสารเริ่มต้นใหม่อาจจะถูกเตรียมจาก

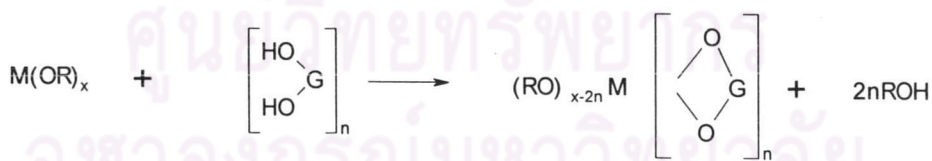
กรดคาร์บอกซิลิก ($R'COOH$) พอลิแอลกอฮอล์ ($HO(CH_2)_nOH$, glycols หรือ diols) หรือเบต้าไดคีโตน ($CH_3COCH_2COCH_3$, acetylaceton)

อัลคอกไซด์ของโลหะจะเกิดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ดังนี้



กรดอะซิติกถูกใช้เพื่อทำให้ $Ti(OC_3H_7)_4$ เกิดความเสถียร เนื่องจากการเปลี่ยนรูปเป็น bidentate ligand อย่างไรก็ตามกรดอะซิติกไม่สามารถถูกกำจัดผ่านกระบวนการไฮโดรลิซิสหรือคอนเดนเซชัน ฉะนั้น acetate group จะกระจายตัวอยู่รอบ ๆ อะตอมไทเทเนียมส่งผลให้ความว่องไวของอัลคอกไซด์ลดลง และทำให้อัตราการเกิดเจลลดลงเช่นกัน

แอลกอฮอล์ที่เป็นไดไฮดรอกซี เช่น ไกลคอล (glycol) หรือไดออล เมื่อสารไกลคอลทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคอกไซด์ทำให้เกิดเป็นไกลโคเลต (glycolate) หรือของผสมของอนุพันธ์ไกลโคเลตและอัลคอกไซด์ โดยกระบวนการ Ligand exchange reaction ดังนี้

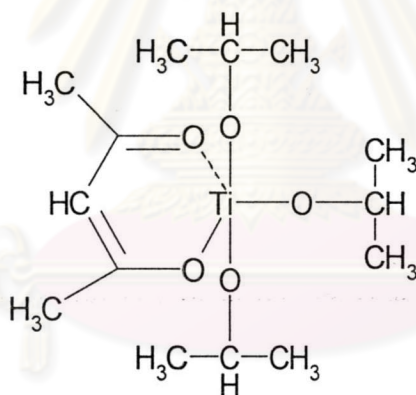


อนุพันธ์ไกลโคเลตอัลคอกไซด์จะแสดงแนวโน้มเกิดอนุพันธ์พอลิเมอร์สูงกว่าอนุพันธ์อัลคอกไซด์ที่คล้ายกัน และอนุพันธ์ของไกลโคเลตจะมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสมากกว่าโลหะอัลคอกไซด์ นอกจากนี้ไกลคอลจะถูกเติมในกระบวนการโซล-เจลชนิด acetic acid route เพื่อลดการแตกตัวของฟิล์ม

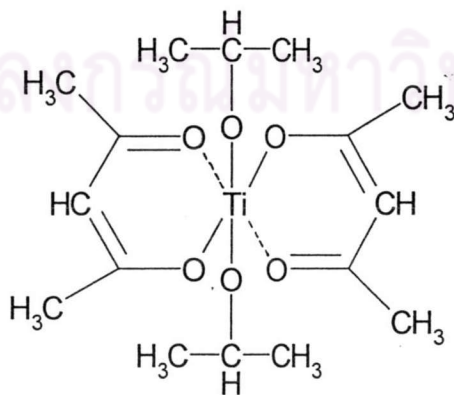
เบต้าไดคีโตน (β -diketones) เช่น อะซิติลอะซิโตน ($CH_3COCH_2COCH_3$) ซึ่งถูกใช้เติมลงในสารอัลคอกไซด์ของอะลูมิเนียม และไทเทเนียมเป็นต้น เพื่อให้เกิดความเสถียร ทั้งนี้ปฏิกิริยา

ไฮโดรลิซิสของสาร acetylacetonate complex เกิดได้ยากเพราะคีเลตลิแกนด์ทำให้เกิดผลของ steric hindrance และเสถียรต่อการแทนที่โดยปฏิกิริยา nucleophilic ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของ $Ti(OPr^1)_4$ และ $CH_3COCH_2COCH_3$ (acac) ทำให้เกิดโครงสร้างชนิด bidentate อย่างไรก็ตาม อะซีติลอะซีโตนอาจจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของ keto form หรือ enol form เพื่อสร้าง bidentate ให้อยู่ในรูปของ Single negative charge

Sanchez⁽³³⁾ ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชันของ Titanium alkoxides, $Ti(OR)_4$ ($OR = OPr^1, OBu^1$) ที่มีการเติมสารตัวเติมกรดอะซิติกและอะซีติลอะซีโตน ตัวเติมดังกล่าวจะป้องกันปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและการเกิดตะกอนของ TiO_2 ส่วนปฏิกิริยาของ $Ti(OPr^1)_4$ กับ อะซีติลอะซีโตน (ในสัดส่วน acac : Ti เท่ากับ 1:1) กลุ่มอะซีติลอะซีโตนเป็นคีเลตลิแกนด์ (การเกิดวงแหวนปิด เนื่องจากการใช้คู่อิเล็กตรอนร่วม (lone pair electron) กับอ็อกซิเจนโลหะตรงกลาง) เกิดชนิด 5-coordinate compound ของ Ti ดังแสดงรูป ก. เมื่อ acac แทนที่ OPr^1 จำนวน 2 กลุ่ม ทำให้เกิดสารประกอบ 6-coordinate ของ Ti ดังแสดงรูป ข. ซึ่งทำให้กลุ่ม chelating acac จำนวน 2 กลุ่มมีความเสถียรต่อน้ำได้ดี



ก.



ข.

2.6.2 การเกิดเจล (Gelation)

การเกิดเจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสารละลายเป็นของแข็งโดยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชันของสารประกอบอัลคอกไซด์ ซึ่งสมการการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 1-4

การควบคุมอัตราการเกิดเจลจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น ปริมาณน้ำ ตัวทำละลาย อุณหภูมิ ลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อน และความเป็นกรดต่างรวมถึงวิธีการเตรียมและอัตราการเติมน้ำ จุดสำคัญของการควบคุมกระบวนการเกิดเจล ประกอบด้วย ความสม่ำเสมอของเนื้อและหลีกเลี่ยงการแยกเฟส ความหนืดที่เหมาะสมในการนำไปขึ้นรูปขึ้นงานเป็นต้น ดังนั้นกระบวนการนี้จะมีขั้นตอนการสร้าง polymerization ที่ไม่สมบูรณ์อยู่ในระดับ oligomer หรือ intermediate เมื่อขึ้นรูปแล้วหรือระหว่างขึ้นรูปจะเร่งกระบวนการ polymerization จนสมบูรณ์

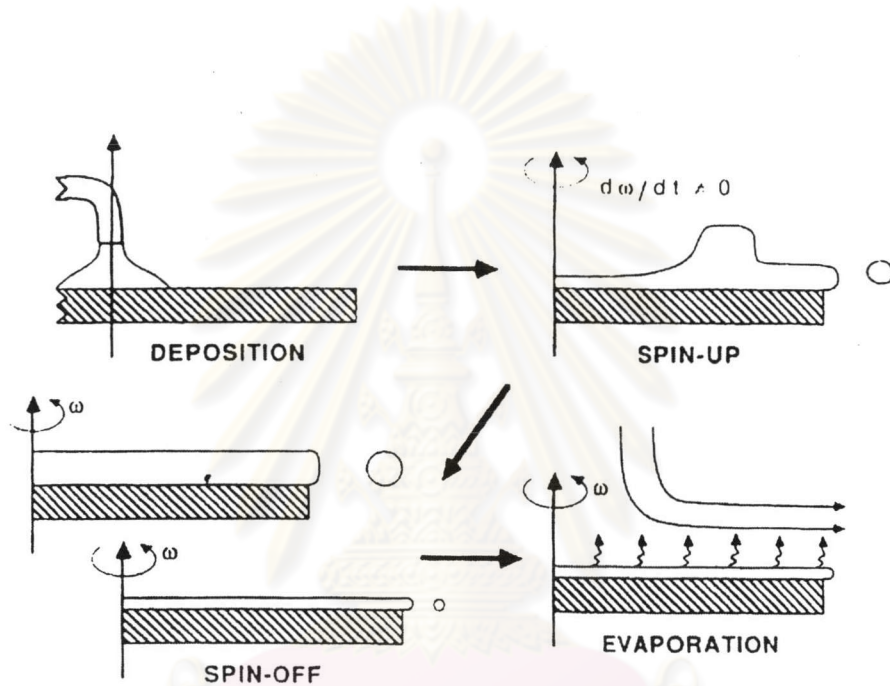
2.6.3 การขึ้นรูปฟิล์มบาง (Forming)

การผลิตฟิล์มบางจากกระบวนการโซล-เจล ในการศึกษาจะใช้วิธีการเคลือบโดยอาศัยแรงเหวี่ยง (spin coating) บนแผ่นรอง จากนั้นผ่านกระบวนการทำให้แห้ง (drying) และการเผา (sintering) การขึ้นรูปฟิล์มบางโดยกระบวนการโซล-เจลจะมีความแตกต่างกับกรณีที่เป็นก้อนเซรามิกโดยสิ้นเชิง ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางจะมีผลของแรงเฉือน (Shear) อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมีค่าสูง และคุณสมบัติของแผ่นรอง ฟิล์มบางจะมีอัตราการเกิดเจลที่เร็วกว่าเพราะว่ามีอัตราการของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ทำให้ตัวทำสารละลายเกิดการระเหยได้ดีและโซลมีความเข้มข้นสูงขึ้น เกิดการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างโมเลกุลได้ใกล้กันมากขึ้น

วิธีการเคลือบ ในศึกษานี้จะใช้แผ่นรองเรียบ หยดสารเริ่มต้นโซลที่มากเกินพอลงบนแผ่นรอง แล้วเหวี่ยงแผ่นรองบนแท่นหมุน แรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลางทำให้โซลกระจายตัวและเคลือบครอบคลุมทั่วทั้งแผ่น โซลที่มากเกินพอจะหลุดออกจากแผ่นรอง และเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นเนื่องจากการยึดติด (adhesion) ระหว่างสารโซลและแผ่นรอง

การเคลือบฟิล์มบางโดย Spin-coating สามารถแสดงปรากฏการณ์ดังแสดงรูป 2.8 ได้ 4 ขั้นตอน

1. Deposition : หยดสารไหลลงบนแผ่นรองด้วยปริมาณที่มากเกินพอ
2. Spin-up : โซลจะถูกเหวี่ยงออกเป็นวงรัศมีเนื่องจากแรงหนีศูนย์กลาง
3. Spin-off : โซลที่เกินพอไหลไปสู่ขอบนอกและไหลหลุดเป็นหยดเล็ก ๆ มีอัตราการไหลหลุดออกช้าลง เพราะแรงต้านทานและสร้างของฟิล์มบางมากขึ้น
4. Evaporation : เป็นกลไกที่เกิดการระเหยระหว่างการสร้างฟิล์มบางขึ้น

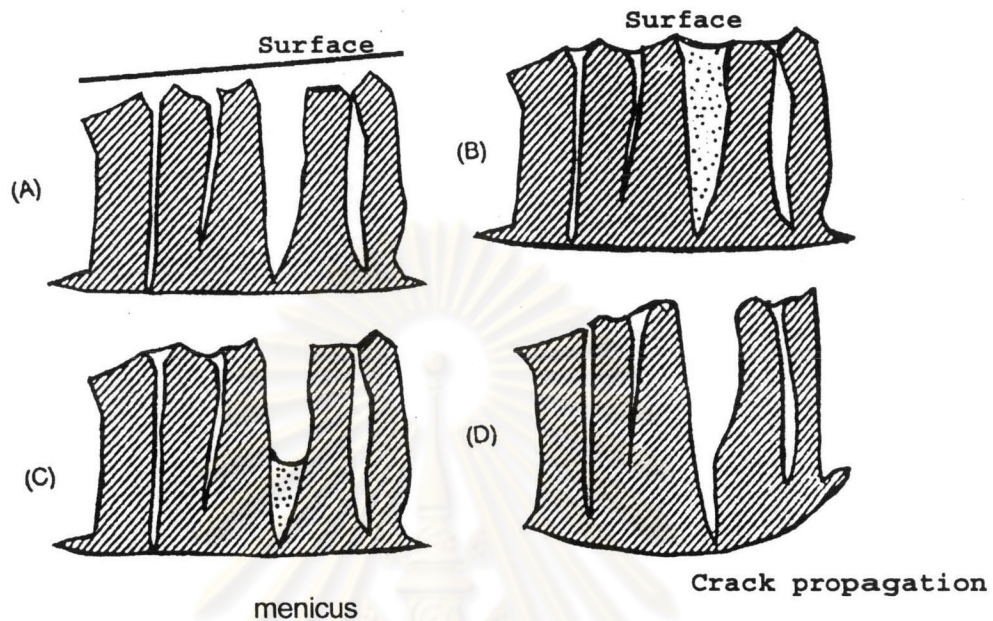


รูปที่ 2.9 ขั้นตอนกระบวนการเคลือบโดยการเหวี่ยง (spin-coating) (Scriven ⁽³⁴⁾)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6.4 กระบวนการทำให้เจลให้แห้ง (Drying)

ขั้นตอนการทำให้แห้ง ดังแสดงในรูป 2.9



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการแห้งของเจล

กระบวนการทำให้เจลแห้งของฟิล์มบางสามารถอธิบายปรากฏการณ์คล้ายกับกระบวนการทำให้เจลแห้งของก้อนเจล กระบวนการทำให้เจลแห้งเกี่ยวข้องกับการกำจัดสารตัวทำละลายและผลผลิตทางอ้อม (by-products) ของกระบวนการเกิดเจลหรือกระบวนการของปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ขณะอุณหภูมิต่ำโครงสร้างเครือข่ายของเจลที่ได้จากกระบวนการคอนเดนเซชันของสารเริ่มต้นหรือโซล จะมีรูพรุนต่อเชื่อมกันบรรจุภายในด้วยสารตัวทำละลาย เมื่อตัวทำละลายระเหยจากผิวหน้าของฟิล์มที่สัมผัสกับอากาศร้อน การระเหยของตัวทำละลายออกจากรูพรุนเกิดอย่างต่อเนื่อง ผลลัพธ์เกิด capillary stress ภายในรูพรุนและตัวทำละลายสร้าง Meniscus (รูปที่ 2.9) ผล Strain ทำให้เกิดการหดตัวของเจล หากขนาดรูพรุนเกิดขึ้นภายในโครงสร้างสม่ำเสมอทำให้เกิดความแตกต่างของ Strain นำไปสู่การแตก ข้อจำกัดหรือคุณสมบัติของแรงกระทำบนแผ่นรองจะป้องกันการหดตัวทางด้านข้าง และเหลือเพียงการหดตัวแนวเล็กหรือด้านตั้งฉากกับผิวของแผ่นรอง จึงทำให้ไม่เกิดการแตกร้าวของฟิล์มบาง ในทางปฏิบัติการผลิตฟิล์มบางปราศจากรอยแตกร้าวสามารถประสบผลสำเร็จได้โดยวิธีการ Trial and error เช่นการ

ตำแหน่งที่อุณหภูมิ Hot plate แตกต่างกัน หรือการใช้สารตัวทำละลายมีโครงสร้าง cross-link เพื่อช่วยเสริมความแข็งแรงของโครงสร้างของพอลิเมอร์สูงกว่า Capillary stress เป็นต้น

2.6.5 การเผาซินเตอร์ (Sintering)

ขั้นตอนการเผาซินเตอร์เป็นการเปลี่ยนเจลที่เคลือบเป็นฟิล์มบางของเซรามิกออกไซด์ที่มีความหนาแน่นสูง โดยทั่วไปกระบวนการเผาของฟิล์มบางจะใช้อุณหภูมิค่อนข้างต่ำกว่าเซรามิกก้อนเช่น 600-700 องศาเซลเซียส สำหรับฟิล์มบาง $PbTiO_3$ ขณะทำให้เจลแห้งรูปพูนภายในฟิล์มของเจลจะยุบตัวและไล่สารตัวทำละลายและสาร by product อย่างต่อเนื่องและเจลฟิล์มกลายเป็นฟิล์มที่มีผลึกโครงสร้างหรือฟิล์มเซรามิกออกไซด์ กลไกการเผามีความซับซ้อนและรวดเร็ว และไม่สามารถแยกได้ว่าอยู่ในขั้นตอนการ Pyrolysis หรือ Crystallization ปัจจัยของการเผาซินเตอร์ประกอบด้วย โปรแกรมที่ใช้เผาซินเตอร์ ปฏิกริยาเคมีระหว่างฟิล์มกับแผ่นรอง การเกิดการไม่สอดคล้อง (mismatch) ของ Thermal expansion coefficient สัดส่วนทางเคมีของฟิล์ม ชนิดของตัวเติมที่ใช้เป็นต้น การตรวจติดตามกลไกดังกล่าวสามารถทำได้โดยการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์ม การพัฒนาของเกรนและการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและ/หรือเคมีเนื่องจากการเปลี่ยนอุณหภูมิ (thermolysis) ในขั้นตอนการทำให้เจลแห้งและการเผา การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพสามารถสรุปสังเขปดังนี้

| | |
|----------------------|---|
| อุณหภูมิห้อง - 150°C | ฟิล์มเจลหดตัวและมีการสูญเสียน้ำและสารละลาย การหดตัวของฟิล์มเนื่องจากการหดตัวของ capillary |
| 150 - 400°C | สารอินทรีย์ที่เหลือในฟิล์มจะถูกเผาไพโรลิซิสและออกซิไดซ์ เหลือรูปพูนเล็ก ๆ ในฟิล์ม |
| 400 - 600°C | รูปพูนเล็ก ๆ เกิดการพังและฟิล์มเกิดการหดตัวเนื่องจากกลไกของปฏิกริยาการเกิดปฏิกริยาโพสิคอนเดนเซชัน ด้วยการเกิด $\equiv M - O - M \equiv$ โดยการแพร่ในโครงสร้างพอลิเมอร์ |

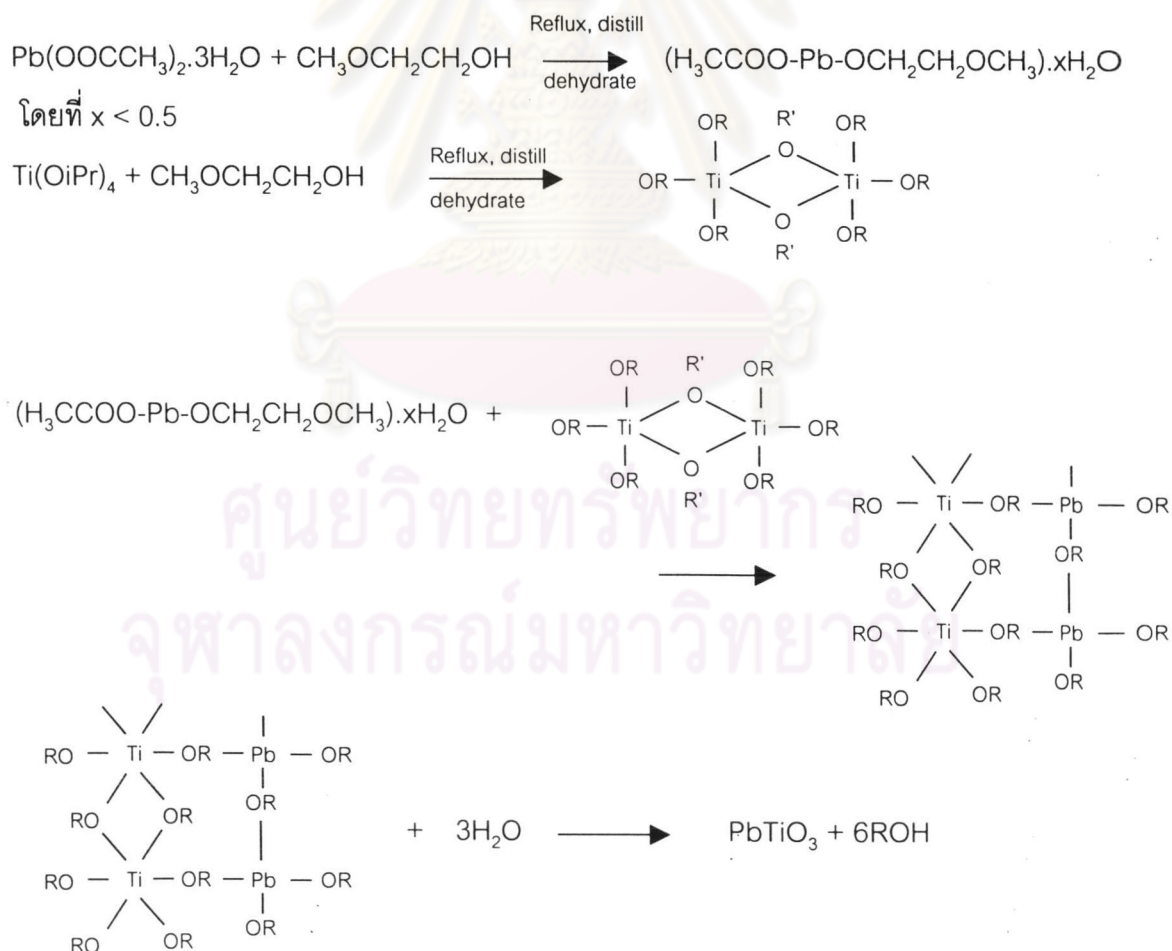
นอกจากนี้การใช้อุณหภูมิต่ำในการเผาซินเตอร์สำหรับฟิล์มบางจะไม่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ด้วย

การผลิตฟิล์มบางยังสามารถทำได้วิธีอื่น ๆ เช่น การจุ่ม (dipping) และการพ่น (spraying) เป็นต้น ความหนาของฟิล์มและความสม่ำเสมอจะถูกกำหนดโดยความเข้มข้นของสาร ความหนืด แรงตึงผิวของสารละลายและเทคนิคการใช้

2.6.6 กระบวนการโซล-เจลสำหรับฟิล์มบาง PbTiO₃

วิธีการในการเตรียมฟิล์มบางของ PbTiO₃ โซล-เจล ส่วนใหญ่จะใช้วิธีการผลิตตามกระบวนการของ Gurkovich และ Blum⁽⁵⁾ ซึ่งเป็นเทคนิคแรกที่ค้นพบ และเรียกเทคนิคนี้ว่าเทคนิคเมทอกซีเอทานอลตัวทำละลาย สาร 2-methoxyethanol (MOE) จะถูกผสมกับสารเริ่มต้น เช่น lead acetate trihydrate และ titanium tetraisopropoxide (TI) และเกิดปฏิกิริยาเป็นสารโซล โดยผ่านกระบวนการกลั่นที่ปราศจากน้ำ สารจะถูกให้ความร้อนและเกิดปฏิกิริยาชนิด exchange reaction ส่วนการเกิดเจลจะเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและคอนเดนเซชัน จุดเด่นของกระบวนการนี้สารอินทรีย์หรือเลดอะซีเตตสามารถรวมตัวเกิดโครงสร้างเครือข่ายของพันธะ Titanium oxygen linkage ภายใต้สภาวะรีฟลักซ์

S.D. Ramamurthi⁽³⁵⁾ ได้ศึกษาโครงสร้างของสารที่เกิดปฏิกิริยาจากเทคนิคเมทอกซีเอทานอลโดยใช้ NMR spectroscopy และได้เสนอรูปแบบของสมการดังนี้



การศึกษาโครงสร้างสารเชิงซ้อนอัลคอกไซด์ Pb-Ti ของเทคนิคเมทอกซีเอทานอลในระบบโซล-เจลเช่น Dekleva และคณะ⁽³⁶⁾ ซึ่งพบว่าการรีฟลักซ์สารเลดอะซีเตตในสารตัวทำละลาย 2-methoxy ethanol ผลลัพธ์กลุ่มอะซีเตตอยู่ในสารที่ได้จากการกลั่นเป็นรูปของ ester methoxyethylacetate ส่วนผลวิเคราะห์ของ XRD แสดงเลดอะซีเตตอยู่ในรูปของ $3\text{Pb}(\text{Oac})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ผลการทดลองนี้อาจจะชี้บ่งทางอ้อมว่าเกิดปฏิกิริยา exchange reaction ระหว่างอะซีเตตกับเมทอกซีเอทานอล ในการแทนที่บางส่วนของเลดอะซีเตตไตรไฮเดรตด้วยแคลเซียมเมทอกไซด์ Tsuzuki และคณะ⁽¹⁸⁾ ได้ศึกษาสารละลาย Pb-CaTi precursor โดยเทคนิคเมทอกซีเอทานอลกระบวนการโซล-เจล อย่างไรก็ตามรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของโมเลกุลสารเริ่มต้นไม่ได้มีการศึกษา

กระบวนการผลิตโซล-เจลอีกทางเลือกหนึ่งคือ การใช้กรดอะซีติกเป็นสารละลายแทนเมทอกซีเอทานอล ในการเตรียมฟิล์มบางของ PZT⁽³⁹⁾ เติม ethylene glycol ในสารละลายโซลเพื่อช่วยลดปัญหาการแตกร้าวและทำให้ผิวของฟิล์มบางเรียบสม่ำเสมอ วิธีการดังกล่าวทำให้ Sayer และคณะสามารถเตรียมฟิล์ม PZT บนแผ่นรองชนิดแก้วปราศจากรอยแตกและมีความหนา 2.5 ไมครอน นอกจากนี้แผ่นรอง Pt-Si ซึ่งสามารถเคลือบชั้นเดียวได้ความหนาถึง 0.2-0.3 ไมครอน⁽³⁷⁻³⁸⁾

Milne และคณะ⁽⁴⁰⁾ เตรียมโซลโดยใช้สารไดออลแทนที่สารเมทอกซีเอทานอล ใช้สาร $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ แทนสารไทเทเนียมโพรพอกไซด์ และสารเลดอะซีเตตในการสังเคราะห์สารเริ่มต้น Pb/Ti สารไดออลจะทำหน้าที่เป็น bridging agent ผ่านกลุ่ม -OH 2 กลุ่ม โดยไม่เกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ดังนั้นปริมาณน้ำไม่มีความสำคัญต่อการเกิดเจล (gelation) ในการเตรียมสารโซล PbTiO_3 ที่ไม่มีการเติมคะตะลิสต์ใด ๆ เลย ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทำให้เคลือบฟิล์ม 1 ชั้นได้หนา 1 ไมครอน โดยปราศจากรอยแตก และการเคลือบหลายชั้น ณ อุณหภูมิต่ำทำให้ได้ฟิล์มหนาประมาณ 10 ไมครอน

การเผา crystallisation เพื่อให้เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นขึ้นกับหลายปัจจัยเช่นลักษณะทางเคมีของโซล โครงสร้างของเจล โปรแกรมการใช้อุณหภูมิเผา และชนิดของแผ่นรองจะอธิบายดังต่อไปนี้

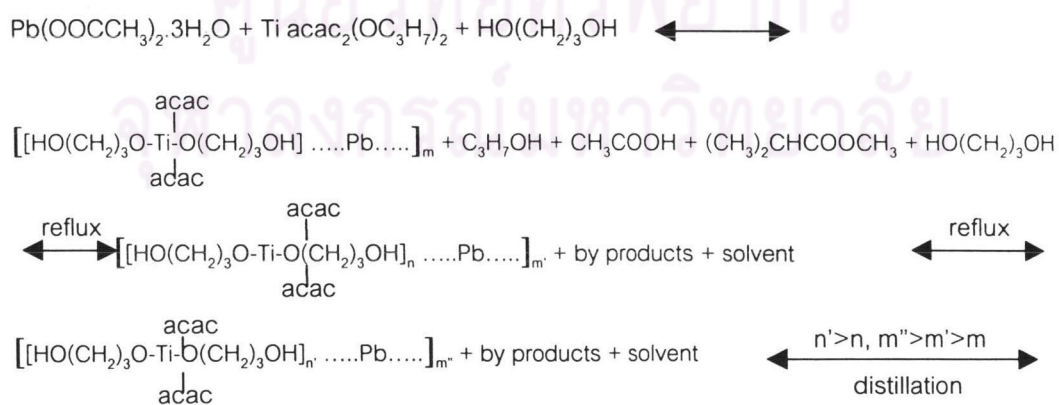
Gurkovick และ Blum⁽⁵⁾ ได้ศึกษาเฟสไดอะแกรมของสาร PbTiO_3 กระบวนการโซล-เจลวิธีเมทอกซีเอทานอลกับเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา พบว่าอุณหภูมิระยะเริ่มต้นจะพบเฟส amorphous ผลึกของเฟส unknown และสุดท้ายเป็นเฟสเปอร์ออฟสโปกซ์ของ PbTiO_3 ที่อุณหภูมิ

450 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเกิดเฟสเปอร์ออฟสไกท์จะลดลงเมื่อใช้เวลาในการเผาสูงขึ้น Chen และคณะ⁽⁴¹⁾ พบว่าอุณหภูมิเผาต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียสทำให้เกิดโครงสร้างของเฟสไพโรคลอและเฟส unknown ของ Gurkovich และ Blum

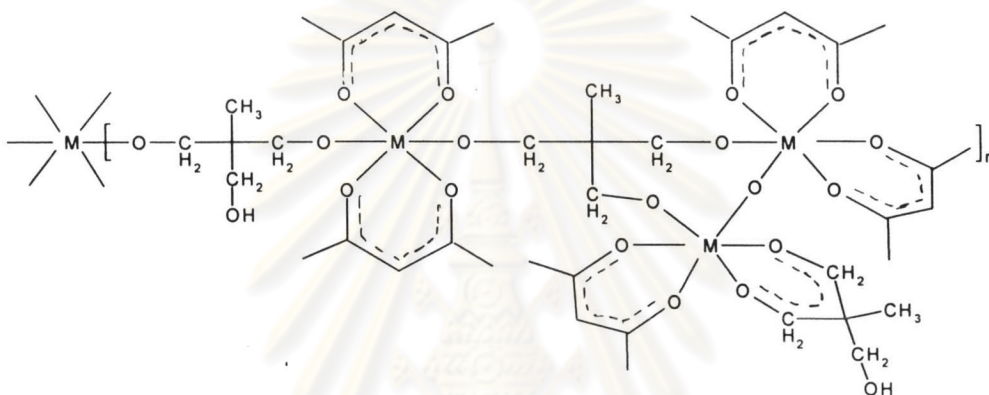
Budd⁽⁴²⁾ พบว่าฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นรองชนิด Si-Pt จะเกิดเฟสเดี่ยวเปอร์ออฟสไกท์ของ PbTiO₃ เพียงเฟสเดียวที่อุณหภูมิเผา 550-700 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการค้นพบของ Vest และ Xu⁽⁴³⁾ โดยกระบวนการ MOD พบโครงสร้างของไพโรคลอที่ไม่เสถียรที่อุณหภูมิ 514 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่า 2θ ที่ 30.40° 35.20° และ 50.64° โครงสร้างที่สอดคล้องคือ A₂B₂O_{7-x}

ในกระบวนการโซล-เจล วิธีไดออล Milne และคณะ⁽⁴⁴⁾ ได้รายงานอุณหภูมิที่ใช้เผาเพื่อให้เกิดเฟสเดี่ยวเตตระโกนอลของ PbTiO₃ ที่อุณหภูมิระหว่าง 500-600 องศาเซลเซียส โดยการเคลือบบนแผ่นรองชนิดซิลิกอน ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้ใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเมทอกซีเอทานอลดังกล่าวข้างต้น การเกิดผลึกของโครงสร้างเปอร์ออฟสไกท์ในกระบวนการโซล-เจลสำหรับฟิล์มบาง PbTiO₃ การใช้อุณหภูมิการเผาสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิเผาต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส อาจเกิดโครงสร้างของเฟสไพโรคลอขึ้นได้

ได้มีการศึกษากลไกของปฏิกิริยาในเทคนิคไดออลของสารเลดไททาเนต (PT)⁽⁴⁵⁾ โดยใช้ IR และ NMR เตรียมโดยกระบวนการโซล-เจล ซึ่งจะแสดงขั้นตอนการเกิดพันธะระหว่างไดออลกับ Pb และ Ti และการเกิดพอลิเมอร์ ผลพลอยได้หลักของปฏิกิริยา คือ 2-โพรพานอลและไอโซโพรพิลอะซีเตต ยังปรากฏรูปพอลิเมอร์และมีพันธะของคีเลต acetylacetae เกาะกับ Ti อยู่ด้วยดังปฏิกิริยาดังนี้



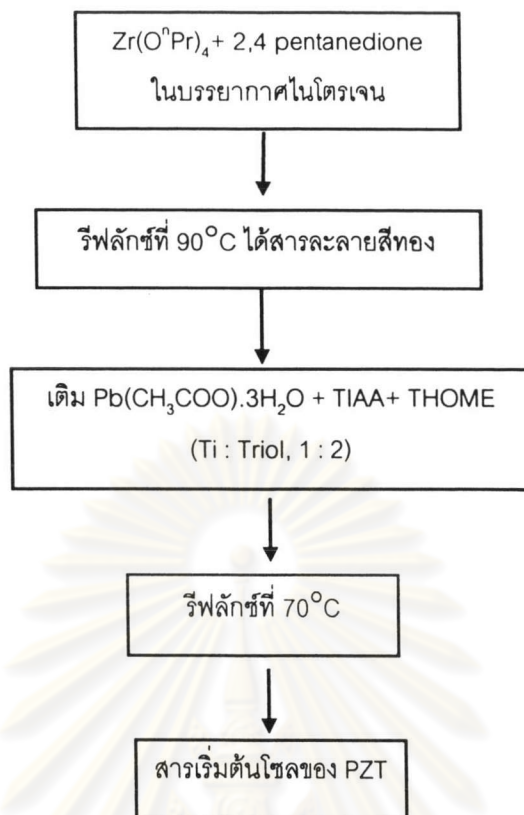
การศึกษาศักยภาพของโซล-เจลในการใช้แอลกอฮอล์ประเภท polyfunctional alcohol สำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มซึ่งเคยมีการศึกษาการใช้ไทรออลกับระบบอื่นเช่น โมลิบดีเนต วานาเดต เป็นต้น⁽⁴⁶⁾ รวมถึงการใช้ไทรออลกับระบบของเซอร์โคเนีย และไททานียา โดย Boyle และคณะ⁽⁴⁷⁾ ซึ่งจะให้พื้นฐานทางเคมีของไททานียา และเซอร์โคเนีย ไอโซโพรพอกไซด์กับไทรออล แม้ว่าการเตรียมฟิล์มของไททานียาและเซอร์โคเนีย โดยสารเริ่มต้นที่ใช้ไทรออลจะไม่ประสบความสำเร็จ Sriprang⁽⁴⁷⁾ ได้นำมาประยุกต์ใช้กับการผลิต PZT โดยระบบไทรออล สารไทรออลที่ใช้คือ 1,1,1-tris (hydroxymethyl)ethane (THOME) และผลการศึกษาลักษณะการเกิดพันธะของโลหะกับไทรออลในเจลมีลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ดังนี้



เทคนิคใช้ไทรออลทำให้ฟิล์ม PZT ให้ความหนา 0.4 ไมครอน โดยการเคลือบลงบนแผ่นรอง Pt และในระบบไทรออลนี้มีข้อดีเหนือกว่าระบบไดออลก็คือ การเกิดเจลระหว่างการเคลือบสามารถลดจุดบกพร่องทางกายภาพของฟิล์มได้

วิธีการการเตรียม PZT โดยกระบวนการโซล-เจลแบบไทรออล แสดงดังรูปที่ 2.10 นำมาดัดแปลงเพื่อเตรียมสาร Pb,CaTiO₃ สำหรับการศึกษาคั้งนี้

การเตรียมฟิล์มบางของ PZT โดยการใช้กระบวนการไทรออล ซึ่งเตรียมจากสารเริ่มต้น เลดอะซีเตตไตรไฮเดรต TIAA เซอร์โคเนียไอโซโพรพอกไซด์ และ 1,1,1-ทริสไฮดรอกซีเมทิลอีเทน (THOME) มีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 2.11 การเตรียมสารละลายเริ่มต้นของ PZT โดยวิธีไทรอล (Sriprang⁽⁷⁾)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย