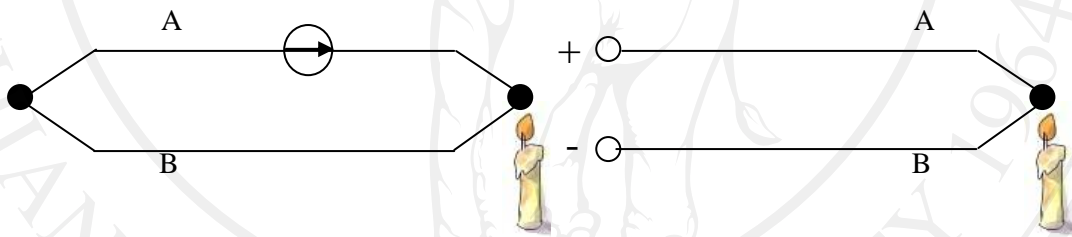


## บทที่ 2

### วรรณกรรมปริทรรศน์

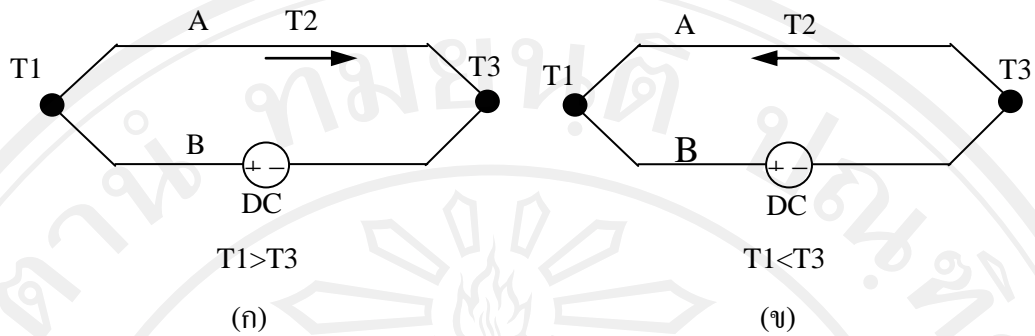
#### 2.1 ประวัติและการค้นพบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

ในยุคของต้นศตวรรษที่ 19 ปี ค.ศ. 1821 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน โทมัส ซีเบ็ค (Thomas Seebeck) ทำการศึกษาพบว่าเมื่อนำขดลวดโลหะ 2 เส้นที่ทำด้วยโลหะต่างชนิดกันมาเชื่อมต่อปลายทั้งสองข้างเข้าด้วยกัน ถ้าปลายจุดต่อทั้งสองมีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในวงจรเส้นลวดทั้งสอง ดังรูป 2.1 ซึ่งปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรนั้น จะเปลี่ยนแปลงไปตามผลต่างของอุณหภูมิที่ปลายจุดต่อทั้งสอง หากที่ปลายของจุดต่อทั้งสอง คือ ที่จุด A และปลายที่จุด B มีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรดังกล่าวก็จะสูงตามไปด้วย และถ้าเปิดปลายจุดต่อด้านหนึ่งออกจะทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ปลายด้านเปิดแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้เรียกว่า “ซีเบ็ค โวลเตจ”



รูป 2.1 ลักษณะการต่อวงจรของซีเบ็ค

ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 แพลเทียร์ (Jean C.A. Peltier) นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ได้ทำการศึกษาในลักษณะเดียวกันกับวงจรที่ทางซีเบ็คสร้างขึ้น และพบว่าเมื่อมีการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในวงจรลักษณะเดียวกันนี้ โดยใช้ลวดด้านหนึ่งทำจากบิสมีทและอีกด้านหนึ่งทำจากแอนติโมนีจะทำให้เกิดอุณหภูมิที่ปลายจุดต่อของทั้ง 2 จุด คือ ที่จุดต่อ T1 และที่จุดต่อ T3 มีอุณหภูมิแตกต่างกัน โดยปลายข้างหนึ่งจะร้อนขึ้นและอีกปลายข้างหนึ่งจะเย็นลง ดังรูป 2.2



รูป 2.2 ลักษณะการต่อวงจรของเพลเทียร์

เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าจากภายนอกไหลผ่านเข้าไปในวงจรดังรูป 2.2(ก) จะทำให้จุดต่อ T1 มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดต่อ T3 และในทางกลับกัน เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายภายนอกไหลผ่านเข้าไปในวงจร ดังรูป 2.2(ข) จะทำให้จุดต่อ T3 มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดต่อ T1 ซึ่งจากการค้นพบของซีเบคและเพลเทียร์ทำให้เกิดการศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric, TE) พัฒนาขึ้นและเป็นไปอย่างกว้างขวาง

## 2.2 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

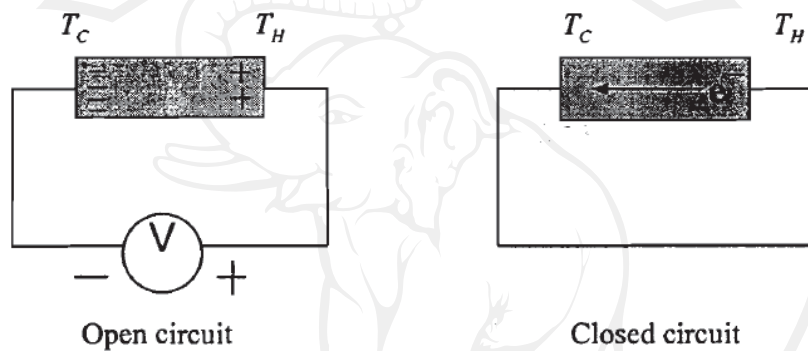
### 2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี 1821 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ทำการศึกษาโดยนำลวดโลหะ 2 เส้นที่ทำด้วยโลหะต่างชนิดกันมาเชื่อมปลายทั้งสองเข้าด้วยกัน ถ้าปลายจุดต่อทั้งสองมีอุณหภูมิต่างกัน จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรขดลวดทั้งสอง

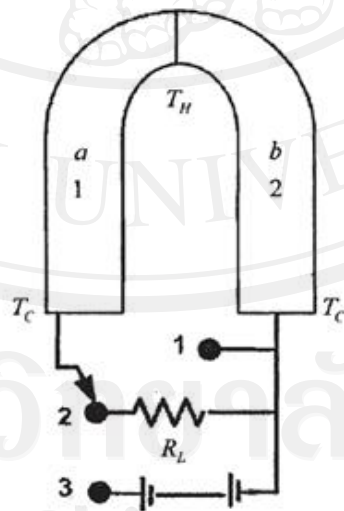


รูป 2.3 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค [8]

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานอยู่ที่การผันความร้อนเป็นไฟฟ้าโดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสม่ำเสมอให้ไหลไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิหนึ่งพาหะอิสระต่างๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น ดังรูป 2.4 ซึ่งการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ Back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)



รูป 2.4 แสดงความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [8]



รูป 2.5 แสดงปรากฏการณ์การผันไฟฟ้าจากความร้อน [8]

ถ้ารอยต่อของวงจรจากตัวนำที่ต่างกันสองตัวนำ a และ b แสดงดังรูป 2.5 ต่อไว้ด้วยกัน เมื่ออุณหภูมิ  $T_H$  และ  $T_C$  มีค่าต่างกันโดยที่  $T_H > T_C$  แล้วความต่างศักย์ของวงจรเปิดจะเกิดขึ้นและสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้เป็น

$$V = S_{ab}(T_H - T_C) \quad (2.1)$$

เมื่อ	V	หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)
	$S_{ab}$	หมายถึง สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\mu\text{VK}^{-1}$ ) ของรอยต่อระหว่างวัสดุ
	$T_H$	หมายถึง อุณหภูมิ (K) ด้านร้อน
	$T_C$	หมายถึง อุณหภูมิ (K) ด้านเย็น

สำหรับความแตกต่างของอุณหภูมิน้อยๆ ความสัมพันธ์ข้างต้นจะเป็นแบบเชิงเส้น และสัมประสิทธิ์ของซีเบคของรอยต่อระหว่างวัสดุ a และ b เท่ากับความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์ของสองวัสดุ นั้นคือ

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (2.2)$$

## 2.2.2 ปრაกฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

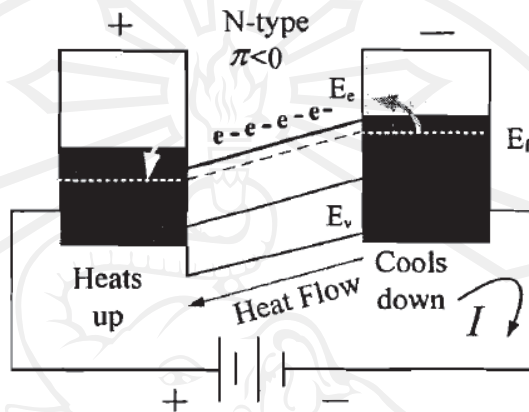
ในปี ค.ศ. 1834 ยีน ชาร์เลส อะธานาส เพลเทียร์ (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ได้ทำการศึกษาค้นคว้าโดยให้กระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางกระแสไฟฟ้า และสามารถอธิบายได้ 2 แบบ ดังนี้



รูป 2.6 ยีน ชาร์เลส อะธานาส เพลเทียร์

1.  $\pi < 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

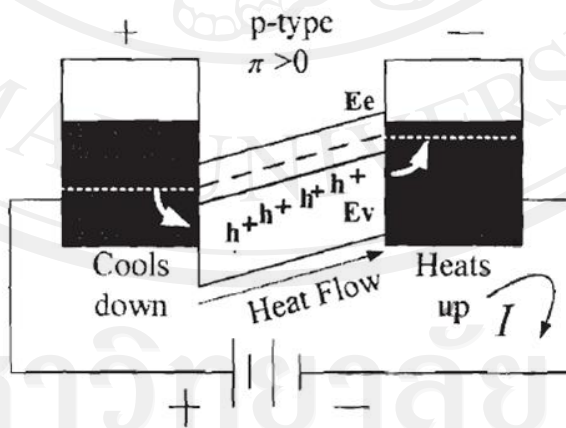
เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูง จะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้าย การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้า จะมีทิศทางตรงกันข้ามกัน ดังรูป 2.7



รูป 2.7 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้า โลหะชนิด n

2.  $\pi > 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

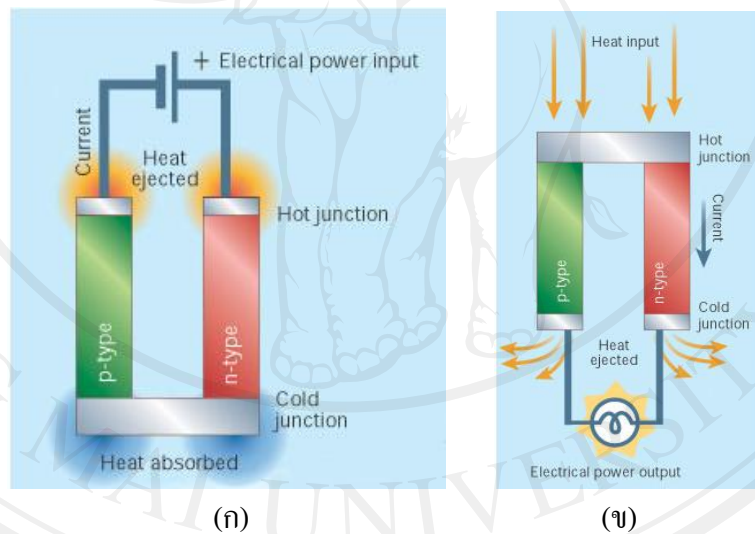
โวลต์พลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายไปขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางเดียวกัน ดังรูป 2.8



รูป 2.8 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้า โลหะชนิด p

### 2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric: TE)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนคือ วัสดุที่สามารถผันความร้อนไปเป็นกระแสไฟฟ้าและผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) และสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) สารกึ่งตัวนำที่ใช้ผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกมีหลายชนิด เช่น  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  [2],  $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$  [9],  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  [10] ในด้านการทำความเย็น เมื่อจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้เทอร์โมอิเล็กทริก จะทำหน้าที่เหมือนปั๊มความร้อนดูดความร้อนเข้าที่ด้านหนึ่งทำให้บริเวณนั้นเย็น เสมือนทำให้เกิดการหมุนเวียนของประจุไฟฟ้าใน n-type และ p-type ส่งผลให้อุณหภูมิด้านหนึ่งร้อนและอีกด้านหนึ่งเย็นลง ในด้านการผลิตกระแสไฟฟ้า เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบ ความร้อนจะถ่ายเทจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ความต่างกันของอุณหภูมิจะทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าระหว่างเขตร้อนกับเขตเย็น จึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า แสดงดังรูป 2.9



รูป 2.9 (ก) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อน (ข) แสดงการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า  
ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

[[http://www.nature.com/materials/news/newsandviews/011011/413577a0\\_f1.html](http://www.nature.com/materials/news/newsandviews/011011/413577a0_f1.html)]

ถ้านำค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าหารด้วยค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ จะได้ค่าหนึ่งที่เราเรียกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเราเรียกวัดสุใดก็ตามที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือวัสดุ TE ทั้งนี้วัสดุ TE ที่ดีต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก ซึ่งมักจะได้แก่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะเกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น

## 2.4 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

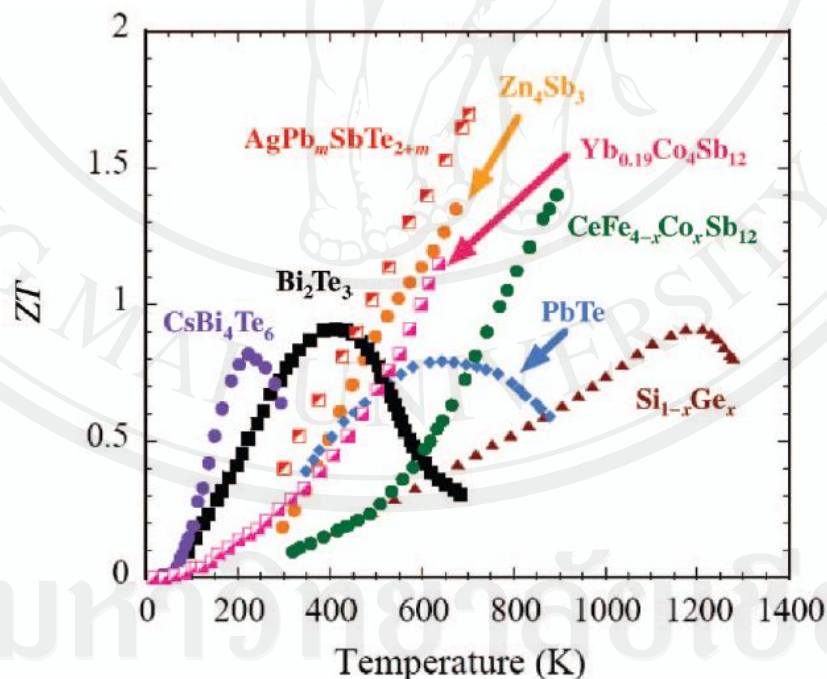
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งกลุ่มออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ แบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งาน และลักษณะของวัสดุ ดังนี้

### 2.4.1 การแบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งาน

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารกึ่งตัวนำที่นิยมในปัจจุบันมีหลายองค์ประกอบแสดงดังรูป 2.10 สามารถแบ่งกลุ่มของสารตามอุณหภูมิการใช้งานออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

1. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือที่อุณหภูมิห้อง เช่น Bi-Te, Sb-Te, Sb-Se เป็นต้น โดยสารในกลุ่มนี้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานได้หลากหลายและสะดวก เนื่องจากทำงานได้ดี และมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิห้อง จึงทำให้ได้รับความนิยมและสนใจในการศึกษากันอย่างมาก
2. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง เช่น Pb-Te, Pb-Sn-Te, TAGS เป็นต้น
3. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น Si-Ge เป็นต้น

วัสดุในกลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิห้อง เป็นวัสดุที่เป็นที่นิยมและมีการใช้งานเป็นจำนวนมาก สารที่นิยมใช้เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น Bi-Te, Sb-Te เป็นต้น



รูป 2.10 สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก [11]

วัสดุ TE ที่นิยมใช้ในขณะนี้ส่วนใหญ่เป็นสารกึ่งตัวนำผสมโลหะ เช่น SiGe หรือ PbTe ซึ่งมีค่าซีเบคที่มากกว่าโลหะ นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำยังมีประจุอีกแบบหนึ่งคือ โฮล (hole) ซึ่งมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก ในขณะที่โลหะจะมีอิเล็กตรอนเท่านั้น

โฮลในสารกึ่งตัวนำสามารถเคลื่อนที่ได้เช่นเดียวกับอิเล็กตรอน และในวัสดุ TE เมื่อได้รับความร้อนจากแหล่งความร้อนโฮลที่มีพลังงานความร้อนก็จะเคลื่อนที่จากที่ร้อนกว่าผู้ที่ที่เย็นกว่าเช่นกัน แต่เนื่องจากโฮลมีประจุไฟฟ้าเป็นบวกด้านร้อนที่เคยเป็นขั้วไฟฟ้าบวกจะกลายเป็นขั้วไฟฟ้าลบเมื่อโฮลเคลื่อนที่ออกไป สารกึ่งตัวนำอาจมีประจุไฟฟ้าได้ทั้งสองแบบแล้วแต่องค์ประกอบทางเคมี เช่น สาร  $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$  ที่มีประจุไฟฟ้าแบบโฮลเป็นหลัก และมีค่าซีเบคเป็นบวก (positive-type, p-type) ในขณะที่สาร  $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$  มีประจุไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนเป็นหลัก และมีค่าซีเบคเป็นลบ (negative-type, n-type)

ประสิทธิภาพหรือคุณสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดด้วยค่า Figure of Merit (Z) หรือ FOM ถ้าวัสดุมีค่า Z สูงแสดงว่าวัสดุมีประสิทธิภาพหรือคุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ 2.3

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} = \frac{S^2}{\rho \kappa} \quad \text{หรือ} \quad ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (2.3)$$

เมื่อ

S = Seebeck coefficient (V/K)

$\sigma$  = Electrical conductivity ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>

$\rho$  = Electrical resistivity ( $\Omega \cdot m$ )

$\kappa$  = Thermal conductivity (W/Km)

T = Temperature (K)

เมื่อพิจารณาจากสมการ 2.3 พบว่าหากต้องการวัสดุที่มีค่า Figure of merit สูง วัสดุนั้นจะต้องมีค่า Seebeck coefficient สูง กล่าวคือ วัสดุนั้นต้องมีค่า electrical conductivity สูง และมีค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) ต่ำ

## 2.4.2 การแบ่งกลุ่มตามลักษณะของวัสดุ

### 1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะ

ในโลหะที่มีเพียงสถานะใกล้เคียงระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่า ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level,  $E_F$ ) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมารวมตัวอยู่เป็นก้อน อะตอมแต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดของอะตอมออกมา ซึ่งเรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาไม่ได้ถูกจำกัดให้เคลื่อนที่อยู่เฉพาะใกล้ๆ กับอะตอมเท่านั้น แต่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งก้อน ทำให้บางครั้งเราเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งในโลหะแถบวาเลนซ์ (valance band) และแถบการนำ (conduction band) มีลักษณะวางตัวซ้อนทับกัน ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งก้อน ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอน ก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งได้ง่าย ทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำ ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน จะได้  $Z = \frac{S^2}{\kappa\rho} \approx 3 \times 10^{-6} K^{-1}$  ดังนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้ในงานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

### 2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มกึ่งตัวนำและฉนวน

สารกึ่งตัวนำและฉนวนมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่าโลหะ กล่าวคือ แถบวาเลนซ์และแถบการนำอยู่ห่างกัน และไม่ซ้อนทับกัน ทำให้เกิดช่องว่างหวงห้าม (Forbidden gap) ส่งผลให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในช่องว่างหวงห้าม ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนโดยการทำให้พลังงานเฟอร์มิมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกจำกัดโดยค่าของช่องว่างพลังงาน ในขณะที่ระดับพลังงานเฟอร์มิในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ใกล้กับกึ่งกลางของช่องว่าง การกระจายตัวของพลังงานต่างๆ ต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกิดจากพาหะประจุ ได้แก่ พาหะประจุของอิเล็กตรอนและพาหะประจุของโฮลในแถบวาเลนซ์ ถ้ามีพาหะประจุของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นมาก ยิ่งส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงควรจะพบในวัสดุที่มีพลังงานกว้างๆ เช่น วัสดุจำพวกฉนวน ซึ่งสามารถมีค่าพลังงานเฟอร์มิมากๆ และนำไปสู่การมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในระดับ  $\sim 1$  mV/K หรือสูงกว่าได้ อย่างไรก็ตามสภาพการนำไฟฟ้าสำหรับฉนวนค่อนข้างต่ำ ปรกติอยู่ในระดับ  $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  หรือต่ำกว่า ดังนั้นอาจทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงหรือสูงกว่าสามารถพิจารณาจากตาราง 2.1

ตาราง 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโลหะ สารกึ่งตัวนำและ  
ฉนวน ที่อุณหภูมิ 300 องศาเคลวิน [12]

สมบัติ	หน่วย	โลหะ	สารกึ่งตัวนำ	ฉนวน
S	$\mu \text{VK}^{-1}$	$\sim 5$	$\sim 200$	$\sim 1 \times 10^3$
$\rho$	$\Omega\text{-cm}$	$10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{12}$
$\kappa$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\sim 7.3 \times 10^{-6}$	$\sim 4.4 \times 10$	$\sim 4.4 \times 10^{-6}$
Z	$\text{K}^{-1}$	$\sim 2 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-17}$

## 2.5 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

### 2.5.1 สภาพต้านทานไฟฟ้า

สภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) คือ ส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้ในรูปของอิเล็กตรอน วัสดุที่เป็นฉนวน เช่น ยาง แก้ว อิเล็กตรอนในอะตอมจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ผ่าน ดังนั้นวัสดุฉนวนจึงมีความต้านทานสูง ส่วนอิเล็กตรอนในตัวนำจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ภายในหลวมๆ จึงเคลื่อนที่ในตัวนำได้ แต่ไม่มีความเป็นระเบียบ เนื่องจากยังมีการชนกันอยู่บ้าง ความต้านทานของตัวนำจึงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เพราะความร้อนมีผลให้อิเล็กตรอนชนกันมากขึ้น สำหรับในตัวนำที่มีสภาพนำยิ่งยวดยิ่ง ไม่มีความต้านทานไฟฟ้าเหลืออยู่เลย เพราะอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นคู่ๆ โดยไม่มีการชนกัน จึงไม่เกิดพลังงานความร้อนในตัวนำยิ่งยวด จากการที่ตัวนำยิ่งยวดมีความต้านทานเป็นศูนย์ ซึ่งจะพบในกลุ่มของสารตัวนำยิ่งยวด แสดงถึงการนำไฟฟ้าได้ดี ถ้าให้ไฟฟ้ากระแสตรงแก่สารตัวนำยิ่งยวดที่ขดเป็นวงจรมัด (closed loop) กระแสย่อมไหลอยู่เช่นนั้นตลอดไป โดยไม่มีการสูญเสียไปเป็นพลังงานความร้อน โดยไม่จำเป็นต้องให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอก หรืออีกนัยหนึ่งถ้าให้วงตัวนำยิ่งยวดมีความต้านทานที่วัดได้เป็นค่าจำกัดค่าหนึ่ง กระแสที่ไหลในวงนั้นจะค่อยๆ ลดลงจนเป็นศูนย์

อย่างไรก็ตาม วัสดุใดที่มีความต้านทานที่น้อย ยิ่งทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าจากความร้อนสูงขึ้น ซึ่งถือว่าเป็นคุณสมบัติที่ต้องการมากของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

### 2.5.2 สภาพนำความร้อน

สภาพนำความร้อน (thermal conductivity) เป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในตัวกลางเดียวกัน หรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกัน โดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลาง การนำความร้อนในของแข็งเกิดจากการสั่นของโมเลกุลและการถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ การวัดสมบัติสภาพนำความร้อน จากการส่งผ่านความร้อนตัวกลาง ถ้าตัวกลางเป็นอากาศ เราสามารถส่งผ่านความร้อนได้ 3 แบบ คือ การนำความร้อน การพาความร้อน การแผ่รังสีความร้อน ในระบบสุญญากาศที่มีความดันต่ำกว่า 10 ทอร์ การส่งผ่านความร้อนต่อหน่วยพื้นที่มีค่าเท่ากับ การนำความร้อนระหว่างสองพื้นผิวที่อุณหภูมิ  $T_0$  และ  $T_1$

### 2.5.3 สัมประสิทธิ์ซีเบค

สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient;  $S$ ) เกิดขึ้นเนื่องจากมีความต่างของอุณหภูมิ ความต่างของอุณหภูมินั้นจะทำให้โฟนอนเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า แต่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าไปสู่บริเวณที่เย็นกว่า เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับ ต่อมาการสะสมของอิเล็กตรอนร้อนนี้ จะทำให้อุณหภูมิในเขตเย็นสูงขึ้น และก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า ( $V$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงถูกนิยามว่า เป็นอัตราส่วนของผลต่างของศักย์ ( $\Delta V$ ) กับผลต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ดังสมการ 2.4 และ 2.5

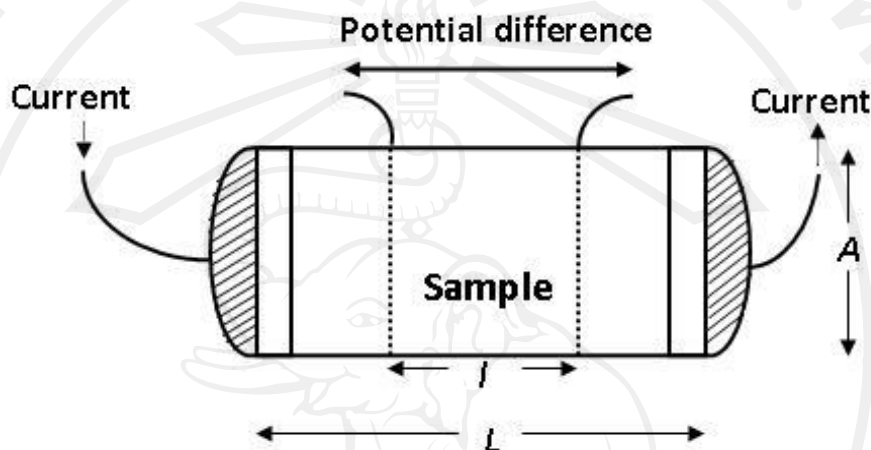
$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.4)$$

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.5)$$

## 2.6 การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

### 2.6.1 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า อาศัยวิธี 4 ขั้ว (four – point – probe configuration) คือ การส่งผ่านกระแสไฟฟ้าให้กับสารตัวอย่างแล้ววัดความต่างศักย์ไฟฟ้า แสดงดังรูป 2.11



รูป 2.11 แสดงไดอะแกรมการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า [13]

จากรูป 2.11 เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ 2.6, 2.7, 2.8 และ 2.9

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (2.6)$$

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  (2.8)

(2.8) แทน (2.7) จะได้

$$R = \frac{L}{\sigma A} \quad (2.9)$$

เมื่อ  $L-l > 2A$  สำหรับวัสดุต้นไฟฟ้าจากความร้อนจะมีความต้านทาน (R) ประมาณ  $10 \text{ M}\Omega$

### 2.6.2 การคำนวณสภาพนำความร้อน

ในการวัดสภาพนำความร้อนจากการส่งผ่านความร้อนผ่านตัวกลาง เราสามารถส่งผ่านความร้อนได้ 3 แบบ คือ การนำความร้อน การพาความร้อน และการแผ่รังสีความร้อน ซึ่งการคำนวณหาสภาพนำความร้อน สามารถหาได้จากสมการ 2.10

$$\kappa = DC_p d \quad (2.10)$$

เมื่อ  $D$  คือ การแผ่ความร้อน (thermal diffusivity) ( $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ )

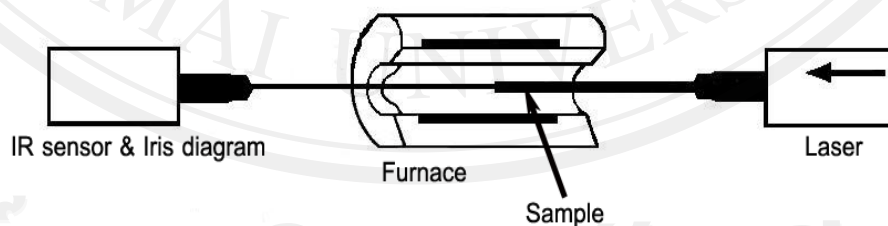
$C_p$  คือ ความจุความร้อน (heat capacity) ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$d$  คือ ความหนาแน่น (density) ( $\text{gcm}^{-3}$ )

### 2.6.3 การวัดการแผ่ความร้อน

การวัดการแผ่ความร้อน อาศัยเครื่องเลเซอร์แฟลช (laser flash) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่อาศัยการปล่อยเลเซอร์ให้เลเซอร์ไปกระทบกับผิวของสารตัวอย่าง เหมือนการส่งผ่าน และแผ่ความร้อนออกมาจากสารตัวอย่าง จนกว่า infrared detector จะจับสัญญาณความร้อนได้ จึงบันทึกผลออกมา แสดงดังสมการ 2.11

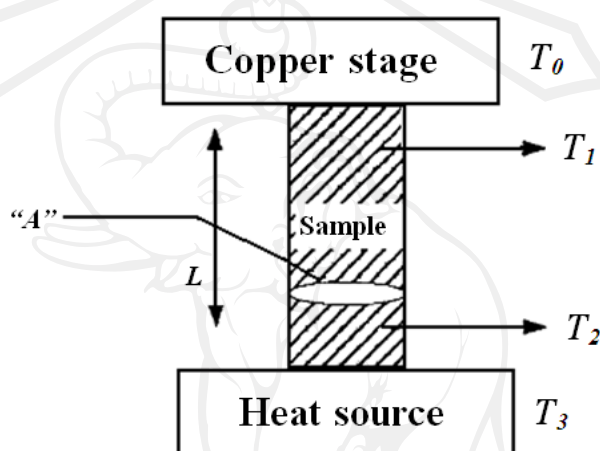
$$\ln(t^{1/2}T) = \ln \left[ 2T_{\max} \left( \frac{L^2}{\pi D} \right)^{1/2} \right] - \left[ \frac{L^2}{4D} \right] \frac{1}{t} \quad (2.11)$$



รูป 2.12 แสดงเครื่องมือที่ใช้วัดการแผ่ความร้อนด้วยเครื่องเลเซอร์แฟลช

### 2.6.4 การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นการวัดเพื่อหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต่างของอุณหภูมิระหว่างผิวทั้งสองด้านของชิ้นงาน โดยใช้เทอร์โมคัปเปิลเป็นตัววัดอุณหภูมิ ผลต่างของอุณหภูมิและจะปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไป แล้วผลต่างของความต่างศักย์โดยจะได้อามาจากสัญญาณเทอร์โมคัปเปิล จากรูป 2.13 เราจะหาความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคได้จากสมการ 2.4 และ 2.5



รูป 2.13 แสดงเทคนิคการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

### 2.6.5 การคำนวณความจุความร้อน

การหาค่าความจุความร้อน อาศัยวิธีของ Neuman Krop rule ช่วยในการคำนวณ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาจากความสัมพันธ์ของสมการ 2.12

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (2.12)$$

เมื่อ  $C_p$  คือ ความจุความร้อน ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) เมื่อความดันคงที่

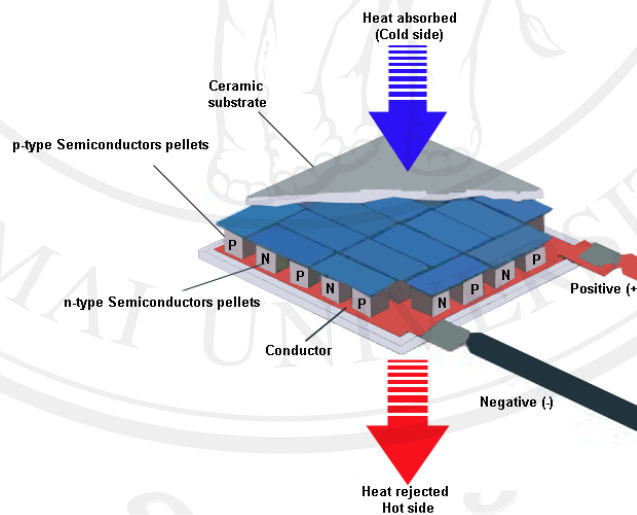
$A, B, C$  และ  $D$  คือ ค่าคงที่ที่เกิดจากการสุ่ม

$T$  คือ อุณหภูมิ (K) ของสารตัวอย่าง

## 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

วัสดุ TE สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลายลักษณะ เช่น ในกรณีของ thermocouple ซึ่งเป็นอุปกรณ์วัดอุณหภูมิที่ทำงานโดยการวัดแรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างปลายทั้งสองของเส้นลวดโลหะ แต่ใช้ค่าซีเบคของเส้นลวดคำนวณว่าปลายหนึ่งร้อนกว่าปลายอีกข้างหนึ่งก็องศา การวัดอุณหภูมิโดยใช้วัสดุ TE นั้นมีข้อได้เปรียบหลายประการ เช่น ง่ายต่อการใช้งาน มีความแม่นยำสูง และมีให้เลือกใช้งานอย่างครอบคลุมในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

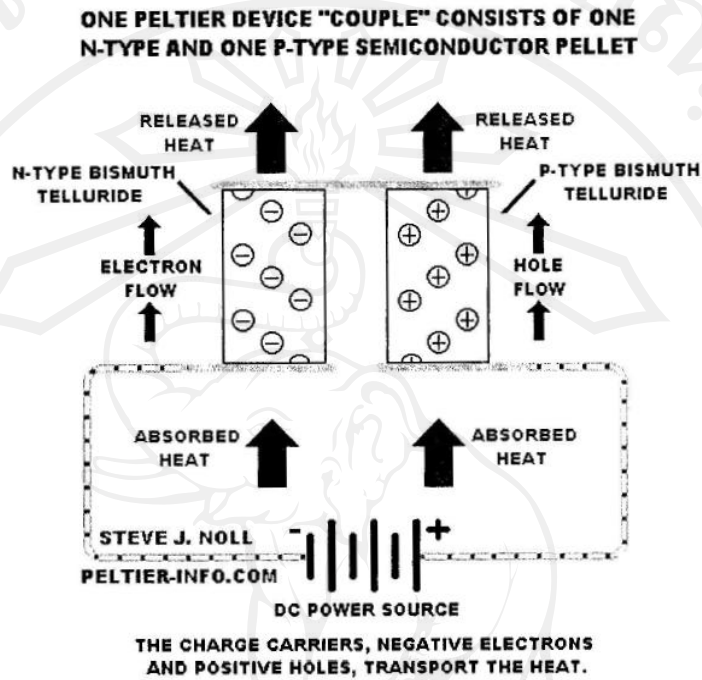
อย่างไรก็ดี การใช้งานที่น่าสนใจของวัสดุ TE ได้แก่ การใช้ทำความเย็น (thermoelectric cooling) และการผลิตไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนต่างๆ (thermoelectric generation) โดยปัจจุบันวัสดุที่นำมาประกอบกันเป็นคู่ๆ และต่อเข้าเป็นแผงดังแสดงในรูป 2.14 เนื่องจากวัสดุ TE แต่ละชิ้นมีค่าความต้านทานต่ำ วัสดุ TE ทุกชิ้นในแผงจะนำมาต่อแบบอนุกรมเพื่อเพิ่มความต้านทานรวมในวงจรทำให้ลดกระแสไฟฟ้าที่ต้องการใช้ลงได้ โดยต้องระวังการจัดเรียงเพื่อให้มีการสลับกันของวัสดุชนิด p-type และวัสดุชนิด n-type อย่างสม่ำเสมอ แผงเทอร์โมอิเล็กทริกลักษณะนี้ได้รับ ความนิยมอย่างมากในการนำไปใช้ในทั้งอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้า และอุปกรณ์ทำความเย็น และระบบระบายความร้อน



รูป 2.14 โครงสร้างแผง TE

รูป 2.15 แสดงการทำงานในระบบการทำความเย็นของคู่วัสดุ TE โดยในกรณีนี้แรงดันไฟฟ้าจากแบตเตอรี่ไฟฟ้าทำให้เกิดการหมุนเวียนของประจุไฟฟ้า hole ในวัสดุ p-type และ electron ในวัสดุ n-type ทั้งนี้ ประจุไฟฟ้าทั้งสองแบบนี้จะขนย้ายความร้อนจากขั้วด้านล่าง

(absorb heat) ไปสู่ขั้วด้านบน (released heat) ส่งผลให้อุณหภูมิของขั้ว released heat เพิ่มขึ้น แต่ของขั้ว absorb heat ลดลง โดยสามารถนำด้าน absorb heat ที่เย็นนี้มาลดอุณหภูมิสิ่งอื่นๆ ต่อไป



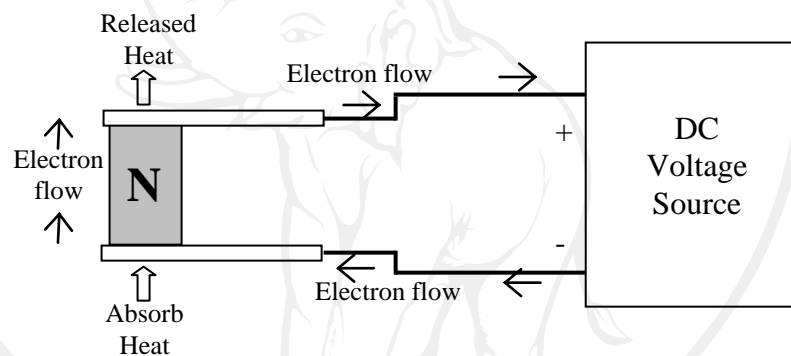
รูป 2.15 แบบจำลองการทำงานของคู่วัสดุ TE

เมื่อเปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นทั่วไป แบบระบบคอมเพรสเซอร์ ระบบทำความเย็นแบบ TE นั้นจะมีจุดเด่นเนื่องจากมีขนาดเล็กและมีน้ำหนักเบา ทำให้เหมาะสมในการนำไปใช้ในตู้เย็นพกพาหรือตู้เย็นในรถยนต์ นอกจากนี้ระบบ TE ยังไม่มีชิ้นส่วนที่เคลื่อนไหวทำให้ไม่มีการสั่นสะเทือน ไม่มีการรั่วของของเหลว อีกทั้งยังมีการตอบสนองที่รวดเร็วจึงเหมาะสำหรับการทำความเย็นให้แก่ชิ้นส่วนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น เลเซอร์ และซีพียู (central processing unit)

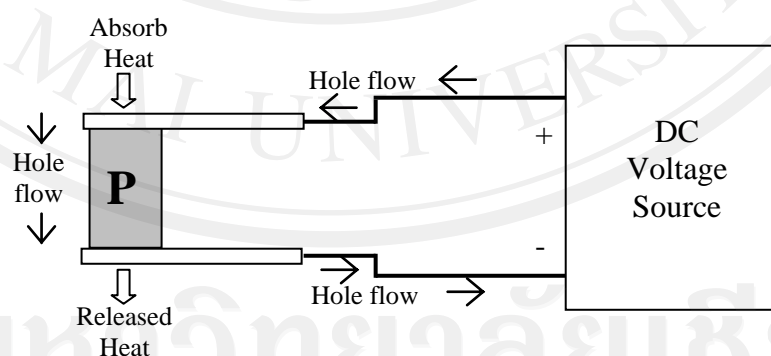
สำหรับการใช้วัสดุ TE ในการผลิตกระแสไฟฟ้านั้น แผลง TE จะถูกติดกับแหล่งความร้อน โดยความไม่สมดุลของอุณหภูมิระหว่างทั้งสองด้านจะก่อให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างขั้วของ TE สามารถนำไปใช้งานได้ (thermoelectric generation) การที่แผลง TE มีขนาดเล็กมีน้ำหนักเบา และการไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหว ทำให้เครื่องผลิตไฟฟ้าแบบ TE เหมาะกับการใช้งานในยานพาหนะประเภทต่างๆ เช่น ในยานอวกาศบางลำที่ใช้ความร้อนจากกัมมันตภาพรังสีของก้อนพลูโตเนียมในการผลิตไฟฟ้า หรือในรถยนต์ที่ใช้ความร้อนจากท่อไอเสีย

## 2.8 หลักการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล สร้างจากวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) โดยใช้หลักการทำงานของปั๊มความร้อน (heat pump) กล่าวคือเมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสตรงให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สารกึ่งตัวนำแบบชนิดพี-เอ็น (p-n type) กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านวัสดุที่ทำจากสารกึ่งตัวนำชนิดต่างกัน ส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า และทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง โดยเมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าไหลผ่านสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็น (n-type) ดังรูป 2.16 จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้าไปยังขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และในขณะเดียวกันก็จะเกิดการดูดกลืนความร้อน (absorb heat) จากอีกด้านหนึ่งของสารกึ่งตัวนำไประบายความร้อนออก (released heat) ที่ปลายของสารกึ่งตัวนำอีกด้านหนึ่ง



รูป 2.16 ลักษณะการไหลของอิเล็กตรอนของวัสดุกึ่งตัวนำแบบเอ็น

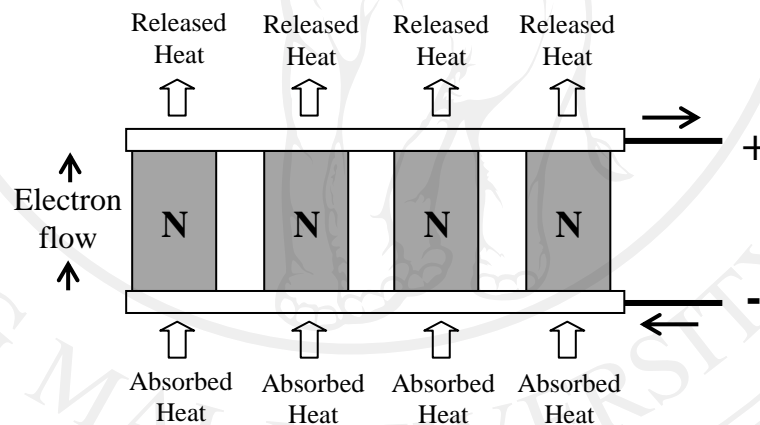


รูป 2.17 ลักษณะการไหลของโฮลของวัสดุกึ่งตัวนำแบบพี

ลักษณะการไหลของโพลของสารกึ่งตัวนำแบบพี ดังรูป 2.17 จะมีลักษณะการไหลในทิศทางตรงกันข้ามกับการไหลของอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็น คือเมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าสู่สารกึ่งตัวนำแบบชนิดพีนั้นจะเกิดการไหลของโพลจากทางด้านซ้ายบวกไปยังซ้ายลบ และเกิดการดูดกลืนความร้อนจากทางประจุบวกของสารกึ่งตัวนำแบบชนิดพีแล้วไประบายความร้อนออกที่ทางด้านประจุลบ จึงได้มีการนำข้อดีของสารกึ่งตัวนำทั้งสองมาใช้รวมกันในชุดของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

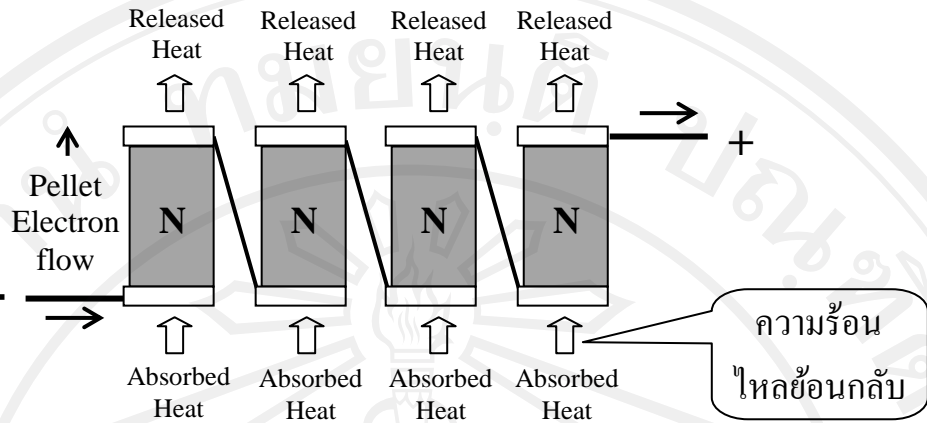
#### ลักษณะการเชื่อมต่อของสารกึ่งตัวนำ

หากต้องการนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลมาใช้ในการทำความเย็นหรือความร้อน การนำสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นหลายตัวมาต่อขนานกันนั้นก็ทำได้ง่ายมาก ดังรูป 2.18 การไหลและทิศทางของด้านร้อนและด้านเย็นก็สามารถที่จะควบคุมได้ง่าย แต่ด้วยข้อจำกัดที่ว่า สารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นนั้นมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าค่อนข้างต่ำประมาณ 10 มิลลิโวลต์ต่อหนึ่งชุด



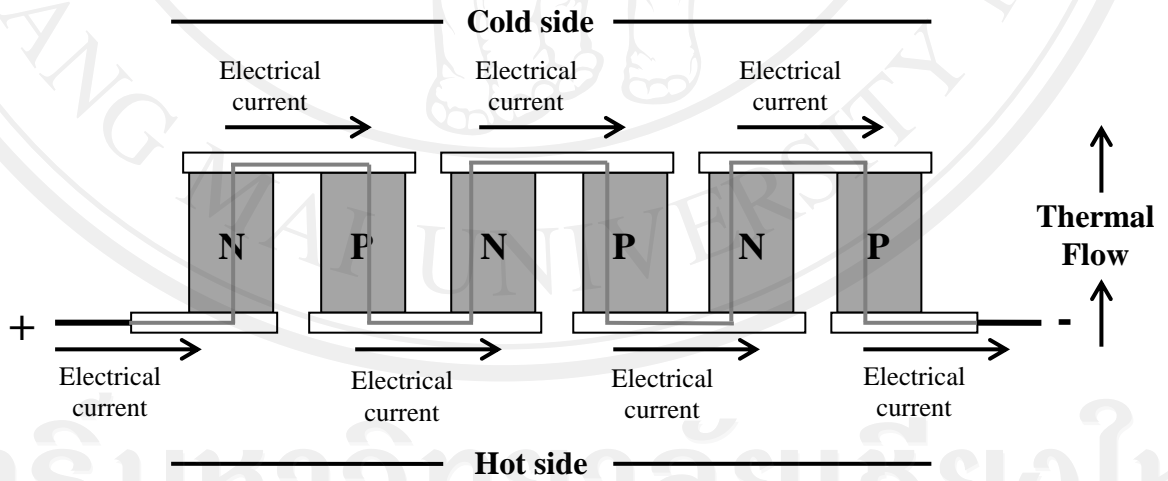
รูป 2.18 ลักษณะการเชื่อมต่อของวัสดุกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นต่อขนานกันสามารถควบคุมทิศทางของด้านความเย็นและความร้อนได้แต่แรงเคลื่อนไฟฟ้าต่ำ

ดังนั้นหากต้องการให้ได้แรงเคลื่อนไฟฟ้าได้ตามต้องการ จึงต้องมีการนำวัสดุกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นหลายๆ ชุดมาต่ออนุกรมกัน ดังรูป 2.19 แต่ข้อเสียของการนำวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นหลายๆ ตัวมาต่อกันนั้นจะยากในการควบคุมทิศทางของด้านร้อนและด้านเย็น ความร้อนส่วนหนึ่งจะไหลย้อนกลับมาจากด้านเย็นตามสายต่อระหว่างประจุบวกและประจุลบของวัสดุกึ่งตัวนำหรือเรียกว่าการลัดวงจรของความร้อนซึ่งเป็นการยากที่จะป้องกันการไหลย้อนกลับของความร้อน



รูป 2.19 ลักษณะการต่อเชื่อมของสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นต่อกันสามารถเพิ่มแรงเคลื่อนไฟฟ้าได้ตามต้องการแต่ความร้อนจากด้านร้อนจะไหลย้อนกลับมาด้านความเย็น

แบบชนิดเอ็นต้องเป็นการต่อของการเชื่อมต่อสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นและแบบชนิดพี จะมีลักษณะการต่อเป็นคู่ๆ แบบอนุกรมและแบบขนาน โดยทางด้านไฟฟ้าเป็นการต่อแบบอนุกรม เพื่อให้ได้ขนาดของพลังงานไฟฟ้าที่เหมาะสมกับความต้องการ ส่วนการทำความเย็นและความร้อนเป็นการเชื่อมต่อแบบขนานเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำความเย็นให้ดีขึ้น ดังรูป 2.20



รูป 2.20 ลักษณะการต่อเชื่อมของสารกึ่งตัวนำแบบชนิดเอ็นและชนิดพีของชุดเทอร์โมอิเล็กทริก

## 2.9 การนำไอออน

### 2.9.1 การนำไอออน

สิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการนำไอออน คือ การเคลื่อนย้ายของไอออนหนึ่งตัวหรือมากกว่าผ่าน โครงสร้างของวัสดุ ซึ่งถ้ามองผลึกในอุดมคติไอออนทั้งหมดที่เป็นส่วนประกอบจะมีการจัดเรียงตัวในระยะที่สม่ำเสมอ และมักจะเรียงซ้อนกันด้วยรูปแบบที่ชิดกันมากที่สุด (close packed) ดังนั้นจึงมีพื้นที่เพียงเล็กน้อยสำหรับการเคลื่อนที่ผ่านของไอออน และพื้นที่ที่มีอยู่เพียงพอแค่สำหรับการสั่นของไอออนในการเข้าสู่สมมูล ณ ตำแหน่งที่ตัวมันอยู่เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามที่สภาวะใดๆ ที่ไม่ใช่อุณหภูมิตุณยศาศัมบูรณ์ ผลึกจะมีความบกพร่องในโครงสร้างเสมอ เช่น ความไม่เป็นระเบียบของไอออน เนื่องจากความหลากหลายในการจัดเรียงตำแหน่งของไอออนทั้งในวัสดุต่างชนิดกันหรือแม้แต่วัสดุชนิดเดียวกันแต่อยู่ในสภาวะอุณหภูมิและความดันที่ต่างกันซึ่งระดับของความไม่เป็นระเบียบก็จะแตกต่างกันออกไป ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ พลังงานอิสระจะถูกควบคุมด้วยพลังงานศักย์ ดังนั้นที่อุณหภูมิดังกล่าวการจัดเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างผลึกอุดมคติ จะทำให้พลังงานศักย์รวมของระบบมีค่าต่ำที่สุด และเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น เอนโทรปีหรือความไม่เป็นระเบียบของระบบจะมีผลอย่างเด่นชัดต่อพลังงานอิสระ ดังนั้นจุดเริ่มต้นของความบกพร่องในโครงสร้างผลึก จึงเกิดขึ้นจากการที่ระบบพยายามจะทำให้พลังงานอิสระมีค่าน้อยที่สุดขณะที่มีการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี

ความบกพร่องใน โครงสร้างผลึกที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของไอออนมีอยู่ 2 ประเภท คือ ความบกพร่องแบบชอตต์กี (Schottky defect) และความบกพร่องแบบเฟรังก์เกิล (Frenkel defect) ซึ่งทั้งสองประเภทจัดเป็นความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก (point defect) ความบกพร่องแบบชอตต์กี เป็นความบกพร่องที่เกิดจากไอออนบวก (cation) และไอออนลบ (anion) หายไปทิ้งให้ตำแหน่งเดิมกลายเป็นช่องว่าง ขณะที่การที่อะตอมหรือไอออนเดี่ยวไม่อยู่ที่ตำแหน่งในโครงผลึกแต่ไปแทรกอยู่ในช่องว่างของโครงสร้างผลึก คือ ความบกพร่องแบบเฟรังก์เกิล ตำแหน่งที่อะตอมหรือไอออนไปแทรกตัวอยู่นี้ (interstitial site) จะมีสิ่งแวดล้อมซึ่งหมายถึงจำนวนหรือชนิดของอะตอมข้างเคียง ที่แตกต่างจากตำแหน่งเดิมที่อะตอมหรือไอออนนั้นๆ เคยอยู่ และเป็นตำแหน่งที่มีค่าพลังงานที่ไม่เหมาะสมสำหรับการอยู่ของไอออน การอยู่ในตำแหน่งภายในโครงสร้างผลึกของไอออน แม้ว่าจะมีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปีดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น แต่ความบกพร่องทั้ง 2 แบบ ต่างส่งผลให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างผลึกและทำให้ไอออนบริเวณใกล้เคียงสามารถกระโดดจากตำแหน่งอื่นๆ มายังช่องว่างนี้ได้อย่างทันทีทันใด และทิ้งให้ตำแหน่งเดิมที่เคยอยู่กลายเป็นช่องว่าง ซึ่งก็สามารถเป็นที่อยู่ใหม่ของไอออนตัวอื่นๆ ต่อไป สิ่งที

เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้มีการเคลื่อนย้ายของไอออนข้ามผ่านวัสดุและทำให้มีความสามารถในการนำไอออนสูงขึ้น ซึ่งกลไกดังกล่าวเรียกว่า “การเคลื่อนย้ายของช่องว่าง (vacancy migration)” [14]

## 2.9.2 ให้นำไอออน

จากที่ได้กล่าวข้างต้นว่าความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนภายในวัสดุ โดยปริมาณของความบกพร่องต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของผลึก จะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้าง อุณหภูมิ ไอออนแลกเปลี่ยนป्लอม และชนิดของพันธะเคมีของไอออนที่เป็นส่วนประกอบ เป็นต้น ดังนั้นการแบ่งประเภทของผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออน จึงใช้ปริมาณของความบกพร่องที่มีผลต่อการนำไอออนมาเป็นเกณฑ์ และที่นำมาใช้โดยส่วนใหญ่สามารถแบ่งได้ 3 ชนิด ดังนี้

1. ผลึกที่มีปริมาณความบกพร่องในโครงสร้างต่ำประมาณ  $10^{18}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ผลึกกลุ่มนี้จะมีความสามารถในการนำไอออนต่ำ ตัวอย่างเช่น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เป็นต้น

2. ผลึกที่มีปริมาณความบกพร่องในโครงสร้างสูงประมาณ  $10^{20}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จัดว่ามีความสามารถในการนำไอออนสูง ณ อุณหภูมิห้อง และจะยังมีความสามารถในการนำไอออนสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ตัวอย่างผลึกในกลุ่มนี้ คือ สารประกอบเซอร์โคเนียที่ถูกรังโครงสร้าง (stabilized zirconia) และแคลเซียมฟลูออไรด์ (CaF<sub>2</sub>) โดยผลึกทั้งสองชนิดนี้ต่างใช้กลไกการนำไอออนแบบเดียวกัน นั่นคืออาศัยการย้ายตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนจากการเคลื่อนที่ของไอออน

3. ผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออนสูงสุด เช่น Na- $\beta$ -alumina และ RuAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> เป็นต้น ผลึกของสารประกอบกลุ่มนี้จะสามารถละลายจนกระทั่งมีสภาพเป็นของเหลว ทำให้มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ในโครงสร้างประมาณ  $10^{22}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีไอออนอย่างน้อยหนึ่งชนิดที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างดังกล่าว ซึ่งมีความสามารถสูงในการเคลื่อนที่ไปยังบริเวณอื่นๆ ทำให้พลังงานอิสระของไอออนที่เกี่ยวข้องกับการอยู่ในตำแหน่งในโครงสร้างผลึกและตำแหน่งช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึก (interstitial site) ของสารประกอบกลุ่มนี้ใกล้เคียงกันมาก ไอออนแทบทั้งหมดของสารประกอบกลุ่มนี้จึงชอบที่จะอยู่ในตำแหน่งมากกว่าที่จะเคลื่อนที่เหมือนไอออนในผลึกชนิดที่ 1 และ 2 ดังนั้นกลไกการนำไอออนของสารประกอบกลุ่มนี้ส่วนใหญ่ จึงอาศัยการเคลื่อนย้ายตำแหน่งของช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึกและอาจจะมีส่วนที่อาศัยทั้งการเคลื่อนย้ายของช่องว่างออกซิเจนและช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึก [14]

จากที่กล่าวในข้างต้นการแทนที่โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรด์ซึ่งจัดเป็นผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออนสูง จะทำให้เกิดการนำไอออนโดยอาศัยการเคลื่อนย้ายของช่องว่างออกซิเจนจากการเคลื่อนที่ของไอออน โดยการเคลื่อนที่ของไอออนลบ (ออกซิเจนไอออน) แทนทั้งหมดจะเกี่ยวข้องกับค่าแสดงการย้ายประจุของไอออน (ionic transference number;  $t_i$ ) หรือค่าที่บ่งบอกว่าไอออนดังกล่าวมีส่วนช่วยเหลือในการนำไอออนในระบบมากน้อยเพียงใด ซึ่งยิ่ง  $t_i$  มีค่าเข้าใกล้ 1 จะถือว่าเป็นไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว (fast ionic conductor) ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรด์ แลตทิซย่อยของออกซิเจนจะจัดเรียงอยู่ในโครงสร้างแบบ simple cubic ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงสร้างเปิด ต่างจากสารประกอบอื่นๆ ที่แลตทิซย่อยของออกซิเจนจะจัดเรียงตัวในโครงสร้างแบบ face center cubic (FCC) และ hexagonal closed pack (HCP) ด้วยเหตุนี้ทำให้ไอออนบวกที่มีทั้งขนาด และเลขออกซิเดชันที่หลากหลาย สามารถเข้ามาแทนที่ในตำแหน่งของไอออนบวกเดิมที่เป็นโครงสร้างหลัก เช่น  $Zr^{4+}$  หรือ  $Ce^{4+}$  ได้ในปริมาณมาก โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเดิมของสารประกอบ และผลสุดท้ายของการแทนที่ด้วยไอออนบวกอื่นๆ ที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า +4 ในโครงสร้างผลึก ก็จะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก ซึ่งไอออนบวกที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 จำนวน 1 ไอออนก็จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน 1 ช่อง ขณะที่ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จำนวน 2 ตัว จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน 1 ช่อง เพราะลักษณะโครงสร้างเปิดของออกซิเจนนี้ ยิ่งทำให้ช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายทั่วทุกบริเวณ คล้ายกับว่าช่องว่างออกซิเจนดังกล่าวสามารถเคลื่อนที่ไปทั่วบริเวณในโครงสร้างผลึก ทำให้ผลึกมีความสามารถในการนำไอออนสูงที่อุณหภูมิห้อง และจะยังสามารถนำไอออนได้มากขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น ตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรด์และมีความสามารถในการนำไอออนสูง เมื่อมีการแทนที่ไอออนอื่นๆ เข้าไปในโครงสร้าง เช่น สารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์ สารประกอบซีเรียมออกไซด์ และสารประกอบทอเรียมออกไซด์ ที่แทนที่โครงสร้างด้วยสารประกอบในกลุ่ม RO (R = Ca, Mg) หรือ  $R_2O_3$  (R = Y, Gd, Sm, และ La)

### 2.9.3 ความสามารถในการนำไอออน

การนำไอออนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและชนิดของไอออน นั่นคือหากเป็นไอออนที่เคลื่อนที่ได้เร็ว (fast ion) ก็จะใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นต่ำกว่าไอออนที่เคลื่อนที่ช้า ตัวนำไอออนที่มีความสามารถในการนำไอออนสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว จะเรียกว่า อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (solid electrolyte) ความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งจะเป็นสัดส่วนกับ

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของไอออน ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การนำไอออนโดยอาศัยความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก (point defect) เช่น ช่องว่าง (vacancy) การเคลื่อนที่ของไอออนเป็นกระบวนการที่ต้องอาศัยการกระตุ้นด้วยความร้อน (thermally activated process) ไอออนต้องได้รับพลังงานกระตุ้นที่เพียงพอที่จะทำให้สามารถข้ามกำแพงพลังงาน (energy barrier;  $E_a$ ) ณ ตำแหน่งระหว่างแต่ละแลตทิซ (lattice site) และเมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก การเคลื่อนที่ของไอออนจะกระจุกกระจายไร้ทิศทางที่แน่นอน โดยเป็นการเคลื่อนที่ไปด้วยตัวของมันเอง และไม่ได้อาศัยความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าเคมีในแต่ละบริเวณที่ไอออนเคลื่อนที่ผ่านไป และแม้ว่าไอออนจะถูกจำกัดการเคลื่อนที่ด้วยพลังงานความร้อน แต่ไอออนยังสามารถเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วค่าหนึ่ง (velocity;  $v$ ) ซึ่งหาได้จากสมการความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออน

$$(\text{velocity}; v) = a.f.\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.13)$$

โดย	$f$	คือ ความถี่ในการสั่นของแลตทิซ
	$a$	คือ ระยะทางที่ไอออนกระโดดไป
	$E_a$	คือ พลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการข้ามกำแพงพลังงาน
	$k$	คือ ค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ $1.381 \times 10^{-23}$ จูลต่อเคลวิน
	$T$	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอก ( $E_c$ ) เสมือนมีงานไฟฟ้าเกิดขึ้นและทำให้ไอออนที่มีประจุเป็น  $z.e$  กระโดดไปเป็นระยะทาง  $a$  ดังสมการ 2.14

$$W = F.a \quad (2.14)$$

ซึ่ง  $F$  คือแรงเกิดจากสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป ( $E_c$ ) แล้วทำให้ไอออนที่มีประจุ  $z.e$  เกิดการเคลื่อนที่ หรือ  $z.e.E_c$  ดังนั้นจากสมการข้างบน จะสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$W = (z.e.E_c).a \quad (2.15)$$

และเมื่อให้ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่เป็น  $j$  ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันกับสนามไฟฟ้าจะมีค่าเป็น  $j_+$  ขณะที่ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่ในทิศสวนทางกับสนามไฟฟ้าเป็น  $j_-$  ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของจำนวนตัวนำประจุหรือไอออนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ( $c$ ) กับค่าประจุของไอออน ( $z.e$ ) และความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออน ( $v$ )

$$j_+ = c.z.e.v = c.z.e.a.f. \exp(-[E_a - W]/kT) \quad (2.16)$$

$$j_- = c.z.e.v = c.z.e.a.f. \exp(-[E_a + W]/kT) \quad (2.17)$$

โดยที่ความหนาแน่นสุทธิของไอออนที่เคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างค่า  $j_+$  และ  $j_-$  ดังนั้นจึงสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ใหม่ได้เป็น

$$j = 2.c.z.e.a.f. \exp(-E_a/kT) \sinh\left[-\frac{z.e.E_c.a}{2kT}\right] \quad (2.18)$$

และจากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ความหนาแน่นของกระแสซึ่งในที่นี้คือไอออน จะเป็นสัดส่วนกับค่าการนำไอออน ( $\sigma$ ) และปริมาณสนามไฟฟ้า ( $E_c$ ) ดังสมการ 2.19

$$j = \sigma \cdot E_c \quad (2.19)$$

ซึ่งโดยทั่วไปเทอมของ  $E_c.a$  จากสมการ  $j = 2.c.z.e.a.f. \exp(-E_a/kT) \sinh\left[-\frac{z.e.E_c.a}{2kT}\right]$  จะมีค่าประมาณ 10-100 ไมโครโวลต์ ขณะที่เทอมของ  $z.e.E_c.a/2kT$  จะมีค่าน้อยกว่า  $10^{-4}$  เพราะฉะนั้น  $\sinh[x]$  จึงมีค่า  $\approx x$  ทำให้สามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ของการนำไอออนได้ใหม่ดังสมการข้างล่าง ซึ่งเรียกว่า “สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)”

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.20)$$

โดยที่  $\sigma$  คือ ความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (ionic conductivity)

$\sigma_0$  คือ ค่าคงที่ทั้งหมดจากสมการ 2.18 (pre-exponential factor) ซึ่งล้วนแต่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนของโครงสร้างผลึก

จากข้างต้นจะเห็นว่า ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนในโครงสร้างผลึกของสารประกอบใดๆ นอกจากจำนวนของตัวนำประจุหรือไอออน อุณหภูมิ และจำนวนช่องว่างที่ไอออนสามารถเข้าไปอยู่ได้ ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy;  $E_a$ ) ถือว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญและเป็นตัวกำหนดความยากง่ายที่ไอออนจะกระโดดจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งที่อยู่ใกล้เคียง และเป็นสิ่งที่จะชี้ให้เห็นถึงกำแพงพลังงานที่ไอออนจะเอาชนะเพื่อให้สามารถกระโดดจากตำแหน่งเดิมที่เคยอยู่ไปยังตำแหน่งใหม่ ซึ่งท่ามกลางปัจจัยทั้งหมดที่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนของโครงสร้างผลึก ค่าพลังงานกระตุ้นก็ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่สุด เพราะ เป็นค่าที่เพิ่มขึ้นแบบยกกำลัง (exponential) ที่สามารถหาได้จากการทดลอง และอาศัยความสัมพันธ์จากสมการอาร์เรเนียส (สมการ 2.20) โดยวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\ln(\sigma \cdot T)$  และส่วนกลับของอุณหภูมิ ( $1/T$ ) จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชันเป็นลบ ซึ่งมีค่าเท่ากับพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการนำไอออน ( $E_a$ ) ขณะที่ความสัมพันธ์ของความสามารถในการนำไอออนกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จะแสดงโดยสมการของ Nernst-Einstein [14]

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad (2.21)$$

ซึ่ง  $n$  คือ จำนวนของไอออนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร  
 $q$  คือ ประจุของไอออน  
 $D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน (diffusion coefficient)

โดยที่  $D = \frac{zNc(1-c)a_1^2v}{kT} \quad (2.22)$

ซึ่ง  $z$  คือ จำนวนของตำแหน่งใกล้เคียงที่มีความหนาแน่นเป็น  $N$   
 $c$  คือ จำนวนของไอออน  
 $a_1$  คือ ระยะที่ไอออนเดินทางจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง  
 $v$  คือ ความถี่ในการกระโดดของไอออน ซึ่งหาได้จากสมการหน้าถัดไป

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.23)$$

โดยที่  $E_a$  คือ พลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการกระโดดของไอออนระหว่าง 2 ตำแหน่ง  
 $v_0$  คือ ความถี่ในการสั่นของไอออน ณ ตำแหน่งเดิมที่ไอออนอยู่

จากสมการ 2.22 สามารถสรุปได้ว่า การที่โครงสร้างผลึกจะมีสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสูงหรือมีความสามารถในการนำไอออนที่ดีนั้นในโครงสร้างผลึกจะต้องเป็นดังนี้

1. มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้อยู่ในปริมาณมาก (c)
2. มีตำแหน่งช่องว่างซึ่งสามารถให้ไอออนที่เคลื่อนที่สามารถเข้าไปอยู่ได้ (1-c)
3. มีการเชื่อมต่อที่ดีระหว่างแต่ละตำแหน่งในโครงสร้างผลึก นั่นหมายถึงต้องมีช่องทางการเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างแต่ละตำแหน่ง ซึ่งมีกำแพงพลังงานต่ำ ( $E_a$ )

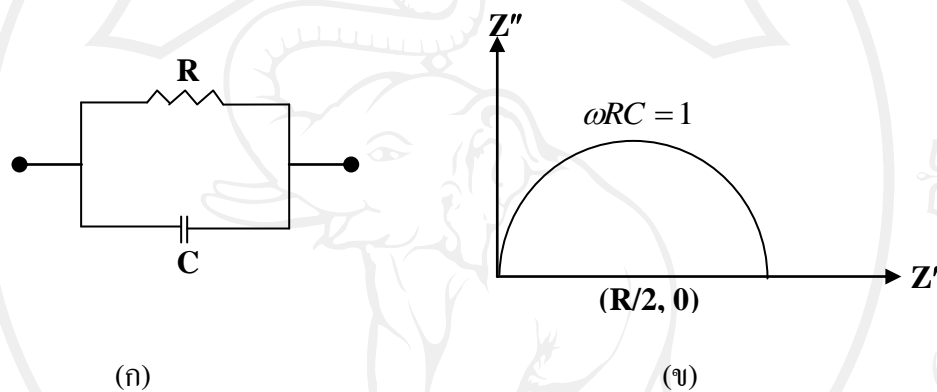
## 2.10 เทคนิคการวัดค่าการนำไอออน

เทคนิค Impedance spectroscopy (IS) เป็นวิธีการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งและพื้นผิวสัมผัสระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า เทคนิค IS จะเกี่ยวข้องกับการวัดการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดและเฟสของความต่างศักย์ หรือกระแสที่ตอบสนองหลังจากให้ความต่างศักย์ที่ความถี่หนึ่งแก่วัสดุ ข้อมูลจะถูกประมวลผลและแสดงออกมาในรูปกราฟของความต้านทานเชิงซ้อน (impedance; Z) ที่ช่วงความถี่นั้นๆ โดยการเปลี่ยนความถี่ของความต่างศักย์ที่ให้แก่วัสดุ จะปรากฏเป็นส่วนโค้งวงกลมเมื่อกระแสไหลผ่านวัสดุในบริเวณที่แตกต่างกัน

การอธิบายและเชื่อมโยงความสัมพันธ์ของค่าที่ได้จากการประมวลผลกับคุณสมบัติทางไฟฟ้าหรือโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ ทำได้โดยแทนวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของแข็งให้เป็นวงจรสมมูลที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน (resistance; R) และตัวเก็บประจุ (capacitance; C) ซึ่งมีการตอบสนองทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับที่ได้จากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ภายใต้สภาวะเดียวกัน และสร้างแบบจำลองทางพีสิกส์เพื่ออธิบายแต่ละส่วนในวงจรสมมูล และเปรียบเทียบกับภาพของวัสดุจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามแบบจำลองดังกล่าวเป็นเพียงการวัดค่าทางไฟฟ้าอย่างง่ายแต่ในความเป็นจริงกลไกในระดับจุลภาคที่เกิดขึ้นในวัสดุมีความซับซ้อนกว่ามาก โดยเฉพาะในวัสดุที่มีหลายผลึก (polycrystalline materials) พฤติกรรมและการตอบสนองทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ ความซับซ้อนที่เกิดขึ้นในผลึกลักษณะดังกล่าวมาจากปัจจัยหลายอย่าง เช่น

ความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก (defect) ความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี (chemical homogeneity) สิ่งเจือปน (impurity) ขอบเกรน (grain boundary) และลักษณะของผิวสัมผัส (interface) แต่อย่างไรก็ตามก็มีรายงานการวิจัยจำนวนมากที่ทำการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าของวัสดุที่มีหลายผลึกด้วยเทคนิค IS และพบว่าการใช้เทคนิคดังกล่าวสามารถขยายผลการศึกษาได้ อย่างเป็นที่น่าพอใจ (Wattanasisiwech, 1997)

### 2.10.1 ทฤษฎีของเทคนิค Impedance spectroscopy



รูป 2.21 (ก) ไตอะแกรมวงจร RC ที่ต่อแบบขนาน (ข) กราฟความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ของวงจร RC ที่ต่อแบบขนาน

จากรูป 2.21(ก) ซึ่งแสดงวงจรสมมูลที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน (R) และตัวเก็บประจุ (C) สามารถหาค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ได้จากสมการ

$$Z = (1/R + j\omega C)^{-1} \quad (2.24)$$

โดย  $\omega$  คือ อัตราเร็วเชิงมุมของกระแสที่ผ่านชิ้นงาน (เรเดียนต่อวินาที) ซึ่งสามารถจัดใหม่ได้เป็น

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.25)$$

ถ้าความต้านทานเชิงซ้อน (Z) มีค่าเป็นดังสมการข้างล่าง

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.26)$$

โดย  $Z'$  และ  $Z''$  คือ ส่วนจริงและส่วนจินตภาพ ตามลำดับ โดยส่วนจริงและส่วนจินตภาพของความต้านทานเชิงซ้อน ( $Z$ ) ที่ความถี่เฉพาะค่าหนึ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจริง}) \quad (2.27)$$

$$Z'' = \frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจินตภาพ}) \quad (2.28)$$

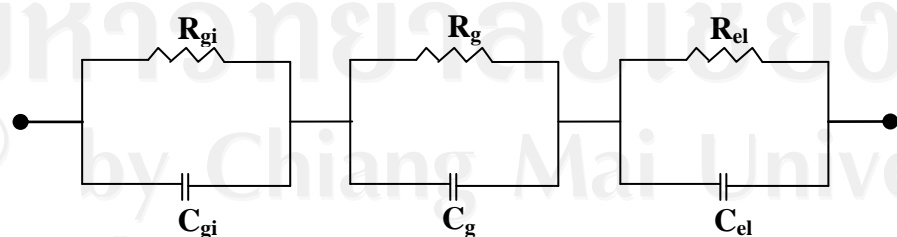
แทนสมการ 2.28 และ 2.29 ลงในสมการ 2.27 และกำจัด  $\omega$  ออกไป จะเป็นดังสมการ 2.29

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.29)$$

เมื่อแสดงเป็นกราฟซึ่งประกอบด้วยแกน  $Z'$  และ  $Z''$  สมการ 2.30 จะมีลักษณะเป็นวงกลมซึ่งมีรัศมีเป็น  $R/2$  และมีจุดศูนย์กลางที่  $(R/2, 0)$  แต่ส่วนจินตภาพจะถูกจำกัดในส่วนที่เป็นลบโดยสมการ 2.28 ดังนั้นสัญญาณตอบสนองของวงจร RC จึงเป็นครึ่งวงกลม ซึ่งแสดงในรูป 2.21(ข)

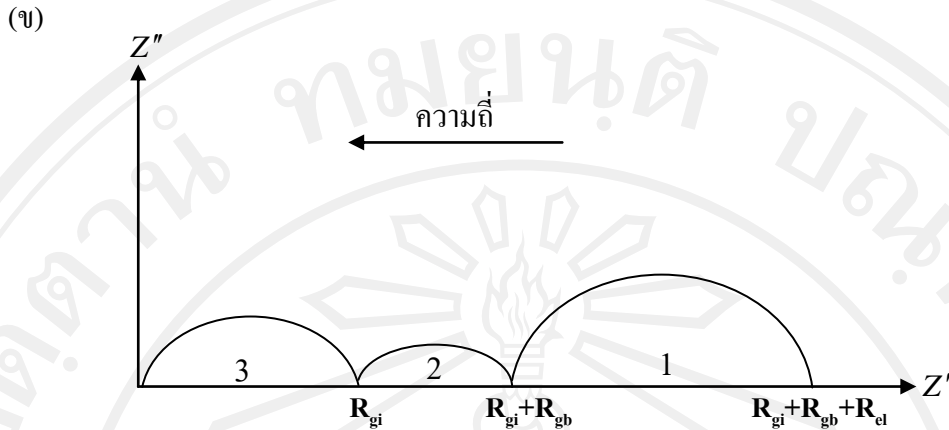
สำหรับอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง เมื่อแทนด้วยวงจรไฟฟ้าสมมูลอย่างง่ายดังแสดงในรูป 2.22(ก) แต่ละวงจรย่อย RC ที่ต่อขนานกันเสมือนเป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่ประกอบด้วยตัวแกรนและขอบแกรนซึ่งต่ออยู่กับขั้วไฟฟ้า โดยทั้งสามส่วนโค้งครึ่งวงกลม (รูป 2.22(ข)) จะแทนค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน (resistivity;  $\rho$ ) ของขั้วไฟฟ้า (1) ขอบแกรน (2) และภายในแกรน (3) ซึ่งเป็นสัญญาณตอบสนองที่ได้จากวงจรสมมูลในรูป 2.22(ก)

(ก) อิเล็กโทรไลต์(ภายในแกรน)



อิเล็กโทรไลต์(ขอบแกรน)

ขั้วไฟฟ้า



รูป 2.22 (ก) วงจรสมมูลเสมือนเป็นวัฏศูลิเล็กโตรไลต์ของแข็งหลายผลึก (ข) สัญญาณทางไฟฟ้าที่ได้จากวงจรสมมูล (ก)

จากส่วนโค้งทั้ง 3 ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ส่วนโค้ง (1) มักจะพบที่ความถี่สูง ( $> 100$  kHz) ซึ่งมาจากการเกิดไดอิเล็กทริกโพลาไรเซชันภายในเกรน ขณะที่ส่วนโค้ง (2) เกิดขึ้นที่ความถี่ช่วงกลาง (1 kHz – 100 kHz) เนื่องจากการมีสิ่งเจือปนหรือเฟสของสารใหม่ (secondary phase) ที่บริเวณขอบเกรน และส่วนโค้ง (3) เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำๆ ( $< 10$  kHz) เกิดจากการนำประจุระหว่างผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโตรไลต์ และปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสหรือบริเวณใกล้เคียง จุดตัดของส่วนโค้งทั้งสามบนแกนที่เป็นส่วนจริง ( $Z'$ ) จะให้ค่าความต้านทานภายในเกรน ( $R_{gi}$ ) ขอบเกรน ( $R_{gb}$ ) และขั้วไฟฟ้า ( $R_{ci}$ ) ที่อยู่ติดกันตามลำดับ ขณะที่ค่าการเก็บประจุที่ขอบเกรน ( $C_{gb}$ ) และภายในเกรน ( $C_{gi}$ ) หาได้จากการใช้สมการ  $\omega_{max} RC = 1$  กับความถี่สูงสุดที่ได้จากส่วนโค้ง (2) และ (3) เมื่อคูณด้วยความต้านทานภายในเกรน ( $R_{gi}$ ) และขอบเกรน ( $R_{gb}$ ) ด้วยอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ตัดขวางกับความหนาของชั้นตัวอย่าง ( $A/l$ ) จะได้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานภายในเกรน ( $\rho_{gi}$ ) และขอบเกรน ( $\rho_{gb}$ ) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าจากส่วนกลับของสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ได้ ( $\sigma = 1/\rho$ ) (Wattanasiriwech, 1997)

โดยค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานทั้งสองของอิเล็กโตรไลต์ ( $\rho_{gi}$  และ  $\rho_{gb}$ ) จะเพิ่มขึ้นแบบยกกำลัง (Exponential) เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่อเขียนความสัมพันธ์ให้อยู่ในรูปของค่าการนำไฟฟ้าหรือค่าการนำไอออนจะเป็นดังสมการ 2.22 ซึ่งจากความสัมพันธ์ดังกล่าวมีการนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการหาค่าพลังงานกระตุ้นในการศึกษาความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (Wattanasiriwech, 1997) โดยถ้าแทนที่ค่าการนำไอออน ( $\sigma$ ) ในสมการ 2.20 ด้วยค่าการนำไอออนภายในเกรน ( $\sigma_{gi}$ ) และขอบเกรน ( $\sigma_{gb}$ ) จะสามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\sigma_{gi}T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a_{gi}}}{kT}\right) \quad (2.30)$$

หรือ

$$\sigma_{gb}T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a_{gb}}}{kT}\right) \quad (2.31)$$

ซึ่ง  $\sigma_0$  คือ ค่าคงที่ Per-exponential factor และ  $E_{a_{gi}}$  และ  $E_{a_{gb}}$  คือ พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน ตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ในสมการ 2.31 และ 2.32 ถ้าวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\sigma_{gi} \cdot T)$  หรือ  $\ln(\sigma_{gb} \cdot T)$  กับ  $1/T$  ก็จะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรน ( $E_{a_{gi}}$ ) และขอบเกรน ( $E_{a_{gb}}$ ) ของอิเล็กโตรไลต์ได้จากความชันของกราฟตามความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้

$$E_{a_{gi}} = -k \cdot G_{gi} \quad (2.32)$$

และ

$$E_{a_{gb}} = -k \cdot G_{gb} \quad (2.33)$$

โดยที่  $G_{gi}$  และ  $G_{gb}$  คือ ความชันของกราฟการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนจากการวาดกราฟความสัมพันธ์ตามสมการ 2.30 และ 2.31 ตามลำดับ โดยหน่วยของพลังงานกระตุ้นจากทั้งสองสมการ คือ จูล (J) และสามารถเปลี่ยนเป็นหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ได้จาก 1 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าเท่ากับ  $1.602 \times 10^{-19}$  จูล

อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง จากหลายๆ งานวิจัย พบว่า มักจะวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \sigma$  กับ  $1/T$  แทน  $\ln \sigma T$  กับ  $1/T$  ดังนั้นการเปรียบเทียบข้อมูลจากแต่ละงานวิจัยจะต้องพิจารณาว่าเป็นข้อมูลที่มาจากความสัมพันธ์  $\sigma = \sigma'_0 e^{-E_a'/kT}$  หรือ  $\sigma T = \sigma'_0 e^{-E_a/kT}$  แต่ค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการใดสมการหนึ่งข้างต้นสามารถเปลี่ยนกลับเป็นอีกสมการหนึ่งได้ เพื่อการประมาณค่าที่ถูกต้องในการเปรียบเทียบ โดยใช้ความสัมพันธ์

$$E_a \cong E_a' + kT \quad (2.34)$$

และ

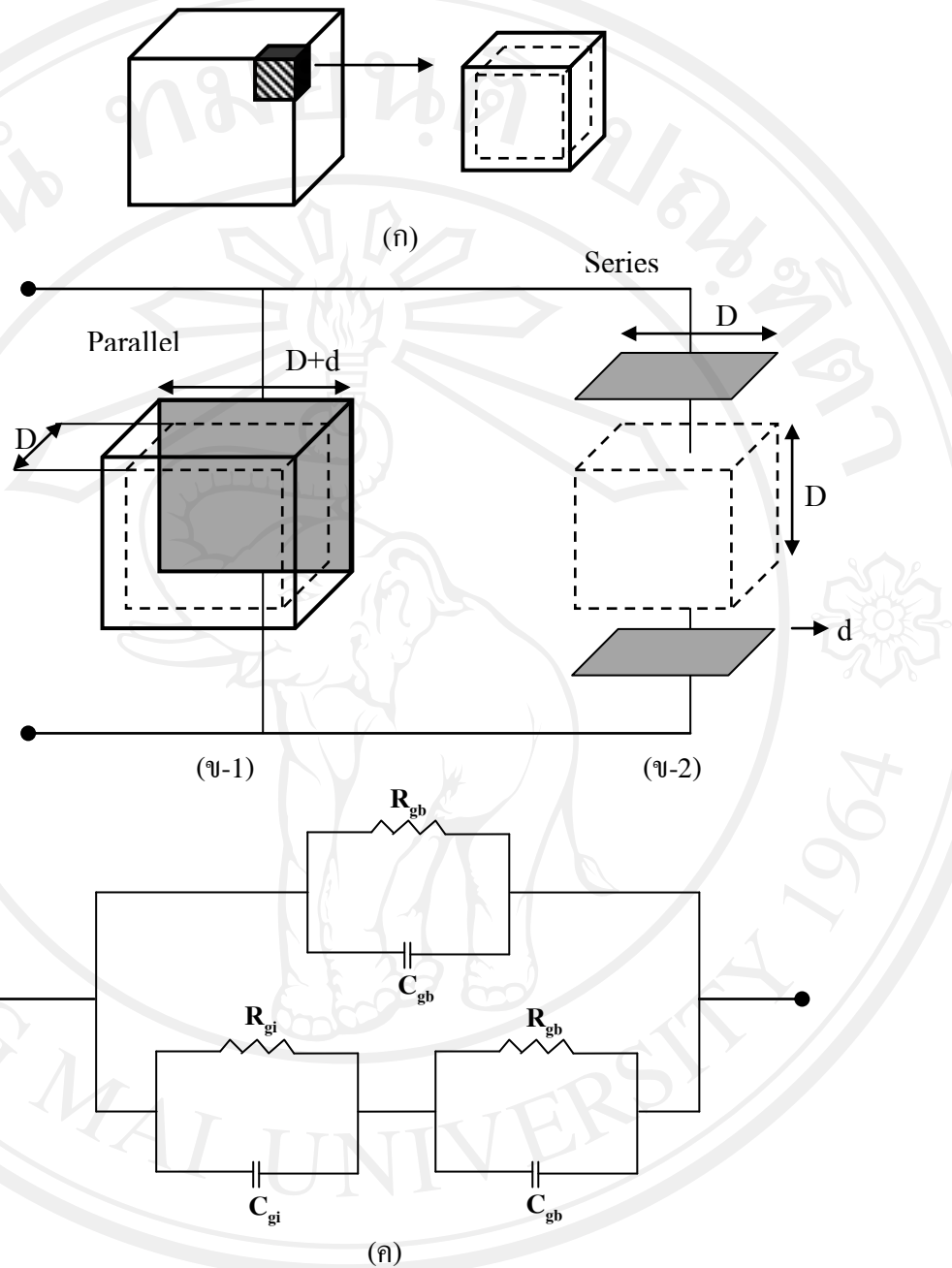
$$\sigma_a \cong \sigma'_0 eT \quad (2.35)$$

ซึ่ง  $\tilde{T}$  มีค่าเท่ากับ  $(T_{\max}XT_{\min})^{1/2}$  โดย  $T_{\max}$  และ  $T_{\min}$  คือ อุณหภูมิเริ่มต้น และอุณหภูมิสุดท้ายในการวัดข้อมูล

## 2.10.2 แบบจำลองโครงสร้างทางจุลภาค

### 2.10.2.1 แบบจำลอง Brick layer

Brick layer เป็นแบบจำลองที่ใช้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกหลายผลึก (polycrystalline ceramic) กับสมบัติการนำไฟฟ้า โดยใช้แบบจำลอง 3 มิติที่ประกอบด้วยเกรนย่อยรูปลูกบาศก์ที่มีขนาด (D) เท่ากันทั้งหมด วางเรียงต่อกันเป็นชั้นๆ จนเป็นลูกบาศก์ขนาดใหญ่ เสมือนว่าเป็น 1 ผลึกของเซรามิก ดังรูป 2.23(ก) โดยแต่ละเกรนย่อยรูปลูกบาศก์จะคั่นด้วยชั้นของขอบเกรนที่มีความหนา d ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่เกรนผ่านในแนวเส้นผ่านศูนย์กลางด้านหนึ่ง ทางเดินที่เป็นไปได้ของกระแสจะมีอยู่สองทาง คือ ทางหนึ่งจะผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่าง และอีกทางหนึ่งจะผ่านแกนกลางของตัวเกรน (Series path) (รูป 2.23(ข-1)) ขึ้นกับความสามารถในการนำไฟฟ้าภายในเกรน ( $\sigma_{gi}$ ) และขอบเกรน ( $\sigma_{gb}$ ) ถ้า  $\sigma_{gb}$  น้อยกว่า  $\sigma_{gi}$  มากๆ ( $\sigma_{gb} \ll \sigma_{gi}$ ) ซึ่งเป็นลักษณะที่พบโดยส่วนใหญ่ในวัสดุเซรามิกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (electroceramics) และความหนาของขอบเกรนมีค่าน้อยมากในระดับนาโนเมตร เมื่อเทียบกับตัวเกรนที่มีความหนาในช่วงไมโครเมตร ( $d \ll D$ ) ดังนั้นความสามารถในการนำไฟฟ้าทาง Parallel path จึงไม่จำเป็นที่จะต้องนำมาพิจารณา แต่การนำไฟฟ้าของเกรนจะมีผลมาจากการนำไฟฟ้าทาง Series path ซึ่งจะผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่าง และบริเวณแกนกลางของเกรน ดังรูป 2.23(ข-2) และเมื่อนำลักษณะดังกล่าวมาเขียนเป็นวงจรสมมูล จะทำให้วงจรประกอบด้วยวงจร RC แบบขนาน 2 วงจรย่อยที่ต่อกันแบบอนุกรม (รูป 2.23(ค)) โดยวงจรหนึ่งจะแทนบริเวณภายในเกรน ขณะที่อีกวงจรหนึ่งจะแทนบริเวณขอบเกรน [15]



รูป 2.23 แบบจำลอง Brick layer [15]

(ก) ลูกบาศก์ขนาดใหญ่เสมือนว่าเป็น 1 ผลึกของเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนย่อยรูปลูกบาศก์เล็ก

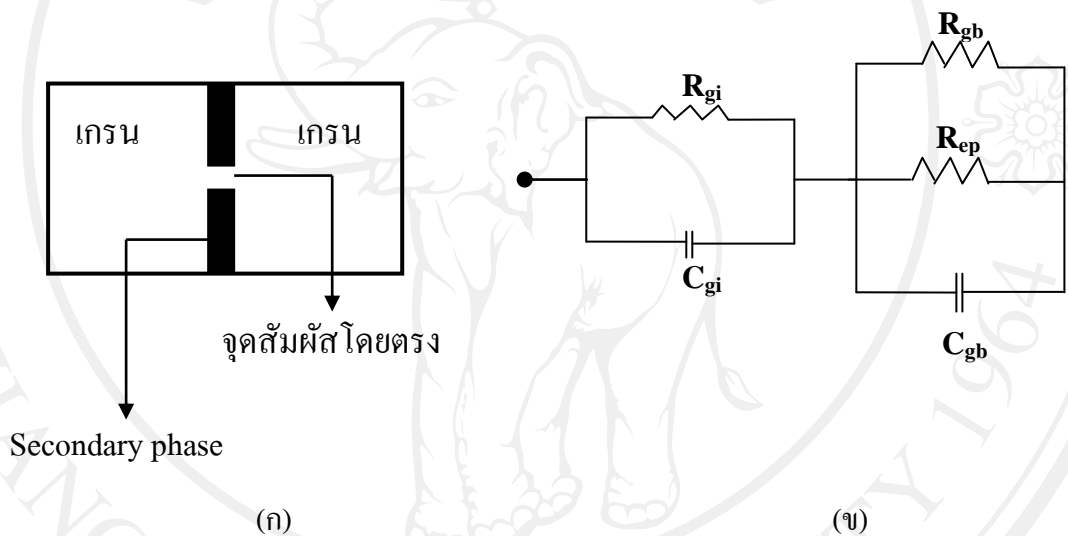
(ข-1) ทางเดินของกระแสผ่านขอบเกรนในด้านที่ขนานไปกับทิศของสนามไฟฟ้า (parallel path)

(ข-2) ทางเดินของกระแสผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่าง และบริเวณแกนกลางของเกรน (series path)

(ค) วงจรสมมูลของ series path

### 2.10.2.2 แบบจำลอง Easy path

ในบางกรณีที่ค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนมากกว่าขอบเกรนเล็กน้อย ( $\sigma_{gi} > \sigma_{gb}$ ) ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าภายในเกรนและขอบเกรนค่อนข้างใกล้เคียงกัน ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากชั้นของสารอิกเฟสหนึ่ง (secondary phase) กระจายไปอยู่ในบางบริเวณของรอยต่อระหว่างเกรนสองเกรนที่อยู่ติดกัน ทำให้พื้นที่บางส่วนที่เกรนสามารถสัมผัสกันได้โดยตรง ซึ่งบริเวณดังกล่าวเรียกว่า Easy path แสดงดังรูป 2.24(ก) และสามารถเขียนวงจรสมมูลของแบบจำลองนี้ได้ดังรูป 2.24(ข) โดยมีการเพิ่มค่า constriction resistance ( $R_{ep}$ ) เข้าไปในวงจร ซึ่งแทนค่าความต้านทานที่รอยต่อระหว่างจุดสัมผัสโดยตรงของทั้ง 2 เกรน (Wattanasiriwech, 1997)



รูป 2.24 แบบจำลอง Easy path (ก) การเชื่อมต่อกันของ 2 เกรนที่มีขอบเกรนไม่ต่อเนื่อง ทำให้มีจุดสัมผัสโดยตรงระหว่าง 2 เกรน (ข) วงจรสมมูลของรูป (ก) (Wattanasiriwech, 1997)

### 2.11 สารละลายของแข็ง

สารละลายของแข็งคือ การที่อะตอมหรือกลุ่มของอะตอมเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมตัวอื่น โดยที่ไม่เกิดการรวมตัวกันของโครงสร้างของอะตอมทั้งสองตัวนี้ แสดงว่าจะสามารถตรวจพบโครงสร้างผลึกได้เพียงชนิดเดียวในสารละลายของแข็ง โดยทั่วไปแล้วสมบัติของสารละลายของแข็งไม่ได้เกิดจากการรวมกันของสมบัติของสารประกอบทั้งสองตัวที่แตกต่างกัน แต่จะมีสมบัติใหม่ที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของสารประกอบ ซึ่งแตกต่างจากวัสดุผสมคือวัสดุผสมจะมีองค์ประกอบสองชนิดหรือมากกว่านั้น และจะคงไว้ซึ่งลักษณะเฉพาะและ โครงสร้างผลึกของตัวเอง ซึ่งข้อจำกัดของการละลายในสารละลายของแข็งคือจะต้องมีโครงสร้างผลึกที่คล้ายคลึงกัน รวมทั้งมีขนาดของไอออนหรือขนาดอะตอมที่

ใกล้เคียงกัน โดยพื้นฐานแล้วสารละลายของแข็งจะมีองค์ประกอบหนึ่งหรือสองชนิดเข้าไปแทนที่ในโครงสร้าง โดยที่อะตอมหรือไอออนที่เข้าไปแทนที่นั้นจะต้องมีประจุเหมือนกัน ส่วนการเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างคือการที่อะตอมหรือไอออนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งว่างโดยที่ไม่มีอะตอมหรือไอออนหลุดออกไป การแทนที่ของอะตอมหรือไอออนในเซรามิกโดยส่วนใหญ่จะมีข้อจำกัดจำนวนของอะตอมที่เข้าไปแทนที่ ซึ่งถ้าหากอะตอมเข้าไปเกินข้อจำกัดหรือความสามารถในการละลายจะส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวกันของเฟสที่สองเกิดขึ้น โดยมีปัจจัยหลายปัจจัยที่จะบอกถึงขอบเขตของการแทนที่ในสารละลายของแข็งได้แก่

1. ปัจจัยทางด้านขนาด ถ้าขนาดของไอออนทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันน้อยกว่า 15% จะทำให้สามารถเกิดการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมขึ้น แต่ถ้าขนาดของไอออนแตกต่างกันมากกว่า 15% การเข้าไปแทนที่将有ข้อจำกัดและจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อยกว่า 1% ปัจจัยนี้เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดสำหรับสารประกอบไอออนิก
2. ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวถูกละลายแตกต่างกับเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวทำละลายจะทำให้เกิดข้อจำกัดของการแทนที่ แต่ในกรณีที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างชนิดอื่น ระบบก็จะรักษาประจุโดยรวมให้มีความเป็นกลางทางไฟฟ้าเอาไว้
3. ปฏิกริยาทางเคมี ปฏิกริยาทางเคมีส่วนใหญ่ของโครงสร้างผลึกสองชนิดจะถูกกำหนดโดยของแข็งที่มีความสามารถในการละลายมากกว่า ซึ่งเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นโดยปกติแล้วจะมีความเสถียรมากกว่า สำหรับการเกิดออกไซด์นี้โดยปกติจะขึ้นอยู่กับเวเลนซ์และขนาดของไอออนเป็นหลัก
4. ประเภทของโครงสร้าง ความสามารถในการละลายของแข็งอย่างสมบูรณ์ขององค์ประกอบสองชนิดจะต้องมีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกัน เช่น  $\text{TiO}_2$  จะไม่สามารถรวมตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ  $\text{SiO}_2$  ได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากเป็นข้อจำกัดของสารละลายของแข็ง

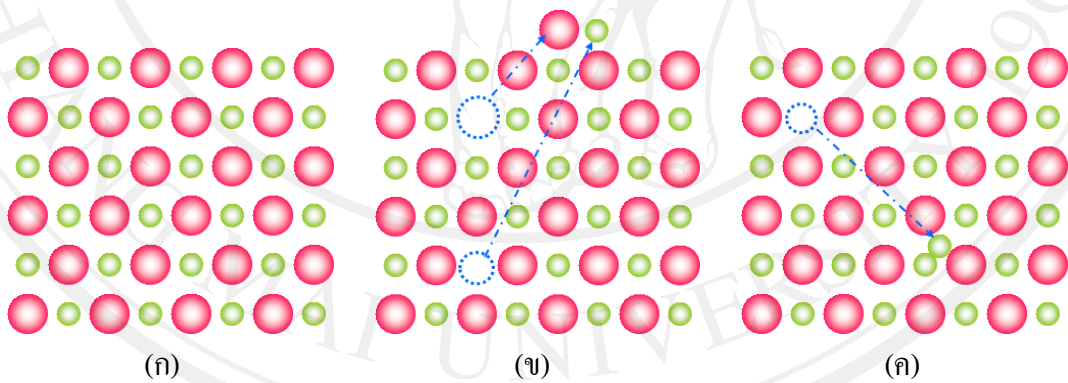
ปัจจัยพื้นฐานเหล่านี้เป็นปัจจัยที่กำหนดขอบเขตความสามารถในการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมในสารละลายของแข็งอย่างคร่าวๆ สำหรับสารประกอบออกไซด์ปัจจัยหลักจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของขนาดไอออนและเวเลนซ์อิเล็กตรอน ถึงแม้ว่าขนาดไอออนจะมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งทำให้ไม่สามารถเกิดการรวมตัวกันเป็นสารละลายของแข็งได้ แต่ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนแตกต่างกันก็มีโอกาสที่จะเกิดสารละลายของแข็งขึ้นได้

เมื่อเกิดการแทนที่ในสารประกอบผลึกที่เกิดขึ้นมีอยู่สองประเภทคือ เป็นตัวให้ประจุเมื่อไอออนที่เข้าไปแทนที่มีประจุที่มากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ และถูกทดแทนโดยช่องว่างของแคตไอออนและเป็นตัวรับประจุคือไอออนที่เข้าไปแทนที่มีประจุต่ำกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ สารเจือแต่ละประเภทจะเป็นตัวบ่งบอกถึงประเภทของช่องว่างที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดการละลาย [16] ซึ่งสารเจือที่ใช้โดยทั่วไปในเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แสดงในตาราง 2.2

ตาราง 2.2 การแทนที่ของสารที่มีประจุแตกต่างกัน [17]

ตัวให้ประจุในตำแหน่ง A	$\text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$
ตัวให้ประจุในตำแหน่ง B	$\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$
ตัวรับประจุในตำแหน่ง A	$\text{K}^+, \text{Rb}^+$
ตัวรับประจุในตำแหน่ง B	$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

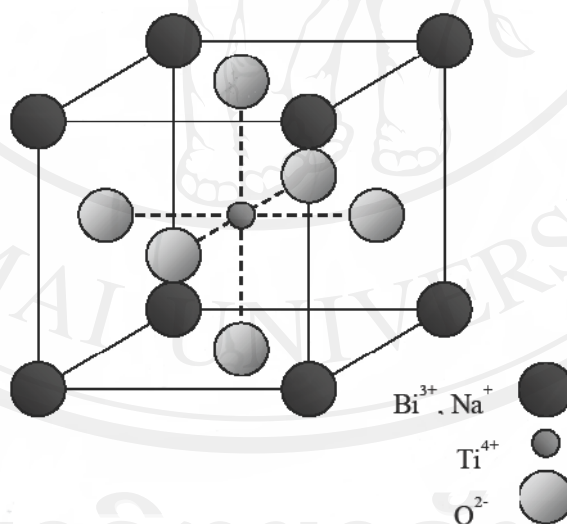
สารละลายของแข็งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ การแทนที่แบบ homovalent และการแทนที่แบบ heterovalent หรือ aliovalent ในการแทนที่แบบ homovalent นั้น ไอออนที่เข้าไปแทนที่จะมีประจุเท่ากับไอออนที่ถูกแทนที่ เมื่อเกิดการแทนที่แล้วประจุจะไม่เพิ่มขึ้นและจะรักษาความสมดุลของประจุเอาไว้ ส่วนในสารละลายของแข็งแบบ heterovalent ไอออนที่เข้ามาแทนที่จะมีประจุแตกต่างจากไอออนตัวเดิม ดังนั้นประจุที่ถูกเพิ่มเข้าไปจะเกี่ยวข้องกับช่องว่างหรือการเข้าไปแทรกตัว (การทดแทนไอออน) หรืออิเล็กตรอนหรือช่องว่าง (การทดแทนไฟฟ้า) ซึ่งมีความจำเป็นในการรักษาความสมดุลของประจุในโครงสร้าง ดังแสดงในรูป 2.25



รูป 2.25 ความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุดในโครงสร้างผลึก (ก) ผลึกที่มีความสมบูรณ์ (ข) ช่องว่างของแอนไอออนและแคทไอออน (ค) ช่องว่างของแคทไอออนและการแทรกตัวของแคทไอออน [16]

## 2.12 เซรามิกบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (Bismuth Sodium Titanate: BNT)

บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (bismuth sodium titanate,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) หรือ BNT เป็นสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความซับซ้อน (complex perovskite) โดยทั่วไปสารประกอบซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะมีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{ABO}_3$  ดังรูป 2.26 ซึ่งค้นพบโดย Smolenskii และคณะในปี ค.ศ. 1961 โดยไอออนประจุบวกที่ตำแหน่ง A ประกอบด้วยไอออนของบิสมัทและโซเดียม (Bi,Na) และไอออนบวกที่ตำแหน่ง B ประกอบด้วยไอออนของไทเทเนียม (Ti) และไอออนของออกซิเจน (O) จะอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของโครงสร้าง ซึ่งพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงระบบผลึกตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ณ อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ระบบผลึกของ BNT เป็นรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ( $a = 3.891 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.6^\circ$ ) ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ระบบผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) และผลึกลูกบาศก์ (cubic) ตามลำดับ ซึ่งจะมีผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าเช่นกัน โดยที่จะเปลี่ยนไปเป็นแอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) และพาราเฟอร์โรอิเล็กทริก (paraelectric) ตามลำดับระบบผลึกของ BNT ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังตาราง 2.3



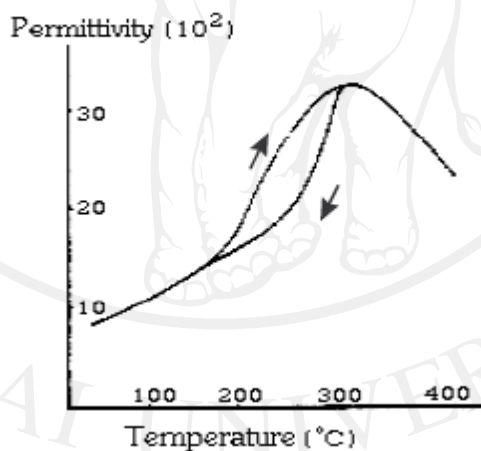
รูป 2.26 แสดงลักษณะ โครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต

[[http://www.chemsoc.org/chembytes/ezone/2001/dann\\_dec01.htm](http://www.chemsoc.org/chembytes/ezone/2001/dann_dec01.htm)]

ตาราง 2.3 แสดงพารามิเตอร์ของแลตทิซของโครงสร้างผลึก 3 แบบของสารประกอบ

Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> [18]			
Temperature (°C)	Symmetry	Parameter	Volume (nm <sup>3</sup> )
600	Cubic	a <sub>c</sub> = 0.39128	0.05990
400	Tetragonal	a <sub>t</sub> = 0.39004 c <sub>t</sub> = 0.39057	0.05891
200	Rhombohedral (pseudocubic)	a <sub>r</sub> = 0.38911 α = 90°	0.05891
20	Rhombohedral	a <sub>r</sub> = 0.38848 α = 89°54'	0.05863

อย่างไรก็ตามผลกระทบที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าจะแตกต่างกัน เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระบบผลึก หลังจากการให้ความร้อนหรือลดอุณหภูมิดังแสดงในรูป 2.27 พบว่าจะมี hysteresis เกิดขึ้นที่ อุณหภูมิ 255-305 องศาเซลเซียส ในระหว่างให้ความร้อนและที่อุณหภูมิ 250-200 องศาเซลเซียส ในระหว่างลดความร้อน โดยที่ hysteresis จะเกิดขึ้นบริเวณ BNT มีสมบัติเป็นแบบแอนไทเฟอร์โรอิเล็กตริก



รูป 2.27 แสดงลักษณะของ permittivity ของผลึก Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ในการวัดที่ความถี่ 500 กิโลเฮิรตซ์ [18]

จากการศึกษาถึงการจัดเรียงตัวแบบทวิน (twin configuration) และการจัดเรียงตัวอย่าง เป็นระเบียบของประจุบวก (cation ordering) ของผลึก BNT โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี เอ็กซ์ (x-ray diffraction) และกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ (optical polarization microscope) พบว่า ไอโซโทรไพเซชัน (isotropization) จะเกิดขึ้นในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง ระบบผลึกของรอมโบฮีดรอลและเตตระโกนอล โดยที่จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200–230 องศา-

เซลเซียส ในระหว่างการให้ความร้อน และ 230 องศาเซลเซียส ลงไปถึง 200 องศาเซลเซียส ในระหว่างลดความร้อนนอกจากนี้ยังพบว่า BNT มีลักษณะการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบในระยะยาวของประจุ (long-range cation ordering) ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์และระบบผลึกของ BNT ที่อุณหภูมิสูงจะอยู่ในรูปของ face-centered cubic

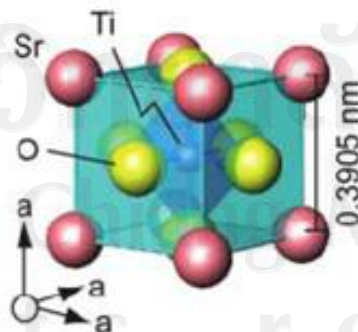
จากการศึกษาจะพบว่า BNT มีพฤติกรรม “ประหลาด” เกี่ยวกับการนำไฟฟ้าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ คือ ค่าสภาพยอมและความนำไฟฟ้า (electric conductivity) ของ BNT จะขึ้นอยู่กับปริมาณสนามไฟฟ้าและค่าความถี่ที่ใช้วัด โดยที่การนำไฟฟ้าของ BNT จะเพิ่มขึ้น 6-8 เท่าของระดับการนำไฟฟ้าเดิมหลังจากที่เพิ่มสนามไฟฟ้า นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดพฤติกรรมประหลาดในค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ของ BNT ที่ความถี่ต่างๆ ที่ใช้ในการวัดตั้งแต่ 20 เฮิร์ตซ์ ถึง 100 เฮิร์ตซ์ โดยที่ความถี่ต่ำพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant peak) จะสูงผิดปกติมากและระดับของพีคจะกลับสู่สภาวะปกติเมื่อทำการวัดที่ความถี่สูง (100 กิโลเฮิร์ตซ์) ปรากฏการณ์ประหลาดที่เกิดขึ้นสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากการกระจายอย่างไร้ระเบียบ (random displacement) ของไอออน  $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{Na}^+$  ที่บริเวณของไอออนประจุบวกที่ A-site หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า การที่เกิดการขนส่งประจุ (charge transport) นี้อาจจะเนื่องมาจากการ “กระโดด (hopping)” ของอิเล็กตรอนจากสถานะเฉพาะแห่งสู่อีกสถานะหนึ่ง ทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้าเฟสชิฟ (phase-shifted conductivity) และในขณะเดียวกันผลของการเคลื่อนที่อย่างอิสระของไอออนประจุบวกที่ A-site ทำให้เกิดการสูญเสียไดอิเล็กทริกอย่างมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นซึ่งลักษณะเช่นนี้ อาทิเช่น ค่าที่สูงผิดปกติของพีคไดอิเล็กทริก (dielectric peak) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติที่ไม่ดีในการนำ BNT มาใช้งาน ดังนั้นการที่จะพัฒนาสมบัติของ BNT ให้สามารถเข้าสู่การผลิตเชิงอุตสาหกรรม

สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกกลุ่มแรกของ BNT คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการใช้งานของวัสดุนี้มีผลทำให้สมบัติทั้ง 2 ชนิดเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าไปตามขนาดของความถี่ที่ใช้วัด อุณหภูมิที่ใช้วัดในขณะนั้น และค่าความเข้มข้นของสนามไฟฟ้า (electric field strength) ในระหว่างการจัดเรียงขั้ว (poling) นั้น ค่าการตอบสนองทางไดอิเล็กทริกนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนตำแหน่งในระยะสั้น (short-range displacements) ของประจุภายในต่ออิทธิพลของสนามไฟฟ้านั่นเอง การเปลี่ยนตำแหน่งของประจุนำไปสู่การเก็บพลังงานไฟฟ้า และส่งผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติที่แสดงถึงพลังงานสัมพัทธ์ที่ต้องใช้ในการเก็บประจุจำนวนหนึ่ง

### 2.13 สตรอนเซียมไทเทเนต (Strontium Titanate; SrTiO<sub>3</sub>)

สตรอนเซียมไทเทเนตเป็นออกไซด์ของสตรอนเซียมและไทเทเนียมมารวมกันเป็นสูตรทางเคมีคือ SrTiO<sub>3</sub> ซึ่งเป็นวัสดุเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบ ABO<sub>3</sub> โดยที่ A มักจะเป็นธาตุในหมู่ 1-2 และ B มักจะเป็นธาตุทรานซิชัน ซึ่งการรวมกันของตำแหน่ง A และ B จะมีตัวแปรมากมาย ดังที่ Goodenough [19] ได้กล่าวถึงเพอรอฟสไกต์มากกว่า 50 แบบที่แตกต่างกัน ซึ่งที่อุณหภูมิห้อง หน่วยเซลล์คิวบิก (cubic unit cell) ของ SrTiO<sub>3</sub> จะมีค่าคงที่แลตทิซเป็น 3.905 Å ซึ่งแสดงดังรูป 2.28 ซึ่งมีการใช้มุม 8 มุมร่วมกันของ TiO<sub>6</sub> ที่ใช้ร่วมกันที่มีพันธะกันอย่างแน่น ซึ่งทำให้เกิดเป็นโครงสร้างหลักของแลตทิซ โดยผลึกที่สมบูรณ์จะเป็นฉนวน เนื่องจากการกำหนด  $d'$  ของไอออนไทเทเนียม สำหรับความบกพร่องของแลตทิซนั้นคล้ายกับช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่เกิดขึ้น โดยการอบอ่อนในสุญญากาศ (vacuum annealing) หรือการแทนที่ของไอออนไทเทเนียมด้วยการเจือธาตุทรานซิชันเข้าไปในช่องว่างที่กว้างของสารกึ่งตัวนำ

สำหรับพันธะทางเคมีของ SrTiO<sub>3</sub> จะมีความเป็นไอออนิกสูง แต่การรวมกันของพันธะโคเวเลนต์ระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจนก็มีมากเช่นกัน ซึ่งโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่เหมาะสมต่อการเป็นโครงสร้างทางไฟฟ้าของพันธะโลหะ-ออกซิเจน-โลหะเชิงเส้นของไอออนโลหะ octahedrally coordinated อย่างแข็งแรง ซึ่งปฏิกิริยาโดยตรงของโลหะ-โลหะจะเกิดขึ้นไม่ได้ เนื่องจากอะตอมออกซิเจนที่อยู่ตรงกลางระหว่างไทเทเนียมที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจน-ออกซิเจนจะอ่อนมาก เนื่องจากมันมีระยะห่างมากกว่าสองเท่าของความยาวพันธะของไทเทเนียม-ออกซิเจน โดยในการอธิบายพันธะของโครงสร้างทางไฟฟ้าของเพอรอฟสไกต์นั้นได้กล่าวถึงปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของธาตุที่มีองค์ประกอบเดียวกันมักจะถือว่าอ่อนพอที่จะถือว่าเป็นการรบกวนปฏิกิริยา ซึ่งใน SrTiO<sub>3</sub> นั้น อิทธิพลของไอออนสตรอนเซียมที่ถูกไอออนไนซ์และสภาพทางไฟฟ้าค่อนข้างจะมีอิทธิพลต่อการเชื่อมพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจนที่มีขนาดเล็ก ซึ่งสตรอนเซียมจะมีอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) เท่ากับ 1.0 ซึ่งมีอิเล็กตรอนถูกเปลี่ยนไปเป็น TiO<sub>3</sub> [20]



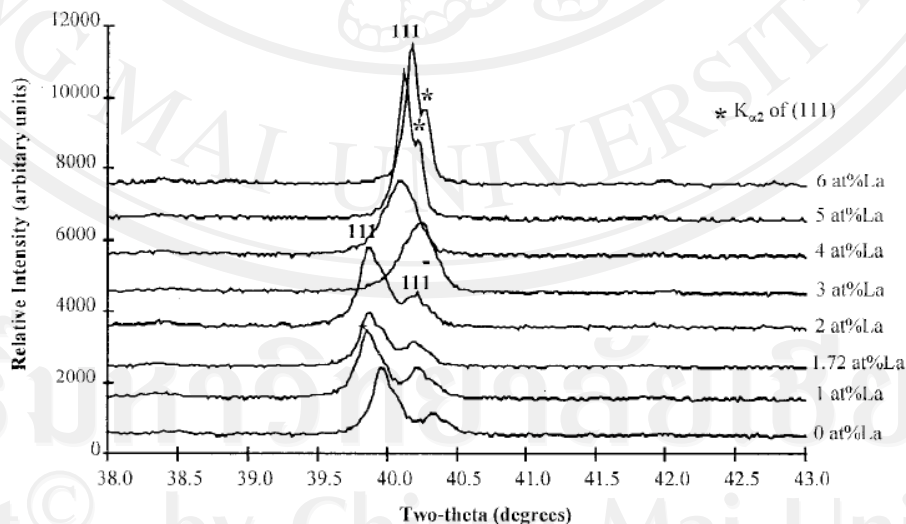
รูป 2.28 โครงสร้างผลึกของ SrTiO<sub>3</sub> [21]

## 2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.14.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนตที่เจือในโอเบียม

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความใกล้ชิดกับชีวิตประจำวันของเรามากขึ้น อุปกรณ์หลายชนิดที่เราใช้อยู่อาจจะมีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบอยู่ด้วย โดยที่เราไม่รู้ตัว เช่น ตู้เย็นขนาดเล็กที่ใช้ในรถยนต์ หรือนาฬิกาบางรุ่นที่ใช้ความร้อนจากร่างกายผลิตกระแสไฟฟ้าแทนการใช้พลังงานจากแบตเตอรี่ [22-23] ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจศึกษาเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ

ในปี ค.ศ. 1997 Aree Herabut และ Ahmad Safasi [6] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตและสมบัติเชิงกลของเซรามิกบิสมาทโซเดียมแลนทานัมไทเทเนต (BNLT) โดยได้เตรียมแบบวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม และเจือด้วยแลนทานัม 0-6 wt% จากการทดลองพบว่าสามารถทำให้เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-4 ชั่วโมง และวัดค่าความหนาแน่นซึ่งพบว่า ความหนาแน่นที่ได้้น้อยกว่า 95% และจากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังรูป 2.29 พบว่า เกิดการบิดเบี้ยวของแลตทิซ (lattice distortion) ของสารบิสมาทโซเดียมแลนทานัมไนโอเบต (BNLT) ซึ่งจะสังเกตได้ที่มุม ( $2\theta$ ) 38-43° และ 55-60° ซึ่งจะมีการเกิด Refracting plane เป็น (111) และ (211) ดังแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบรอมโบอิคโรด (rhombohedral)



รูป 2.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  โดยการเจือแลนทานัม 0-6% หลังจากการโพลลิ่ง [6]

และจากการนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูป 2.30 พบว่าเมื่อเติมแลนทานัม (La) เข้าไปในสารบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยต่อขนาดเฉลี่ยของเกรน ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก 3.8-7.8 ไมครอน อย่างไรก็ตาม เมื่อเติม La เข้าไปมากกว่าร้อยละ 1 โดยโมล จะพบว่า ขนาดเฉลี่ยของเกรนลดลง ดังที่เติม La เท่ากับร้อยละ 6 โดยโมล แสดงว่าการเติม La ไม่ได้มีผลต่อการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง เพียงอย่างเดียว แต่ยังมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคด้วย สำหรับตาราง 2.4 ได้แสดงถึงสถานะการเผาซินเทอร์ที่มีผลต่อการโพล ซึ่งแสดงให้เห็นที่ 1200 องศาเซลเซียส โดยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที และ 1150 องศาเซลเซียส โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที จะเกิดการ breakdown ในระหว่างการโพลลิ่ง ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่าทั้งสองสถานะในการเผาซินเทอร์นั้น ขึ้นตัวอย่างอาจจะมีขนาดความหนาแน่นน้อยกว่าขึ้นตัวอย่างอื่นๆ คืออาจจะมีรูพรุนอยู่มาก จึงทำให้เป็นเช่นนั้น

ตาราง 2.4 แสดงผลของอุณหภูมิซินเทอร์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  และ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$  เมื่อเติมแลนทานัมเท่ากับ 0.017 [6]

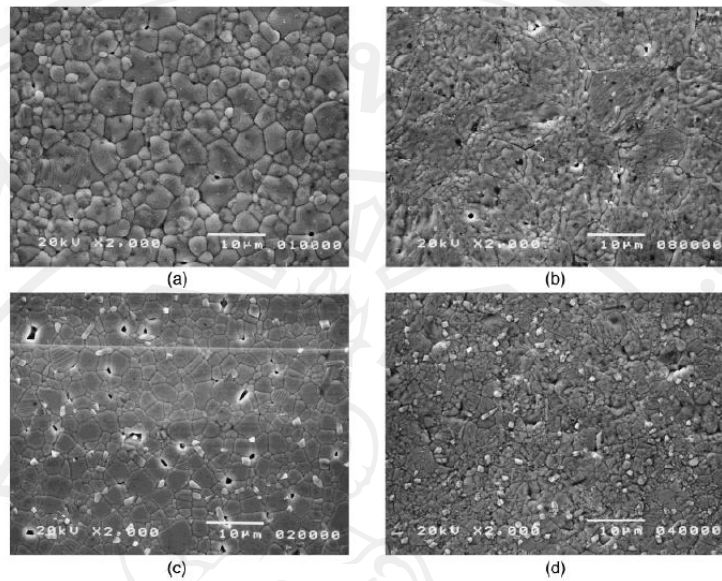
Sintering temperature (°C/h)	BNT <sup>†</sup>				BNLT2 <sup>‡</sup>			
	1070/2	1050/1	1050/2	1050/3	1200/3	1150/1	1150/2	1150/4
% theoretical density	94.2	94.0	93.7	95.0	92.5	95.1	94.6	94.3
Dielectric constant (1 kHz)	245	245	240	240	515	555	565	555
tan δ (DF) at 1 kHz	0.011	0.012	0.011	0.011	0.035	0.041	0.040	0.039
$d_{33}$ (pC/N)	47	57	58	47	85	90	91	93
$g_{33}$ (mV·m/N)	22	26	27	22	19	18	18	13
$k_p$ (%)	11	12	12	12	12	13	13	13
$k_t$ (%)	43	47	47	46	47	42	41	46

<sup>†</sup>BNT =  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , <sup>‡</sup>BNLT2 =  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$ , for  $x = 0.017$ .

ตาราง 2.5 แสดงผลของปริมาณของแลนทานัม ที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า [6]

	at.% La <sup>†</sup>						
	0	1	1.72	2	3	4	5
% theoretical density	94	94	95	96	97	97	95
Calcination condition (°C/h)	800/2	800/2	800/2	800/2	900/2	900/2	900/5
Sintering condition (°C/h)	1050/2	1150/2	1150/2	1150/2	1150/2	1150/2	1150/2
Dielectric constant at 1 kHz	240	375	550	495	770	775	800
tan δ (DF) at 1 kHz	0.011	0.015	0.040	0.033	0.036	0.032	0.031
$d_{33}$ (pC/N)	58	80	91	89			
$g_{33}$ (mV·m/N)	27	24	19	20			
$d_{31}$ (pC/N)	48		60				
$g_{31}$ (mV·m/N)	22		12				
$k_p$ (%)	12	15	13	13			
$k_t$ (%)	47	49	43	45			
Curie temperature (°C)	450	370	345	335	365	365	350

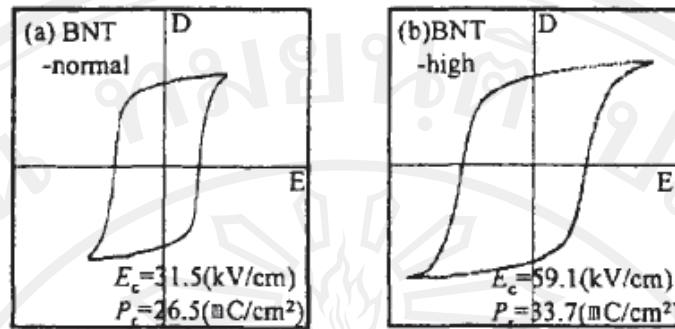
<sup>†</sup>0 at.% La =  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; 1 at.% La =  $\text{Bi}_{0.49}\text{Na}_{0.49}\text{La}_{0.01}\text{TiO}_3$ ; 1.72 at.% La =  $\text{Bi}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ ; 2 at.% La =  $\text{Bi}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$ ; 3 at.% La =  $\text{Bi}_{0.477}\text{Na}_{0.477}\text{La}_{0.023}\text{TiO}_3$ ; 4 at.% La =  $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{La}_{0.03}\text{TiO}_3$ ; 5 at.% La =  $\text{Bi}_{0.463}\text{Na}_{0.463}\text{La}_{0.037}\text{TiO}_3$ .



รูป 2.30 แสดงอิทธิพลของปริมาณของแลนทานัมที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของ BNLТ โดยปริมาณของแลนทานัมเท่ากับ a) 0 b) 1 c) 3 และ d) 6% La [6]

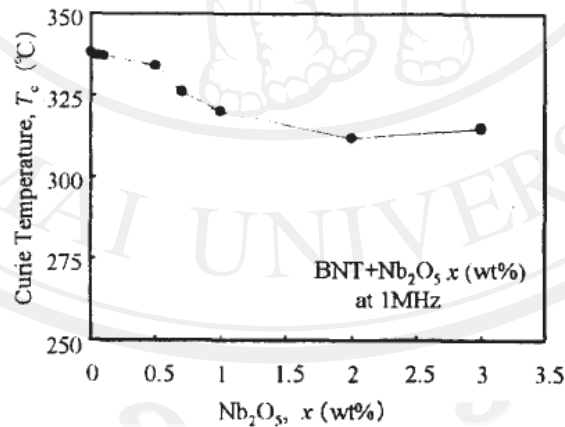
จากตาราง 2.5 จะเห็นได้ว่าปริมาณ La จะไม่มีผลกระทบต่อค่า Electromechanical coupling coefficient ซึ่งสมบัติเพียโซอิเล็กทริกจะมีค่าที่ค่อนข้างดีที่การเติม La น้อยกว่าร้อยละ 2 โดยโมล และจะมีค่าที่ไม่ดีที่บริเวณการเติม La มากกว่าร้อยละ 2 โดยโมล ซึ่งพบว่าที่ในช่วงนี้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ไปเป็นคิวบิก (pseudo-cubic)

ในปี 2001 H. Nagata และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาผลของการแทนที่ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วที่มี  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  เป็นฐาน ซึ่งเตรียมโดยวิธีการผสม ออกไซด์ บดย่อยเป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยได้ทำการศึกษาในกรณีของการเจือแมงกานีส (Mn) ในโอเบียม (Nb) และเหล็ก (Fe) ซึ่งได้วิเคราะห์ผลของการเจือที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นโดยการเปรียบเทียบ D-E hysteresis loop ของ BNT ที่ความบริสุทธิ์ปรกติ และที่ความบริสุทธิ์สูง พบว่าค่า  $k_{33}$  เท่ากับ 0.43 และ 0.38 ตามลำดับ และค่า  $E_c$  ของ BNT ที่ความบริสุทธิ์ปรกติต่ำกว่า จึงทำให้สามารถทำการโพลลิงได้ง่ายขึ้น แล้วส่งผลให้ค่า  $k_{33}$  สูง ดังแสดงในรูป 2.31

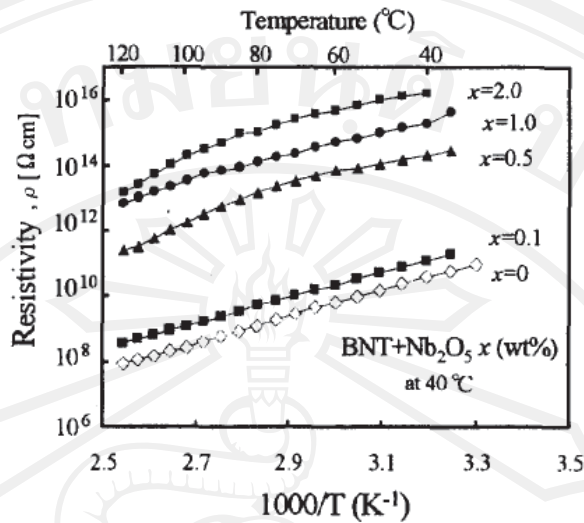


รูป 2.31 D-E hysteresis loops ของเซรามิก BNT ที่เตรียมจากสารตั้งต้น (a) ความบริสุทธิ์ปกติ และ (b) ความบริสุทธิ์สูง [24]

ดังนั้นความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นจะมีผลต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก และศึกษาในกรณีที่เจือไนโอเบียมเข้าไปในระบบพบว่าอุณหภูมิคูรีจะลดลงตามปริมาณของไนโอเบียมที่เจือเข้าไป ดังรูป 2.32 และค่าสภาพความต้านทานจะสูงขึ้น ( $\sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ ) เมื่อเทียบกับเซรามิก BNT ( $10^{10} \Omega \text{cm}$ ) ดังรูป 2.33 ซึ่งพบว่า Nb จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง B-site (ตำแหน่งของ Ti) ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ เนื่องจากมีขนาดของรัศมีไอออนใกล้เคียงกัน คือ  $\text{Ti} = 0.61 \text{ \AA}$  และ  $\text{Nb} = 0.64 \text{ \AA}$

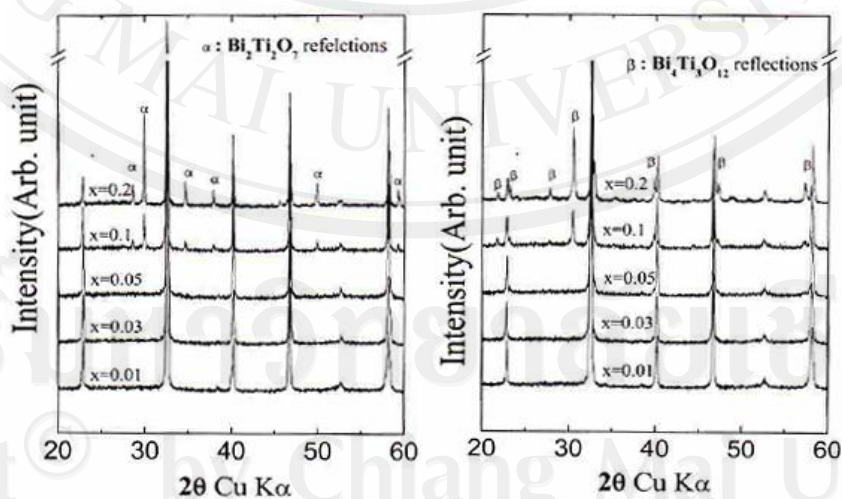


รูป 2.32 อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ที่ 1 MHz ของเซรามิก  $\text{BNT}+\text{Nb}_2\text{O}_5$  x (wt%) เทียบกับปริมาณ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [24]



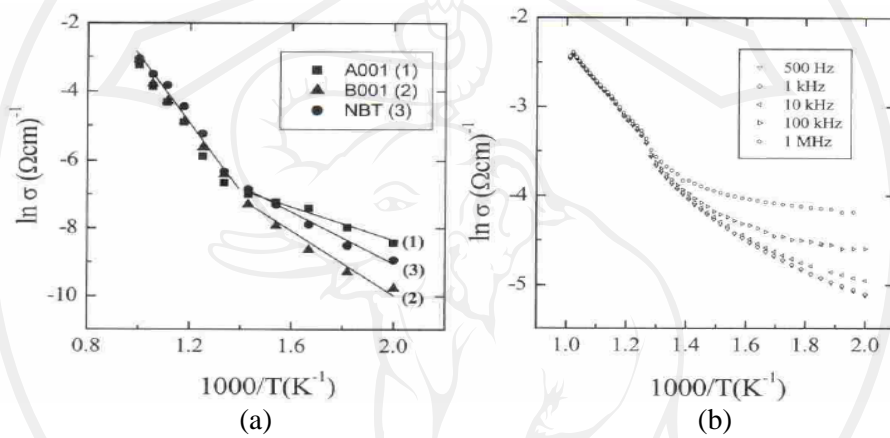
รูป 2.33 สภาพความต้านทานที่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิของเซรามิก BNT+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> x (wt%) [24]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2002 J.Y. Yi และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอิทธิพลของโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของสารบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (bismuth sodium titanate; BNT) ที่เจือด้วยแลนทานัม (lanthanum; La) ที่มีต่อช่องว่างแคตไอออน ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ในอากาศ และบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า การเจือที่ปริมาณ  $0.01 \leq x \leq 0.05$  จะมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ดังรูป 2.34

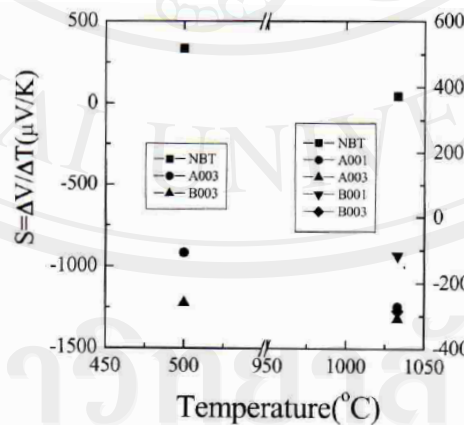


รูป 2.34 XRD ของตัวอย่าง (a) NBLT-A และ (b) NBLT-B เฝ้าซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส [5]

และเมื่อวิเคราะห์สภาพการนำไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่า การเจือแลนทานัมนั้นจะทำให้สภาพการนำไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส ดังรูป 2.35 ส่วนการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น การเจือแลนทานัมจะทำให้ BNT ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากบวกกลายเป็นลบ นั่นคือกลไกการนำเปลี่ยนจากการนำแบบ p-type ไปเป็นการนำแบบ n-type ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแลนทานัมที่เจือเข้าไป ดังรูป 2.36



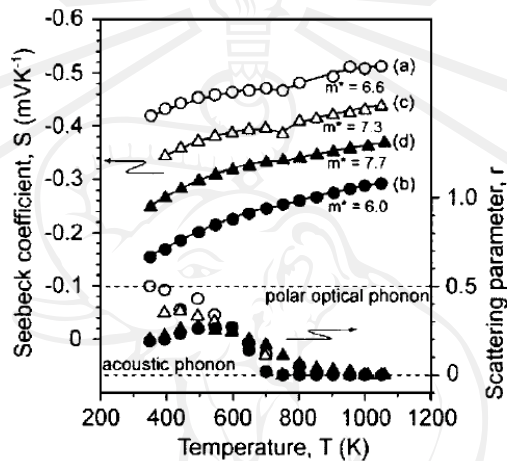
รูป 2.35 การเปลี่ยนแปลงของสภาพการนำไฟฟ้าแบบ (a) DC และ (b) AC ที่ความถี่ต่างๆ ของเซรามิก NBLT เทียบกับอุณหภูมิ [5]



รูป 2.36 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ซีเบคของเซรามิก NBLT เทียบกับอุณหภูมิ [5]

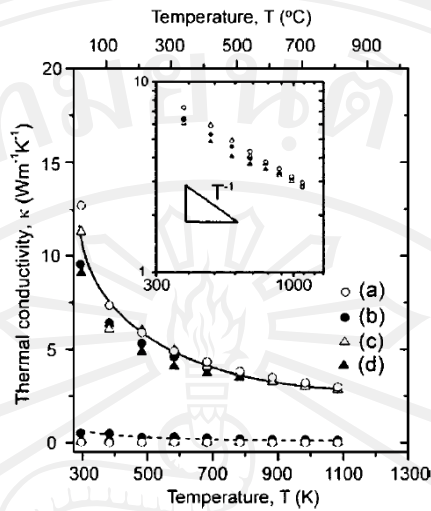
และในปี ค.ศ. 2005 S. Ohta และคณะ [7] ได้ศึกษาการเคลื่อนที่ของพาหะที่อุณหภูมิสูง และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือด้วย  $\text{La}(8.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3})$ ,  $\text{La}(8.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3})$ ,

Nb( $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) และ Nb( $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ซึ่งพบว่าที่ 477 องศาเซลเซียสจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ซีเบค และ Hall-mobility เนื่องจากกลไกของการกระเจิงของพาหะที่เปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิห้องนั้นสารที่เจือด้วย Nb จะมีความเข้มข้นของพาหะ และสัมประสิทธิ์ซีเบคมากกว่าสารที่เจือด้วย La คือ  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $0.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  และ  $-0.42 \text{ mV K}^{-1}$ ,  $-0.33 \text{ mV K}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูป 2.37



รูป 2.37 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเทียบกับอุณหภูมิ สำหรับ (a) La-dope ( $8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), (b) La-dope ( $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), (c) Nb-dope ( $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) และ (d) Nb-dope ( $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) SrTiO<sub>3</sub> ซึ่งค่า carrier scattering factor,  $r$  ได้จากการคำนวณ [7]

แต่การนำความร้อนของสารที่เจือด้วย La หรือ Nb จะไม่แตกต่างกันกับสารที่ไม่เจือ และมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงดังรูป 2.38



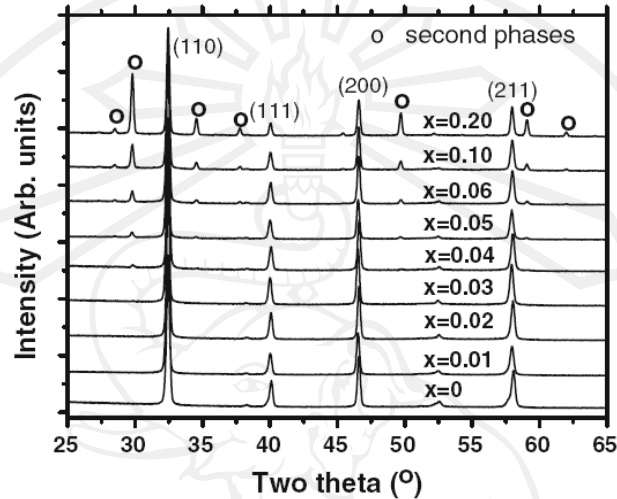
รูป 2.38 สภาพการนำความร้อนเทียบกับอุณหภูมิ สำหรับ (a) La-dope ( $8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), (b) La-dope ( $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), (c) Nb-dope ( $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) และ (d) Nb-dope ( $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )  $\text{SrTiO}_3$  ซึ่งเส้นเข็มแสดงสภาพการนำความร้อนทั้งหมด และเส้นประแสดงสภาพการนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน ( $\kappa_{el}$ ) โดยคำนวณจาก Wiedemann Franz law [7]

และจากตาราง 2.6 แสดงรายละเอียดของสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ของ La- และ Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  ณ อุณหภูมิห้อง [7]

	STO	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$n$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$S$ ( $\text{mV K}^{-1}$ )	$S^2 \sigma$ ( $10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )	$\kappa$ ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )	$Z$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$ZT$ (-)
(a)	La-doped ( $8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )	54	0.5	7.0	-0.42	9.5	12	7.9	0.02
(b)	La-doped ( $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	1000	6.8	9.2	-0.15	23	9.1	25	0.08
(c)	Nb-doped ( $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	95	1.5	6.2	-0.33	10	11	9.3	0.03
(d)	Nb-doped ( $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	353	3.7	6.0	-0.24	20	9.6	21	0.06

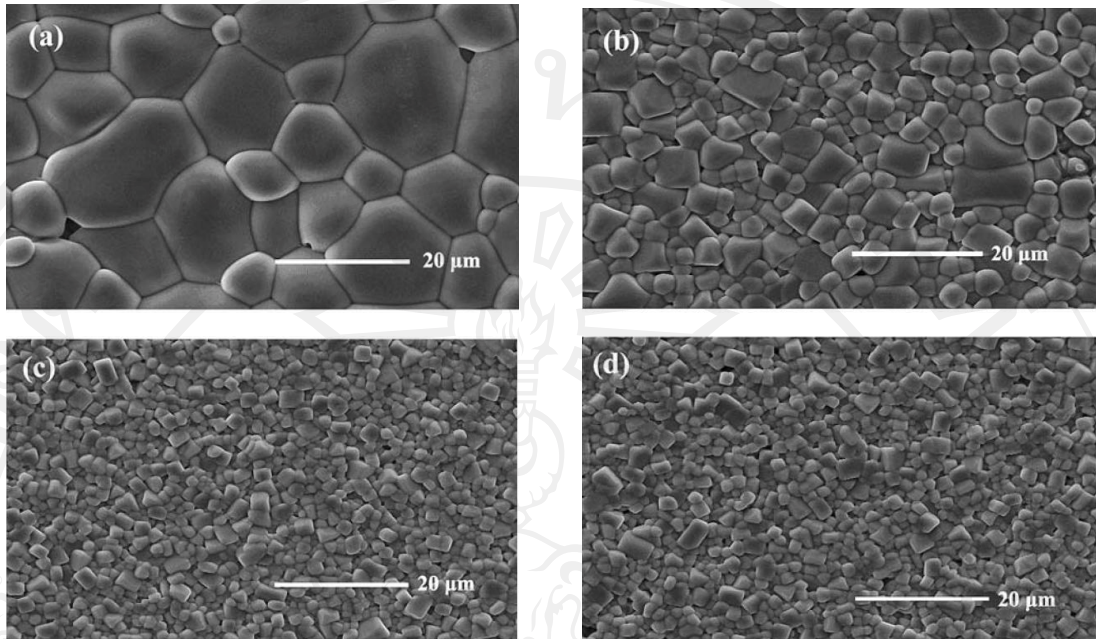
ต่อมา R. Zuo และคณะ [4] ได้ศึกษาผลของการเจือไนโอเบียม (niobium; Nb) ที่มีต่อการชินเทอร์ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) ในปี ค.ศ. 2009 เนื่องจากผู้วิจัยเห็นว่าเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจและปราศจากตะกั่ว แต่ทำการโพลลิ่งได้ยาก ดังนั้นจึงได้ทำการเจือไนโอเบียมเพื่อปรับปรุงสมบัติของสารบิสมาทโซเดียมไทเทเนต โดยเจือไนโอเบียมออกไซด์ในอัตราส่วน  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.10$  และ  $0.20$  ตามลำดับ ซึ่งทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 820 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปเผาชินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งได้ผลการทดลอง

ดังนั้น การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า ปริมาณการเจือ  $\text{Nb}^{5+}$  ถูกจำกัดอยู่ในปริมาณที่น้อยกว่า 3% และเมื่อเจือ  $\text{Nb}^{5+}$  มากขึ้นจะเกิดเฟสที่สอง (second phase) ขึ้น ดังรูป 2.39



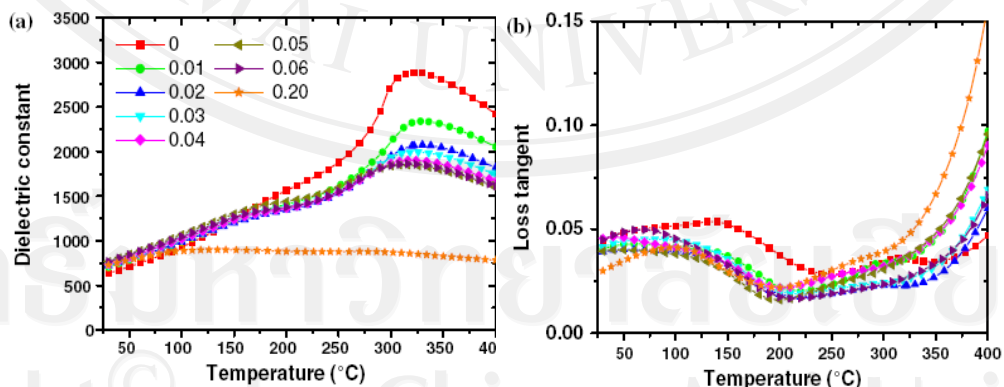
รูป 2.39 รูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  ที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส [4]

และจากการนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ดังรูป 2.40 พบว่าการเจือในโอเบียมสามารถปรับปรุงการแน่นตัว และการโตของเกรน ซึ่งจะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือขนาดของเกรนเฉลี่ยจะลดลงตามปริมาณของการเจือในโอเบียมจนถึง 3 mol% เนื่องจากการฟอร์ม A-site vacancies ซึ่งส่งผลต่อค่าสภาพความต้านทาน และการแน่นตัวที่ดีขึ้น ซึ่งพบว่าทุกตัวอย่างจะมีความหนาแน่นมากกว่า 96%



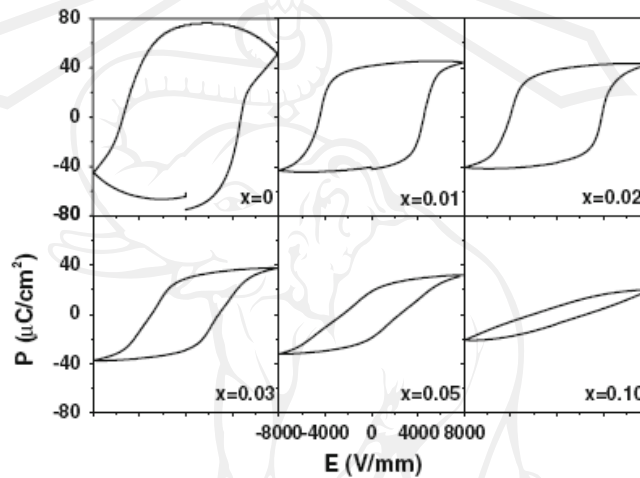
รูป 2.40 ลักษณะเกรนของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.01$ , (c)  $x = 0.02$  และ (d)  $x = 0.06$  [4]

สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริก ได้แสดงดังรูป 2.41 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดจะลดลงตามปริมาณ Nb และกราฟมีลักษณะราบ ซึ่งเป็นผลมาจากไนโอเบียมออกไซด์เป็นตัวยับยั้ง และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกก็ลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ซึ่งนั่นคือปัญหาของสภาพการนำไฟฟ้าที่ต้องปรับปรุง

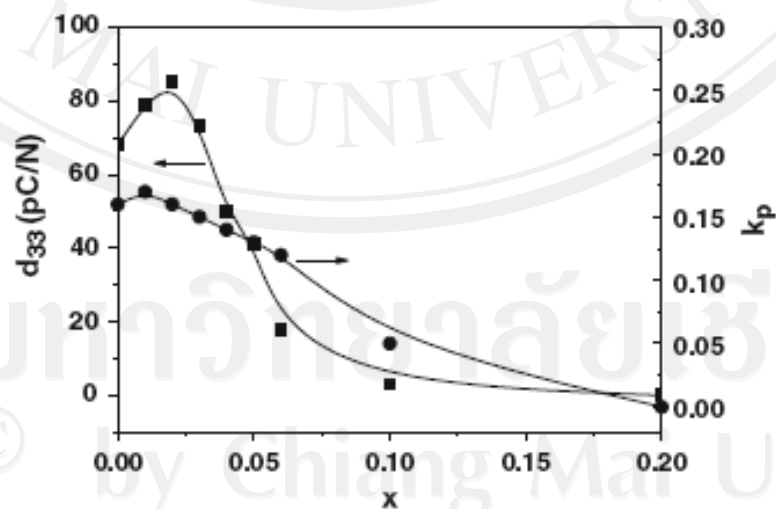


รูป 2.41 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ 10 kHz ของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  ที่วัดเทียบกับอุณหภูมิ [4]

ส่วนสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกแสดงดังรูป 2.42 และรูป 2.43 พบว่าค่าโพลาไรเซชันของ BNT จะมีกระแสรั่วที่สูง แต่เมื่อเจือ Nb จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันตกค้าง และสนามหักล้างมีค่าลดลง ซึ่งเฟสที่สองที่เกิดขึ้นนั้นน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลงนั่นเอง และการเกิดช่องว่างที่ตำแหน่ง A-site เมื่อเติม Nb ลงไปในปริมาณน้อยนั้นจะช่วยเพิ่มสภาพความต้านทานและเพิ่มความแน่นตัว ดังนั้นจึงจะช่วยปรับปรุงทั้งการโพลี้ง และการจัดเรียงโดเมน



รูป 2.42 Hysteresis loops ของการโพลาไรเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  [4]

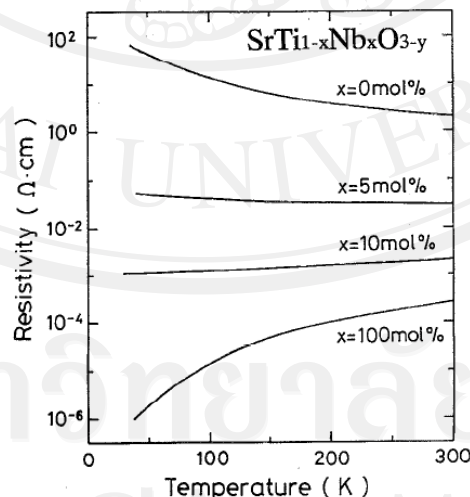


รูป 2.43 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  [4]

จากการศึกษาค้นคว้าเอกสารอ้างอิงที่เกี่ยวกับเซรามิกบิสเมท โซเดียมไทเทเนตที่มีการศึกษาทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นยังมีการศึกษาอยู่น้อย และพบว่าเซรามิกบิสเมทโซเดียมไทเทเนตมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงเมื่อเจือด้วยแลนทานัม แต่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องต่ำมาก ส่วนสภาพการนำความร้อนนั้น จากการค้นคว้าเอกสารข้างต้นยังไม่ปรากฏผู้ที่ศึกษาในด้านนี้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบบิสเมทโซเดียมไทเทเนตที่เจือใน โอเบียม ซึ่งจะสามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ที่มีประโยชน์ต่อการศึกษา ค้นคว้า เพื่อหาเซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติดีขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในระดับสูงขึ้น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้ต่อไป

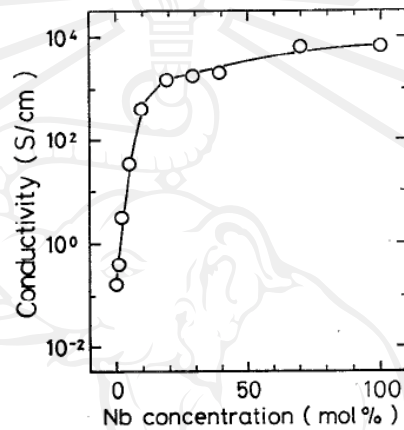
#### 2.14.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสตรอนเชียมไทเทเนตที่เจือในโอเบียม

ในปี ค.ศ.1994 Takeshi Tomio และคณะ[25] ได้ทำการศึกษาทดลองเกี่ยวกับการควบคุมสภาพการนำไฟฟ้าในฟิล์มบางของ  $\text{SrTiO}_3$ ; STO ที่เจือด้วยในโอเบียม โดยได้ทำการทดลองด้วยเทคนิค PLD และได้แปรค่าความเข้มข้นของ Nb ให้อยู่ในช่วง 0 – 100 mol% โดยได้ทำการวัดค่าความต้านทานเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า STO ที่เจือด้วย Nb มากกว่า 5 mol% จะแสดงพฤติกรรมความเป็นสารกึ่งตัวนำ ขณะที่ Nb มากกว่า 10 mol% จะแสดงพฤติกรรมความเป็นโลหะ ดังรูป 2.44



รูป 2.44 สภาพความต้านทานเทียบกับอุณหภูมิของฟิล์ม  $\text{SrTiO}_{3-y}$  ที่เจือ Nb โดยที่ x คือความเข้มข้นของ Nb ในฟิล์ม  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-y}$  [25]

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Nb กับสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องได้แสดงดังรูป 2.45 และค่าสภาพการนำไฟฟ้าแสดงดังตาราง 2.7 จะเห็นว่าสภาพการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Nb ซึ่งตัวอย่างที่เตรียมที่  $T_s = 770$  องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน  $P_{O_2} = 1 \times 10^{-5}$  ทอร์ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก  $10^{-1}$  เป็น  $10^3$  S/cm ในช่วง  $x$  เท่ากับ 0-10 mol% และหลังจากนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ



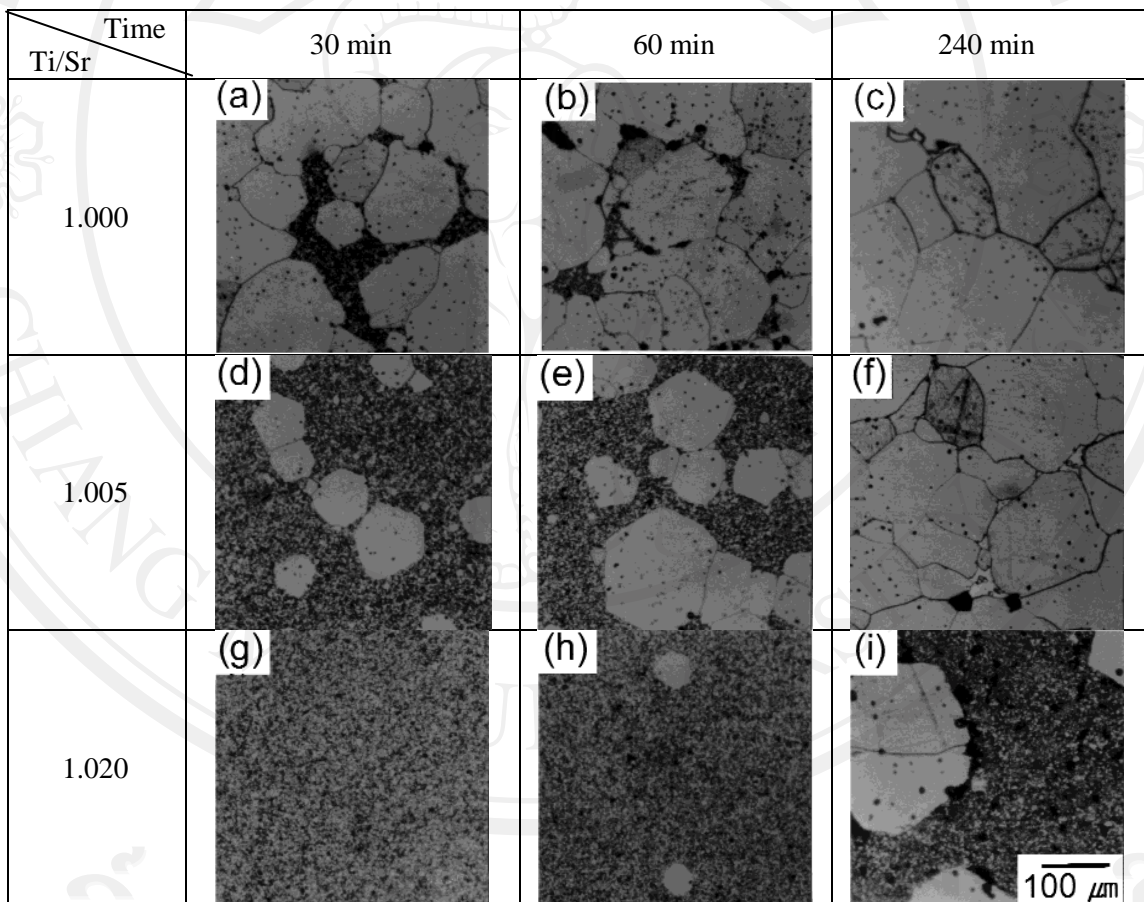
รูป 2.45 สภาพการนำไฟฟ้าเทียบกับความเข้มข้นของ Nb [25]

ตาราง 2.7 ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม  $SrTiO_{3-x}$  ที่เจือ Nb ซึ่งเป็นฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 770 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันออกซิเจน  $1 \times 10^{-5}$  ทอร์ ซึ่งวัดที่อุณหภูมิห้อง [25]

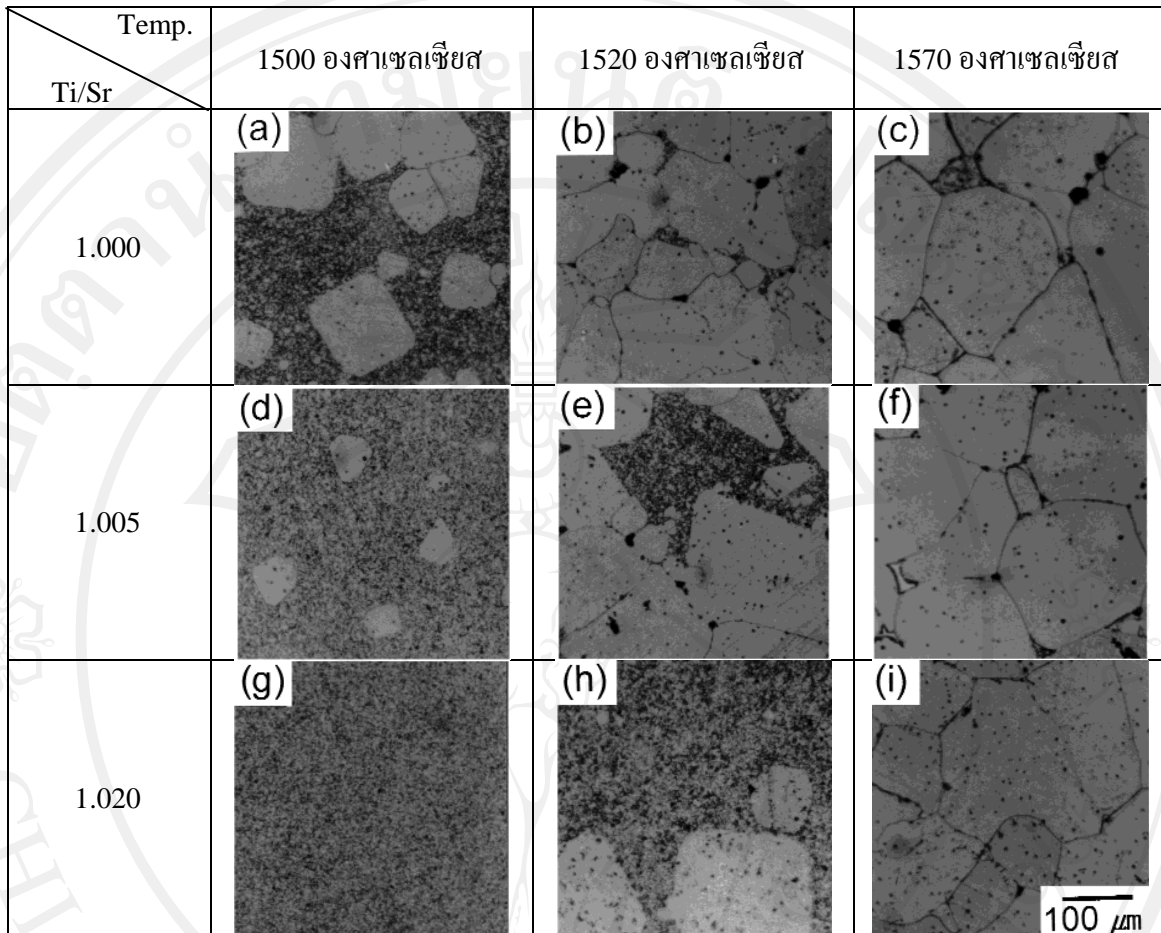
Nb concentration $x$ (mol %)	Lattice constant $a$ (nm)	$\sigma_{gr}$ (S/cm)	$n_H$ ( $1/cm^3$ )	$n_H$ per unit cell volume (-)	$\mu_H$ ( $cm^2/V s$ )	Color
0	0.391	$1.5 \times 10^{-1}$	$(5.7 \times 10^{19})$	$(3.4 \times 10^{-3})$		colorless
1	0.392	$3.8 \times 10^{-1}$				
2	0.3925	$1.8 \times 10^0$	$1.1 \times 10^{20}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-1}$	gray
5	0.394	$3.3 \times 10^1$				
10	0.3945	$5.9 \times 10^2$	$1.8 \times 10^{21}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$2.2 \times 10^0$	blue
20	0.398	$1.4 \times 10^3$				
30	0.400	$1.7 \times 10^3$				navy blue
40	0.402	$1.9 \times 10^3$	$7.4 \times 10^{21}$	$4.8 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^0$	
70	0.4035	$3.8 \times 10^3$	$9.4 \times 10^{21}$	$6.2 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^0$	purple
100	0.404	$3.7 \times 10^3$				purplish red

และในปี ค.ศ. 1998 Choelhywi Bae และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอัตรา Ti/Sr และขนาดของอนุภาคที่มีต่อการโตของเกรนแบบไม่ปรกติของเซรามิก  $SrTiO_3$  ที่เจือ Nb ซึ่งทำการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการผสมออกไซด์ โดยทำการบดย่อย (ball mill) 24 ชั่วโมง และเผา

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปแล้วนำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1480–1570 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส/นาที่ ซึ่งอุณหภูมิซินเทอร์นี้จะสูงกว่าอุณหภูมิยูเทคติกที่ 1440 องศาเซลเซียส ในระบบ  $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$  ซึ่งเผาในบรรยากาศปรกติ และทำการแปรค่าเวลาในการแช่เป็น 0, 30, 60 และ 240 นาที และจากนั้นได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งผลการทดลองของตัวอย่างที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1480 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30-240 นาที แสดงดังรูป 2.46 และตัวอย่างที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500-1570 องศาเซลเซียส แต่ไม่ได้ทำการแช่ แสดงดังรูป 2.47



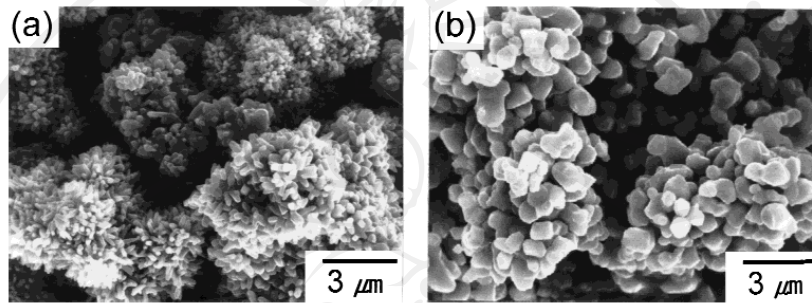
รูป 2.46 ภาพทางจุลภาคของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% ซึ่งแปรค่าอัตราส่วนของ Ti/Sr เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1480 องศาเซลเซียส เทียบกับเวลาในการแช่ [26]



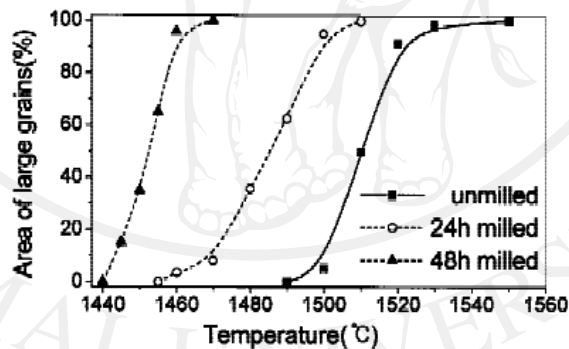
รูป 2.47 ภาพทางจุลภาคของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% ซึ่งแปรค่าอัตราส่วนของ Ti/Sr และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่างๆ ในระหว่างการให้ความร้อนในอัตรา 3 องศาเซลเซียส/นาที่ [26]

จะเห็นว่า การเกิดนิวเคลียส และการโตของเกรน ไม่ปกติจะเกิดขึ้นมากนั้นจะขึ้นกับอัตราของ Ti/Sr ดังนั้นเมื่ออัตราส่วนของ Ti/Sr เพิ่มขึ้น จะทำให้ทั้งเวลาในการเกิดนิวเคลียสของเกรนที่ผิดปกติและอุณหภูมิเริ่มต้นของการโตของเกรนที่ผิดปกติเพิ่มขึ้น และจำนวนนิวเคลียสของเกรนที่ผิดปกติมีแนวโน้มลดลง และนอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของลักษณะผงที่มีต่อการโตที่ผิดปกติของเกรน โดยทำการ SEM ผงของ  $\text{TiO}_2$  และผงของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% ที่เผาแคลไซน์แล้ว พบว่ามีการเกาะกลุ่มกันมาก ดังรูป 2.48 ซึ่งอิทธิพลของขนาดอนุภาคและการเกาะกลุ่มจะมีผลต่อการโตแบบผิดปกติของเกรน ซึ่งผงของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% ที่มีอัตราส่วนของ Ti/Sr เท่ากับ 1.005 ที่บดย่อยเป็นเวลา 24 – 48 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงที่ไม่บดย่อยเท่ากับ 3.0  $\mu\text{m}$  และลดลงเป็น 0.5 และ 0.3  $\mu\text{m}$  โดยบดย่อยที่ 24 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ

และผงที่ผ่านการบดย่อยจะมีการเกาะกลุ่มน้อยลง และพฤติกรรมการโตของเกรนที่ผิดปกติจะขึ้นอยู่กับสมบัติของผง เช่น ขนาดอนุภาค และการเกาะกลุ่มกัน ซึ่งน่าจะถูกควบคุมโดยการบดย่อย และอุณหภูมิเริ่มต้นกับอุณหภูมิของการโตของเกรนสมบูรณ์ของการโตของเกรนผิดปกติ และขนาดเกรนสุดท้ายจะลดลงตามเวลาของการบดย่อยที่เพิ่มขึ้น ดังรูป 2.49



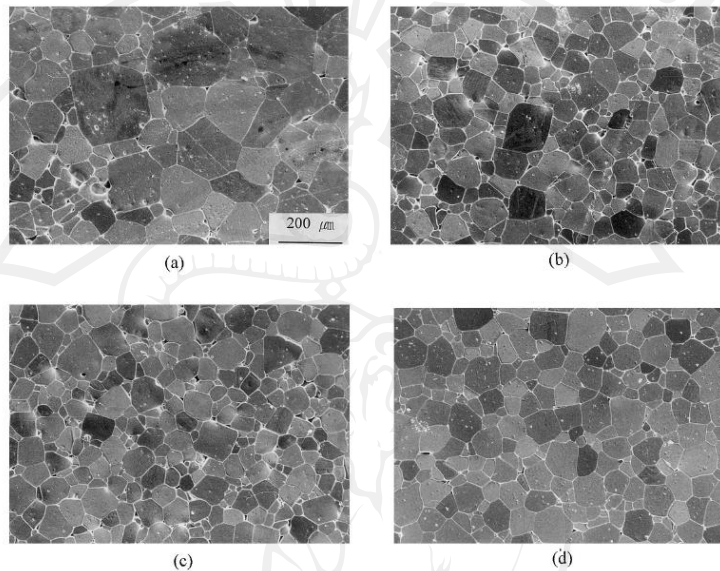
รูป 2.48 ภาพ SEM ของ (a) ผง  $\text{TiO}_2$  (b) ผง  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% ที่แคลไซน์แล้ว (Ti/Sr = 1.005) ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.4 และ 3.0  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ [26]



รูป 2.49 เปรอ์เซ็นต์ของพื้นที่ของเกรนผิดปกติในตัวอย่าง  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5% (Ti/Sr = 1.005) ที่ทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียส/นาที [26]

และในปี ค.ศ. 1999 Seong-Ho Kim และคณะ [27] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของ MnO ที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb โดยทำการเตรียมผง 0.6 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{SrTiO}_3$  ก่อน และหลังจากนั้นจะผสม MnO ตามไปในปริมาณ 0, 0.01, 0.03 และ 0.07 mol% ซึ่งในการเตรียมผง 0.6 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{SrTiO}_3$  นั้น จะบดย่อย 12 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และหลังจากนั้นจะนำมาเติมผง MnO และบด

ย่อยอีก 5 ชั่วโมง แล้วนำไปขึ้นรูปและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1570 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค ดังรูป 2.50 จะเห็นว่าเมื่อเติม MnO เกรนจะมีขนาดเล็กลง และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงตามขนาดเกรนที่ลดลง ดังตาราง 2.8



รูป 2.50 ภาพ SEM ของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb ที่ปริมาณ MnO ต่างๆ: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03 และ (d) 0.07 mol% [27]

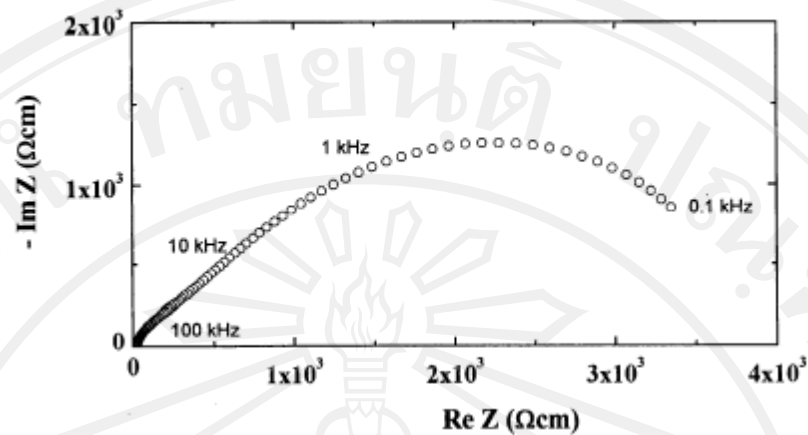
ตาราง 2.8 ขนาดเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และสัมประสิทธิ์ที่ไม่เป็นเชิงเส้นของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb เทียบกับปริมาณ MnO [27]

MnO content (mol%)	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Dielectric constant ( $K$ ) <sup>a</sup>	Tan $\delta$ (%) <sup>a</sup>	Non-linearity coefficient ( $\alpha$ ) <sup>b</sup>
0	120	42000	2.9	5
0.01	82	38000	3.5	6
0.03	72	34000	4.2	43
0.07	76	21000	6.1	24

<sup>a</sup> จำนวนที่ 25 องศาเซลเซียส, 1 kHz, 1  $V_{\text{rms}}$ \*

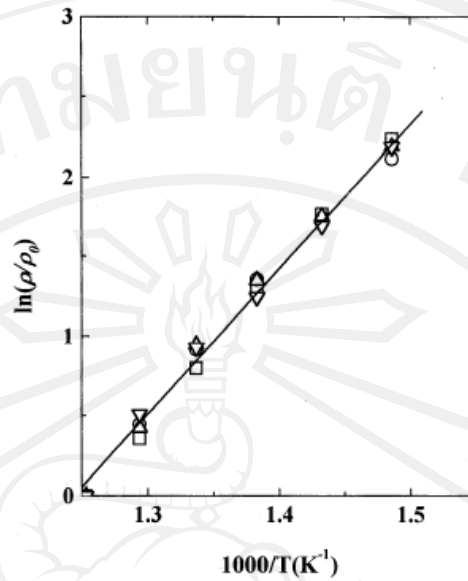
<sup>b</sup> จำนวนที่ 25 องศาเซลเซียส, จาก 1 – 10  $\text{mA cm}^{-2}$

เนื่องจากค่าความต้านทานของตัวอย่างสูงเกินไปและเพื่อให้ได้ค่าที่นำเชื่อถือที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ impedance analyzer ซึ่งจะวิเคราะห์ในช่วง 400-525 องศาเซลเซียส โดยรูป 2.51 แสดงไดอะแกรมอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างที่เจือ MnO 0.03 mol% วัดที่ 500 องศาเซลเซียส



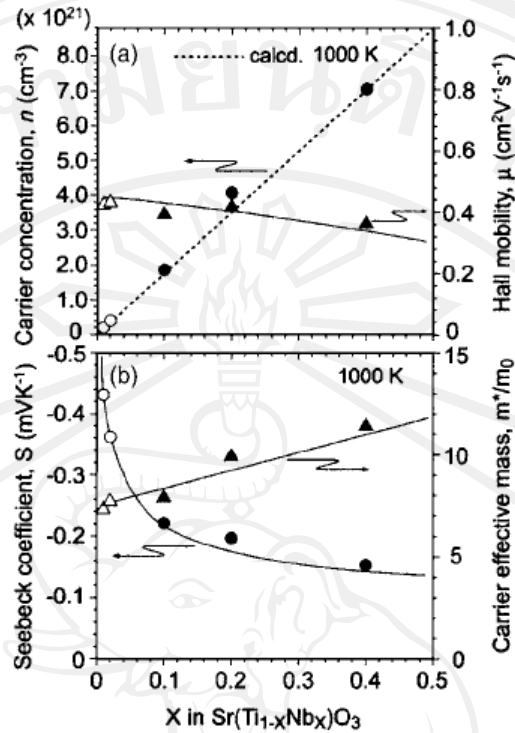
รูป 2.51 อิมพีแดนซ์ของ  $\text{SrTiO}_3$  เจือ Nb ที่ปริมาณ MnO 0.03 mol% วัดที่ 400 องศาเซลเซียส [27]

สำหรับข้อมูลความต้านทานแสดงดังรูป 2.52 ซึ่งพบว่าพลังงานกระตุ้นในการนำในเกรนของตัวอย่างไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO โดยการถดถอยเชิงเส้นจะประมาณ 0.80 eV ค่าความคลาดเคลื่อน  $< 0.04$  eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสถานะ deep trap ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม MnO นอกจากนี้ความแตกต่างของพลังงานกระตุ้นในการนำในบริเวณขอบพร่อง (ประมาณ 0.6 eV) และภายในเกรน (0.8 eV) แสดงให้เห็นว่าธรรมชาติของ deep electronic defects น่าจะต่างกันทั้งสองบริเวณ นอกจากนี้ความต้านทานของเกรนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ MnO ที่เพิ่มขึ้น เช่นที่ 500 องศาเซลเซียส ความต้านทานเกรนคือ 26, 71, 82 และ 142  $\Omega \cdot \text{cm}$  ของตัวอย่างที่ปริมาณ MnO 0, 0.01, 0.03 และ 0.07 mol% ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของประจุพาหะภายในเกรนจะลดลงตามปริมาณ MnO ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งนั่นคือไอออน Mn เกิดการรวมกันภายในเกรน และไม่เกิดการแยกตัวอย่างสมบูรณ์ที่ขอบเกรน ดังนั้นการละลายของไอออนตัวรับ Mn จะพบการรวมกันทั้งสองบริเวณคือทั้งในเกรนและขอบเกรน



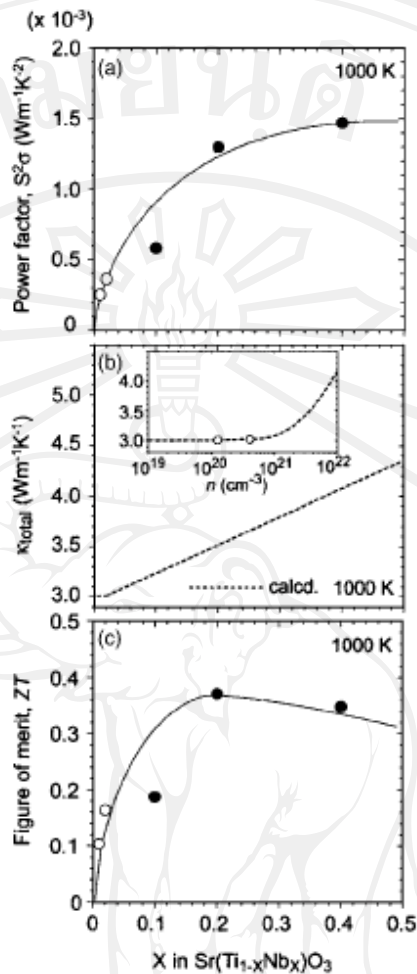
รูป 2.52 กราฟอาร์เรเนียสของสภาพต้านทานของ SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb ที่ปริมาณ MnO ต่างๆ: (□) 0, (○) 0.01, (△) 0.03 และ (▽) 0.07 mol% [27]

และต่อมาในปี ค.ศ. 2005 ได้มีการศึกษาสมรรถนะทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb โดย Shingo Ohta และคณะ [28] ซึ่งได้ทำการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity;  $\sigma$ ) ความเข้มข้นของพาหะ (carrier concentration;  $n$ ) ค่า Hall mobility ( $\mu$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient;  $S$ ) ที่อุณหภูมิห้องถึง 1000 K โดยค่า  $n$  จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ขณะที่ค่า  $\mu$  จะลดลงตามสัดส่วน  $T^{-1.5}$  เหนืออุณหภูมิ Debye ของ SrTiO<sub>3</sub> ( $\theta_D = 693$  K) นั้นแสดงให้เห็นว่าปรากฏการณ์อะคูสติคมีบทบาทที่โดดเด่นในกลไกการกระเจิงของพาหะ และนอกจากนั้นค่า  $|S|$  จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากโมโนโทนิคในศักย์ไฟฟ้าเคมีลดลง เป็นผลให้ค่า power factor ( $PF = S^2 \sigma$ ) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งรูป 2.53 แสดงค่า  $n$  และ  $\mu$  ของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb ซึ่งวัดโดยวิธี dc four probe โดยใช้แบบ van der Pauw ที่ 1000 K ภายใต้ความเป็นสุญญากาศที่สูง ( $\sim 10^{-3}$  Pa) พบว่าค่า  $n$  จะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนความเข้มข้นของ Nb แสดงให้เห็นว่าการแทนที่ของ Nb<sup>5+</sup> ที่ตำแหน่ง Ti<sup>4+</sup> ได้สร้างพาหะอิเล็กตรอนได้อย่างเต็มที่ นอกจากนี้ ค่า  $\mu$  จะลดลงตามความเข้มข้นของ Nb น่าจะเนื่องมาจาก carrier effective mass ( $m^*$ ) ของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub> ที่เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Nb ดังนั้นค่า mean free path ของพาหะอิเล็กตรอนก็จะขึ้นกับความเข้มข้นของ Nb ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นการช่วยให้สารเจือแตกตัวเป็นไอออนไปเป็นการเคลื่อนที่ของพาหะค่อนข้างน้อย



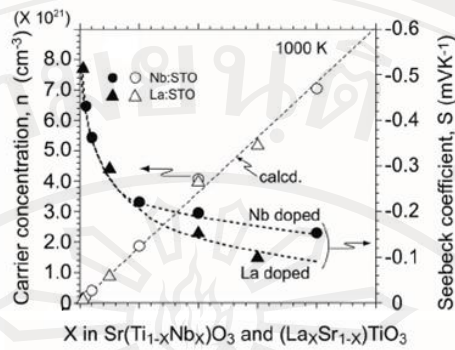
รูป 2.53 การเปรียบเทียบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb ที่ 1000 K (รูปวงกลมเข้มและสามเหลี่ยม) และผลึกเดี่ยวแสดงเป็นวงกลมและสามเหลี่ยมโปร่ง (a) ความเข้มข้นของพาหะ ( $n$ ) และ Hall mobility ( $\mu$ ) เทียบกับความเข้มข้น Nb ส่วนเส้นประของ  $n$  คือ ค่าโดยประมาณจากปริมาณ Nb ส่วนเส้นทึบของ  $\mu$  คือ ค่าที่คำนวณจาก  $m^*$  (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $S$ ) และ carrier effective mass ( $m^*$ ) เทียบกับความเข้มข้น Nb [28]

และค่า  $n$  จะขึ้นกับ  $|S|$  ซึ่งจะวัดโดยวิธี conventional steady state ภายใต้ความเป็นสุญญากาศสูง ( $\sim 10^{-3}$  Pa) พบว่าค่า  $S$  ที่ความเข้มข้นพาหะต่ำระหว่างฟิล์ม  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb น้อยกับผลึกเดี่ยว  $\text{SrTiO}_3$  นั้น ค่า  $|S|$  จะลดลงตามค่า  $n$  ในเชิงค่าลบ ในทุกๆ ความเข้มข้น นั้นแสดงให้เห็นว่าฟิล์ม  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ซึ่งฟิล์มที่เจือ Nb 40% จะมีค่า  $|S|$  มากที่สุดคือ  $0.16 \text{ mVK}^{-1}$  ซึ่งเป็นปริมาณ Nb ที่มีความเข้มข้นของความเข้มข้นพาหะมากที่สุด ( $\sim 7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) และจากรูป 2.54 จะเห็นว่าค่า  $ZT$  ของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Nb และมีค่าสูงสุดเท่ากับ  $\sim 0.37$  ที่ปริมาณ Nb เท่ากับ 0.2 ( $n \sim 4.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของสภาพการนำความร้อนตามปริมาณความเข้มข้นของพาหะ



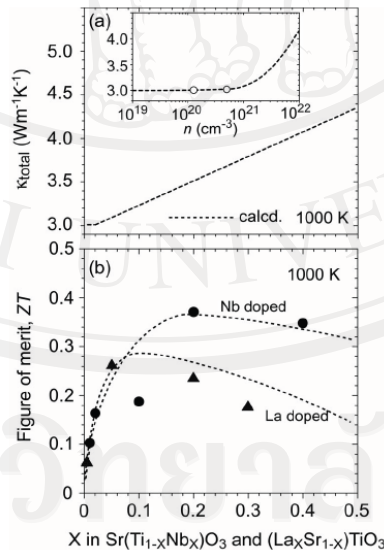
รูป 2.54 ความเข้มข้นของ Nb เทียบกับพารามิเตอร์เทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb ที่ 1000 K ซึ่งวงกลมโปร่งแสดงถึงผลึกเดี่ยว วงกลมทึบแสดงถึงฟิล์ม (a) Power factor (PF) (b) ค่าการนำความร้อนที่ได้จากการคำนวณ ( $\kappa_{total}$ ) และ (c) Figure of merit (ZT) [28]

และต่อมา Shingo Ohta และคณะ [29] ได้ทำการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและการตอบสนองทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb หรือ La ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าค่าความเข้มข้นของพาหะ ( $n$ ) เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของแต่ละสารเจือ นั้นแสดงให้เห็นว่าการที่สารเจือเข้าไปแทนที่ทำให้เกิดอิเล็กตรอนพาหะ นอกจากนี้ค่า  $|S|$  ของ SrTiO<sub>3</sub> ทั้งที่เจือด้วย Nb และ La จะลดลงตามค่า  $n$  ซึ่งมีค่าเป็นลบในทุกๆ ความเข้มข้น แสดงให้เห็นว่า SrTiO<sub>3</sub> ที่เจือ Nb เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแบบ  $n$  ( $n$ -type) ดังรูป 2.55



รูป 2.55 ค่าความเข้มข้นพาหะ ( $n$ ) ( $\circ$  = Nb,  $\triangle$  = La) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $S$ ) ( $\bullet$  = Nb,  $\blacktriangle$  = La) เทียบกับความเข้มข้นของ Nb หรือ La ซึ่งเส้นประของค่า  $n$  คือค่าโดยประมาณจากความเข้มข้นของปริมาณ Nb หรือ La [29]

ส่วนค่าการนำความร้อน ( $\kappa_{total}$ ) นั้น จะเพิ่มขึ้นตามค่า  $n$  เมื่อ  $n$  มากกว่า  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ดังรูป 2.56(a) และค่า  $ZT$  ของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือด้วย Nb และที่เจือด้วย La ที่ 1000 K แสดงดังรูป 2.56(b) โดยค่า  $ZT$  ของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือด้วย Nb จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Nb และมีค่าสูงสุดประมาณ 0.37 ที่ความเข้มข้นของ Nb ประมาณ  $4.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ในขณะที่ ค่า  $ZT$  ของ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือด้วย La สูงสุดประมาณ 0.28 ที่ความเข้มข้นของ La ประมาณ  $2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$



รูป 2.56 อิทธิพลของความเข้มข้นของ Nb หรือ La ที่มีต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม  $\text{SrTiO}_3$  ที่เจือ Nb หรือ La ( $\bullet$  = Nb,  $\blacktriangle$  = La) ที่ 1000 K (a) สภาพการนำความร้อนจากการคำนวณ ( $\kappa_{total}$ ) (b) Figure of merit ( $ZT$ ) [29]