

บทที่ 2

ทฤษฎี

ในบทนี้จะได้นำเสนอทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับแก้วเซรามิก ตั้งแต่ทฤษฎีที่ใช้ในการเกิดแก้ว เซรามิกได้แก่ จลนพลศาสตร์ของการเกิดแก้ว และการเกิดและเติบโตของผลึกในแก้วเซรามิก คุณสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิกที่มีองค์ประกอบของสารเฟรโรอิเล็กทริก โดยในงานวิจัยเลือกสนใจคุณสมบัติทางเฟรโรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกเป็นสำคัญ เนื่องจากว่าสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตจัดเป็นสารเฟรโรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจในปัจจุบัน และสุดท้ายคือการนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

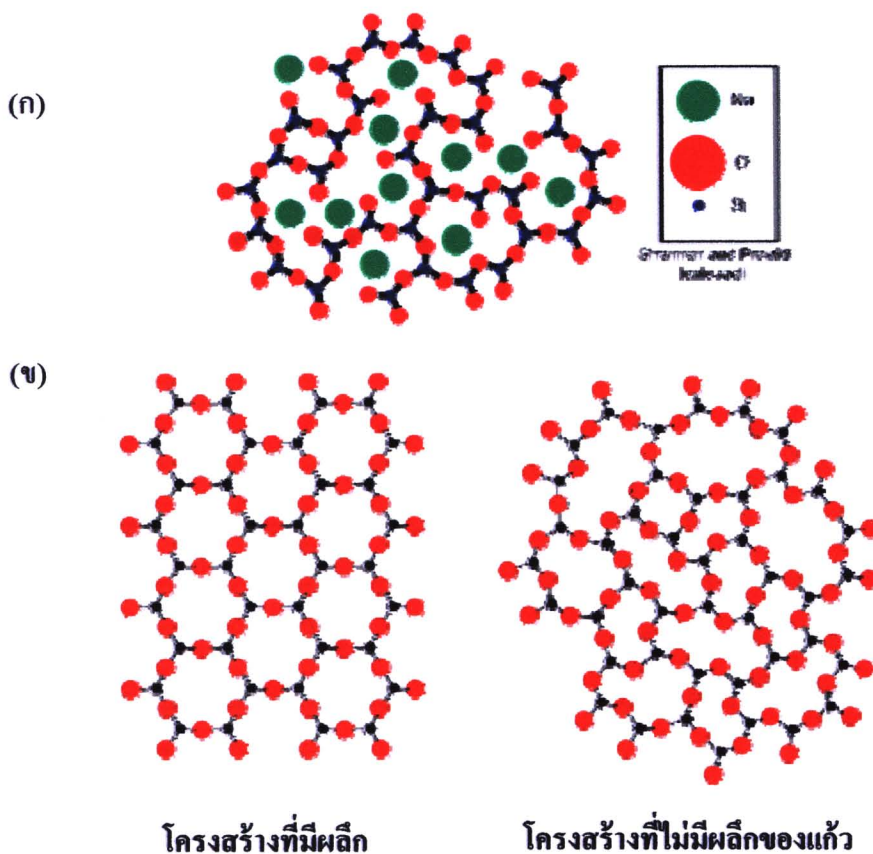
2.1 แก้ว

2.1.1 คำนิยามของแก้ว [1,2]

แก้วได้ถูกจัดเป็นสสารประเภทหนึ่งที่มีความคล้ายคลึงกับเซรามิก และยังสามารถจัดได้ว่าเป็นอีกสถานะหนึ่งของสสาร นอกจากของเหลว (liquid) ของแข็ง (solid) และแก๊ส (gas) เนื่องจากมีความแข็งแรงเหมือนของแข็งทั่วไป แต่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) คือไม่มีความเป็นผลึกเหมือนของเหลว ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1 จากรูปที่ 2.1 (ก) แสดงโครงสร้างอสัณฐานของแก้วโซดาไลม์ (sodalime) แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วย SiO_2 ประมาณ 70% และ Na_2O กับ CaO ที่มีอัตราส่วนที่เท่าๆ กัน จากรูปที่ 2.1 (ข) แสดงลักษณะอะตอมภายในแก้วเปรียบเทียบกับโครงสร้างที่เป็นผลึกของสารเซรามิกที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ อะตอมของแก้วจะประกอบไปด้วยอะตอมของ Si และ O จัดตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ หรือเรียกได้ว่าแก้วมีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม (random disordered arrangement) แก้วที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันตามความต้องการในการใช้งานซึ่งเราสามารถทำการปรับปรุงได้โดยการเติมสารต่างๆ เพื่อพัฒนาคุณสมบัติของแก้ว เช่น แก้วโบโรซิลิเกต คือแก้วที่สามารถทนความร้อนสูงได้เหมาะสมกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น

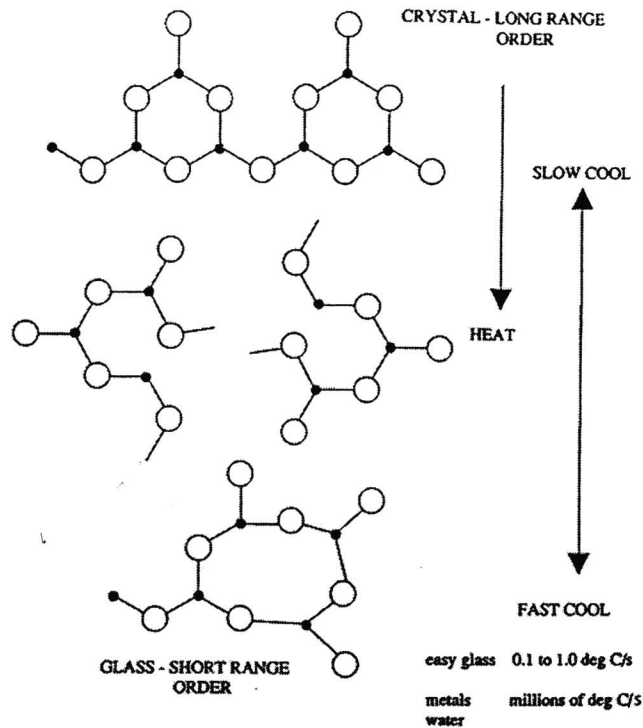
สมบัติของแก้วประกอบไปด้วยสมบัติทั้งของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกัน แต่ก็ยังมีลักษณะเด่นที่แยกออกจากของแข็งและของเหลวอย่างสิ้นเชิง เช่น แก้วมีสภาพความแข็งแรงเชิงกล (mechanical rigidity) เหมือนของแข็ง แต่ก็มีการเรียงตัวของอะตอม และโมเลกุลแบบสุ่มเหมือน

ของเหลวคิงท์กล่าวข้างต้น ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านแก้วหลายท่านจึงได้พยายามให้คำนิยามที่เหมาะสมที่สุดสำหรับแก้ว ตามพื้นฐานความรู้และมุมมองที่ต่างกัน จนสรุปคำนิยามไว้เป็นมาตรฐานตาม ASTM standard ไว้ว่า “ แก้วคือผลิตภัณฑ์สารอนินทรีย์ของการหลอม ซึ่งถูกทำให้เย็นตัวลงเป็นสภาวะแข็งเกร็ง (rigid condition) โดยที่ไม่มีการตกผลึก ” สมบัติที่สำคัญที่สุดสำหรับแก้วคือ ความโปร่งใส ซึ่งได้มาจากการที่แก้วปราศจากขอบของเกรน (grain boundary) และสิ่งแปลกปลอม (inclusion) ที่เป็นสาเหตุของการกระเจิงแสง (scattering of light) การกระเจิงของแสงทำให้รู้ว่าแก้วแตกต่างจากเซรามิก (ceramic) ทั้งนี้เพราะเซรามิกโดยทั่วไปมีขอบของเกรนและรูพรุนจึงทำให้เซรามิกทึบแสง ถึงแม้ว่าเซรามิกส่วนใหญ่จะมีความเป็นฉนวนเหมือนกับแก้วที่มีช่องว่างของพลังงาน (energy gap) ระหว่างแถบนำ (conduction band) และแถบวาเลนซ์ (valence band) ที่มากกว่า 1 อิเล็กตรอนโวลต์เหมือนกันก็ตาม



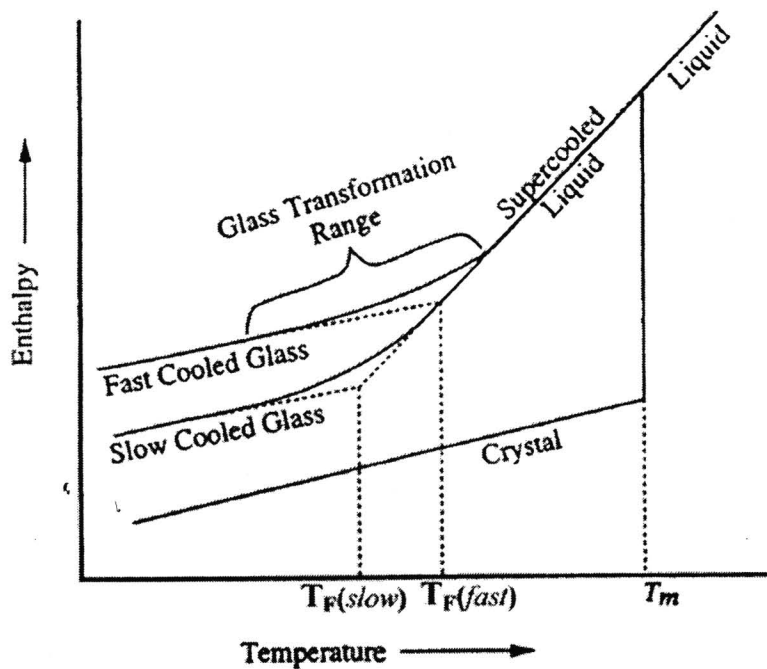
รูปที่ 2.1 (ก) ภาพโครงสร้างอะตอมของแก้ว (glass structures) ของแบบสองมิติ [3]

(ข) ภาพเปรียบเทียบโครงสร้างผลึก (crystal structures) ของโครงสร้างแบบผลึกและโครงสร้างที่ไม่มีผลึกของแก้วแบบสองมิติ [3]



รูปที่ 2.2 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลง แบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน [1,2,4,5]

จากรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าการทำให้เกิดแก้ว (glass formation) มาจากการหลอมของแข็งที่อุณหภูมิสูง และเมื่อทำให้เย็นตัวลง อะตอมของแก้วจะถูกตรึงให้อยู่ในสถานะแบบไม่มีระเบียบ หรือแบบสุ่มก่อนที่อะตอมจะเรียงตัวกันอย่างเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal arrangement) นอกจากนี้ แก้วยังมีพฤติกรรมที่ไม่ขึ้นกับเวลา คือ พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation behavior) ซึ่งจะขึ้นกับอุณหภูมิช่วงๆหนึ่ง เรียกกันว่าบริเวณการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation) ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเอนทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว [1,2,4,5]

บริเวณที่มีการแปลงเฟสของแก้วเป็นช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกับการตกผลึก (crystallization) ของของแข็งโดยทั่วไปที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิค่าใดค่าหนึ่งหรือที่เรียกว่าจุดหลอมเหลวของสาร (melting point, T_m) ตามความจริงแล้วการเปลี่ยนของเอนทัลปี (enthalpy) กับอุณหภูมิมิพหุติกรรมเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณกับอุณหภูมิ ในกรณีเป็นที่ทราบกันดีว่าของเหลวส่วนมาก เมื่อได้รับความร้อนจะขยายตัว นั่นก็คือ ทั้งเอนทัลปีและปริมาณจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิด้วย เมื่อของเหลวถูกลดอุณหภูมิลง ค่าเอนทัลปีจะลดลงตามไปด้วย จนเมื่อถึงจุดหลอมเหลวก็จะเริ่มเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง ซึ่งของแข็งนั้นมีการตกผลึก การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีหรือปริมาณของสารก็จะเกิดขึ้นอย่างฉับพลันแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous change) ซึ่งเกิดขึ้น ณ จุด T_m ของสาร หลังจากนั้นการเปลี่ยนแปลงก็เริ่มช้าลงอย่างคงที่ จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงไปถึงอุณหภูมิห้อง (room temperature) และสารที่ได้จะกลายเป็นผลึกของแข็ง (crystalline solid) อย่างไรก็ตาม ถ้าของเหลวที่เย็นตัวแบบยิ่งยวด (supercooled liquid) และมีความหนืดสูง (high viscosity) จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีหรือปริมาณเป็นแบบต่อเนื่อง (continuous) จนกระทั่งเมื่อถึงช่วงที่เรียกว่า บริเวณการเปลี่ยนแปลงสถานะของแก้ว (glass transformation range) การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีเทียบกับอุณหภูมิจะ

เกิดขึ้นอย่างช้าๆ สังเกตได้จากความชันของกราฟเปลี่ยนไปจากช่วงการเย็นตัวลงอย่างยิ่งยวด จนกระทั่งถึงที่อุณหภูมิห้อง สารที่ได้เป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก (non-crystalline solid) หรือแก้ว นั่นเอง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของการเกิดแก้วกับการเกิดผลึกจึงแตกต่างกันโดยสิ้นเชิง จะเห็นได้จากการกลายเป็นวัสดุแข็งเกร็งแบบแก้วมักมีการเปลี่ยนแปลงต่อเนื่อง โดยช่วงบริเวณการแปลงเฟสของแก้วจะเป็นช่วงแบ่งระหว่างความเป็นของแข็งและของเหลวต่างกับการเป็นผลึกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ T_m ของสาร ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามนิยามอุณหภูมิกำหนดหนึ่ง ที่เรียกว่าอุณหภูมิฟิคทีฟ (Fictive temperature; T_f) ขึ้นมาเพื่อใช้แทนช่วงบริเวณการเปลี่ยนสถานะของแก้ว ซึ่งก็คือจุดตัดที่ลากมาจากเส้นกราฟช่วงของเหลวที่เย็นตัวแบบยิ่งยวด และเส้นกราฟช่วงที่แก้วเริ่มเย็นตัวลงอย่างช้าๆ ซึ่ง ณ อุณหภูมินี้เอง โครงสร้างของแก้วจะเหมือนกับของเหลวที่อยู่ในภาวะที่สมดุล (equilibrium liquid) ดังนั้นโครงสร้างแก้วก็จะแตกต่างกัน ถ้ามี T_f ต่างๆ กันถึงแม้จะเป็นแก้วชนิดเดียวกันก็ตาม กล่าวคือ เป็นแก้วที่ได้จากการทำให้แก้วเย็นตัวลงในอัตราที่เร่งที่ต่างกันแบบช้าๆ (slow cooled glass) หรือแบบรวดเร็ว (fast cooled glass) ก็จะได้แก้วที่มีเอนทัลปีหรือปริมาตรสุดท้ายต่างกันที่สุดในที่สุด ซึ่งเป็นผลที่ทำให้แก้วที่มีการเย็นตัวอย่างช้าๆ จะมีความเสถียรในโครงสร้างมากกว่าแก้วที่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของแก้วเกิดขึ้นเป็นช่วงของอุณหภูมิ ไม่ใช่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง แต่เพื่อความสะดวกในการใช้ทอมที่เหมาะสม จึงมีการนิยามอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของแก้ว (glass transformation temperature หรือ glass transition temperature; T_g) ขึ้น ซึ่งก็คืออุณหภูมิที่เส้นกราฟของการวิเคราะห์เชิงความร้อน หรือเส้นกราฟของการขยายตัวทางความร้อนของแก้วที่มีการเปลี่ยนแปลงนั่นเอง

ในเรื่องของความสามารถในการทำให้เกิดแก้ว (glassforming ability) และความเสถียร (glass stability) ของแก้วขึ้นอยู่กับเรื่องของการตกผลึก ถ้าแก้วมีความสามารถในการที่จะเกิดแก้วได้ดีจะต้องมีความต้านทานในการตกผลึกในขั้นตอนที่น้ำแก้วหลอมเย็นตัวลงได้ดี ในขณะที่ความเสถียรของแก้วนั้นขึ้นอยู่กับความต้านทานต่อการตกผลึกของแก้วในขั้นตอนที่ให้ความร้อนกับแก้วจนหลอม ดังนั้น ความสามารถในการเกิดแก้วได้ดีจะมีความสำคัญต่อกระบวนการการหลอมแก้ว ในเบื้องต้น ส่วนความเสถียรของแก้วจะมีความสำคัญต่อกระบวนการการขึ้นรูปใหม่ของแก้วที่มีอยู่แล้ว (reforming of an existing glass)

2.1.2 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation) [1,2,4,5]

ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้วตระหนักว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้น ทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญกับกลไกในการตกผลึกของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth)

2.1.2.1 การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

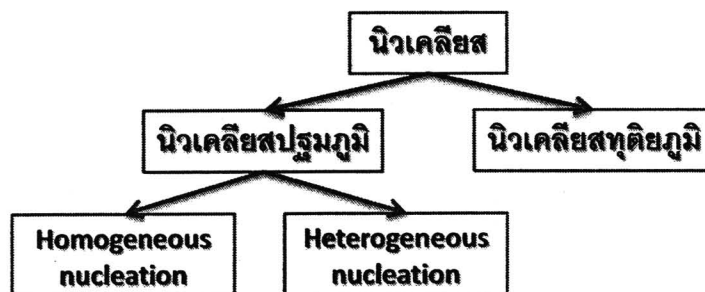
การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักด้วยกันคือ

1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) คือ กรณีการเกิดนิวเคลียสของผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อย คือ

ก. การเกิดนิวเคลียสของผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) อ้างอิงการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดขึ้น โดยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับเนื้อแก้วหลอม

ข. การเกิดนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เกิดขึ้นเมื่อมีสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแปลกปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) ในน้ำแก้วหลอม หรือแม้กระทั่งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือ การที่มีผลึกปรากฏในระบบที่มีการอ้อมตัวอย่างยิ่งยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป ซึ่งแผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

ในเรื่องของการศึกษาการเกิดนิวเคลียสของผลึก ตามหลักการแล้วจะเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus) ก่อน และในการเกิดนิวเคลียสของผลึกนั้น คำว่านิวเคลียสในที่นี้คือนิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะถูกต่อต้านด้วยเครื่องขวางกั้นสองชนิดคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น

2. เครื่องขวางกั้นจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นมาเนื่องจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ(หรือผลึก) เกิดขึ้นได้ จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

ก. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์

ข. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลงแต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดผิวร่วมใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้น พลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไป ดังสมการที่ 2.1

$$\Delta G = \Delta G_{\text{surface}} + \Delta G_{\text{volume}}$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

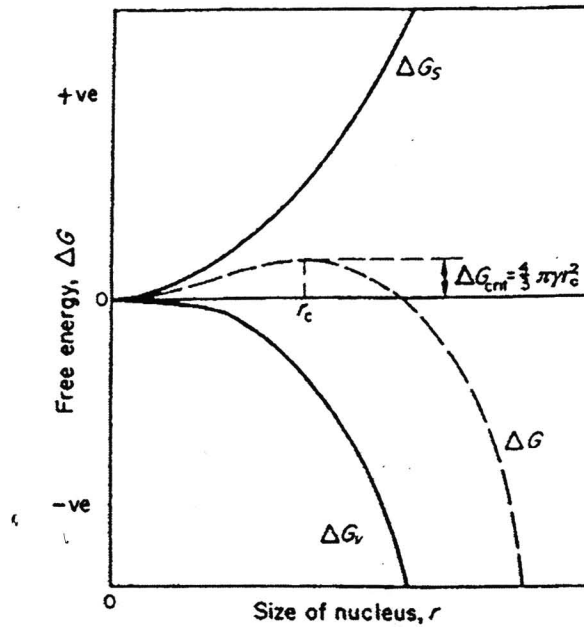
โดยที่ ΔG คือ พลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

γ คือ พลังงานการเกิดพื้นผิวร่วม (the interfacial energy)

ΔG_v มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity)

ΔG_s มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity)

ซึ่งเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียส จะได้กราฟดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสพลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r)

จากรูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_c ที่เรียกว่านิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG (สมการที่ 2.1) ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์จะได้

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.2)$$

จะได้ดังสมการที่ 2.3

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.3)$$

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_c ดังสมการที่ 2.4

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

และพลังงานอิสระที่จุดวิกฤต (ΔG_{crit}) จะสามารถหาได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (2.5)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต r_c เป็นขนาดที่ต่ำสุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสที่เสถียร (a stable nucleus) โดยที่

$r > r_c$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

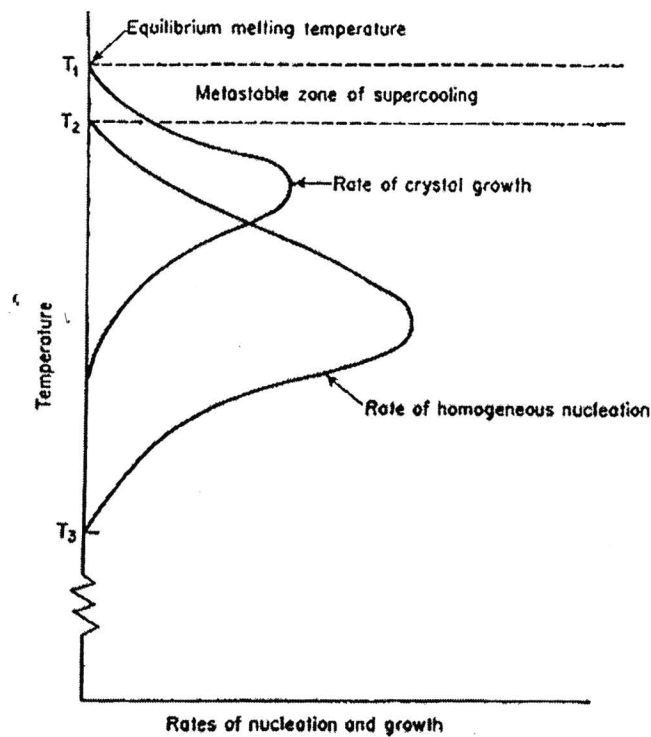
$r < r_c$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) จะละลายหรือระเหยหายไป (dissolve or evaporate)

2.1.2.2 การเติบโตของผลึก (crystal growth)

เมื่อนิวเคลียสเสถียรเกิดขึ้นในระบบอิ่มตัวยิ่งยวด (a supersaturated system) หรือระบบเย็นตัวยิ่งยวด (a supercooled system) นิวเคลียสเสถียรเหล่านั้นจะเริ่มเติบโตเป็นผลึกที่มีขนาดที่มองเห็นได้ โดยได้มีการเสนอความคิดเกี่ยวกับกลไกของการเติบโตของผลึก (crystal growth mechanisms) หลายกลไกดังจะยกตัวอย่างต่อไปนี้

1. ทฤษฎีพลังงานพื้นผิว (surface energy theories) มีพื้นฐานมาจากสมมุติฐานที่ว่า “ผลึกจะเติบโตเป็นรูปร่างที่มีพลังงานพื้นผิวดำที่สุด”
2. ทฤษฎีชั้นดูดซับ (Adsorption layer theories) แนวคิดหลักของกลไกการเติบโตของผลึกขึ้นอยู่กับ “การเกิดขึ้นของชั้นดูดซับของอะตอมที่ของตัวละลาย (solute) หรือโมเลกุลบนหน้าสัมผัสของผลึก (a crystal face)”
3. ทฤษฎีจลน์ (Kinematic theories) เกี่ยวข้องกับกระบวนการ 2 กระบวนการในชั้นของผลึกที่เติบโต คือ
 - a. การให้กำเนิดขั้น (steps) จากแหล่งกำเนิดบางอย่างบนหน้าสัมผัสของผลึก
 - b. มีการเคลื่อนที่ของชั้นผ่านหน้าสัมผัสของผลึก
4. ทฤษฎีปฏิกิริยาการแพร่ (Diffusion reaction theories) ได้มีการสันนิษฐานในเรื่องของการเติบโตของผลึกว่าเกิดจากการที่ “สสารที่ตกตะกอนอย่างต่อเนื่องบนหน้าสัมผัสผลึกด้วยอัตราเร็วที่แปรผันตามกับความเข้มข้นระหว่างจุดที่เกิดการตกตะกอนกับเนื้อของสารละลาย (bulk of the solution)

จากการพิจารณาของเหลวที่มีความหนืดสูง ทำให้สามารถเขียนแผนภาพเค้าร่างไดอะแกรมของอัตราการนิวเคลียสผลึก (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) เทียบกับอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 2.6



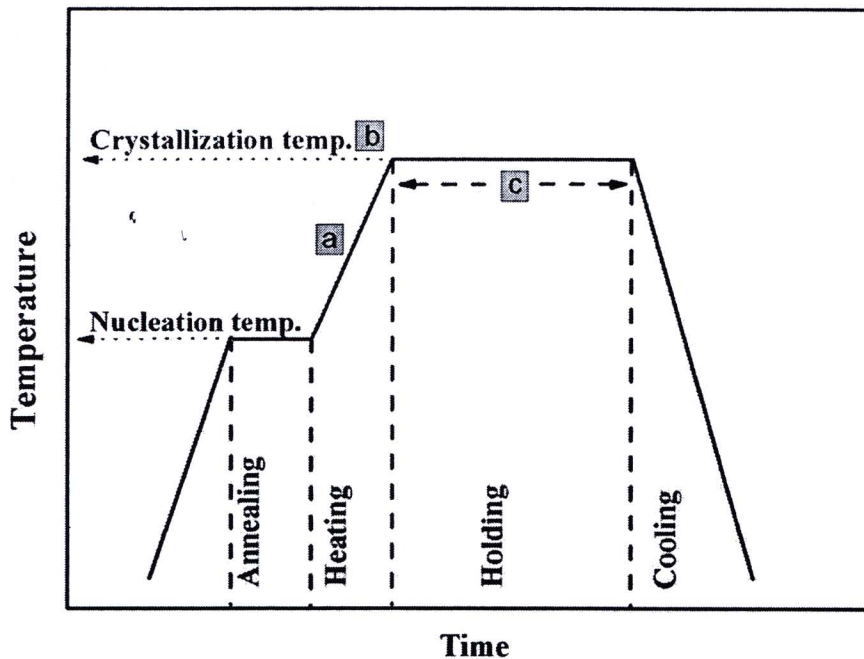
รูปที่ 2.6 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)

จากรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าอัตราการเติบโตของผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T_1 ที่เรียกว่า อุณหภูมิหลอมเหลวสมดุล (equilibrium melting temperature) ในขณะที่อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_2) ทำให้เกิดโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวด (metastable zone of supercooling) ระหว่าง T_1 และ T_2 ซึ่งเป็นโซนที่ไม่มีการเกิดนิวเคลียสของผลึกในของเหลวหรือน้ำแก้ว เมื่อของเหลวถูกทำให้เย็นตัวผ่านโซนกึ่งเสถียรนี้จากช่วงอุณหภูมิ T_1 ถึง T_2 ลงอย่างรวดเร็วจึงมีโอกาสดังกล่าวจะไม่เกิดการตกผลึกและกลายเป็นแก้วได้ สารที่มีโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวดที่กว้าง ส่วนใหญ่แล้วเป็นสารที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)



2.1.3 กลไกควบคุมการตกผลึก

กลไกที่ใช้ควบคุมในการตกผลึกคือการใช้ความร้อนหรือ heat treatment เพื่อเปลี่ยนให้แก้วธรรมดากลายเป็นแก้วเซรามิกซึ่งจะให้คุณสมบัติที่ดีกว่าแก้วธรรมดา กระบวนการให้ความร้อนกับแก้วเพื่อใช้ในการปลูกผลึกมีขั้นตอนดังที่แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงกระบวนการให้ความร้อนในการปลูกผลึกของแก้ว (heat treatment) a. คือ อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (heating rate) b. คืออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึก (crystallisation temperature) และ c. คือระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึก (dwell time)

อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดนิวเคลียสควรจะอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของแก้ว (glass transition temperature; T_g) หรือในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมินี้ไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามในบางงานวิจัยก็ไม่ได้ให้ความสนใจกับขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสนี้ นิวเคลียสที่เหมาะสมจะได้จากขั้นตอนการให้ความร้อนแก่แก้วไปที่อุณหภูมิการตกผลึก (Crystallization temperature) ซึ่งจะทำให้นิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่มีการเติบโตเกิดขึ้นในเนื้อแก้ว การเติบโตจะเกิดขึ้นได้มากน้อยเพียงใดนอกเหนือจากจะต้องสนใจเรื่องของอุณหภูมิที่เหมาะสมแล้ว ระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึก (dwell time) ก็ยังเป็นสิ่งสำคัญที่ควบคุมขนาดของผลึกด้วย

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ห้องสมุดงานวิจัย

วันที่ 21 ส.ค. 2554

เลขทะเบียน 242976

เลขเรียกหนังสือ

เช่นกัน เพื่อไม่ให้ผลึกมีขนาดที่ไม่เหมาะสม จึงไม่ควรใช้ระยะเวลาในการปลูกผลึกมากหรือน้อยจนเกินไป

2.2 แก้วเซรามิก

2.2.1 ความเป็นมาของแก้วเซรามิก [2]

ในอดีตเป็นที่ทราบกันว่าแก้วสามารถตกผลึกได้หากมีการเลือกใช้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม แต่ยังไม่มีการพัฒนาระบบการศึกษาและสร้างแก้วเซรามิกที่แน่นอน ทำให้กระบวนการที่ใช้ในการสร้างระบบแก้วเซรามิกที่เหมาะสมนั้นยังไม่เกิดขึ้น จนกระทั่งในช่วงคริสต์ทศวรรษ 1950 แก้วเซรามิกได้ถือกำเนิดขึ้นด้วยความบังเอิญของสแตนเลย์ โดแนลด์ สตูกี้ (Stanley Donald Stookey) นักประดิษฐ์ชาวอเมริกา จากบริษัทคอร์นิง (Corning glass work) บริษัทผู้ผลิตแก้วรายใหญ่ ที่ได้ค้นพบแก้วพิเศษที่มีคุณสมบัติของเซรามิกหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก สตูกี้เป็นนักวิทยาศาสตร์สาขาแก้วเคมีที่มีชื่อเสียง ในตอนแรกนั้นเขาไม่ได้มีความสนใจในเซรามิกมากนัก สตูกี้มีความสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วด้วยการตกผลึกของอนุภาคเงินในแก้วเพื่องานทางด้านภาพถ่าย โดยเขาเลือกใช้แก้วระบบลิเทียมซิลิเกตในการทดลองตกผลึกของอนุภาคเงินเนื่องจากจะสามารถพัฒนาความทนทานต่อเคมีของแก้วได้ ในการทดลองปกตินั้นสตูกี้จะใช้ความร้อนเหนืออุณหภูมิแทรนซิชั่นเล็กน้อยคือประมาณ 450 องศาเซลเซียสในการทำแก้วที่มีความสามารถส่องผ่านแสงอัลตราไวโอเลตได้ แต่ด้วยความผิดพลาดในการปรับตั้งอุปกรณ์ เขาได้บังเอิญใช้ความร้อนที่สูงประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เขาคาดว่าจะทำให้ได้แก้วที่หลอมนและมีคุณสมบัติที่ไม่ดี แต่ผลที่ได้กลับตรงกันข้ามกับสิ่งที่สตูกี้คาดไว้ ชิ้นงานแก้วที่ได้นั้นกลับมีลักษณะที่ขาวทึบและไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการหลอมอย่างใดซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พบได้ในเซรามิก และภายหลังการทดสอบเชิงกลก็ทำให้ทราบว่าชิ้นงานแก้วนี้มีคุณสมบัติที่ดีเทียบเท่าหรือมากกว่าโลหะ จากการทดลองที่บังเอิญเกิดขึ้นนี้ พบว่าผลึกที่พบนี้คือผลึกลิเทียมอะลูมิโนซิลิเกต (lithium aluminosilicate crystal) ตามส่วนผสมที่ผสมเข้าไปและจากการรายงานบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกนี้มีการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ (low thermal expansion) องค์ประกอบเฟสภายในคือเบต้าสโปดิวเมน (β -spodumene) และการเกิดนิวเคลียสภายในแก้วเซรามิกนั้นไม่ได้เกิดมาจากอนุภาคของเงินแต่เป็นผลมาจากอนุภาคของลิเทียมที่เป็นปัจจัยหลักของการก่อเกิดของนิวเคลียสของระบบแก้วอะลูมิโนซิลิเกต หลังจากนั้นสตูกี้ก็ได้ทดลองเติมสารอื่น อาทิ ซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide) หรือไททาเนีย (titania) ผลที่น่าสนใจเกิดขึ้นในแก้วอะลูมิโนซิลิเกตที่มีการเติมไททาเนียคือแก้วที่ได้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้

ค่อนข้างสูง ภายหลังจากศึกษาและพัฒนาคุณสมบัติกันร่วมสองปี แก้วเซรามิกนี้ก็สามารถขายออกสู่ท้องตลาดในการนำไปใช้งานเป็นภาชนะทำอาหารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดี เช่น เมื่อนำภาชนะแก้วเซรามิกนี้ออกจากตู้เย็นแล้ว ก็สามารถนำไปให้ความร้อนสูงได้ทันที หรือสามารถนำเข้าไมโครเวฟอุ่นอาหารได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนภาชนะ โดยมีชื่อทางการค้าว่า คอเนิงแวร์ (CORNINGWARE®) นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการทหารเช่นการทำหัวจรวดมิสไซล์ที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนสูงได้ดีอีกด้วย ด้วยจุดเริ่มต้นดังกล่าวทำให้การศึกษาแก้วเซรามิกเริ่มขึ้นและเป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

2.2.2 ทฤษฎีของแก้วเซรามิก [2]

ลักษณะที่สำคัญของแก้วเซรามิกคือกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก เนื่องจากน้ำแก้วที่ได้จากการหลอมนั้นจะมีความหนืดที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการแพร่และกระบวนการจัดเรียงตัวอะตอมใหม่จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ด้วยลักษณะนี้ทำให้เราสามารถควบคุมกระบวนการตกผลึกและการเติบโตของผลึกได้ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของน้ำแก้ว (quenching) จะนำมาใช้ช่วยลดการเกิดผลึกขึ้นในระหว่างการเย็นตัว อย่างที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้แก้วสามารถจัดระเบียบโครงสร้างและทำให้เกิดผลึกภายใน แก้วที่จะนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่ดีจึงควรเป็นแก้วที่โครงสร้างไม่เป็นระเบียบมาก่อนมากกว่า

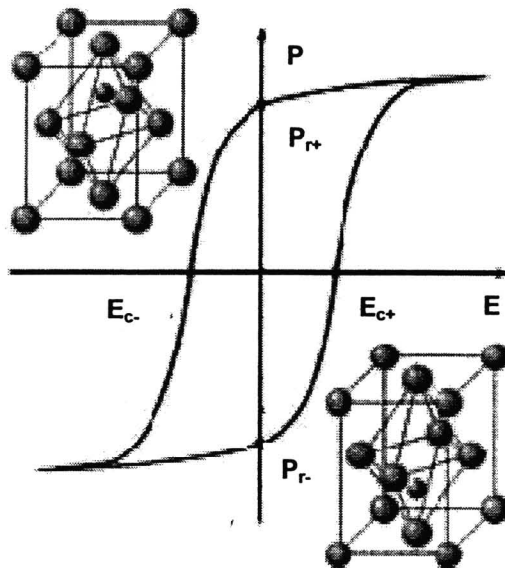
ปรากฏการณ์ที่สำคัญที่พบได้ในแก้วเซรามิก คือการแยกชั้นของเฟสสองชนิดในเนื้อแก้ว (phase separation) ที่จะส่งผลกระทบต่อการเกิดแก้วเซรามิกและความเสถียรของแก้ว เพราะแก้วหลอมเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารออกไซด์ จึงทำให้เราสามารถสร้างระบบแก้วเซรามิกได้จากสารหลายชนิด เกิดเป็นแก้วเซรามิกหลากหลายระบบให้เลือกศึกษา และยังสามารถทำได้แก้วเซรามิกที่มีเฟสของผลึกหลากหลายชนิดเช่น เฟสกึ่งเสถียร (metastable phase) และสารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นต้น ประติแก้วเซรามิกที่มีขนาดเกรนที่เล็กกว่า 1 ไมครอน จะทำให้แก้วเซรามิกที่มีคุณสมบัติที่ดีเพิ่มขึ้นด้วย เช่นมีความแข็งแรงเชิงกลที่สูงและทนต่อการแตกหักได้ดี เกรนที่มีความเล็กละเอียดนี้เองที่ทำให้แก้วเซรามิกมีความแข็งแรงมากกว่าแก้วปกติกับเซรามิกแบบดั้งเดิม ด้วยเหตุผลดังกล่าวการควบคุมปริมาณการเกิดผลึกในแก้วก็ได้นำไปสู่การศึกษาถึงความเสียหายเชิงกล (mechanical failure) และการศึกษาถึงคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องการแพร่เช่น การพาของไอออน (ionic conductivity) ในแก้วเซรามิกเป็นต้น

โดยปกติแล้วแก้วเซรามิกจะไม่โปร่งใสในช่วงแสงขาว (visible light) แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถสร้างแก้วเซรามิกที่มีความใสได้ถ้าผลึกในเนื้อแก้วมีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นของช่วงแสงขาว หรือมีค่าความแตกต่างของดัชนีหักเหแสงของแก้วใสและผลึกที่ดำมืดๆ นั้นเอง

2.3 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [6,7,8,9]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้ว (polar) และเกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ ซึ่งเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่าเฟร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบ มีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาริเซชันในสารเฟร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังแสดงในรูป 2.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



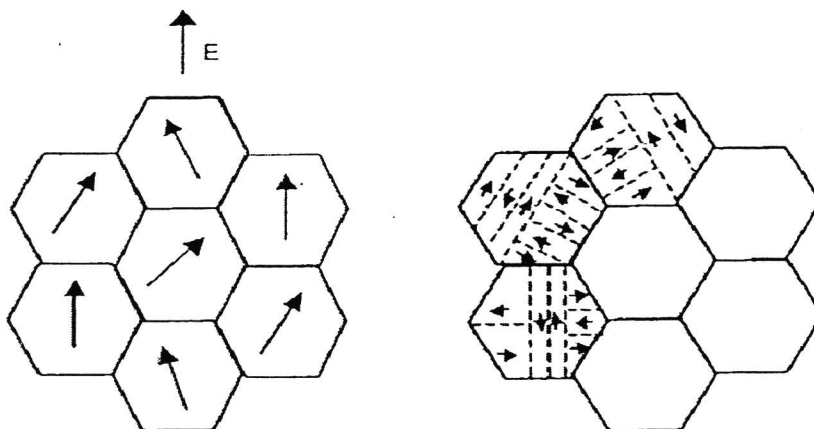
รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาริเซชัน (P) ของสารเฟร์โรอิเล็กทริก [6]

2.3.1 อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [6,10]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาริเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจากพาราอิเล็กทริกเฟส (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปยังเฟสของเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีลักษณะเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ไอออนจะมีการเคลื่อนที่ในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

2.3.2 โพลาริเซชัน (Polarization) [6,7,9]

หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้า แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือทำให้ไดโพลภายในเนื้อสารมีทิศทางที่ใกล้เคียงกัน หรือมีทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จึงทำให้วัสดุเซรามิกสามารถเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าได้



รูปที่ 2.9 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [9]

2.3.3 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [6,8,9]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรมโดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าโดยทั่วไป คือมีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาริเซชันขึ้น โดยมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาริเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาริเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย สมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 4 ตัวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity; ϵ_r) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; $\tan\delta$) แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor; k) และค่าคงที่ความถี่ (frequency constant; N)

2.3.4 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ϵ_r) [6,8,9,10]

จากรูป 2.10 แสดงภาพตัวเก็บประจุอย่างง่าย คือเป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A และระหว่างแผ่นขนานจะเป็นสุญญากาศ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานของโลหะทั้งสอง แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $-Q$ โดยค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.6



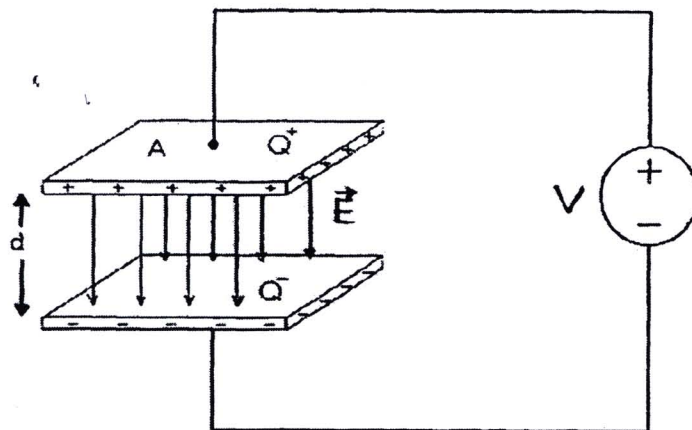
19

$$Q = CV$$

$$C = \frac{Q}{V}$$

หรือ

(F) เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด



รูป 2.10 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [11]

สารไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนที่ใช้ทำหน้าที่คั่นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกันให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าแก๊สรวมของอากาศ โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศ ดังสมการ 2.7

$$C = \epsilon C_0 \tag{2.7}$$

เมื่อ C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุสุญญากาศ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

ϵ คือ ค่าสภาพยอมของในสุญญากาศ

โดยปกติค่าสภาพยอมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ (ϵ_r) เทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (ϵ_0) คือ

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.8)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

และจากความสัมพันธ์ $C = Q/V$ สำหรับที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ว่า

$$C = C_0 \frac{\epsilon_0 A}{d_0} \quad (2.9)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d_0 คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสาร ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ϵ_r จะได้ว่า

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.10)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

A เมื่อ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d เมื่อ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

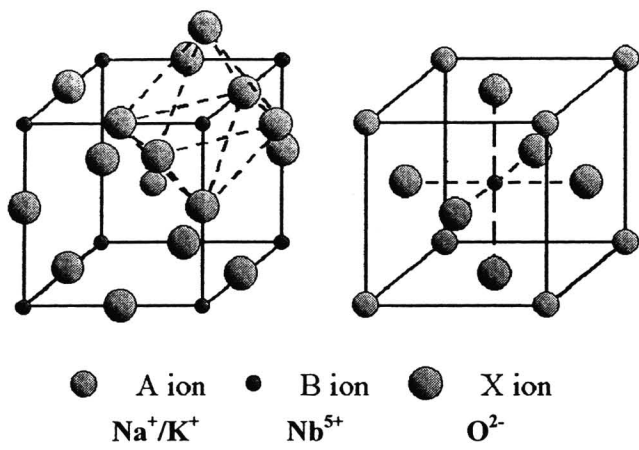
ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาน จะทำให้ความจุไฟฟ้ามีค่าเป็นไปดังสมการ 2.10 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุ จะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

2.3.5 ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan\delta$) [6,8,9]

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิร์ตซ์

2.4 โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (Sodium Potassium Niobate: $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) [6,12-21]

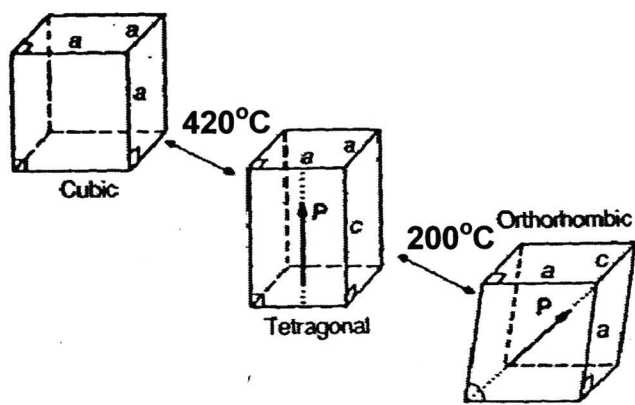
อัลคาไลน์ไนโอเบตและโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารละลายของแข็งโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตได้กลายมาเป็นหัวข้อสำคัญที่มีการศึกษากันเป็นอย่างมากในช่วงคริสต์ทศวรรษที่ 1990 เนื่องจากมีความต้องการสารเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วมากขึ้น แท้จริงแล้วการศึกษาเกี่ยวกับสารตัวนี้ได้มีมาตั้งแต่ช่วงคริสต์ทศวรรษที่ 1950 -1960 สารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (potassium sodium niobate) หรือ KNN เป็นสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite) มีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3 ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตนั้นจะมีช่วงของมอร์ฟอทรอปิกเฟส (morphotropic phase) คือที่ร้อยละ 52.5 ของโซเดียม หรือที่ที่มีอัตราส่วนของโพแทสเซียมต่อโซเดียม ($\text{K} : \text{Na}$) เท่ากับ 1:1 โดยมีสูตรดังนี้คือ $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ เฟสมอร์ฟอทรอปิกนั้นเป็นบริเวณที่มีค่าสัมประสิทธิ์ควมู่ทางไฟฟ้าที่สูง จึงทำให้มีการศึกษาโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในบริเวณนี้เป็นจำนวนมาก โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเกิดจากสารละลายของแข็งระหว่างโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) และโซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3) และเกิดเป็นเฟสไดอะแกรมทวิภาคแบบซูด (pseudo binary) ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกตามอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงไป ดังตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.12 ณ ที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้างผลึกของ $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ เป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส โครงสร้างเฟสจะเปลี่ยนไปเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียส ซึ่งจะให้สมบัติเป็นพาราอิเล็กทริกตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตมีการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับความถี่มาก โดยความถี่จะส่งผลทำให้สภาพยอมสัมพัทธ์และการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเปลี่ยนแปลงไปอย่างมากได้



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟไกต์ของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต [11]

ตาราง 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

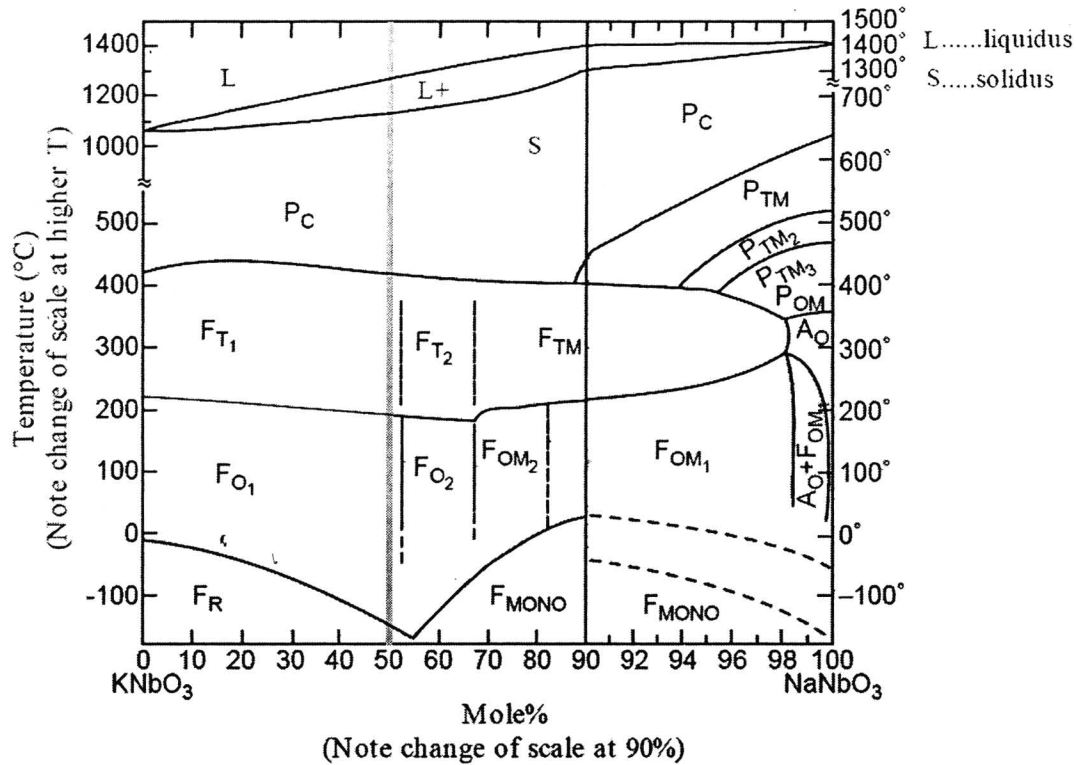
ช่วงอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) °C	โครงสร้างผลึก
< 200	ออร์โธโรมบิก
ตั้งแต่ 200 ถึง 420	เตตระโกนอล
> 420	คิวบิก



รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างผลึกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ [7]

ปกติแล้ววัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วมักมีค่าเพียโซอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำกว่าการใช้วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีเทียบเท่าวัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบนั้น จะต้องสร้างขึ้นจากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ หนึ่งในกลุ่มวัสดุนั้นได้แก่สารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต เนื่องจากพบว่ามีความหนาแน่นสูงและยังมีค่าเพียโซอิเล็กทริกที่น่าสนใจอีกด้วย ผลจากการศึกษาองค์ประกอบธาตุด้วย XRD และการศึกษาเชิงความร้อนของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ทำให้สามารถสร้างเฟสไดอะแกรมได้ดังรูปที่ 2.13 จากภาพจะช่วยอธิบายการเกิดโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ได้ดี ยกตัวอย่างเช่น โซเดียมไนโอเบต จะมีโครงสร้างเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิเหนือ 435 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่อุณหภูมิระหว่าง 435 ถึง 225 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิต่ำกว่าลบ 12 องศาเซลเซียส ลำดับของการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเย็นตัวลงจากอุณหภูมิที่มีความคล้ายคลึงกับที่เกิดขึ้นกับแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) ในโซเดียมไนโอเบตนั้นจะมีโครงสร้างแบบคิวบิกที่อุณหภูมิเหนือกว่า 630 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม เหนืออุณหภูมิเย็นตัวก็มีลำดับของการเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดขึ้นและจะกลายเป็นสารแอนไทร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเป็นต้น

จากภาพที่ 2.13 ยังช่วยแสดงให้เห็นถึงขอบเขตของโครงสร้างเฟสออร์โธโรมบิกที่มีความแตกต่างกันอยู่ที่ร้อยละ 52.5, 67.5 และ 82.5 ของโซเดียมไนโอเบต (ดังที่แสดงด้วยเส้นประในรูป) แม้ว่าปรกติแล้วโครงสร้างจะมีผลึกที่มีรูปร่างแบบออร์โธโรมบิกแต่ก็มักเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างไปประมาณ 10 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีลักษณะเป็นโมโนคลินิกแทน ทำให้ขอบบริเวณใกล้เคียงนี้เป็นบริเวณที่มีโครงสร้างผลึกผสมกันระหว่างเฟสของออร์โธโรมบิกกับเฟสของโมโนคลินิก



รูปที่ 2.13 แผนภาพเฟสไดอะแกรมแบบทวิภาค (Binary phase diagram) ของ KNbO₃– NaNbO₃

[17] (FR : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลที่มีปริมาณโพแทสเซียมสูง, (F_{MONO} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบโมนอกlinik), (F_{O1} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก), (F_{O2} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก), (F_{OM1} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกใน NaNbO₃ บริสุทธิ์), (F_{OM2} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบ ออร์โทโรมบิก), (F_{T1} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่มีปริมาณของโพแทสเซียมสูง), (F_{T2} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบเตตระโกนอล), (F_{TM} : เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่ได้จากการเติมสารเติมแต่ง), (A₀ : แอนไทร์เฟร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก), (P_C : พาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก), (P_{OM} : พาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก), (P_{TM} : พาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล), (P_{TM2} : พาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างคล้ายเตตระโกนอล), (P_{TM3} : พาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างคล้ายเตตระโกนอล)

อัตราส่วนของ K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ที่ชัดเจนนั้น ไม่มีการอธิบายด้วยข้อมูล JCPDF ที่แน่ชัด ระบุไว้ แต่จะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับเฟสของ KNbO₃ (Bmm2, $a = 0.5697$ nm, $b = 0.3971$ nm,

$c = 0.5721$ nm) จากรายงาน [22] จุดคูรีของ KNN จะมีค่าที่มากกว่า โดยที่เหนือ 200 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 องศาเซลเซียสถึง -160 องศาเซลเซียส นั้นจะมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกและเปลี่ยนแปลงเป็นรอมโบอีดรอลตามลำดับ อุณหภูมิหลอมเหลวของ KNbO_3 และ NaNbO_3 จะอยู่ที่ประมาณ 1040 และ 1420 องศาเซลเซียส บริเวณเส้น solidus และ liquidus ของ KNN จะอยู่ที่ 1140 และ 1280 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานที่เกี่ยวกับเฟสแบบสามองค์ประกอบ (ternary; $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$) มากเท่าที่ควร

ระบบเฟส $\text{K}_2\text{O} (\text{K}_2\text{CO}_3) - \text{Nb}_2\text{O}_5$ สามารถเกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ KNbO_3 ได้จากการหลอมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (incongruent) ที่อุณหภูมิ 1039 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดเฟสของ K_3NbO_7 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, KNb_3O_8 และ $\text{K}_6\text{Nb}_{44}\text{O}_{113}$ [23] รายงานที่มีการศึกษาเกี่ยวกับการเติมไนโอเบียมจำนวนมาก ($\text{KNbO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$) จะพบเฟสต่างๆ ดังต่อไปนี้ $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$, $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$, $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, $\text{KNb}_7\text{O}_{18}$ และ $\text{KNb}_{13}\text{O}_{33}$ [24-25] ปกติแล้วนั้น โครงสร้างของ KNbO_3 ที่มีความเป็นปริมาณสัมพันธ์กัน (stoichiometry) จะมีความเสถียรมาก อย่างไรก็ตามอัตราส่วนของโพแทสเซียมที่เปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยจะทำให้เกิดการแยกชั้นของเฟสเนื่องมาจากการดูดคายความชื้นอย่างรุนแรง (strongly hygroscopic) [26] $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ จะฟอร์มกับน้ำได้อย่างเสถียร โดยโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปแทรกในโครงสร้างที่เป็นชั้นๆ [27] งานที่ปรากฏในปี 1959 ซึ่งได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับเฟสโคอะแกรมของ $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \text{Nb}_2\text{O}_5$ จากทุกๆ ช่วงนั้นจะพบเฟสของโซเดียมไนโอเบตอยู่ 5 เฟสคือ Na_3NbO_4 , NaNbO_3 , $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, $\text{NaNb}_7\text{O}_{18}$ และ $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{25}$ [28] การที่มีปริมาณของ Nb_2O_5 มากเกินไปในระบบ เช่นระบบ $\text{NaNbO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ก็จะสามารถทำให้เกิดเฟสของโซเดียมไนโอเบตได้มากมายอาทิ $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_{\pm x}\text{Nb}_{3\pm x}\text{O}_{8\pm 2x}$, $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{31}$, $\text{NaNb}_7\text{O}_{18}$ และ $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ เช่นเดียวกันกับ NaNbO_3 [25, 29, 30]

ความแตกต่างขององค์ประกอบนั้นอาจเกิดขึ้นได้ ในบริเวณสารละลายของแข็งและ/หรือบริเวณที่มีอุณหภูมิที่เสถียรในเฟสที่มีไนโอเบียมมากดังที่ปรากฏในเฟสอะแกรมเดี่ยวของ $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ และ $\text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ซึ่งเกิดจากความคลาดเคลื่อนของปริมาณสัมพันธ์ของสารตั้งต้นอันสืบเนื่องมาจากการดูดคายความชื้นของสารประกอบอัลคาไลน์คาร์บอเนตมีสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง KNbO_3 และการระเหยของสารประกอบคาร์บอเนตในช่วงอุณหภูมิที่มีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง 700 ถึง 950 องศาเซลเซียส เป็นสาเหตุของการเกิดเฟสไนโอเบตเชิงซ้อน (polyniobate) ในระบบ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

นอกจากนี้ยังมีการรายงานคุณสมบัติของไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$ [17] ใ้ว่าสารผสมระหว่าง $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$ จะมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกกับส่วนผสมเกิดขึ้นน้อย โดยเกิดน้อยกว่าที่พบในระบบของเลดเซอโคเนต-

ไททานีต หรือ PZT และบริเวณมอร์โฟโทรปิกเฟสที่ 50.0% ของ NaNbO_3 จะให้ค่าเพียโซอิเล็กทริกที่มีค่าที่สูงมากที่สุด ($d_{33} = 88 \text{ pC/N}$ และ $k_p = 0.36$) จึงเป็นสาเหตุทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากสนใจที่จะศึกษา $(1-x)\text{KNbO}_3\text{-}x\text{NaNbO}_3$ ณ ส่วนผสมนี้

2.4.1 ความเป็นมาของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (K, NaNbO_3) [50]

การศึกษาเกี่ยวกับสารละลายโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ในยุคเริ่มแรกนั้น เน้นเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตด้วยการเพิ่มกระบวนการเผาผนึก (sinterability) การสังเคราะห์สารละลายของแข็ง โดยได้ใช้กระบวนการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม และใช้ผงตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอัลคาไลน์คาร์บอเนตคือ Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Nb_2O_5 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 – 950 องศาเซลเซียส [15, 18, 31, 32] สำหรับปัญหาหลักของการสังเคราะห์สารละลายของแข็งโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตคือการระเหยได้ง่ายของสารประกอบอัลคาไลน์ที่อุณหภูมิสูง ในงานของ Egerton และ Dillon [15] ได้เลือกเติมสารประกอบอัลคาไลน์คาร์บอเนตเกินขึ้นมาในปริมาณร้อยละ 0.1 โดยโมลในสารผสมตั้งต้น การกำจัดสารประกอบอัลคาไลน์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากันนั้น จะกรองออกด้วยสารละลาย K_2CO_3 ในปริมาณร้อยละ 2 หลังจากกระบวนการแคลไซน์ ซึ่งยังได้มีรายงานเพิ่มเติมไว้ในงานวิจัยของ Reisman และคณะ [33]

กระบวนการสังเคราะห์ด้วยสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม (solid – state synthesis) ของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตพบปัญหาหลายอย่างด้วยกัน ทางเลือกหนึ่งที่นิยมมากคือการเลือกใช้สารทำปฏิกิริยา (Reagent) ให้มีความเสถียรที่เหมาะสม ในกรณีนี้ได้เลือกใช้ธาตุอัลคาไลน์โดยสารประกอบอัลคาไลน์คาร์บอเนตมักนิยมนำไปใช้เป็นสารประกอบตั้งต้น แต่สารโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) นั้นเป็นที่ทราบกันว่าเป็นสารที่มีความไวต่อความชื้นในอากาศสูง [34] จึงทำให้มีการทดลองสังเคราะห์สารละลายโดยใช้สารอัลคาไลน์ไฮโดรเจนคาร์บอเนตแทน [35] นอกจากนี้ยังพบว่าโซเดียมโพแทสเซียมเทอร์เทรตเตตระไฮเดรต (โรเซลชอลด์) เป็นทางเลือกที่ดีทางหนึ่งในการเตรียมสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต โดยเฉพาะอย่างยิ่งการที่สามารถทำให้อัตราส่วนของโพแทสเซียมต่อไนโอเบียมนั้นมีอัตราส่วน 1 ต่อ 1 [34, 36] ในปี 2005 Pithan และคณะ [37] ได้รายงานถึงวิธีการสังเคราะห์โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตด้วยวิธีการใช้ตัวกลางแบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion-mediated synthesis) โดยในขั้นตอนผงอสังฐานที่มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 30 นาโนเมตรที่ได้จากกระบวนการสลายตัวในน้ำ (hydrolytic decomposition) ของโลหะอัลคาไลน์จะผสมกับสารละลายไนโอเบียมอีท็อกไซด์ในน้ำหรือน้ำมันไมโครอิมัลชัน ด้วยกระบวนการอบอ่อนของผงอสังฐานที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน [38] ผลที่ได้จากการทดลองพบว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยต่ออสังฐาน โครงสร้างของสาร ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) มีผล

เกี่ยวข้องกัน คือโครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่มีความเสถียรสูงที่อุณหภูมิห้องจะพบในอนุภาคที่มีความหยาบ หรือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยมากกว่า 200 นาโนเมตร ขณะที่ในอนุภาคที่มีความละเอียดกว่า หรือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยน้อยกว่า 200 นาโนเมตร จะพบเฟสกึ่งเสถียรโพลิมอฟไตรคลินิก ในรายงานของ Nobre และ Lanfredi [39] ได้ทำการสังเคราะห์สารละลายของแข็งของ $(K_{0.2}Na_{0.8})NbO_3$ โดยใช้กระบวนการอสัณฐานแบบซับซ้อน (amorphous-complex) หรือที่เรียกว่า กระบวนการระเหยเชิงเคมี โดยใช้โพแทสเซียมไนเตรด (potassium nitrate), โซเดียมไนเตรด (sodium nitrate), ไนโอเบียมแอมโมเนียมออกซาลเลท (niobium ammonium oxalate), ออกซาลิกแอซิด (oxalic acid) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide) เป็นสารตั้งต้น เช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์สารละลายของแข็งโซเดียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) [40] ซึ่งเฟสที่บริสุทธิ์จะได้จากอุณหภูมิการตกผลึกที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส

ในรายงานของ Bomlai และคณะ [42] ได้ศึกษาถึงเงื่อนไขของการเผาแคลไซน์และผลของการเติมสารอัลคาไลน์คาร์บอเนตเกินกว่าปรกติต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟสและสัณฐานวิทยาของอนุภาคผง $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ในรายงานชิ้นงานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมด้วยช่วงของอุณหภูมิเผาประมาณ 600 – 900 องศาเซลเซียส และทำการเติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 เกินในเป็นปริมาณร้อยละ 1, 3 และ 5 โดยโมล โดยสัดส่วนของ Na ต่อ K คือ 1 ต่อ 1 จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ของผงที่มีการเติมสารอัลคาไลน์คาร์บอเนตเกินในปริมาณร้อยละ 5 โดยโมลจะลดลงจาก 800 องศาเซลเซียสเป็น 700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ในโอเบียม-ออกไซด์ (Nb_2O_5) ที่ไม่ทำปฏิกิริยาจะหายไปจากสารผสมภายหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าที่ใช้แคลไซน์ผงที่ไม่ได้มีการเติม K และ Na โดยจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าประมาณ 200 องศาเซลเซียส ผงที่มีการเติมสารอัลคาไลน์คาร์บอเนตเกินร้อยละ 5 โดยโมลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงจะมีอนุภาคหยาบขนาดประมาณ 1.0 – 2.5 ไมโครเมตรและมีรูปร่างทรงแท่ง ในขณะที่ยิ่งงานที่ใช้สัดส่วนแบบปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric) หรือไม่ได้เติม K และ Na เกินซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกันจะให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยคือ 0.15 – 0.3 ไมโครเมตร ในการทดลองพบว่าเฟสของเหลวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส จากรายงานได้ทำการอ้างอิงกับเฟสไดอะแกรมของระบบ Na_2CO_3 – K_2CO_3 ซึ่งจะแสดงช่วงอุณหภูมิที่ต่ำสุดที่จะเกิดการหลอมได้คือประมาณ 710 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานที่มีการเติมสารผสมอัลคาไลน์คาร์บอเนตที่มีปริมาณร้อยละ 55 โดยโมล เนื่องจากการเกิดเฟสของเหลวนี้เอง จึงส่งผลให้อัตราการขนส่งมวลสารมีเพิ่มมากขึ้น ลักษณะที่เกิดขึ้นนี้จะส่งผลทำให้สารละลายของแข็งของระบบมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นแม้อุณหภูมิจะต่ำลง อย่างไรก็ตามการเติมสารอัลคาไลน์คาร์บอเนตในอัตราส่วนร้อยละ 5 โดยโมลนี้ก็ส่งผลให้



ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่ต่ำ เนื่องจากมีกระบวนการเติบโตของอนุภาคและการเกิดคอขวด (necking) ระหว่างอนุภาคเข้ามาแทนที่ในระหว่างขั้นตอนของการเผา

ในงานวิจัยล่าสุด Hagh และคณะ [43] ได้รายงานถึงความสัมพันธ์ของกระบวนการและคุณสมบัติของการเจือ Li, Ta และ Sb ลงในสารละลายของแข็งโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต การสังเคราะห์จะศึกษาในรูปแบบสถานะของแข็งที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบคือ แบบออกไซด์ผสม (mixed-oxide) และแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) ในกรณีดั้งเดิม สารละลายของแข็งจะสังเคราะห์โดยตรงจากสารผสมคาร์บอเนตและออกไซด์ ต่อมาจึงมีความสนใจสังเคราะห์สารประกอบทวิภาค เช่น โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3), โซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3), โพแทสเซียมแทนทาลาต (KTaO_3), โซเดียมแอนติโมเนต (NaSbO_3) และลิเทียมแอนติโมเนต (LiSbO_3) โดยจะนำสารผสมเหล่านี้มาผสมเข้าด้วยกัน เพื่อทำให้เกิดองค์ประกอบของ $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ โดยในรายงานได้กล่าวถึงผลกระทบจากความชื้นไว้เช่นกัน โดยทำการเปรียบเทียบผลของชิ้นงานที่ได้โดยไม่ผ่านกระบวนการใด กับชิ้นงานที่ผ่านการอบสารตั้งต้น (เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง) การเปรียบเทียบเพิ่มเติม ผงตั้งต้นจะได้จากการเตรียมในห้องทดลองและในบรรยากาศเฉื่อย เช่น อาร์กอน ในกระบวนการเผานี้ ชิ้นงานเซรามิกจะถูกครอบด้วยฟรอยด์ทองคำขาวหรือแพลตินัม (platinum) และไม่ครอบด้วยฟรอยด์ทองคำขาวภายใต้บรรยากาศแบบออกซิเจน ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะทำการวิเคราะห์อิทธิพลของบรรยากาศแบบออกซิเจนต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า การอบชิ้นงานและใช้บรรยากาศเฉื่อยกับผงตั้งต้นจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติไฟฟ้าเชิงกลได้ จากการทดสอบดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของการระมัดระวังความชื้นในระหว่างการเตรียมสารละลายของแข็งโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ซึ่งยังรวมถึงสารตั้งต้นอื่นๆ ที่มีความไวต่อความชื้น จากการเตรียมทั้งสองแบบดังที่ได้กล่าวมานั้นจะให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกลที่คล้ายคลึงกัน ผู้เขียนได้สรุปไว้ว่ากระบวนการแบบผสมออกไซด์มีความเหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต เนื่องจากจะสามารถลดขั้นตอนเพิ่มเติมที่มาจากกระบวนการแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้ นอกจากนี้อัตราของการผ่านแก๊สออกซิเจนในปริมาณมากๆ จะมีผลทำให้เพิ่มคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ให้มีค่าที่สูงได้เช่นกัน

2.5. เอกสารที่เกี่ยวกับงานวิจัย

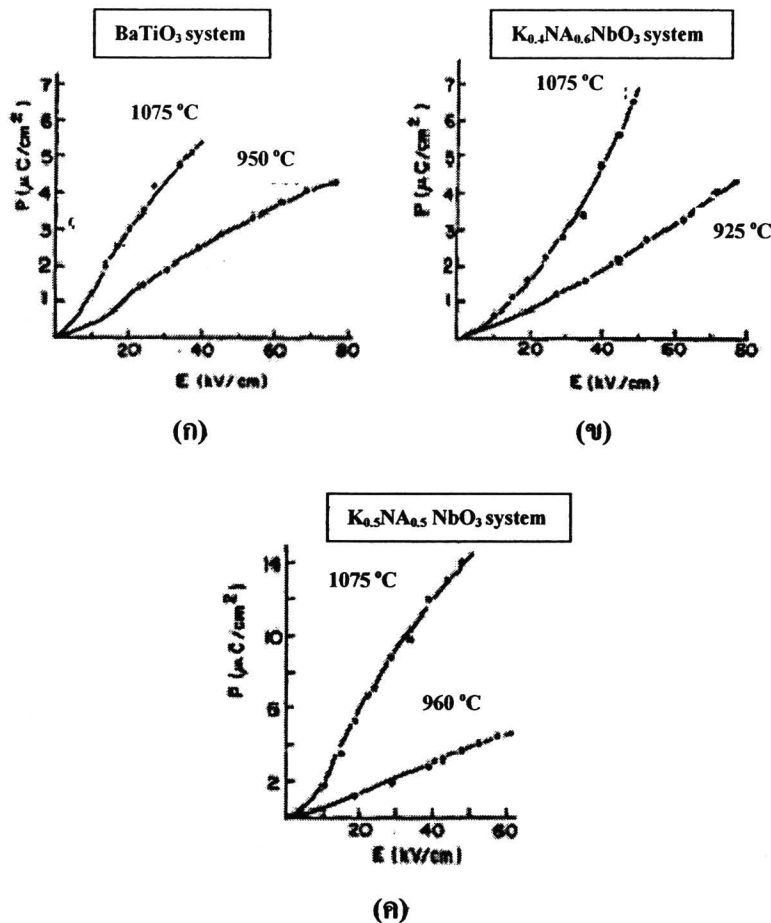
ในปีคริสต์ศักราช 1959 Egerton และ Dillon [15] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต โดยได้เริ่มทำการศึกษาจากการปรับเปลี่ยนร้อยละโดยโมลของโซเดียมใน โอเบตที่ผสมเข้ากับโพแทสเซียมในโอเบตตั้งแต่ร้อยละ 50 ไปจนถึงร้อยละ 98 โดยโมล ซึ่งงานที่ได้มีความหนาแน่นเมื่อเทียบกับทางทฤษฎีอยู่ที่ร้อยละ 94 ถึง 97 ตามลำดับ ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าที่อัตราส่วนร้อยละ 50 โดยโมลจะมีสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ต่ำ แต่จะมีค่าสัมประสิทธิ์คู่วบในแนวรัศมีที่สูง

ในปีคริสต์ศักราช 1967 Haertling [31] ได้ทำการศึกษาถึงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต โดยได้ทำการศึกษาถึงรูปร่างและค่าที่ได้จากวงฮิสเทอรีซิสที่อัตราส่วนร้อยละของโพแทสเซียมในโอเบตที่แตกต่างกัน พบว่าเกิดการเพิ่มขึ้นของสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันเมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมในโอเบตขึ้น โดยมีสาเหตุมาจากโซเดียมในโอเบตมีสมบัติที่ไม่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและจะแสดงสมบัติเป็นแอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริกนอกจากนี้พบว่าอัตราส่วนของโซเดียมในโอเบตและโพแทสเซียมในโอเบตที่ร้อยละ 50 โดยโมล จะมีค่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเองสูงที่สุดที่ $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันที่ต่ำที่สุดที่ $8 \text{ kV}/\text{cm}$

ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2006 Birol และ Damjanovic [44] ได้ศึกษาสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตด้วยวิธีการด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม เพื่อเป็นการลดขั้นตอนการเตรียมที่ซับซ้อนและยุ่งยากจากการใช้เทคนิคการอัดแบบกดร้อนโดยอาศัยการควบคุมปัจจัยต่างๆ ทั้งความชื้นและอุณหภูมิในการเผาผนึกเพื่อให้ได้ชิ้นงานเซรามิกที่มีความหนาแน่นที่สูง จากการศึกษาพบว่าสามารถทำการเตรียมชิ้นงานเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งจะให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ $100 \text{ pC}/\text{N}$ จากนั้นได้ทำการศึกษาวงฮิสเทอรีซิส ซึ่งได้ค่าสนามลบด้างแม่เหล็กที่ประมาณ $20 \text{ kV}/\text{cm}$ และ สภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

สำหรับงานวิจัยเกี่ยวกับแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต เริ่มมีการศึกษากันอย่างแพร่หลายมาตั้งแต่ช่วงคริสต์ศักราช 1990 ในปีคริสต์ศักราช 1969 โดย Borrelli และคณะ [45] ได้ศึกษาสมบัติไฟฟ้าเชิงแสงและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกของ $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ และ BaTiO_3 การตรวจสอบพฤติกรรมของโดเมนภายในชิ้นงานทำได้โดยการวัดค่าทางไดอิเล็กทริกและฮิสเทอรีซิสเชิงแสง ผลแสดงในรูปที่ 2.14 โดยค่าเหล่านี้จะเห็นได้ชัดเมื่อผลึกมีขนาดใหญ่ ความสัมพันธ์ของผลึกและโพลาริเซชันแสดงดังตารางที่ 2.2 ซึ่งผลของการทดลองพบว่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะปรากฏได้ชัดเมื่อชิ้นงานมีขนาดผลึกประมาณ 0.2

ไมโครเมตรหรือมากกว่านั้น ทำให้ชิ้นงานเกิดลักษณะที่ขุ่นมัว เนื่องจากเกิดการกระเจิงของแสง ดังนั้นชิ้นงานจะส่งผ่านแสงได้ในบริเวณแคบๆ เท่านั้น นอกจากนี้ในรายงานยังแสดงผลการศึกษา ลักษณะไบรีฟริน -เจนซ์ (birefringence) ว่าจะมีค่าที่น้อย และค่าสวิตช์ทางแสงกึ่งเสถียรจะเกิดขึ้น เมื่อให้พัลส์ในช่วง 105 V/cm, 100 μ s อัตราส่วนของการส่องผ่านของแสงที่วัดได้จากโพลาไรเซอร์คือ 2 : 1



รูปที่ 2.14 กราฟแสดงโพลาไลเซชันต่อสนามไฟฟ้า (ก) แก้วเซรามิก BaTiO₃ ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 1075 °C (ขนาดผลึก ~1 ไมโครเมตร) และ 975 °C (ขนาดผลึก ~0.1 ไมโครเมตร) (ข) แก้วเซรามิก K_{0.4}Na_{0.6}NbO₃ ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 1075 °C (ขนาดผลึก ~1 ไมโครเมตร) และ 975 °C (ขนาดผลึก ~0.2 ไมโครเมตร) (ค) แก้วเซรามิก K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 1075 °C (ขนาดผลึก ~1 ไมโครเมตร) และ 960 °C (ขนาดผลึก ~0.2 ไมโครเมตร)

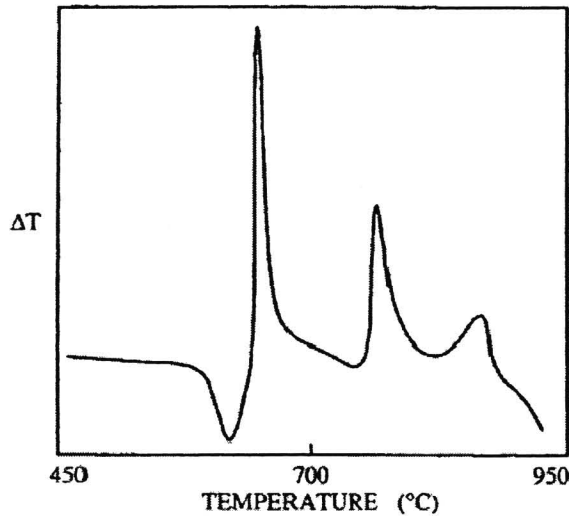
ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงการเปรียบเทียบขนาดของผลึกกับค่าโพลาริเซชันของระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) โดย $E = 16 \text{ kV/cm}$

Material	Crystal Size	P $\mu\text{C/cm}^2$	P_{rem} $\mu\text{C/cm}^2$
Ceramic ^(*)	6 μ	35	33
Glass-ceramic (1075°C)	~1 μ	4.2	0.8
Glass-ceramic (925°C)	<0.2 μ	1.0	~0.2

(* G.H. Haertling et.al. [31])

ในปีคริสต์ศักราช 1991 Nobuko S. VanDamme และคณะ [51] ได้ศึกษาเซรามิกโปร่งใสที่ประดิษฐ์จากสตรอนเตียมแบเรียมไนโอเบต (strontium barium niobate, SBN) อัตราส่วนที่ผู้รายงานเลือกทำการศึกษาก็คือ $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$) การเตรียมผงสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการผสมออกไซด์ การขึ้นรูปชิ้นงานจะอาศัยเทคนิคการกดอัดทุกทิศทางในบรรยากาศออกซิเจน (oxygen HIPing) และตามด้วยการเผาผนึกเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานจากการทดลองพบว่า การเติบโตของเกรนจะขัดขวางกลไกการเพิ่มความหนาแน่น ทำให้ชิ้นงานที่เตรียมได้มีความหนาแน่นลดลง ชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมจากการเผาผนึกเพื่อเพิ่มความหนาแน่นเพียงอย่างเดียวจะมีความหนาแน่นสูงเพียงร้อยละ 98 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างพบว่าเซรามิกที่เตรียมเป็นเฟสเดียวของ SBN และมีโครงสร้าง TTB หรือ เตตระโกนอลทั้งสแตบิลโรนส์ ซึ่งมักแสดงพฤติกรรมรีแลกเซอร์ เซรามิกที่เตรียมด้วย HIP และตามด้วยการเผาผนึกที่ความดันต่ำ จะให้ความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นร้อยละ 99 และในบางชิ้นงานตัวอย่างจะแสดงลักษณะที่โปร่งแสง ในชิ้นงานที่มีค่าการส่งผ่านของแสงสูงจะมีค่าสัมประสิทธิ์ extinction ที่แตกต่างกันตามช่วงความยาวคลื่นคือ 600, 1450 และ 2000 นาโนเมตรจะมีค่าสัมประสิทธิ์ extinction เท่ากับ 30.4, 5.8 และ 2.4 cm^{-1} ตามลำดับ สุกท้ายผลการศึกษาสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงแสงแบบเส้นตรง (linear electrooptic coefficient) ในเซรามิก $Sr_{0.55}Ba_{0.45}Nb_2O_6$ จะมีค่า r_{33} และ r_{13} ที่ช่วงความถี่ 633 นาโนเมตรเท่ากับ 46×10^{-12} และ $21 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ ตามลำดับ

ในปีคริสต์ศักราช 2001 Vernacotola และคณะ [46] รายงานว่า ผลึกของโพแทสเซียมไนโอเบตสามารถเกิดในระบบแก้วโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกตที่มีปริมาณของซิลิกาน้อยกว่าร้อยละ 36 โดยโมล และสารละลายของแข็งของ $(K/Na)NbO_3$ ได้จากการปลูกผลึกด้วยความร้อนของแก้วโซเดียม-โพแทสเซียม-ไนโอเบียม-ซิลิเกต ที่มีปริมาณของซิลิการ้อยละ 24 โดยโมล

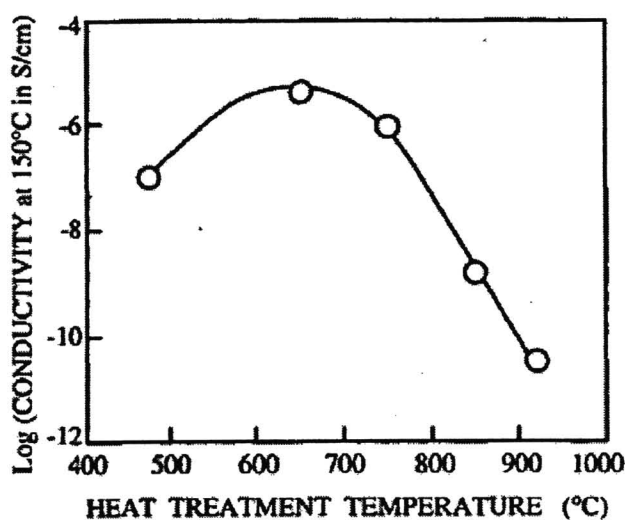


รูปที่ 2.15 กราฟ DTA แสดงพฤติกรรมทางความร้อนของแก้ว $38\text{K}_2\text{O}-38\text{Nb}_2\text{O}_5-24\text{SiO}_2$

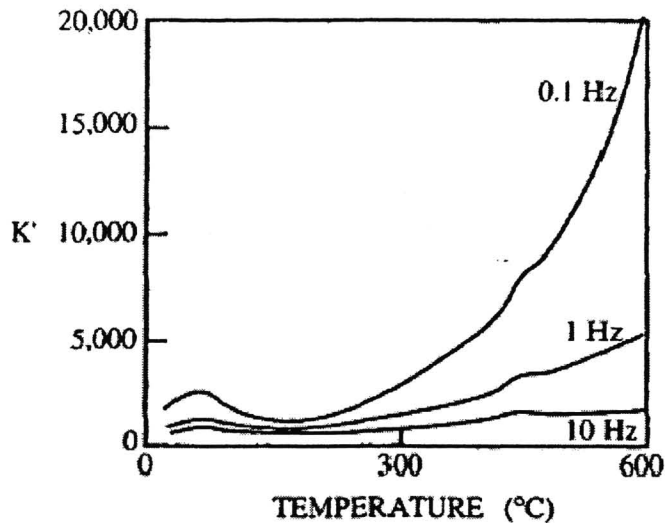
ผลวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของแก้วที่มีส่วนผสม $38\text{K}_2\text{O}-38\text{Nb}_2\text{O}_5-24\text{SiO}_2$ แสดงดังรูปที่ 2.15 จะพบว่าพีคที่เกิดขึ้นจะแสดงลักษณะของ endothermic ที่อุณหภูมิประมาณ $596\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเกิด exothermic ที่อุณหภูมิประมาณ 640 , 765 และ $863\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากการวิเคราะห์ด้วย x-ray พบว่า แก้วที่ผ่านความร้อนช่วงอุณหภูมิ $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะมีเฟสของ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ และ K_3NbO_4 ในแก้วที่ผ่านความร้อนช่วงอุณหภูมิ $756\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะยังคงมีเฟสของ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ อยู่แต่เฟสของ K_3NbO_4 จะลดลงและปรากฏเฟสใหม่คือ $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ นอกจากนี้จะพบเฟสของ KNbO_3 ปรากฏเล็กน้อยในแก้วที่ผ่านความร้อนในช่วงอุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากการทดลองพบว่าแก้วที่มีปริมาณของซิลิกาสูงจะปรากฏเฟสที่มีซิลิการ่วมเช่น $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ขณะที่แก้วที่มีปริมาณของซิลิกาต่ำจะปรากฏเฟสของโพแทสเซียมไนโอเบียมออกไซด์ เฟสที่มีปรากฏได้แก่ KNbO_3 , K_3NbO_4 , $\text{K}_3\text{Nb}_{18}\text{O}_{49}$ และ $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ในแก้วที่มีซิลิกาน้อยกว่าร้อยละ 20 โดยโมลซึ่งเป็นอัตราส่วนของซิลิกาที่น้อยที่สุดที่จะใช้หลอมเป็นแก้วได้นั้นจะพบเฟสของแก้วและ KNbO_3 ในแก้วที่มีอัตราส่วนของซิลิกาอยู่ร้อยละ 32 – 36 โดยโมลจะปรากฏเฟสของ KNbO_3 , K_3NbO_4 และ $\text{K}_3\text{Nb}_{18}\text{O}_{49}$ ซึ่งเมื่อให้ความร้อนในการปลูกผลึกแก้วเหล่านี้แล้ว เฟสของซิลิกา $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ จึงจะเริ่มปรากฏร่วมกัน

ผลของพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของแก้วเซรามิกโพแทสเซียม-โซเดียม หรือแก้วที่มีองค์ประกอบคือ $5\text{Na}_2\text{O} - 33\text{K}_2\text{O} - 38\text{Nb}_2\text{O}_5 - 24\text{SiO}_2$ พบว่าก่อนการปลูกผลึกนั้น พฤติกรรมทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการผสมสารประกอบอัลคาไลน์ โดยค่าทางไฟฟ้าจะลดลงเป็นอย่างมาก เมื่อให้ความร้อนประมาณ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เข้าไปพร้อมๆ กับการวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่าทางไฟฟ้าก็มีแนวโน้มที่ลดลงเช่นเดียวกัน สืบเนื่องมาจากการที่ไอออนของโซเดียมจะเข้าไปแทนที่โพแทสเซียมนั่นเอง ในแก้วที่ปลูกผลึกจะมีพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นไปดังรูปที่ 2.15 ความสามารถ

ในการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมีค่าสูงสุดในแก้วที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 650 °C จากนั้นสภาพการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกจะเพิ่มขึ้น สาเหตุที่การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอาจเกิดมาจาก 2 สาเหตุ หรืออย่างใดอย่างหนึ่งคือสารประกอบอัลคาไลไลน์เกิดขึ้นน้อย หรือสารประกอบอัลคาไลไลน์อย่างใดอย่างหนึ่งถูกกำจัดออกไป อย่างไรก็ตามการลดลงของสภาพการนำไฟฟ้าในแก้วที่ปลูกผลึกที่อุณหภูมิสูงเป็นผลจากการเคลื่อนที่พาหะประจุของไอออนอัลคาไลไลน์ภายในชิ้นงาน จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของความถี่ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 2.17 จะเห็นได้ว่าแก้วที่ได้จะมีอุณหภูมิอยู่ที่ 450 °C ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากเฟสของ KNbO_3 ทำให้พอสรุปได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียม-ไนโอเบตนั้นขึ้นกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสมบัติทางไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชนิดนี้ขึ้นกับกรเกิดแก้วคงค้าง (residual glass) โดยไม่ได้เป็นผลมาจากผลึกที่เป็นเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกภายในเนื้อแก้ว นอกจากนี้แก้วเซรามิกที่ได้ยังมีส่วนประกอบของเฟสอื่นๆ ที่ไม่ใช่เฟอร์โรอิเล็กทริก (non-ferroelectric phase) อยู่ด้วย



รูปที่ 2.16 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกต่อสมบัติทางไฟฟ้าในแก้ว $5\text{Na}_2\text{O} - 33\text{K}_2\text{O} - 38\text{Nb}_2\text{O}_5 - 24\text{SiO}_2$



รูปที่ 2.17 ผลของอุณหภูมิค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเบสที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 925 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง

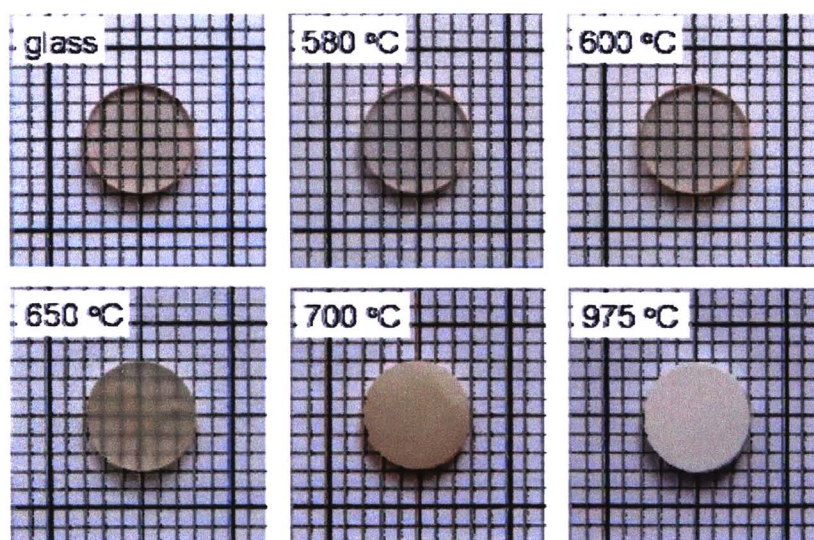
ในปีคริสต์ศักราช 2003 Petrovskii และคณะ [47] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของระบบ แก้ว $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณของไนโอเบียมระหว่างร้อยละ 5 – 39 โดยโมล และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอุณหภูมิคงที่ (isothermal) ที่อุณหภูมิแตกต่างกันด้วยเครื่องวิเคราะห์ Small- angle X-ray scattering (SAXS) และเครื่องวิเคราะห์ X-ray powder diffraction พบว่าแก้วที่มีส่วนประกอบของไนโอเบียมร้อยละ 15 โดยโมล หรือมากกว่านั้น จะเกิดการแยกชั้นของเฟส เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานพบว่าจะเกิดผลึกของ NaNbO_3 มากในบริเวณที่มีปริมาณของ Nb_2O_5 สูง นอกจากนี้แต่ละบริเวณของแก้วจะมีโครงสร้างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและปรากฏผลึกเล็กๆ ของ NaNbO_3 ที่ถูกล้อมรอบด้วยชั้นของเมทริกซ์ซิลิเกต ค่าความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาสามารถหาคร่าวๆ ได้จากขนาดของบริเวณเฟสที่เกิดการแยกชั้น โดยปริมาณของไนโอเบียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของเฟสที่แยกชั้นลดลง ซึ่งจะทำให้ค่าสูญเสียจากการกระเจิงของแสงลดลง และเพิ่มค่าการส่องผ่านในชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการความร้อน ผลของการแทรกสอดมีความเกี่ยวข้องกับโครงสร้างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันในบริเวณที่มีไนโอเบียมเป็นปริมาณมากและยังช่วยเพิ่มความโปร่งใสในชิ้นงานได้

ในปีคริสต์ศักราช 2004 Zhilin และคณะ [48] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของแก้วที่มีส่วนผสมของ $x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (66-x)\text{SiO}_2 - 19\text{Na}_2\text{O} - 11\text{K}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{BaO}$ เมื่อ x มีค่าเท่ากับร้อยละ 5 – 39 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 610 – 700 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องวิเคราะห์ Small- angle X-ray scattering (SAXS) และเครื่องวิเคราะห์ X-ray powder diffraction พบว่าในแก้วที่มีปริมาณ x



มากกว่าร้อยละ 15 โดยโมล จะเกิดผลึกของ NaNbO_3 ในบริเวณที่มีปริมาณของ Na ในโอเบตสูง และ จะเกิดการแยกชั้นของผลึก NaNbO_3 ที่เป็นเฟสกึ่งเสถียรกับชั้นของแก้วซิลิเกต ซึ่งชั้นซิลิเกตเหล่านี้ จะไปยับยั้งกระบวนการแพร่และทำให้เกิดความเสถียรในโครงสร้างที่อุณหภูมิระหว่าง 750 – 800 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าแก้วเซรามิกที่มีความโปร่งแสงสูงจะให้ค่าคงที่ไฟฟ้าเชิงแสง ดัชนีหักเหแบบไม่เป็นเส้นตรง และสัมประสิทธิ์การดักคลื่นแบบไม่เป็นเส้นตรงที่มีค่าสูง

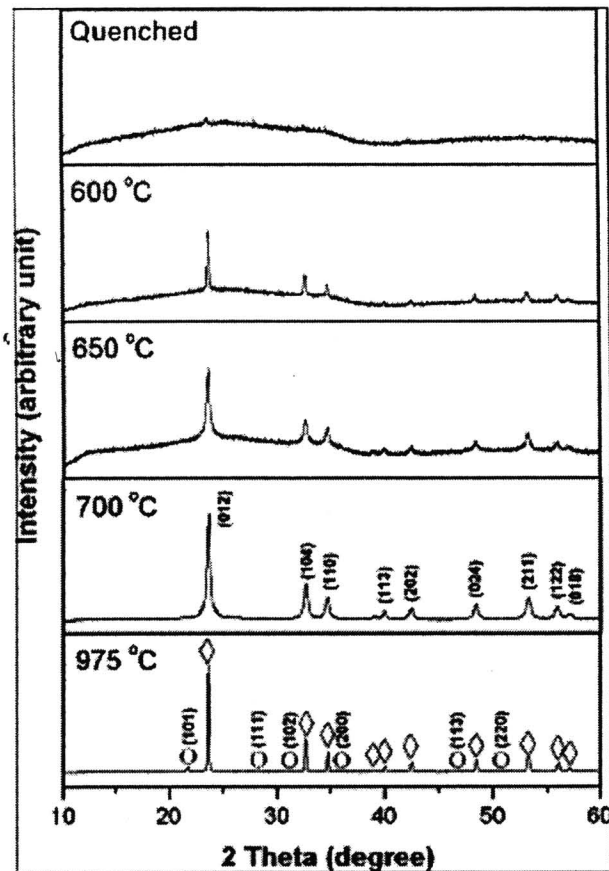
ในปีคริสต์ศักราช 2009 Prapitpongwanich และคณะ [52] ได้ทำการศึกษาผลึกเฟร์โรอิเล็กทริกเติมไนโอเบตในระบบแก้ว $(100-x)\text{LiNbO}_3 - x\text{SiO}_2$ โดย x มีค่าประมาณร้อยละ 20 – 35 โดยโมล ซึ่งการเตรียมวิธีนี้เรียกว่าอินคอร์ปอเรชัน (incorporation method) การทดลองเริ่มจากการหลอมสารผสมที่อุณหภูมิ 1300 – 1350 °C ในถ้วยหลอมทองคำขาว น้ำแก้วที่ได้จะถูกทำให้เย็นอย่างรวดเร็วในเบ้าทองเหลืองโดยการกดทับ นำชิ้นงานไปให้ความร้อน (preheat) ที่อุณหภูมิประมาณ 550 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 1 K-min⁻¹ ชิ้นงานที่ผ่านการให้ความร้อนแล้วจะถูกนำไปอบอ่อน (anneal) ที่อุณหภูมิ 580 ถึง 975 °C เป็นระยะเวลานาน 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเพิ่มขึ้นแล้วลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 K-min⁻¹ ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ลักษณะชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

จากนั้นจึงนำชิ้นงานไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วย XRD ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าพีคที่เกิดขึ้นตรงกับมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 20-0631 ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ LiNbO_3 แต่หลังจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 975 °C พบว่าชิ้นงานมีโครงสร้างของคริสโตบาไลต์ (cristobalite) เกิดขึ้นแทรกกับโครงสร้าง LiNbO_3 ซึ่งโครงสร้างคริสโตบาไลต์นี้ตรงกับ

มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0512 เมื่อทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าแก้วเหล่านี้มีผลึกที่เล็กในระดับนาโนเมตร โดยขนาดของแก้วจะแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน ผลของอุณหภูมิต่อขนาดผลึกแสดงให้เห็นดังตารางที่ 2.3

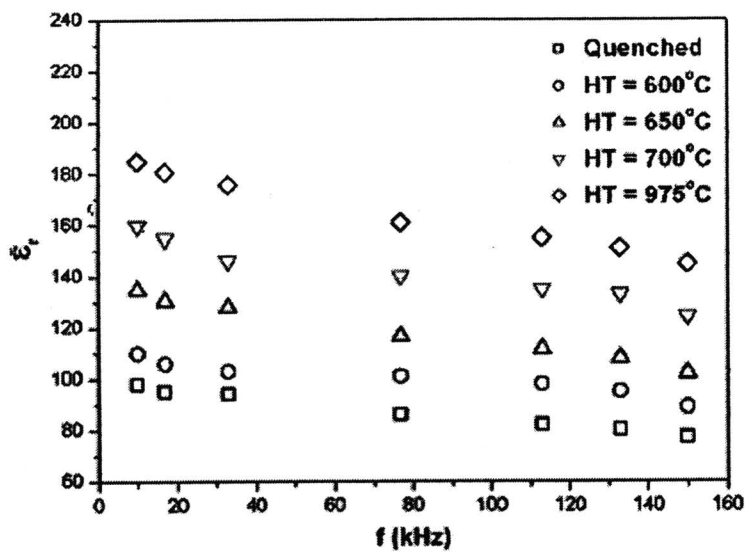


รูปที่ 2.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแก้วที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงขนาดผลึกของแก้วที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ

SiO ₂ concentration in mol%	Mean crystallite sizes (in nm) of annealed samples			
	600 °C	650 °C	700 °C	975 °C
20	15	20	35	42
25	14	23	37	43
30	17	26	42	>50
35	25	47	48	>50

ในรายงานยังได้ทำการศึกษาถึงสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วที่อุณหภูมิอบอ่อนแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.20 พบว่าชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนจะมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการอบอ่อน และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อนและจะแสดงค่าที่ลดลงตามความถี่ที่เพิ่มสูงขึ้น จากการทดลองพอสรุปได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วชนิดนี้อยู่ในช่วงระหว่าง 75 – 190



รูปที่ 2.20 รูปแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของแก้วที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน