Executive Summary

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

การวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ๆที่มีสมบัติสำคัญๆดียิ่งขึ้น มีข้อด้อยลดน้อยลง มีความหลากหลาย ในการทำงานหรือประยุกต์ใช้งานเพิ่มมากขึ้น สามารถนำมาทดแทนหรือใช้งานร่วมกับวัสดุชนิดเดิมๆ ที่มีขีดจำกัด หรือมีอายุการใช้งานน้อย ตลอดจนถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพของวิธีการผลิตที่ใช้กันอยู่ให้ดียิ่งขึ้น ต่างก็ล้วนแล้วแต่เป็นหัวใจสำคัญของการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ทางด้านชิ้นส่วนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั้งสิ้น และก็ยังคงเป็นหนึ่งในประเด็นสำคัญที่มีความท้าทายต่อบรรดานักวิจัยในวงการนี้ มาโดยตลอด ซึ่งการศึกษาวิจัยเพื่อนำไปสู่การพัฒนาคุณภาพในส่วนนี้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจในธรรมชาติหรือศาสตร์ของตัววัสดุ กระบวนการผลิตที่เลือกใช้ และความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการผลิตที่มีผลต่อการเกิดเฟส โครงสร้าง และสมบัติสำคัญๆของวัสดุที่ได้

วัสดุในกลุ่มเพอรอพสไกต์รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก อย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PMN, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PNN, และ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN นั้น จัดได้ว่าเป็นวัสดุในกลุ่มเฟร์โรอิเล็กทริก ที่ได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวางทั้งในเชิงวิชาการและในเชิงพาณิชย์ เพื่อสนับสนุนงานทางด้านอุตสาหกรรม การพาณิชย์ การผลิตแบบ mass production ที่ต้องอาศัยเครื่องจักรกลอัตโนมัติที่ทันสมัยและมีความแม่นยำสูง ตลอดจนถึงเรื่องของการอำนวยความสะดวกให้แก่มนุษย์ ในการดำรงชีวิตประจำวันในรูปแบบต่างๆ ที่ครอบคลุมไปแทบทุกด้าน ไม่ว่าจะเป็นอุปกรณ์ภายในบ้าน ในที่ทำงาน อุปกรณ์ทางการแพทย์ ทางการกีฬาและบันเทิง ทางการคมนาคมติดต่อสื่อสาร ทางการศึกษาและทางเศรษฐกิจ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การจ้างงานในแถบเอเชียดังตัวอย่างที่ปรากฏอยู่ตามนิคมอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นต้น สำหรับตัวอย่างของการนำวัสดุเหล่านี้มาประยุกต์ใช้เป็นชิ้นส่วนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ประเภทต่างๆได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) เซนเซอร์ (sensors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) หม้อแปลงไฟฟ้า (transformers) อุปกรณ์ตรวจสอบตำหนิหรือรอยแตกร้าวในวัสดุแบบไม่ทำลาย (non-destructive testing detectors) และอุปกรณ์ทางการแพทย์ชนิดต่างๆ เช่น หัวตรวจวัดอัลทราซาวด์ (ultrasonic probe) หัวตรวจวัดความดันโลหิต (blood pressure probes) และหุ่นยนต์ขนาดจิ๋ว (microrobots) สำหรับใช้ในการตรวจวินิจฉัยอวัยวะภายในร่างกายแบบไร้สาย เป็นต้น

สารเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอิเล็กทรอเซรามิก (electroceramics) ส่วนมากจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอพสไกต์ (perovskite structure) โดยมีทั้งแบบเพอรอพสไกต์อย่างง่าย (simple perovskite: สูตร ABO_3) เช่น $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ และ $SrTiO_3$ เป็นต้น และแบบเพอรอพสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite: สูตร $(A,A')(B,B')O_3$) เช่น $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ และ $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ เป็นต้น [1-3]

โดยทั่วไปแล้ว สารเฟร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ โดยการพิจารณาจากลักษณะของการเปลี่ยนสถานะของเฟสและการตอบสนองต่อความถี่ของสัญญาณไฟฟ้า คือ สารเฟร์โรอิเล็กทริก แบบปกติ (normal ferroelectrics) และสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectrics) ซึ่งสารในกลุ่มแรกจะมีการเปลี่ยนสถานะของเฟสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (sharp phase-transition) บริเวณอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_C) และมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ ในขณะที่สารในกลุ่มที่สองนั้นจะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะของเฟสแบบช้าๆและแผ่ออก เป็นแถบกว้าง (diffuse and disperse phase-transition) และที่สำคัญต้องแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก (ทั้งค่า dielectric constant และค่า dielectric loss) ไปตามความถี่ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันอย่างชัดเจน [4-6] ตัวอย่างสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่สำคัญ ได้แก่ $BaTiO_3$ หรือ BT ซึ่งถูกจัดให้เป็นต้นแบบของสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ $PbTiO_3$ หรือ PT และ $Pb(Zr,Ti)O_3$ หรือ PZT ซึ่งถูกจัดให้เป็นต้นแบบของสารพิโซอิเล็กทริก [7-13] สำหรับตัวอย่างของสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ที่สำคัญ ได้แก่ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PMN, $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ หรือ PIN, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PNN, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN และ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) หรือ PCN เป็นต้น [4-6]

สำหรับสารเพอรอพสไกด์รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Lead-based perovskite relaxor ferroelectrics) นั้น มีสูตรทั่วไปคือ $Pb(B,B')O_3$ โดย B เป็นแคตไอออนชนิดที่มีเวเลนซีค่าน้อยๆ (เช่น Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} และ Fe^{3+} เป็นต้น) ส่วน B' เป็นแคตไอออนชนิดที่มีเวเลนซีค่ามาก (เช่น Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+} และ W^{5+} เป็นต้น) และถือได้ว่าเป็นสารรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกชนิดที่ได้รับความนิยมสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitors หรือ MLC) อุปกรณ์ชุดคู่ควบไฟฟ้าเชิงกล(electro-mechanical coupling devices) และตัวขับเร้า (actuators) เป็นต้น [1-5] อย่างไรก็ตาม สารรีแลกเซอร์ก็ยังมีข้อจำกัดหรือปัญหาที่ก่อให้เกิดประเด็นที่สำคัญมาก ก็คือ ปัญหาในเรื่องของการควบคุมปริมาณสารสัมพันธ์ของสารเป้าหมายในกระบวนการผลิต ทั้งในขั้นตอนการสังเคราะห์ผงและในการประดิษฐ์เป็นเซรามิก เนื่องจากในการสังเคราะห์ผงสารรีแลกเซอร์มักจะพบกับปัญหาการเกิด เฟสไพโรคลอร์ (เฟสที่ไม่ต้องการ) ซึ่งมีเสถียรภาพสูงกว่าปะปนอยู่กับเฟสเพอรอพสไกด์ของสารเป้าหมายอยู่เสมอ ส่วนปัญหาสำคัญๆในขั้นตอนการประดิษฐ์เป็นเซรามิก ก็คือ การที่สารรีแลกเซอร์มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่อ่อนไหวไปตามการเปลี่ยนแปลงของเงื่อนไขในการเผาซินเทอร์ได้ค่อนข้างมาก และต้องมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาที่อุณหภูมิสูงๆเพื่อป้องกันปัญหาเรื่องการเกิด PbO-loss ที่มักจะนำไปสู่การเกิดเฟสแปลกปลอมรวมทั้งเฟสไพโรคลอร์ที่สามารถจะส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ อย่างรุนแรง เป็นต้น [1-6] ซึ่งโครงการวิจัยนี้ก็มีทิศทางการวิจัยที่มุ่ง

แก้ไขปัญหาหรือตอบคำถามสำคัญ 2 ข้อที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการผลิตสารรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ก็คือ

1) ทำอย่างไรจึงจะสามารถทำการสังเคราะห์ผงสารเหล่านี้ให้ปราศจากเฟสไพโรคลอร์หรือให้มีเหลือน้อยที่สุดได้สำเร็จ และ

2) ทำอย่างไรจึงจะสามารถรักษาเสถียรภาพของเฟสเพอรอพสไกด์ที่ได้มาให้คงอยู่ในเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงหลังจากต้องผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงๆได้สำเร็จ

เลดซิงค์ไนโอเบตสูตร $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN ซึ่งเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกกลุ่มรีแลกเซอร์ ที่มีอุณหภูมิคูรีประมาณ 140 ^{o}ซ มีรายงานว่าผลึกเชิงเดี่ยวของ PZN สามารถแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ที่ความถี่ 1 kHz ได้ถึงประมาณ 60,000 [14] นอกจากนี้ยังมีค่าสัมประสิทธิ์สมบัติพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่าความเครียดที่ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้า (s) และค่าคงที่ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (k_{33}) ที่สูงถึงประมาณ 2,500 pm/V, 1.7% และ 90% ตามลำดับ [12,14] เพราะความที่มีทั้งสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติพิโซอิเล็กทริกและสมบัติอิเล็กโทรสทริกทีฟโดดเด่นมากๆ PZN จึงเป็นสารที่ยังคงได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่องยาวนานและจัดได้ว่าเป็นสารที่มีศักยภาพสูงมากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิสูงๆ เช่น ในตัวขับเร้า หัวตรวจวัดอัลทราซาวด์ รวมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการความแม่นยำและความละเอียดอ่อนมากๆ เป็นต้น [1,12,13] ซึ่งPZN ที่เตรียมด้จะอยู่ในรูปของผลึกเชิงเดี่ยวเท่านั้น แต่อย่างไรก็ตาม การปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสาร PZN ก็ยังไม่เป็นที่นิยมแพร่หลายเนื่องจาก มีข้อจำกัดหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เรื่องของเครื่องมือที่มีความสลับซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูง [1,13]

ในโครงการวิจัยนี้ ได้เลือกสาร PZN ซึ่งเป็นที่ทราบกันในวงการสารเพอรอพสไกดรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกว่าเป็นสารที่เตรียได้ความบริสุทธิ์ยากที่สุด[17] มาเป็นตัวแทนของสารในกลุ่ม เพอรอพสไกดรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักสำหรับการศึกษาวิจัย โดยมีข้อมูลของผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับประเด็นปัญหาในการผลิตสารดังต่อไปนี้

ประเด็นการค้นคว้าวิจัยในเรื่องของการผลิตวัสดุในกลุ่มเพอรอพสไกด์รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกนั้นถือได้ว่าเป็นเรื่องใหญ่ที่ได้รับความสนใจมานาน เหตุเพราะว่าการผลิตสารในกลุ่มนี้มักจะมีปัญหาเรื่องการควบคุมปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ของสารเป้าหมาย โดยมีปัจจัยหลายประการที่เข้ามาเกี่ยวข้อง นับตั้งแต่ขั้นตอนในการคัดเลือกชนิดและคุณภาพของสารตั้งต้นที่นำมาใช้ วิธีการสังเคราะห์ผงที่นำมาใช้ ประสิทธิภาพของแต่ละวิธีการในการทำให้สารองค์ประกอบสามารถเข้ากันได้ดีจนก่อเกิดเป็นเฟสที่มีสูตรตรงตามที่ได้ออกแบบเอาไว้ เนื่องจากสารที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุกลุ่มนี้สามารถที่จะทำปฏิกิริยากันแล้ว ก่อเกิดเป็นเฟสต่างๆได้หลากหลายชนิดมากตามแผนภาพเฟส (phase diagram) ของสารแต่ละระบบ โดยมีเรื่องของอุณหภูมิที่เลือกใช้ใน

การสังเคราะห์เป็นหนึ่งในปัจจัยตัวสำคัญ นอกจากนี้ ก็ยังมีเรื่องของความยากง่ายในการยึดเกาะกันของไอออนเพื่อก่อเกิดเป็นโครงสร้างรูปแบบต่างๆเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย โดยเป็นที่ทราบกันดีในวงการนี้ว่า สารที่เป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุกลุ่มนี้มักชอบที่จะก่อเกิดเป็นสารที่มีโครงสร้างไพโรคลอร์ (pyrochlores) ซึ่งส่วนใหญ่จะมีสารในระบบ $PbO\text{-}Nb_2O_5$ เป็นองค์ประกอบหลัก (สารเหล่านี้ไม่ใช่สารเฟร์โรอิเล็กทริกและเป็นตัวบ่อนทำลายสมบัติทางไฟฟ้าของสารเป้าหมาย) เหตุเพราะว่าสารเหล่านี้สามารถจะเกิดการก่อรูปขึ้นมาได้ง่ายกว่า มีเสถียรภาพสูงกว่าและใช้พลังงานในการก่อเกิดน้อยกว่า การเกิดเป็นโครงสร้างแบบเพอรอพสไกด์นั่นเอง หรือถ้ากล่าวใน อีกแง่หนึ่งก็คือ สารองค์ประกอบ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ นั้นมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาด้อยกว่าสารองค์ประกอบตัวอื่น ซึ่งถ้าหากจะทำการแก้ไขด้วยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ให้สูงขึ้นจนเพียงพอที่จะทำให้สาร Zn เกิดการเข้าทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ดีขึ้น ก็มักจะต้องเจอกับปัญหาใหม่ที่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิเริ่มสูงเกิน 900 ^{o}ซ ขึ้นไปนั่นก็คือ เรื่องการสูญเสียสารองค์ประกอบชนิด Pb (PbO-loss) ระเหยออกไปบางส่วนทำให้เกิดสภาวะขาดแคลน Pb ขึ้นมาอีก และส่งผลต่อการควบคุมปริมาณสารสัมพันธ์โดยรวมของสารเป้าหมายในที่สุด นักวิจัยเป็นจำนวนมากจึงได้หันไปให้ความสนใจกับการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้ที่เน้นการควบคุมปริมาณสารสัมพันธ์โดยใช้วิธีทางเคมีแทน ในขณะที่วิธีการเตรียมสาร PZN ในรูปของผงผลึกเชิงซ้อนก็มีชื่อเสียงมากๆในเรื่องของปัญหาการไม่สามารถเตรียมให้ได้เฟสเพอร์รอฟสไกด์ในปริมาณสูงๆและขาดความเชื่อถือได้ของการทำซ้ำใหม่หรือการผลิตในปริมาณมากๆ เนื่องจากว่ามีเฟสแปลกปลอมและพวกไพโรคลอร์ เช่น $Pb_3Nb_4O_{13}$ หรือ $Pb(Zn_{0.42}Nb_{0.75})O_{3.24}$ หรือ $Pb_{1.83}(Nb_{1.71}Zn_{0.29})O_{6.39}$ ปรากฏร่วมอยู่ด้วยเสมอ รวมทั้งเฟสเพอร์รอฟสไกด์ PZN เองเมื่อได้รับความร้อนสูงเกิน 700 ^{o}ซ ภายใต้ความดันบรรยากาศ ก็สามารถจะเกิดการแยกสลายองค์ประกอบกลายเป็น PbO, ZnO และ $Pb_2Nb_2O_7$ ได้เช่นกัน [14,15,16] ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบ ความยากง่ายกับการสังเคราะห์สาร PMN และ PNN แล้ว มีรายงานว่า PZN เป็นสารที่เตรียมได้ยากที่สุด [17] โดยคาดกันว่าเพราะ PZN เป็นสารที่มีค่า tolerance factor และค่า electronegativity ต่ำมาก [18] และที่สำคัญ แคตไอออน Pb^{2+} ซึ่งมีความสามารถในการเกิดขั้วสูงและการเกิดอันตรกิริยากับ Zn^{2+} จะก่อให้เกิดอันตรกิริยาทั้งแบบ steric และแบบ electrostatic ขึ้นมาทำลายเสถียรภาพของเฟสเพอรอพสไกด์ ให้แปรสภาพไปเป็นเฟสไพโรคลอร์ที่มีความเสถียรสูงกว่าและส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ในที่สุด [19,20] และถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาเทคนิคแบบ columbite เข้ามาช่วย โดยทำการสังเคราะห์ สาร $ZnNb_2O_6$ ขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำไปใช้เป็นสารตัวกลางเพื่อทำปฏิกิริยากับ PbO ต่อในภายหลัง [18,20,21] แต่ก็ยังไม่เป็นที่ยืนยันแน่ชัดว่าวิธีการเหล่านี้สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้จริงและสามารถทำซ้ำใหม่ได้ สำหรับวิธีการแก้ไขปัญหานี้ในรูปแบบอื่นๆที่มีอยู่ ก็ได้แก่ การใช้วิธีเตรียมภายใต้สภาวะที่มีความดันสูงๆ [22] การใช้กระบวนการทางเคมีอย่างโซล-เจล [23] การใช้ $Pb_3Nb_2O_8$ เป็นสารตั้งต้นร่วมกับการเติม excess ZnO ลงไป [24]