

บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

2.1 บทนำ

ในบทนี้กล่าวถึงทฤษฎี โครงสร้างพื้นฐาน กลไกการเกิดโพลาริเซชัน การสลับเปลี่ยนทิศของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก ความสำคัญของการศึกษาค้นคว้าหาวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วมาทดแทนวัสดุในกลุ่มที่มีสารตะกั่วเป็นส่วนผสม เช่น PZT วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ KNN และได้อธิบายถึงการเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้าง และการเติมเพื่อปรับเปลี่ยนพฤติกรรมการเผาผลาญ รวมไปถึงความเป็นพิษและต้นทุนการผลิต

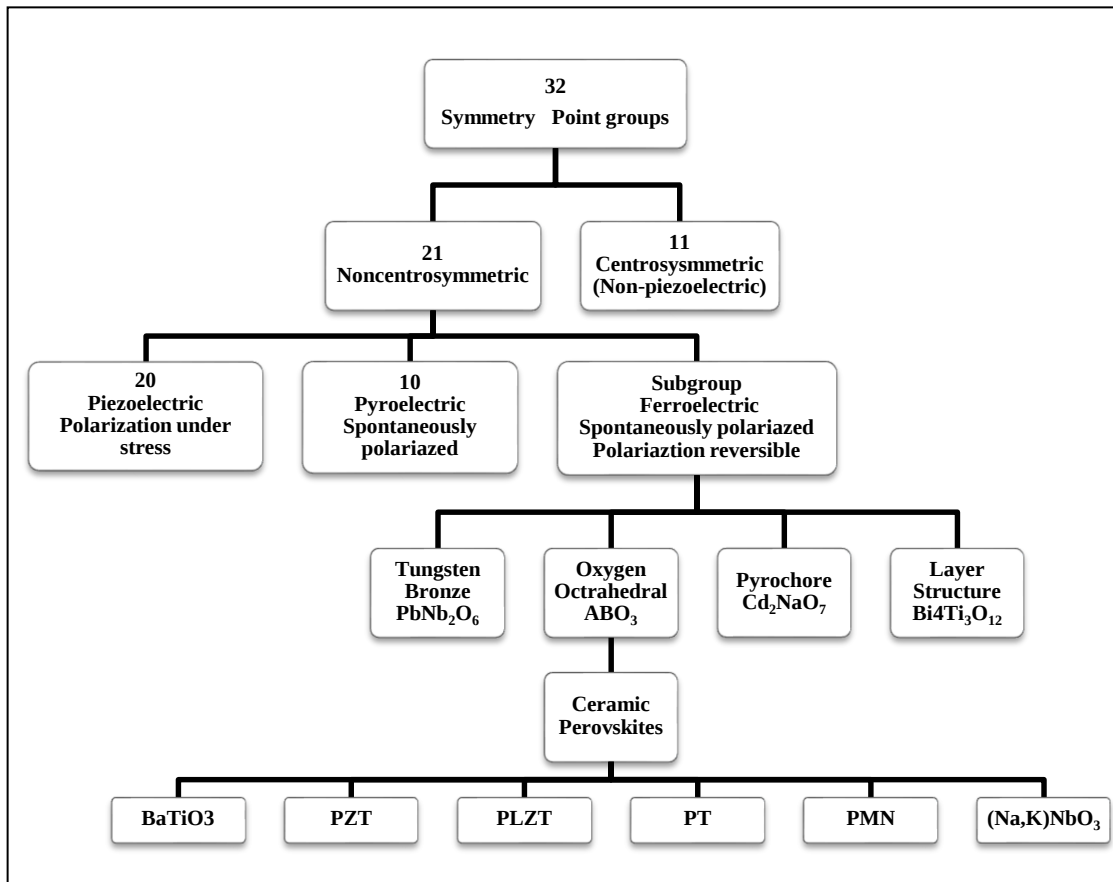
2.2 ทฤษฎีและโมเดลโครงสร้าง

2.2.1 พื้นฐานความเป็นไพโซอิเล็กทริกในของแข็ง

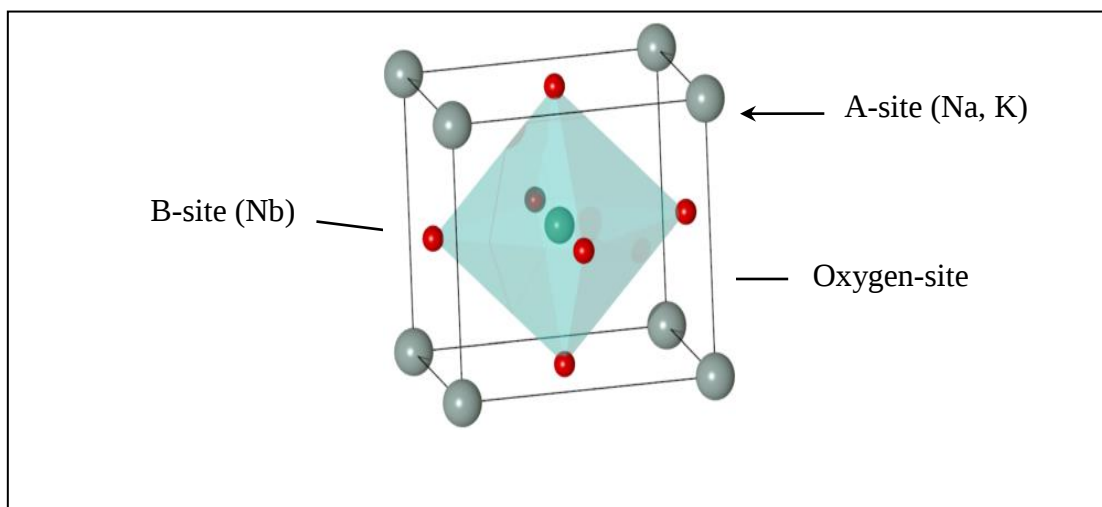
สมบัติความเป็นไพโซอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie ทั้งคู่ได้ทำการทดลองศึกษาผลของแรงกดที่มีต่อการสร้างประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ทัวร์มาลีน (tourmaline) แร่เขี้ยวหนูมาน (quartz) โทแพซ (topaz) น้ำตาลทราย (cane sugar) และดีเกลีอ (Rochelle salt) ซึ่งประจุดังกล่าวแปรผันกับแรงเค้น จึงได้เรียกปรากฏการณ์ที่ค้นพบนี้ว่า “piezo” ซึ่งมาจากภาษากรีก มีความหมายว่า “การกด” เมื่อพิจารณาด้านกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน สมบัติดังกล่าวภายหลังถูกขนานนามว่า “สมบัติไพโซอิเล็กทริก (piezoelectricity)” การประยุกต์ทางด้านไพโซอิเล็กทริกได้เกิดขึ้นโดย European scientific community ใน 25 ปีต่อมา มีการทดลองมากมายเกิดขึ้น และได้มีการแบ่งโครงสร้างผลึก (Crystal classes) ต่าง ๆ ออกเป็น 32 กลุ่ม ถูกแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยตามสมบัติ ดังนี้

รูปที่ 2.1 มีเพียง 20 กลุ่มที่เกิดสมบัติไพโซอิเล็กทริก กลุ่มผลึก 20 กลุ่มนี้เป็นกลุ่มที่ขาดสมมาตร (asymmetry) จะเห็นได้ว่าสารประกอบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ มีโครงสร้างเป็น Oxygen Octahedral มีสูตรโครงสร้างคือ ABO_3

รูปที่ 2.2 โครงสร้างสารประกอบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ มีโครงสร้างเป็น Perovskites (ABO_3) เช่นเดียวกับสารประกอบ PZT เมื่อมีแรงภายนอกที่มากระดับหนึ่งมากจะทำต่อวัสดุจะทำให้ค่าโพลาริเซชันของวัสดุเปลี่ยนไปและทำให้เกิดประจุบนพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งในที่สุดจะมีผลทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างพื้นผิวด้านตรงข้ามกันของวัสดุดังจะอธิบายในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ของการแบ่งกลุ่มไฟอโซอิเล็กทริกและกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม (Heartling, 1999)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างสารประกอบ (Na,K)NbO₃ มีโครงสร้างเป็น Perovskites (ABO₃) (Rödel et al., 2009)

2.2.2 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก

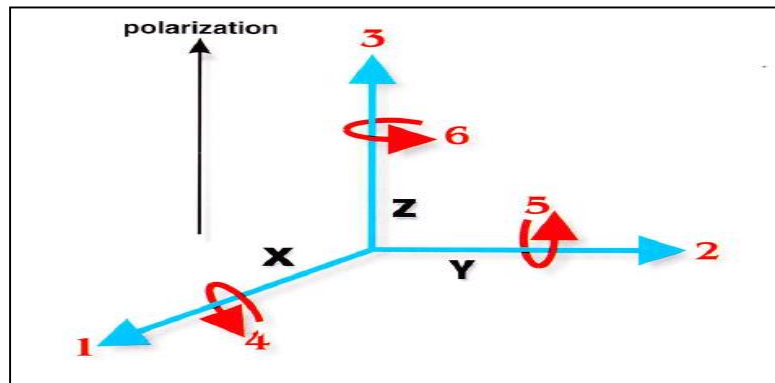
ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกทั้งปรากฏการณ์ทางตรง (direct piezoelectric effect) และปรากฏการณ์ผกผัน (converse piezoelectric effect) สามารถเกิดขึ้นได้ในผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกันในผลึก ในกรณีของ ปรากฏการณ์ทางตรง (direct piezoelectric effect) ทิศทางการจัดเรียงตัวของขั้ว (polarization) ภายในผลึกที่ไม่สมมาตร จะถูกเหนี่ยวนำด้วยความเค้นจากแรงทางกล (mechanical stress) เกิดเป็นแรงดันไฟฟ้าภายในผลึก ในทางกลับกัน ปรากฏการณ์ผกผัน (converse piezoelectric effect) เมื่อผลึกถูกเหนี่ยวนำจากการให้สนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดความเครียดเชิงกล (mechanical strain) ซึ่งทั้งสองปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายด้วยสมการความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$D = \varepsilon^T E + dT \quad (\text{ปรากฏการณ์ทางตรง}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{ปรากฏการณ์การผกผัน}) \quad (2.2)$$

โดยที่ D คือ ค่าการจัดทางไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
 T คือ ความเค้น (Stress)
 E คือ สนามไฟฟ้า
 S คือ ความเครียด (Strain)
 d คือ ค่าสัมประสิทธิ์ทางไพโซอิเล็กทริก
 s คือ ค่าการยอมตาม (Compliance) ซึ่งเป็นส่วนกลับของค่ายังมอดูลัส
 ε คือ ค่าสภาพยอม

โดยตัวอักษรที่เป็นตัวยกนั้นจะเป็นสัญลักษณ์ที่บอกถึงเงื่อนไขที่ถูกกำหนดให้มีค่าคงที่ เช่น กรณีของ ε^T หมายถึง ค่าสภาพยอมของวัสดุเมื่อแรงเค้นมีค่าคงที่ กล่าวคือ เมื่อไม่มีแรงเค้นมากระทำต่อวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั่นเอง ส่วนในกรณีของ s^E จะหมายถึง ค่าการยอมตามของวัสดุเมื่อค่าสนามนั้นคงที่ แต่เนื่องจากสมบัติความเป็นไพโซอิเล็กทริกของวัสดุนี้จะมีค่าขึ้นอยู่กับทิศทางที่ให้แรงหรือสนามไฟฟ้า จึงได้มีการใช้ตัวเลขกำกับซึ่งเป็นตัวห้อยเพื่อบอกทิศทางซึ่งมีตัวเลขระบุทิศทางดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ทิศทางของแรงที่กระทำต่อวัสดุไพโซอิเล็กทริก (Henderson, 2004)

ตัวเลขกำกับทิศทางนั้นจะมีตัวเลข 2 ตัว เช่น d_{33} d_{31} d_{15} โดยตัวเลขตัวแรกระบุถึงทิศทางการการเหนี่ยวนำไฟฟ้า หรือทิศทางที่เกิดโพลาริเซชัน ส่วนตัวเลขตัวหลัง คือทิศทางของแรงกระทำ จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าทิศทาง 3 ตามแนวแกน Z ถูกเลือกให้เป็นทิศทางที่ใช้ในการเกิดโพลาริเซชัน ทิศทางของระนาบที่เกิดแรงเฉือน (shear planes) แสดงด้วย 4, 5 และ 6 ซึ่งตั้งฉากกับ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ตัวอย่างเช่น

d_{33} แสดงโพลาริเซชัน ที่เกิดขึ้นในทิศทาง 3 เมื่อแรงกดกระทำบนทิศทาง 3

d_{31} แสดงโพลาริเซชัน ที่เกิดขึ้นในทิศทาง 3 เมื่อแรงกระทำในทิศทาง 1

d_{15} แสดงโพลาริเซชัน ที่เกิดขึ้นในทิศทาง 1 เมื่อแรงเฉือนกระทำใน

ทิศทาง 2

ความสัมพันธ์ของปรากฏการไพโซอิเล็กทริก สามารถเขียนเป็นสมการอย่างง่ายได้ดังสมการ 2.3-2.4

- กรณีไม่มีสนามไฟฟ้าป้อนให้กับวัสดุ

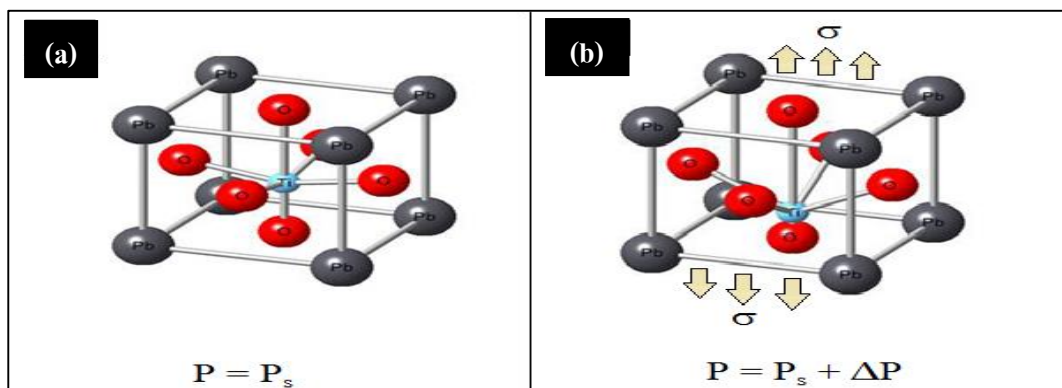
$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์ทางตรง}) \quad (2.3)$$

- กรณีไม่มีแรงเชิงกลกระทำต่อวัสดุ

$$S_3 = d_{33}E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์การผันกลับ}) \quad (2.4)$$

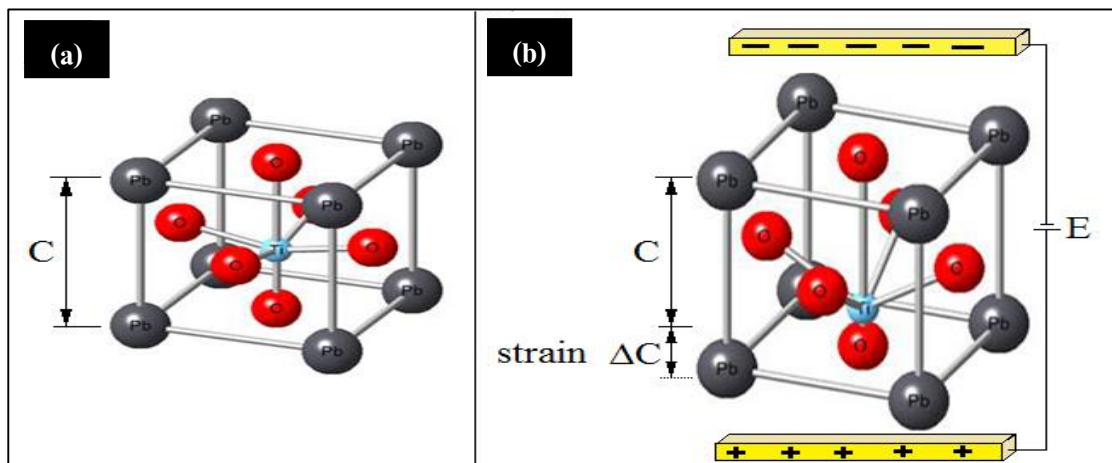
โดยที่ค่า d ของสมการดังกล่าวนี้ จะมีค่าอยู่ในช่วง $\times 10^{-12}$ C/N ในกรณีของปรากฏการณ์ตรง และมีค่าอยู่ในช่วง $\times 10^{-12}$ m/V สำหรับในกรณีของปรากฏการณ์ย้อนกลับ

เพื่อแสดงให้เห็นปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างชัดเจน สามารถพิจารณาได้จากผลึกของ PbTiO_3 มีโครงสร้างเป็นเทตระโกนัล (tetragonal) เป็นผลึกที่ไม่มีความสมมาตรในผลึก เนื่องจากผลึกไม่มีความสมมาตรนี้ผลึกจึงมีความสามารถในการจัดเรียงทิศทางของขั้วภายในผลึกโดยธรรมชาติด้วยตัวเองอยู่แล้ว (spontaneous polarization, P_s) โดยปราศจากการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้า หรือแรงกระทำจากภายนอกผลึก ดังรูปที่ 2.4 (a) ในปรากฏการณ์ทางตรง (direct piezoelectric effect) ผลึกจะมีการจัดเรียงทิศทางขั้วภายในผลึกเมื่ออยู่ภายใต้แรงกด (เกิดความเค้นในผลึก) ดังรูปที่ 2.4 ในกรณีนี้ไอออนของไทเทเนียมขยับตัวจากตำแหน่งกลางของผลึก ส่วนกลางจึงมีไอออนบวกและลบไม่เท่ากัน ด้วยเหตุนี้ไปสู่การเกิดการจัดเรียงทิศทางขั้วภายในผลึก (polarization, P) ตามแนวแกน C ซึ่งเป็นแกนที่ยาวที่สุดของผลึก ถ้าหากให้ความเค้นแรงดึง (tensile stress) กับผลึกไอออนของออกซิเจนจะถูกผลักไปตามแกนทิศทางที่ให้แรง มีผลทำให้ไอออนของไทเทเนียมเคลื่อนออกไปไกลจากตำแหน่งกลางของผลึก และในที่สุดจะทำให้ค่าโพลาไรเซชันภายในผลึกเพิ่มขึ้น ΔP ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (b)



รูปที่ 2.4 ภาพโครงสร้างผลึกเทตระโกนัลที่ไม่สมมาตร ของ PbTiO_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (a) การจัดเรียงตัวของขั้ว P_s ขณะที่ไม่มีแรงเค้นกระทำ (b) $P_s + \Delta P$ ขณะที่มีความเค้นกระทำ

ในกรณีของปรากฏการณ์ผกผันกลับ (converse piezoelectric effect) ถ้ามีการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกแก่ผลึกที่มีโครงสร้างไม่สมมาตร เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนขนาดรูปร่าง หรือเกิดความเค้น ตัวอย่างเช่น ถ้าให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกแก่ผลึก PbTiO_3 ที่มีโครงสร้างเป็นเทตระโกนัลไอออนของ Ti^{4+} จะเคลื่อนตามแนวทิศทางของสนามไฟฟ้า และเกิดการเปลี่ยนขนาดรูปร่างของผลึก ดังรูปที่ 2.5

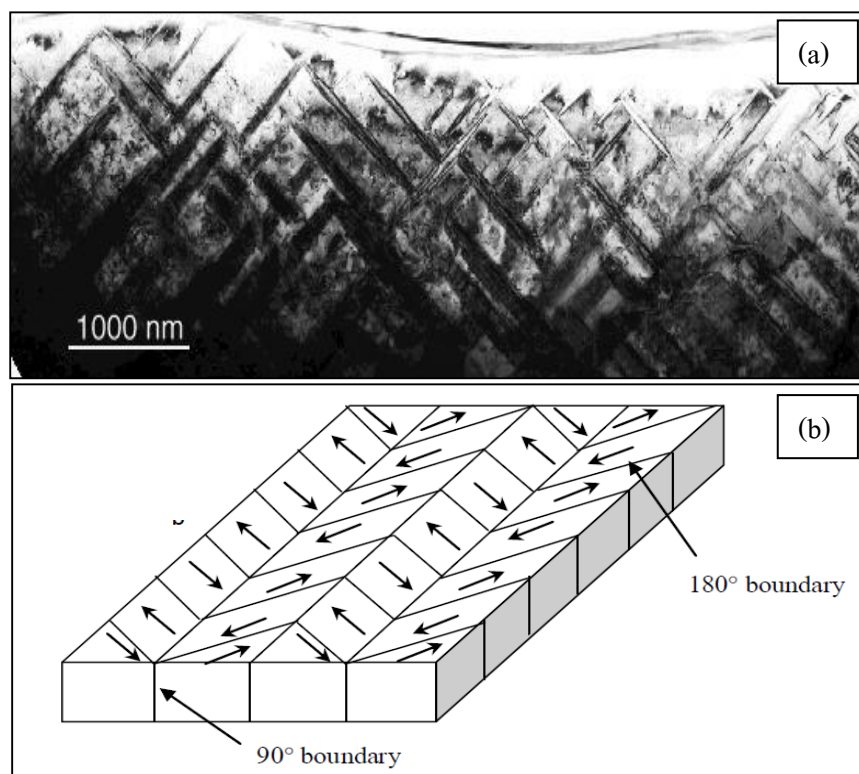


รูปที่ 2.5 ภาพโครงสร้างผลึกเทอร์โกนัล ที่ไม่สมมาตร ของ PbTiO_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิคูรี (a) ยูนิตเซลล์ขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก (b) ยูนิตเซลล์ ขณะที่มีการเกิด ความเครียด (strain, s) โดยการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก มากกระทำ

2.2.3 โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domains)

ในการศึกษาพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุนอกจากจะศึกษาโครงสร้างยูนิตเซลล์ หรือระดับจุลภาค (microscopic) แล้ว ในการใช้งานจริงการศึกษาสมบัติของยูนิตเซลล์ โดยรวมหรือในระดับมหภาค (macroscopic properties) มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากยูนิตเซลล์เดี่ยวและยูนิตเซลล์โดยรวมมีความสัมพันธ์กันที่จะส่งผลไปถึงสมบัติโพลาไรซ์ไฟฟ้า เช่น ในผลึกเดี่ยวเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี จะมีการจัดเรียงทิศทางของขั้วด้วยตัวเองภายในผลึกโดยธรรมชาติในแต่ละยูนิตเซลล์ (unit cell) ที่บริเวณผลึกเดี่ยวประกอบไป ด้วยการจัดเรียงขั้วไปในทิศทางเดียวกันจำนวนมาก เรียกว่า โดเมน (domain) หรืออาจกล่าวได้ว่าบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ (P_s) อย่างสม่ำเสมอ เรียกว่า โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric domains) ขอบรอยต่อของแต่ละโดเมนที่เรียงตัวต่างกันเรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) (Damjanovic, 1998) โดยธรรมชาติแล้ว ขนาดของโดเมนจะถูกจำกัดด้วยพลังงานไฟฟ้าสถิต (electrostatic energy) ของระบบ เพราะพลังงานของระบบมีมาก และไม่เสถียร ถ้าการจัดเรียงขั้วจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกัน ดังนั้นโดเมนส่วนใหญ่จึงจัดเรียงตัวไปคนละทิศทาง จนหักล้างกันหมดเป็นศูนย์ อย่างไรก็ตามผลึกเดี่ยวอาจมีเพียงโดเมนเดียว เมื่อให้สนามไฟฟ้ามาก ๆ เพราะโดเมนทั้งหมดจะจัดเรียงตัวตามทิศทางของสนามไฟฟ้า กรณีวัสดุพหุผลึก (polycrystalline) รูปแบบการจัดเรียงขั้วต่างออกไปจากผลึกเดี่ยว เนื่องจากโดเมนแต่ละเกรนถูกจำกัดไว้ด้วยโดเมนรอบข้าง ในขณะที่ผลึกเดี่ยวไม่ได้ถูกจำกัดเอาไว้ (Arlt & Hennings, 1985) นอกจากนี้

โดเมนเพียงอันเดียวไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในวัสดุพหุผลึก เพราะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มของผลึกในแต่ละเกรนไม่สามารถเปลี่ยนแปลงได้จากสนามไฟฟ้า ถ้าในหนึ่งเกรนมีโดเมนมากกว่าหนึ่ง โดยผนังโดเมนเหล่านี้จะแตกต่างกันตามวิภาคของผลึก (crystal phase) ดังรูปที่ 2.6 (a) ตัวอย่างเช่น วิภาคเทตระโกนัล การจัดเรียงตัวเป็นไปตามทิศทางของแกน C ซึ่งมี ผนังโดเมนสองประเภท คือ ผนังโดเมนที่มีแยกจากกันแบบไม่ขนานกัน เรียกว่า ผนังโดเมน 180° (180° domain wall) และ ผนังโดเมนแต่ละอันที่จัดเรียงแบบ 90° เรียกว่า ผนังโดเมน 90° (90° domain wall) ดังรูปที่ 2.6 (b)



รูปที่ 2.6 (a) ภาพโครงสร้างโดเมนเทตระโกนัลเฟร์โรอิเล็กทริก ของ PbTiO_3 ที่ผนังโดเมน 180° และ 90° โดยใช้สารละลาย HF และ HCl ในการ etching ทำให้เห็นเส้นขนานบนเกรน (UCONN 2012) (b) ภาพวาดแสดง ผนังโดเมน 180° และ 90° ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก

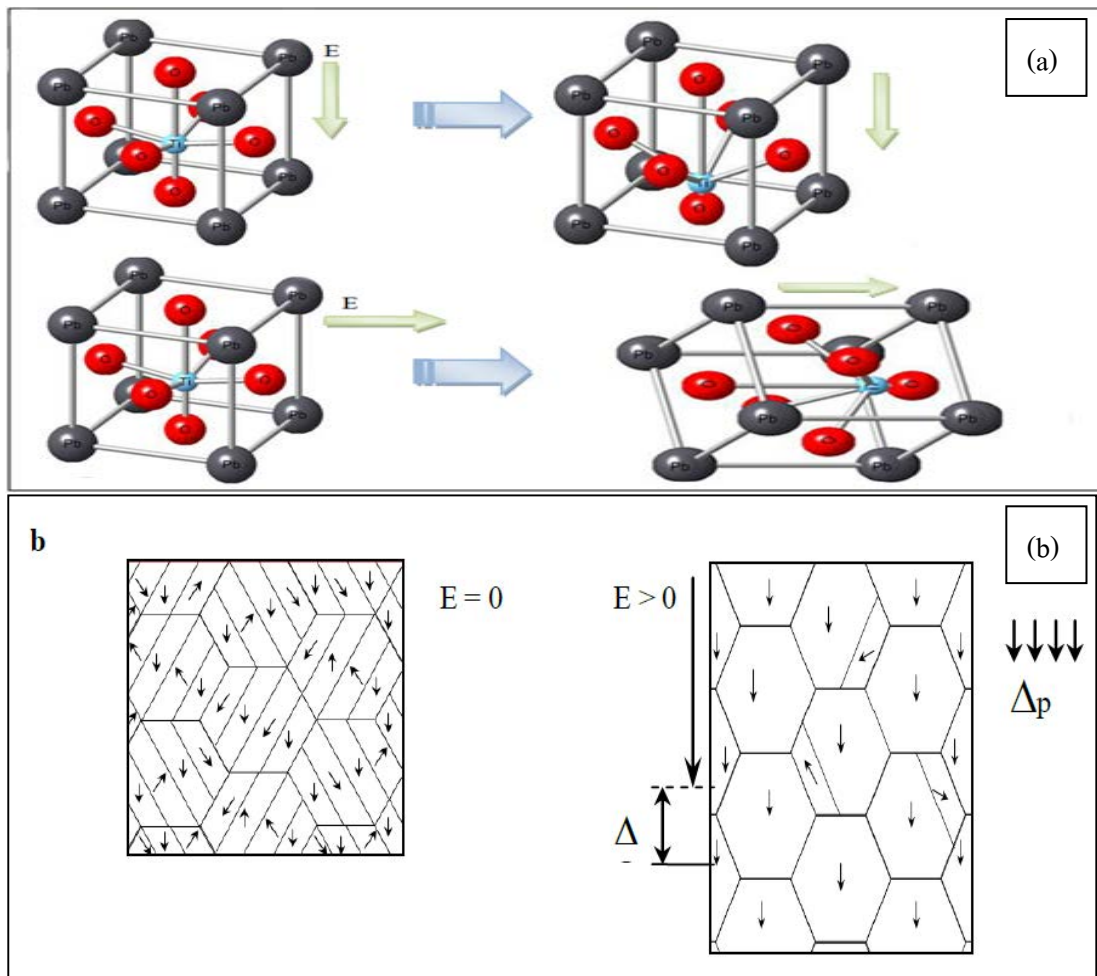
ในกรณีวิภาคอโรมโบฮีดรอล (rhombohedral) การจัดเรียงตัวเป็นไปแบบเส้นทแยงมุมตามโครงสร้าง ดังนั้น มุมระหว่างโดเมนที่ติดกันจะทำมุม 70.5° และ 110° เรียกว่า

ผนังโดเมน 70.5° ผนังโดเมน 110° ตามลำดับ ความกว้างของขนาดผนังโดเมนอยู่ที่ 10 นาโนเมตร แต่จะเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิและความบริสุทธิ์ของผลึก รูปแบบทางกายภาพของโดเมนสามารถดูได้จากเอกสารของ G. Arit (Arit, 1990)

ตามทฤษฎีแล้วสถานะของโดเมน หรือการเรียงตัวของโดเมนในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถปรับหรือจัดเรียงใหม่ได้โดยการให้สนามไฟฟ้าหรือความเค้นจากแรงทางกล การเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของโดเมนที่ถูกกระทำจากสนามไฟฟ้าจากภายนอกเรียกว่า การเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric domain switching) ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของโดเมนที่ถูกกระทำจากความเค้นจากแรงทางกล เรียกว่า การเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอีลาสติก (ferroelastic domain switching)

2.2.4 การเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domain switching)

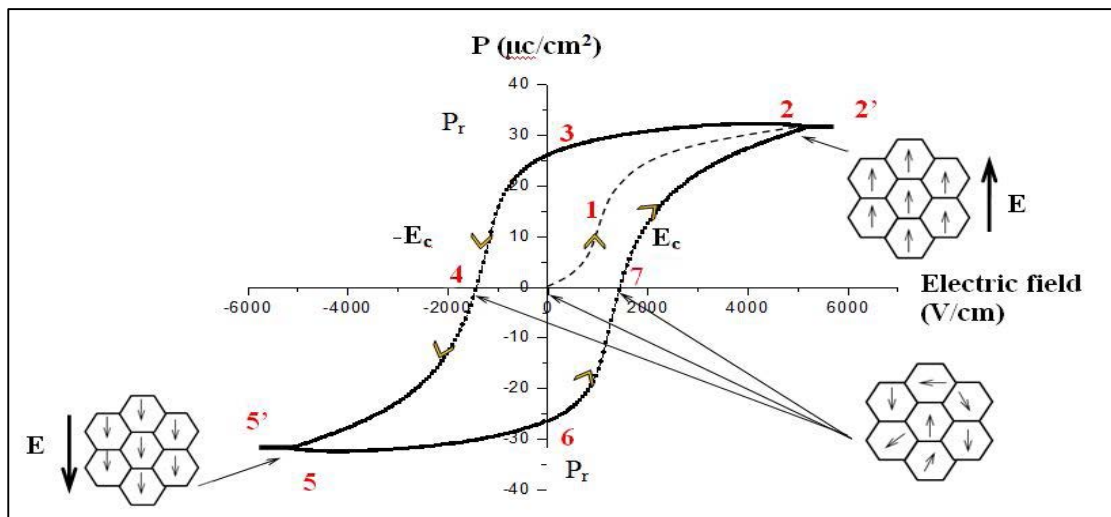
สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เซรามิกส์ ใช้งานของสนามไฟฟ้าที่มีมากกว่าค่าของตัววัสดุเรียกว่าสนามไฟฟ้าลบถ่วง (coercive field : E_C) ซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของแต่ละยูนิตเซลล์ ที่มีตามธรรมชาติใหม่อีกครั้ง โดยเรียงตัวตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ซึ่งการจัดเรียงตัวของขั้วในแต่ละยูนิตเซลล์นี้ไปสู่การเปลี่ยนทิศทางของโดเมน (domain switching) และการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนในแต่ละเกรนภายในวัสดุ ดังรูปที่ 2.7 หลังจากการนำสนามไฟฟ้าออก โดเมนส่วนใหญ่ยังจะเรียงตัวในทิศทางใกล้เคียงทิศทางสนามไฟฟ้า กระบวนการนี้เป็นการทำให้โดเมนเรียงตัวตามทิศทางที่ต้องการซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า การเหนี่ยวนำขั้ว (poling process) หลังจากกระบวนการนี้แล้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริก (macroscopic piezoelectricity) เรียกวัสดุเหล่านี้ว่า “piezoelectric ceramics”



รูปที่ 2.7 (a) การให้สนามไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของแต่ละยูนิตเซลล์ ที่มีตามธรรมชาติใหม่ให้เป็นตามทิศทางของสนามไฟฟ้า (b) ผลรวมของโดเมนขนาดเล็ก (microscopic piezoelectricity) รวมเป็นโดเมนขนาดใหญ่ (macroscopic piezoelectricity) ภายในวัสดุโพซิโวลีกริกเซรามิก

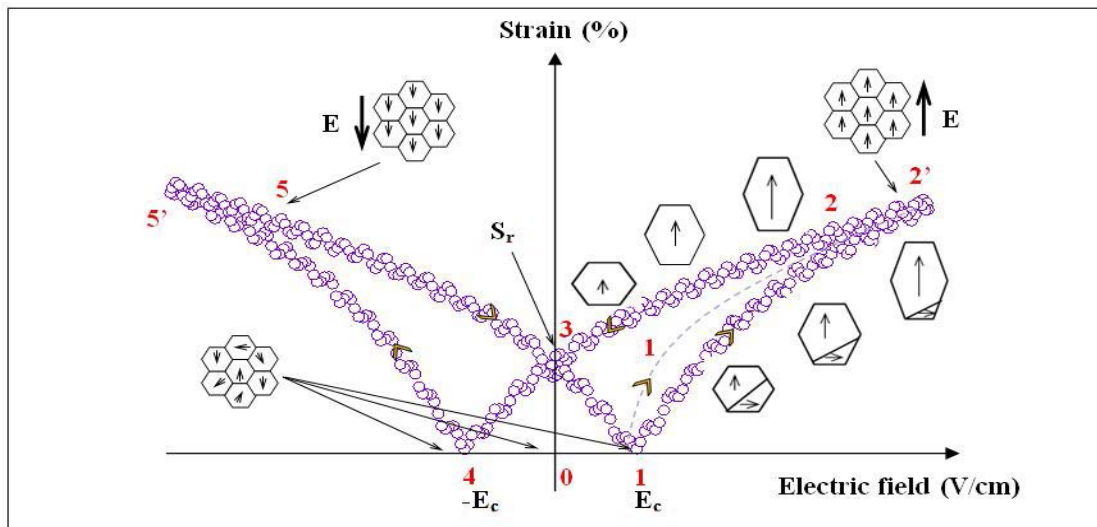
โดยปกติแล้ว พฤติกรรมการกลับตัวของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกส์ ภายใต้สนามไฟฟ้า แสดงให้เห็นได้โดยวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop) หรือ dielectric hysteresis เช่น การวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน (polarization) กับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส สภาวะในอุดมคติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไม่มีการจับยึดส่วนแกนที่ให้สนามไฟฟ้าเอาไว้ บริเวณที่สนามไฟฟ้าอ่อน ๆ (หมายเลข 0-1) สัดส่วนโดยประมาณของการจัดเรียงโดเมน กับสนามไฟฟ้า ยังมีการเรียงตัวแบบสุ่ม เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้น (หมายเลข 1-2) ทำให้เกิดการการจัดเรียงโดเมนที่มากขึ้น ที่บริเวณนี้โดเมนส่วนใหญ่เรียงตัวใกล้เคียงทิศทางของสนามไฟฟ้า กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ ก็คือการทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของ

โดเมน หรือ domain switching เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้นอีกอย่างต่อเนื่องพบว่าที่บริเวณนี้โดเมนเกิดการอิ่มตัว (saturation) และ โดเมนทั้งหมดจะจัดเรียงตัวในทิศทางของสนามไฟฟ้า (หมายเลข 2) ที่บริเวณก่อนหมายเลขสอง ความสัมพันธ์ระหว่าง สนามไฟฟ้าและการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นแบบเชิงเส้น ซึ่งสังเกตได้จากหมายเลข 2-2' ความสัมพันธ์นี้แสดงให้เห็นการเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวโดเมนไม่ได้ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโดเมน (Zheludev และคณะ 1971) ในทางกลับกัน เมื่อนำสนามไฟฟ้าออก การจัดเรียงตัวโดเมนก็จะลดลงอย่างไรก็ตามพฤติกรรมการจัดเรียงตัวนี้ไม่ได้เป็นไปตามเส้นเดิม (หมายเลข 2-1-0) ที่สนามไฟฟ้าลดลงเหลือศูนย์ การจัดเรียงตัวไม่ได้ลดลงเหลือศูนย์แต่ลดลงแบบเชิงเส้น เรียกค่าในตำแหน่งนี้ว่าค่าสภาพขั้วตกค้าง (remnant polarization, P_r) (หมายเลข 3) การทำให้การจัดเรียงตัวโดเมนลดลงเหลือศูนย์ได้นั้น จะต้องให้สนามไฟฟ้า (E_c) ในทิศตรงข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้าเริ่มต้น (หมายเลข 4) ดังรูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้าม ที่สนามไฟฟ้าเป็นลบ ($-E_c$) การจัดเรียงตัวโดเมนเปลี่ยนแปลงลงอย่างรวดเร็ว เมื่อสนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามเพิ่มขึ้นและผ่านจุดหมายเลข 4 การจัดเรียงตัวโดเมนลดลงอย่างรวดเร็วสังเกตได้จากเส้นกราฟที่ชันมาก ผ่านลงไปถึงศูนย์ และจัดเรียงตัวโดเมนในทิศทางใกล้เคียงทิศของสนามไฟฟ้า (หมายเลข 5) เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้นอีกอย่างต่อเนื่องพบว่าที่บริเวณนี้ การจัดเรียงตัวโดเมนทั้งหมดเกิดการอิ่มตัว (saturation) (หมายเลข 5-5') อีกครั้ง พฤติกรรมในส่วนหมายเลข 5-6 จะซ้ำกับส่วนหมายเลข 2-3 เมื่อสนามไฟฟ้าทิศตรงข้ามลดลงถึงศูนย์ และ วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส บรรจบที่หมายเลข 2 จาก หมายเลข 5-6-2



รูปที่ 2.8 ภาพแสดงวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส เส้นประคือ การจัดเรียงตัวโดเมน กระบวนการเริ่มแรกสถานะการจัดเรียงตัวเป็นไปตามลูกศรที่แสดงในภาพ

นอกจากวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop) การเปลี่ยนขนาดรูปร่าง (strain) ของวัสดุสะท้อนให้เห็นถึงพฤติกรรมเปลี่ยนทิศทางของโดเมน (domain switching) ภายใต้สนามไฟฟ้า มีลักษณะเป็นแบบวงวนความเครียดฮิสเทอรีซิส (strain hysteresis) หรือรูปผีเสื้อ (butterfly hysteresis loop) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ของความเครียดกับสนามไฟฟ้า ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไม่มีการจับยึดส่วนแกนที่ใหสนามไฟฟ้าเอาไว้ บริเวณหมายเลข 0 ทิศทางการจัดเรียงตัวเป็นแบบสุ่มจะหักล้างกันหมด ความเครียดในวัสดุจึงเป็นศูนย์ กระบวนการเปลี่ยนแปลงทิศของโดเมน (domain switching) จะเริ่มขึ้นเมื่อมีสนามไฟฟ้าเข้าไปที่หมายเลข 1 สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมากกว่า E_c โดเมนส่วนมากเรียงตัวในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า (หมายเลข 1-1'-2) จากรูปที่ 2.9 นี้เป็นรูปแบบของยูนิตเซลล์เทอร์โกนัล ที่ส่วนนี้วัสดุมีการยึดตัวออก อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนทิศของโดเมน อาจเรียกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความเครียด (switching strain) หลังจากการเปลี่ยนทิศเสร็จสมบูรณ์ ลักษณะเส้นกราฟเป็นดังหมายเลข 2 การเปลี่ยนแปลงต่อไปของความเครียดโดยรวม (macroscopic strain) หรือเรียกว่า piezoelectric strain เกิดขึ้นบริเวณ 2-2' เพราะระยะระหว่างจุดศูนย์กลางประจุเพิ่มขึ้น ในระหว่างที่อะตอมขยับตัวภายใต้สนามไฟฟ้า หลังจากนำสนามไฟฟ้าออกความเครียดไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric strain) จะหมดไป ที่หมายเลข 3 และการเปลี่ยนแปลงความเครียดจะถูกเหนี่ยวนำจากการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนที่ยังคงเหลืออยู่ความเครียดที่หมายเลข 3 นี้เรียกว่า ความเครียดตกค้าง (remnant strain) การเปลี่ยนแปลงของความเครียดไพโซอิเล็กทริก ในระหว่างการเปลี่ยนสนามไฟฟ้าสามารถอธิบายให้เข้าใจง่ายที่บริเวณหมายเลข 3 ได้จากรูปที่ 2.9 ที่สภาวะขั้วมีความสำคัญต่อการนำไปใช้งานอย่างมาก เพราะวัสดุสามารถแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเป็นเชิงเส้นในการใช้เหนี่ยวนำให้ความเครียดในวัสดุเปลี่ยนแปลง (เช่น พฤติกรรมไพโซอิเล็กทริก) สำหรับสนามไฟฟ้าน้อย ๆ ถ้าสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปมีทิศตรงข้ามจากเริ่มแรก โดเมนจะเปลี่ยนทิศกลับมา และเรียงตัวเป็นแบบสุ่มอีกครั้ง นำไปสู่การสูญเสียสมบัติไพโซอิเล็กทริกแบบผันกลับ (converse piezoelectric effect) (หมายเลข 3-4) ที่หมายเลข 4 สนามไฟฟ้าต่ำกว่าที่โดเมนจะสามารถทำเรียงตัวได้ ค่าความเครียดจะลดลงเข้าใกล้ศูนย์เรียกว่าสภาวะไม่มีโพลาริเซชันทางไฟฟ้า (electric depolarization) และเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกการจัดเรียงตัวก็จะเกิดขึ้นอีกครั้ง ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ดังนั้นความเครียดไพโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (หมายเลข 4-5) จะอิมตัวอีกครั้งที่หมายเลข 5 และเมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง piezoelectric strain จะเป็นดังส่วนหมายเลข 5-5'



รูปที่ 2.9 ลักษณะเป็นแบบวงวนรูปผีเสื้อ (butterfly hysteresis) แสดงความสัมพันธ์ของความเครียดกับสนามไฟฟ้า

เพิ่มเติมสำหรับ รูปที่ 2.8 และรูปที่ 2.9 แสดงให้เห็นแนวคิดในกรณีโดเมนเรียงตัวตามทิศทางของการให้สนามไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดสภาพขั้วทางไฟฟ้าขึ้นเมื่อ การกลับทิศไปถึงจุดอิมิตัวที่หมายเลข 2' อย่างไรก็ตามในกรณีที่เป็นวัสดุจริง ๆ อาจไม่ได้เป็นในรูปแบบที่สมบูรณ์เป็นเส้นตรงสวยงาม เพราะเป็นการจัดเรียงตัวในวัสดุพหุผลึก

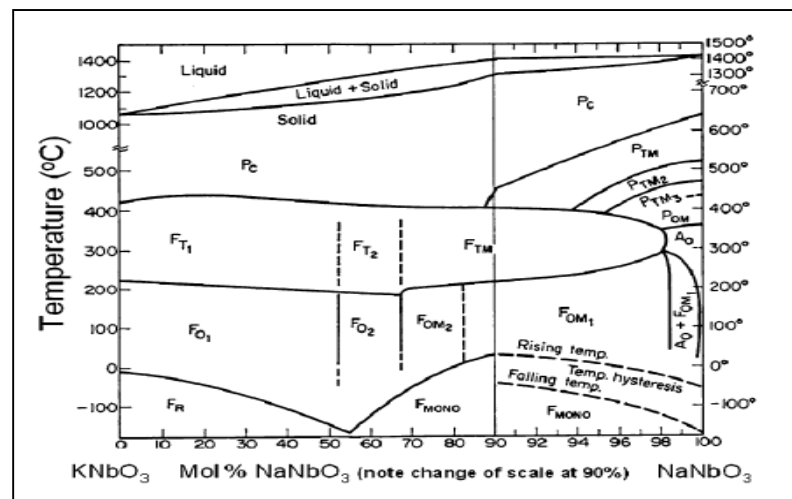
2.2.5 โครงสร้างและสมบัติของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{1-x}Na_xNbO_3$)

Rödel และคณะ (2009) ได้รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{1-x}Na_xNbO_3$: KNN) ไว้ว่าเป็น สารละลายของแข็งของโพแทสเซียมไนโอเบต (potassium niobate, $KNbO_3$) หรือ KN และ โซเดียมไนโอเบต (sodium niobate, $NaNbO_3$) หรือ NN ทั้งคู่มีโครงสร้างเป็น ออร์โธโรมบิก ที่อุณหภูมิห้อง KN แสดงลำดับวัฏภาคคล้ายกันกับแบเรียมไททาเนต (barium titanate) หรือ BT แต่อุณหภูมิเปลี่ยนวัฏภาค (phase transition temperature) ของทุกวัฏภาคจะสูงกว่า BT (Shirane, 1954) ในรายงานการวิจัยตั้งแต่เริ่มแรก NN ถูกรายงานว่าเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (Matthias และ Remeika, 1951) แต่ในความเป็นจริงนั้น NN แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) ซึ่งพิสูจน์แล้วตามรายงานการวิจัยของ Wood (1951) สำหรับสมบัติของสารประกอบ KNN บริสุทธิ์เป็นดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสมบัติพื้นฐานของสารประกอบ KNN KN และ NN (Rödel et al., 2009)

	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ϵ_r	K_p (เปอร์เซ็นต์)	d_{33} (pC/N)
KNN	400	230-275	23-40	80-160
KN	416-434	>1000	15	57
NN	480	20-200	-	-

สารประกอบ KN เซรามิกบริสุทธิ์ มีสมบัติทางแสง (optical properties) ที่โดดเด่นกว่าสมบัติเพโรอิเล็กทริกเนื่องจากผลึกมีขนาดใหญ่ และเตรียมได้ยากกว่า KNN ดังนั้นสารประกอบ KNN จึงถูกให้ความสนใจในการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม นอกจากนี้แล้ว Egerton และ Dillon (1959) รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของ KNN สามารถเพิ่มสมบัติเพโรอิเล็กทริกโดยการปรับอัตราส่วนของ KN ที่ 47.5 เปอร์เซ็นต์ การปรับอัตราส่วนที่มีผลต่อวัฏภาคของสารสามารถดูได้จากรูปที่ 2.10 จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนเปลี่ยน วัฏภาคของสารก็จะเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งการปรับอัตราส่วนทั้งหมดยังคงเป็นโครงสร้าง perovskites ABO_3 (Egerton และ Dillon, 1959) ดังรูปที่ 2.2 ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

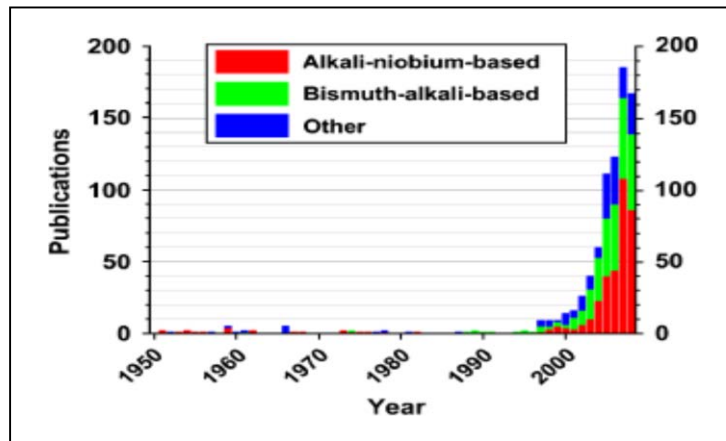


รูปที่ 2.10 แผนภูมิวัฏภาคของระบบ KNbO_3 และ NaNbO_3 (Jaffe, 1971)

จากข้อมูลข้างต้นที่กล่าวมาเห็นได้ว่า วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นส่วนหนึ่งในกลุ่มไพโซอิเล็กทริก ที่มีลักษณะพิเศษเฉพาะโดดเด่น ต่างจากวัสดุชนิดอื่น ๆ อีกทั้งมีความสามารถในการจัดเรียงทิศทางของขั้วภายในผลึกโดยธรรมชาติด้วยตัวเองอยู่แล้ว (spontaneous polarization, P_s) จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์มากมาย อาทิ วิทยุ โทรทัศน์ อุปกรณ์ในคอมพิวเตอร์ วัสดุกลุ่มไพโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ใช้ในงานปัจจุบันใช้สารตะกั่ว (lead) เป็นองค์ประกอบหลัก สารดังกล่าวเป็นพิษต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม อันเนื่องมาจากกระบวนการผลิตและกากของเสีย หรือวัสดุเหลือทิ้ง ซึ่งสหภาพยุโรป (European Union, EU) ได้มีการสร้างข้อกำหนดที่มีชื่อว่า RoHS สำหรับควบคุมปริมาณสารที่เป็นอันตรายในวัสดุอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นกลุ่มวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วจึงเป็นทางเลือกใหม่ที่สำคัญ ดังรายละเอียดที่จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

2.3 กลุ่มวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่ว

สหภาพยุโรป (European Union, EU) ได้มีการสร้างข้อกำหนดที่มีชื่อว่า RoHS ซึ่งย่อมาจาก Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment และ WEEE ย่อมาจาก Waste Electrical and Electronic Equipment สำหรับเป็นมาตรการการจัดการกระบวนการผลิต การกำจัดกากของเสีย การรีไซเคิลของเสียอิเล็กทรอนิกส์ ไว้ในปี ค.ศ. 2006 ข้อกำหนดนี้ได้มีการกำหนดใช้อย่างจริงจังและแพร่หลายมากขึ้นจากสหภาพยุโรปไปหลายประเทศทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย ถึงแม้ว่าประเทศไทยยังไม่ได้มีข้อกำหนดที่จริงจังมากนักแต่ผู้ประกอบการในประเทศก็ได้รับผลกระทบเนื่องจากผลิตวัสดุส่งออกไปยังต่างประเทศนั้นต้องคำนึงถึงข้อกำหนด RoHS ด้วย อีกทั้งในอนาคตทางด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ทั่วโลกหันมาสนใจวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ลดการใช้สารตะกั่ว จะเห็นได้มีงานวิจัยมากมายที่ร่วมมือระหว่างภาครัฐและภาคเอกชนค้นคว้าวัสดุชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือดีกว่าชนิดเดิมโดยปลอดจากสารตะกั่ว ดังจะเห็นได้จากจำนวนรายงานการวิจัยในหลายปีที่ผ่านมา ดังรูปที่ 2.11 มีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ

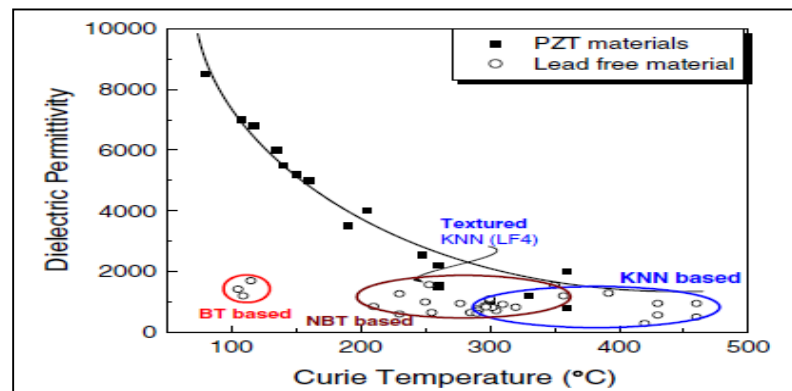


รูปที่ 2.11 จำนวนรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุไฟอ็อกไซด์อิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วที่ได้รับการตีพิมพ์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึงเดือนพฤศจิกายน ค.ศ. 2008 (Rödel et al., 2009)

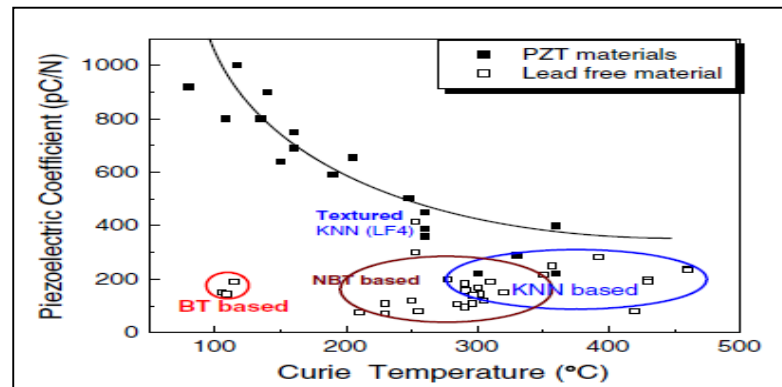
วัสดุไฟอ็อกไซด์อิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก คือ

- (1) อัลคาไล-ไนโอเบียม (Alkali-niobium-based) เช่น KNbO_3 (KN), NaNbO_3 (NN) และ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (KNN)
- (2) บิสมัท-อัลคาไล (Bismuth-alkali-based) เช่น $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (NBT), $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (KBT)
- (3) อื่น ๆ เช่น BaTiO_3 (BT), BaFeO_3 (BF), $\text{BCu}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ (BCuW), $\text{BMg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BMT)

จากรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุไฟอ็อกไซด์อิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วที่ Zhang และ Shrout (2007) ได้รวบรวมข้อมูลเพื่อเปรียบเทียบสมบัติของวัสดุ PZT และกลุ่มปลอดสารตะกั่ว (ดูรูปที่ 2.12) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าวัสดุ PZT มีค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง สูงกว่ากลุ่มปลอดสารตะกั่วเกือบทั้งหมด มีเพียงกลุ่ม KNN-based ที่มี T_C อยู่ระหว่าง 300°C – 400°C มีค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกับวัสดุ PZT รวมไปถึงค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิด้วย ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 ค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องโดยฟังก์ชันของอุณหภูมิคูรีของ PZT และวัสดุปลอดสารตะกั่ว (Zhang และ Shrout, 2007)



รูปที่ 2.13 ค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องโดยฟังก์ชันของอุณหภูมิคูรีของ PZT และวัสดุปลอดสารตะกั่ว (Zhang และ Shrout, 2007)

จากที่กล่าวมาข้างต้นทำให้เห็นว่า วัสดุชนิดปลอดสารตะกั่วชนิดที่น่าสนใจคือ $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) ด้วยสมบัติที่ดีกว่าวัสดุปลอดสารตะกั่วกลุ่มอื่น ๆ เมื่อเข้าสู่กระบวนการผลิตจริงในงานอุตสาหกรรม นอกจากประสิทธิภาพในการใช้งานแล้วยังต้องคำนึงถึงความเป็นพิษและต้นทุนของสารตั้งต้นการผลิตด้วย ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.4 ต้นทุนการผลิตและความเป็นพิษ

การศึกษาวัสดุ KNN ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2004 และมีการศึกษาและพัฒนาสมบัติต่อมาเรื่อย ๆ จนถึงปัจจุบัน ดังเช่น Rödel และคณะ ได้อธิบายถึงสาร KNN ไว้ว่า ถึงแม้สาร KNN จะยังมีสมบัติที่ด้อยกว่า PZT หรือสารไนเตรทตะกั่ว แต่การใช้วัสดุหรือแม้แต่ในอุตสาหกรรมการผลิตที่มีสารตะกั่วนั้นไม่มีผลดีต่อร่างกาย ดังรูปที่ 2.14 ตารางแสดงระดับราคาและระดับความเป็น

พิษของธาตุต่าง ๆ เมื่อพิจารณาความเป็นพิษของสารประกอบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) ซึ่งสังเคราะห์มาจากสารตั้งต้นหลักคือ โพแทสเซียม (K) โซเดียม (Na) และไนโอเบียม (Nb) ไม่มีความเป็นพิษ อีกทั้งราคาต้นทุนการผลิตก็อยู่ในระดับต่ำ <500 ดอลลาร์สหรัฐต่อกิโลกรัม ดังนั้นวัสดุชนิดปลอดสารตะกั่วชนิดที่น่าสนใจที่สุดในขณะนี้คือ $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) ด้วยสมบัติที่ดีกว่าวัสดุปลอดสารตะกั่วกลุ่มอื่น ๆ ความเป็นพิษที่ต่ำอีกทั้งต้นทุนการผลิตก็ต่ำ จึงเหมาะแก่การนำมาศึกษาวิจัยเพื่อต่อยอดการผลิตให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ลำดับต่อไปก็คือกระบวนการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับวัสดุโดยการเติมสารเจือเข้าไปในโครงสร้าง มีรายละเอียดดังหัวข้อถัดไป

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ia																	VIIa
1 (K)	H																	2 He
2 (L)	Li	Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 (M)	Na	Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 (N)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 (O)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 (P)	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 (Q)	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanoids			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinoids			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		
X			Cost < 500\$/kg > 500; <1000\$/kg >1000\$/kg Toxicity not toxic slightly toxic toxic															

รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างราคาและระดับความเป็นพิษของธาตุที่น่าสนใจ

(Rödel et al., 2009)

2.5 ผลของการเติมสารเจือ (dopant) เข้าไปในโครงสร้างของ KNN

ในปี 2009 Rödel และคณะ ได้ระบุในรายงานการวิจัยการพัฒนาวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติของ KNN ด้วยวิธีทางเคมีไว้ว่าโดยทั่วไปแล้วจะแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกคือการพยายามปรับปรุงสมบัติโดยการเตรียมสารให้ได้องค์ประกอบทางเคมีให้เข้าใกล้บริเวณที่มีวัฏภาคของอยู่ระหว่างออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และเทตระโกนัล (tetragonal) ซึ่งเรียกว่า polymorphic phase boundary (PPB) และบริเวณที่เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ไปเป็นเทตระโกนัล (tetragonal) ซึ่งเรียกว่า morphotropic phase boundaries (MPB) หรือการเลื่อนให้มีการเปลี่ยนวัฏภาคจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนัล (O-T) ที่อุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิห้องให้มากที่สุดซึ่ง

เรียกว่า (PPT) อีกกลุ่มคือการพยายามปรับปรุงพฤติกรรมการเผาผลาญของ KNN ให้เป็นไปอย่างปกติและสมบูรณ์ เพื่อปรับปรุงสมบัติอย่างเฉพาะเจาะจง เช่น ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric constants) หรือ ค่าคงที่แรงคู่ควบ (coupling constants) มีการศึกษา งานวิจัยในอดีตที่ประสบความสำเร็จ สำหรับการปรับเปลี่ยนทางเคมีที่แตกต่างกันของ KNN เช่น การเพิ่มประสิทธิภาพ การปรับเปลี่ยนแผนภูมิวิวัฒนาการ (phase diagram) ปรับสมบัติทางไฟฟ้าให้สามารถเกิดขึ้นได้ในโครงสร้างวัสดุอย่างเสถียร ความสามารถเหล่านี้สามารถปรับปรุงได้ด้วยสารตั้งต้นที่ต่างกัน ความร้อน หรือการกระตุ้นจากภายนอก นอกจากนี้ Rödel และคณะยังได้มีการรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับการเติมสารเจือที่มีความเป็นไปได้ในการเข้าไปอยู่ในตำแหน่งต่าง ๆ ภายในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (perovskite) ดังรูปที่ 2.15 ซึ่งแสดงถึงสารเจือที่มีความเป็นไปได้สำหรับตำแหน่งอะตอม A B และ oxygen ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Ia																	VIIIa
2	1 (K) H	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	2 He
3	3 (L) Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
4	11 (M) Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb		VIII		IIb	IIIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
5	19 (N) K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
6	37 (O) Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
7	55 (P) Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn
8	87 (Q) Fr	88 Ra	89 Ac	90 Rf	91 Db	92 Sg	93 Bh	94 Hs	95 Mt	96 Ds	97 Rg	98 Uub	99 Uut	100 Uuq	101 Uup	102 Uuh	103 Uus	104 Uuo
Lanthanoids		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinoids		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

A-Site Cation
 B-Site Cation
 Oxygen Site

รูปที่ 2.15 สารเจือที่มีความเป็นไปได้สำหรับตำแหน่งอะตอม A B และ oxygen ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Rödel et al., 2009)

สารเจือ Li เข้าไปในโครงสร้าง 3-7 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 20-140 °C ในระหว่างการให้ความร้อนและการเย็นตัว พบว่าสารเจือ Li สามารถปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องให้สูงขึ้นได้ และที่ช่วงอุณหภูมิ 140 °C ตัวอย่างที่เติมสารเจือ Li 7 โมลเปอร์เซ็นต์ นั้นมีความเสถียรมากที่สุด ซึ่งอัตราเสื่อมของสภาพการมีขั้วลดลงน้อยที่สุดเพียง 10 เปอร์เซนต์

การเติมสารเจือ Li เพียงชนิดเดียวมีงานวิจัยหลายงานที่สอดคล้องไม่ว่าจะเป็น Wang และ Feng (2010) Lee et al., (2010) Higashide et al., (2007) Kakimoto et al., (2005, 2007, 2010) และ Gou et al., (2004) เป็นต้น

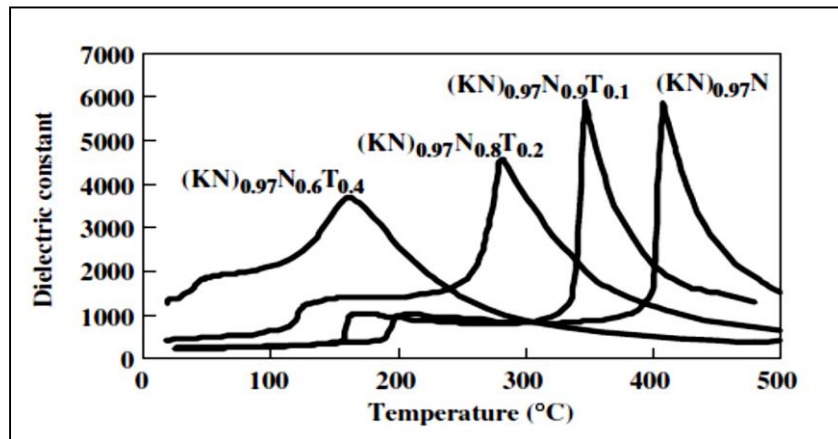
- ผลการเติมสารเจือแอนติโมนี Sb

Su และคณะ (2010) ได้ศึกษาการเติม Sb เข้าไปในระบบโดยใช้การสังเคราะห์แบบ การเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (hydrothermal) พบว่าผงสารที่ได้มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัล (hexagonal) และมีผลต่อสัญญาณของอนุภาคที่เกิดขึ้น ทำให้มีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติเพิ่มมากขึ้นภายในผลึกอีกด้วย

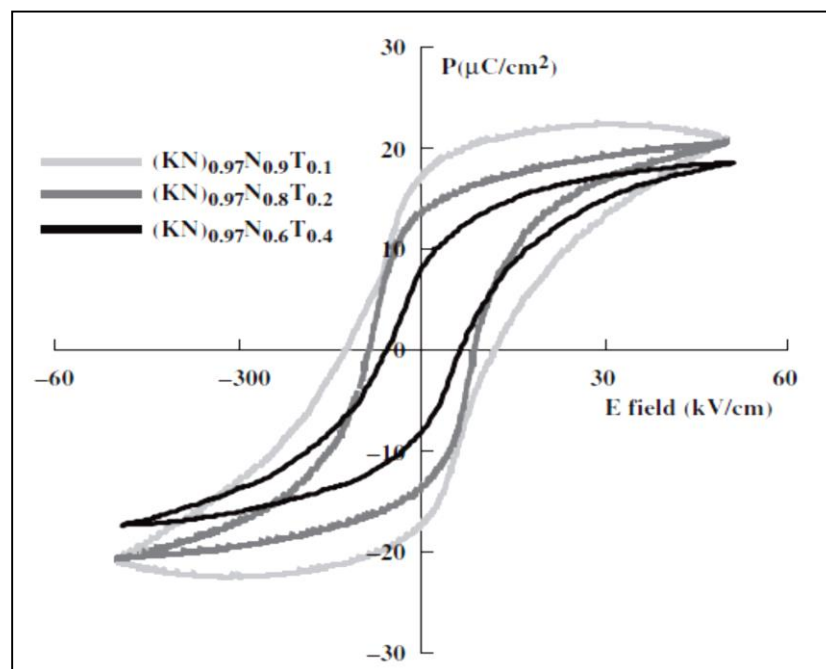
- ผลการเติมสารเจือแทนทาลัม Ta

Zhou และคณะ (2009) ได้สังเคราะห์ $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ ด้วยวิธีเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (hydrothermal) พบว่าที่ $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$ เข้าใกล้ MPB แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริก $d_{33} = 210$ pC/N

Matasubara และคณะ (2005) ประสบความสำเร็จในการเพิ่มประสิทธิภาพ K_p และ Q_m ที่ยอดเยี่ยม จากการสังเคราะห์ $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) แล้วเติม CuO เข้าไป ช่วยในการปรับปรุงพฤติกรรมการเผาด้วย ผลสรุปได้ดังต่อไปนี้ (1) $(K_{0.5}Na_{0.5})(KNN)NbO_3$ เซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นมีองค์ประกอบส่วนเกินของอะตอมในตำแหน่ง B ไอออน (A/B) ยังมีประสิทธิภาพในการสร้างวัฏภาค $K_4CuNb_8O_{23}$ ซึ่งมีผลในการปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาผนึก (sinterability) และการลดการขัดขวางการเกิดของเหลว (anti deliquescence) ในเซรามิก KNN (2) ค่าปัจจัยคุณภาพเชิงกล (Q_m) และค่าสัมประสิทธิ์แรงคู่ควบ (K_p) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง A/B พบว่าค่าปัจจัยคุณภาพเชิงกล มีค่า 1400 ที่ 0.5 โมลเปอร์เซ็นต์ซึ่งมีค่าเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการแทนที่ของอะตอม Ta ในตำแหน่งของอะตอม Nb สามารถลดอุณหภูมิคูรี T_c ลงมาได้ อุณหภูมิคูรีลดลงมาจาก ช่วง 400°C เป็นช่วง 170°C เมื่อปริมาณสารเจือ Ta เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.17 แต่ปริมาณสารเจือ Ta เพิ่มขึ้นนั้น จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันคงค้างจะลดลงดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปที่ 1000 kHz (Matasubara et al., 2005)

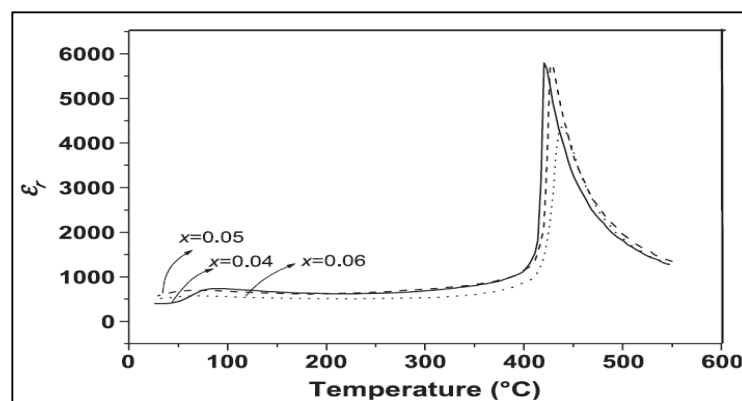


รูปที่ 2.18 วงวนโพลาริเซชันอีสเทอริซิสที่ปริมาณสารเจือ CuO 0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่ 50 Hz (Matasubara et al., 2005)

- ผลการเติมสารเจือลิเทียม (Li) และ แทนทาลัม (Ta)

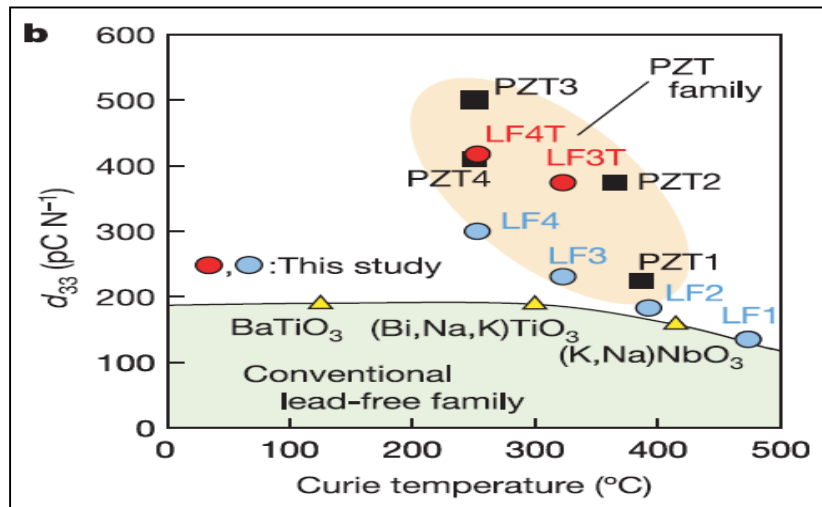
Guo และคณะ (2005) ได้อธิบายว่าผลของการเติม ลิเทียม เข้าไปในแทนโซเดียม และ โพแทสเซียม ในตำแหน่งอะตอม A และเติมแทนทาลัม ในตำแหน่งอะตอม B ใช้กระบวนการเตรียมสารโดย Solid state reaction สารที่ได้คือ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ —

$x\text{LiTaO}_3$ จะมีวัฏภาคออร์โธโรมบิกเมื่อ $x < 5$ โมลเปอร์เซ็นต์ และเปลี่ยนวัฏภาคเป็นเตตระโกนัล เมื่อ $x > 6$ โมลเปอร์เซ็นต์ ส่วนที่ $x < 8$ โมลเปอร์เซ็นต์ $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ จะเป็นโครงสร้างเป็นเทตระโกนัลทั้งสแตบลอนซ์ (tetragonal tungsten bronze) ดังนั้นที่ $x = 5-6$ โมลเปอร์เซ็นต์ จะทำให้ได้สารที่อยู่ใน MPB ที่เป็นออร์โธโรมบิก และเทตระโกนัล กลุ่มที่เติมลิเทียม 4 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) อยู่ประมาณ 400-450 ดังรูปที่ 2.19 และผลจากการทดสอบพบว่า การเติม LiTaO_3 ($x < 7$ โมลเปอร์เซ็นต์) จะทำให้ได้สารไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น

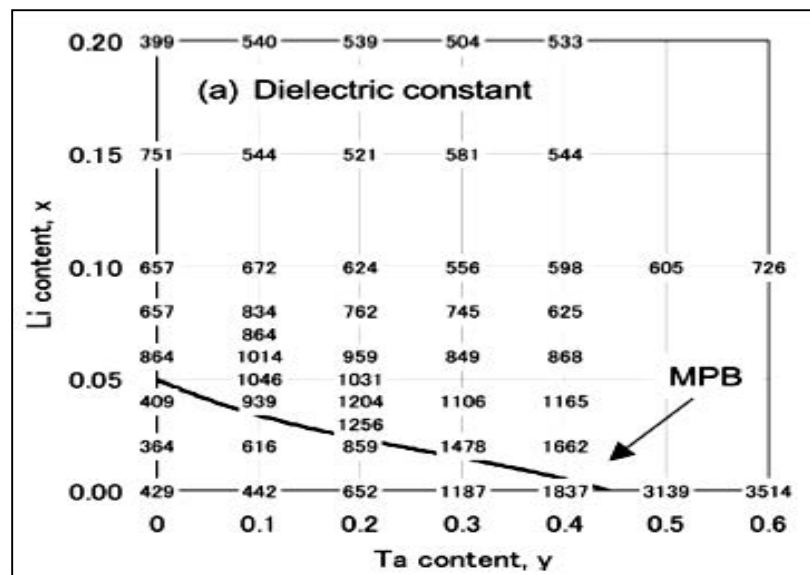


รูปที่ 2.19 แสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ KNN เจือลิเทียม (Guo et al., 2005)

Saito และคณะ (2006) ได้อธิบายไว้ว่า สาร KNN นั้นให้ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าในกลุ่มสารตะกั่ว ดังรูปที่ 2.20 จากงานวิจัยนี้ได้ศึกษา $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง พบว่าจะให้ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ที่สูง $d_{33} = 230 \text{ pm/V}$ มีความเสถียรสูง และสามารถพัฒนาให้เป็นแบบซอร์ฟไพโซอิเล็กทริก (soft piezoelectric) ได้ เมื่อทดสอบวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer พบว่าที่ MPB ระหว่างวัฏภาคออร์โธโรมบิก และเทตระโกนัล โดยที่เติมลิเทียมปริมาณ $x < 0.05$ ดังรูปที่ 2.21 มีผลให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นไปถึง $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่การเติมแทนทาลัม มีผลให้อุณหภูมิคูรีลดลง เฉลี่ยที่ $6.10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อ ปริมาณของ Ta ที่เติม ที่ Li 3 โมลเปอร์เซ็นต์ และ Ta 2 โมลเปอร์เซ็นต์ ค่าสัมประสิทธิ์แรงคู่ควบ $K_p = 1256$ และค่าความยืดหยุ่นอีลาสติก (elastic compliance) จะสูงกว่า สาร KNN บริสุทธิ์จากการทดลอง Y. Saito ทำให้ทราบว่า การเติม ลิเทียม และ แทนทาลัม สามารถปรับปรุงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกได้อย่างน่าสนใจซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในช่วงต่อมา



รูปที่ 2.20 เปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (d_{33}) ที่ 25 °C (Saito & Takao, 2006)



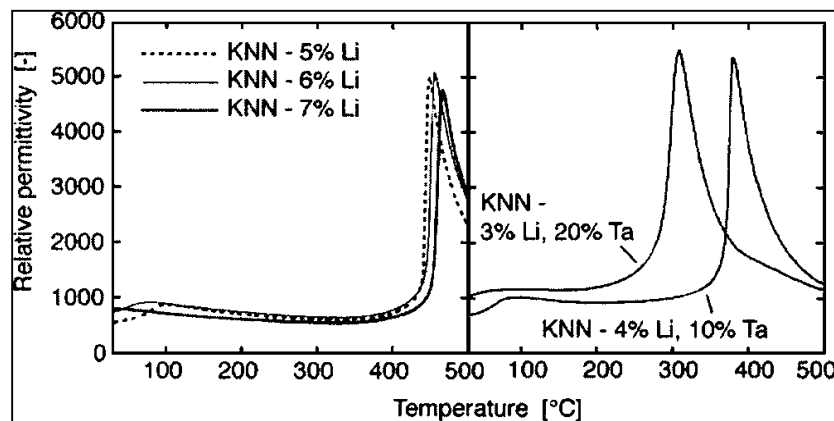
รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบ morphotropic phase boundary (MPB) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Saito & Takao, 2006)

(Hollenstein et al., 2005) ได้อธิบายว่าการเติม ลิเทียม ($K_{0.5-x/2}, Na_{0.5-x/2}, Li_xNbO_3$) และ แทนทาลัม ($K_{0.5-x/2}, Na_{0.5-x/2}, Li_xNb_{1-y}, Ta_yO_3$) เข้าไปในสารประกอบ KNN นั้นมีกระบวนการเตรียมด้วยวิธี pressureless solid state sintering โดยไม่ใช้ตัวช่วยหลอม (sintering aids) ช่วยในการเพิ่มความหนาแน่นหรือสมบัติโพซิอิเล็กทริกให้สูงขึ้น วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถพัฒนาไปสู่การผลิตระดับอุตสาหกรรม พบว่า ค่าโพซิอิเล็กทริกของ

สารประกอบ KNN ที่เติม Li 4 โมลเปอร์เซ็นต์ Ta 10 โมลเปอร์เซ็นต์ มีค่า $K_t=53$ เปอร์เซ็นต์, $d_{33}=160$ pm/V และที่เติม Li 3 โมลเปอร์เซ็นต์แทนทาลัม 20 โมลเปอร์เซ็นต์ มีค่า $K_t=46$ เปอร์เซ็นต์, $d_{33}=190$ pm/V ดังตารางที่ 2.2 อีกทั้ง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของกลุ่มที่เติมลิเทียม 4 โมลเปอร์เซ็นต์ แทนทาลัม 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะสูงกว่าเมื่อเทียบกับสถานะเดียวกันดังรูปที่ 2.22 ซึ่งสอดคล้องกับการงานวิจัยต่อไปนี้

ตารางที่ 2.2 ผลการทดลองเปรียบเทียบระหว่างการเติม Li และ Ta (Hollenstein et al., 2005)

Li (%) Ta (%)	5 ...	6 ...	6.5 ...	7 ...	4 10	3 20	Pz26
ρ (g/cm ³)	4.36	4.36	4.38	4.38	4.46	4.8	7.7
ρ (%)	97	97	...	97	94	96	
T_C (°C)	445	450	450	460	380	310	330
ϵ_{33}/ϵ_0	440	500	680	950	560	920	1300
loss (-)	0.022	0.026	0.18	0.084	0.03	0.024	0.003
d_{33} (pC/N)	150	160	250	240	160	190	290
d_{31} (pC/N)	56	53	61	74	63	78	-130
k_T (-)	0.53	0.49	0.37	0.51	0.52	0.46	0.47
k_p (-)	0.46	0.45	0.44	0.45	0.47	0.46	0.57



รูปที่ 2.22 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของ KNN ที่เติมสารเจือ Li และ Ta (Hollenstein et al., 2005)

- ผลการเติมสารเจือ Li และ Sb

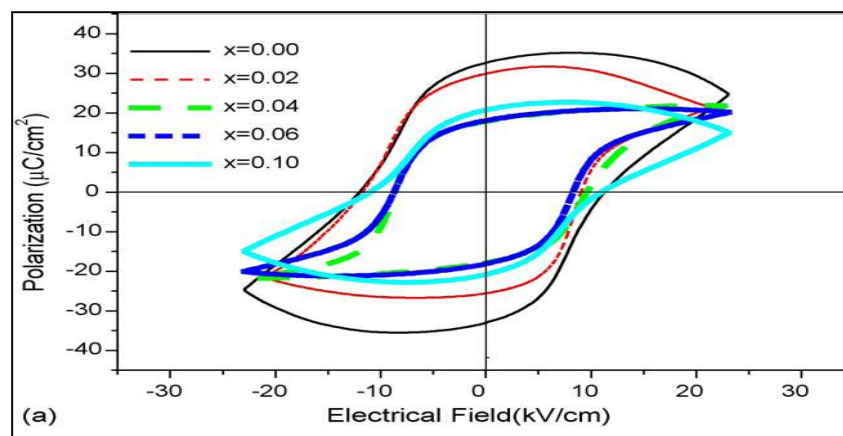
Zang และคณะ (2006) ได้สังเคราะห์สาร KNN โดยมีการเติม ลิเทียม และ แอนติโมนี ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.51-x}\text{LiSb}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$) ใช้กระบวนการเตรียมสารโดยกระบวนการ conventional mixed oxide ผลของ ลิเทียม และ แอนติโมนี ที่เติมเข้าไปคือช่วยเพิ่มสมบัติ ไดอิเล็กทริก ไพเอโซอิเล็กทริกไฟฟ้าเชิงกล มีค่าสูงขึ้น ดังตารางที่ 2.3 เช่นเดียวกับงานของ Yang และคณะ 2006

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของสาร KNN ที่เติมสารเจือในปริมาณต่าง ๆ

(Zang et al., 2006)

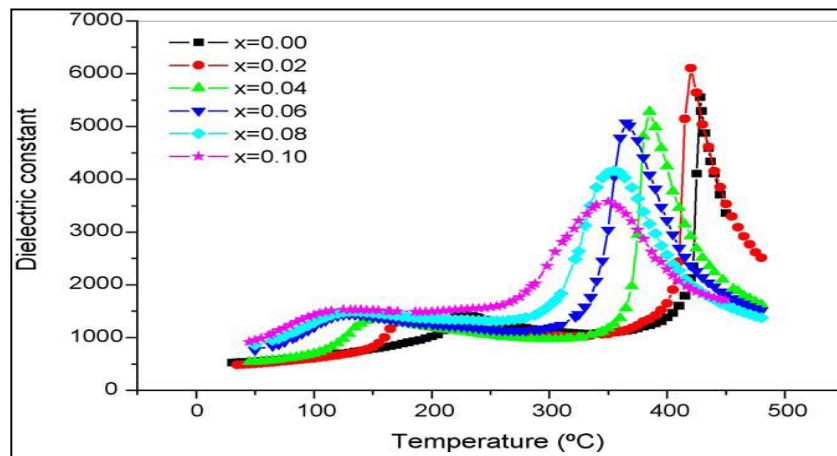
Compositions	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	T_C (°C)	k_p	ϵ/ϵ_0	$\tan \delta$
$x=0.048$	4.27	265	398	0.51	1244	0.021
$x=0.050$	4.26	283	392	0.50	1288	0.019
$x=0.052$	4.28	286	385	0.51	1372	0.019
$x=0.054$	4.28	269	394	0.47	1296	0.018
$x=0.056$	4.32	272	387	0.49	1339	0.017

Yang และคณะ (2006-2007) ได้สังเคราะห์สาร KNN-LS เพื่ออธิบายผลของการเติม ลิเทียมและแอนติโมนี เติร์ยมสารโดยใช้กระบวนการ conventional mixed oxide พบว่าที่ $0.06 < x < 0.10$ โมลเปอร์เซ็นต์ วัสดุภาคที่ได้จะเข้าใกล้ MPB และจากผลการวัดมีลักษณะสมบรูณ์มีส่วนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างอิมิตัว (ปลายทั้งสองด้าน) ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ดังรูปที่ 2.24 ของวัสดุกลุ่ม PZT และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี ดังรูปที่ 2.23 ผลดังกล่าวสาร KNN-LS สามารถพัฒนาและนำไปสู่การประยุกต์ใช้ในงาน ตัวแปลงแรงดันไฟฟ้า (transducers) ต่อไป



รูปที่ 2.23 แสดงวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสผลการเติมแทนทาลัมและแอนติโมนี

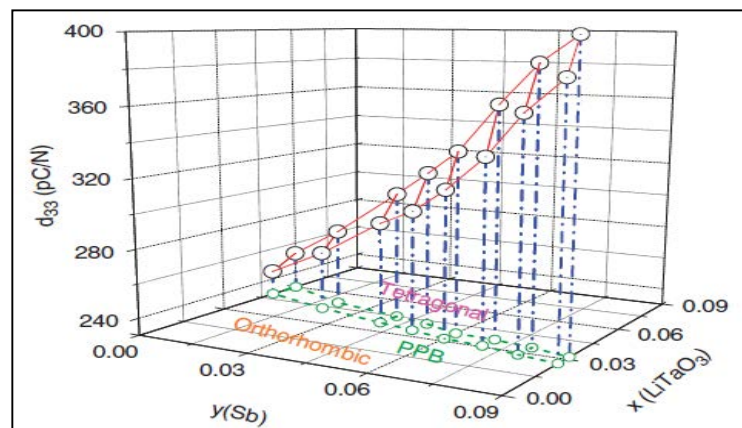
(Yang และคณะ 2006)



รูปที่ 2.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและอุณหภูมิ ของ $(1-x)\text{KNN}-x\text{LS}$ ที่ความถี่ 10 kHz (Yang และคณะ 2006)

- ผลการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb

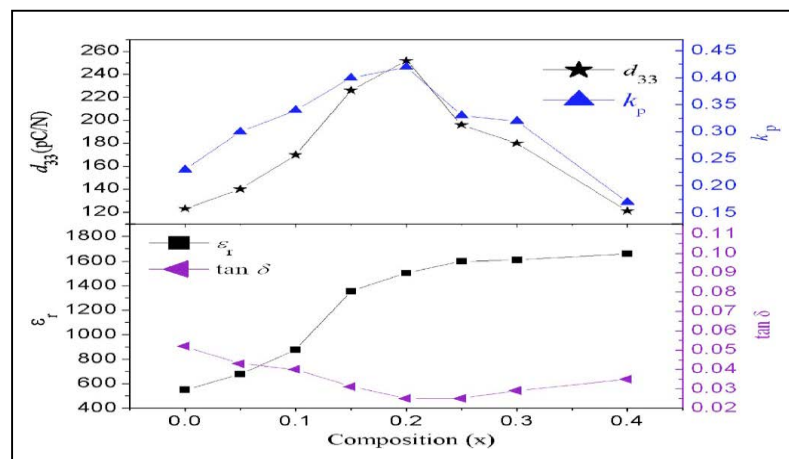
Zuo และคณะ (2009) ได้ศึกษาวัสดุภาคของสารประกอบ KNN โดยการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb พบว่า PPT ของสารเปลี่ยนไปเมื่อปริมาณของสารเจือเพิ่มขึ้นอีกทั้งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่สูงถึง 400 pC/N ที่อัตราส่วนของ Sb และ LiTaO_3 ที่ 0.09 และ 0.03 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ดังภาพรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 สารประกอบ $\text{NKNS-LT}_{x/y}$ เมื่อปริมาณของ Sb (y) และ LiTaO_3 (x) ที่สอดคล้องกับค่า d_{33} สำหรับหาบริเวณที่มีวัสดุของอยู่ระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล (PPT) (Zuo et al., 2009)

Yang และคณะ (2007) ได้ศึกษาสารประกอบ KNN โดยการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb บริเวณที่เป็น MPB สองช่วงคือช่วงที่มีการเปลี่ยนวัสดุจากออร์โธโรม

บิคไปเป็นเทเทระโกนัล และเทเทระโกนัลไปเป็นวัฏภาคเทียมคิวบิก (pseudocubic phase) ซึ่งศึกษาด้วยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือ Ta พบว่าที่ 0.2 โมล แสดงให้เห็นสมบัติดังกล่าว อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกให้สูงขึ้น โดยเฉพาะค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกมีค่าสูงถึง 252 pC/N และค่าสัมประสิทธิ์แรงคู่ควบ (k_p) มีค่า 0.42 ดังรูปที่ 2.26 จากสมบัติดังกล่าวสามารถนำไปทำเป็นลำโพงไพโซอิเล็กทริกแบบบางพิเศษได้ (superthin buzzer disks) ดังรูปที่ 2.27

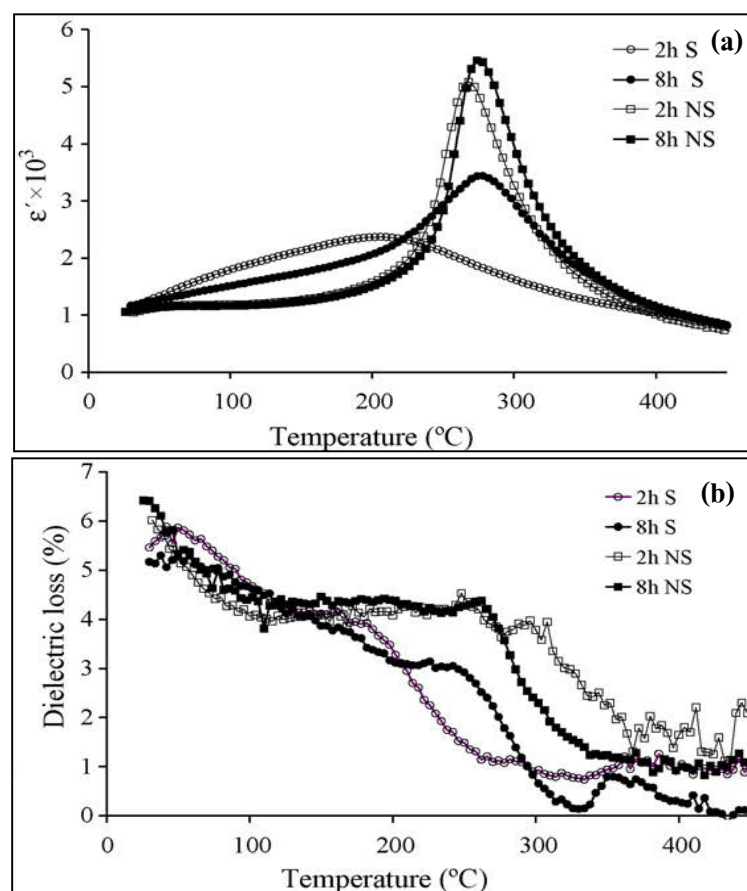


รูปที่ 2.26 สมบัติไพโซอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกที่เติม Ta ในอัตราส่วนต่าง ๆ (Yang et al., 2007)



รูปที่ 2.27 ลำโพงไพโซอิเล็กทริกแบบบางพิเศษ (Yang et al., 2007)

Rubio-marcos และคณะ (2007) ได้ศึกษาสารประกอบ KNN โดยการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb เปรียบเทียบระหว่าง KNN ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของตำแหน่งอะตอม B เกิน (non-stoichiometric: NS) และ KNN ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบปกติ (stoichiometric: S) พบว่า KNN ที่มีองค์ประกอบของตำแหน่งอะตอม B เกินสัดส่วนนั้น เกิดวัฏภาคของเหลวที่ช่วยให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น แสดงสมบัติแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ดังรูปที่ 2.28 อีกทั้งยังมีค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกมีค่าสูงถึง 252 pC/N ซึ่งสูงกว่า KNN ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบปกติ



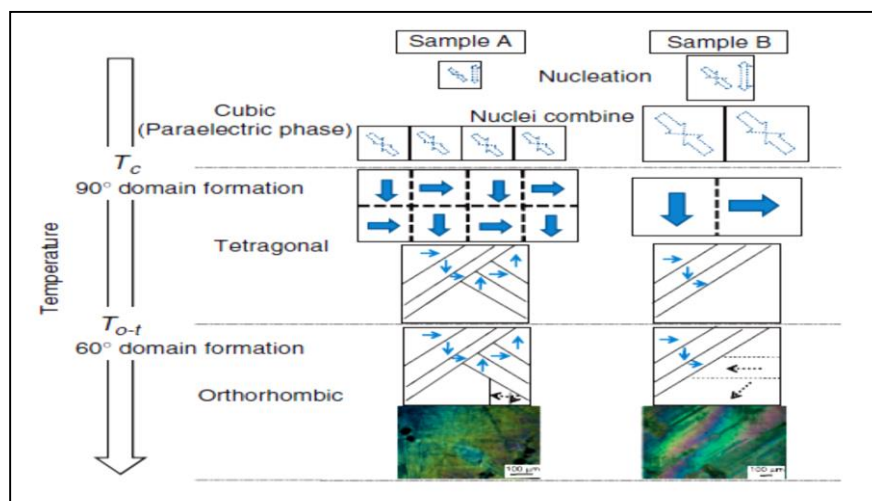
รูปที่ 2.28 สมบัติไดอิเล็กทริก (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก
 ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 MHz ของเซรามิกที่เผาผืนที่ 1125 $^{\circ}\text{C}$
 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง

2.5.2 การเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนพฤติกรรมการเผาผนึก (Sintering behavior)

กลุ่มนี้เป็นการพยายามปรับปรุงพฤติกรรมการเผาผนึกของ KNN ให้เป็นไปอย่างปกติและสมบูรณ์ เพื่อปรับปรุงสมบัติอย่างเฉพาะเจาะจง เช่น ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric constants) หรือ ค่าคงที่แรงคู่ควบ (coupling constants) สารเจือที่ใช้เสริมเข้าไปอีกคือ CuO, ZnO, MnO, SnO₂, WO, Sc₂O₃, CeO₂ และ AgO เพื่อช่วยในการเติบโตของเกรน อีกทั้งยังมีงานวิจัยที่แตกต่างและน่าสนใจดังนี้

- ผลการเติมสารเจือ Mn

Inagaki และคณะ (2010) ปลูกผลึกเดี่ยว NKN เจือ Mn โดยวิธี slow-cooling flux ที่อัตราการระบายความร้อนจาก 1.251 ต่อนาที (ตัวอย่าง A) และ 0.251°C ต่อ นาที (ตัวอย่าง B) และตรวจสอบโครงสร้างโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการสังเกตความเครียดภายในโดเมน ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟส พบว่าผลึกที่เติบโตในอัตราการระบายความร้อนของ 1.251°C ต่อ นาที แสดงให้เห็นโดเมน 90° ในขณะที่ผลึกที่โตในอัตราการเย็นของ 0.251°C ต่อ นาที แสดงโดเมน 60° และ 90° โดเมน ความแตกต่างนี้สอดคล้องกับความเครียดของโดเมนภายใน ซึ่ง สามารถวิเคราะห์โดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) โดยช่วงเย็นตัวโดเมนจะค่อย ๆ เปลี่ยนจากโดเมน 90° ไปเป็นโดเมน 60° และในช่วงการเย็นตัวนี้เป็นส่วนสำคัญจะก่อให้เกิดความเครียดภายในที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงอย่างมาก ดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 แสดงการวางตัวของโดเมนและทิศทางจัดเรียงตัวของขั้ว
ภายใน (Inagaki et al., 2010)

- ผลการเติมสารเจือ La และ Fe

Kakimoto และคณะ (2003) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สาร ($K_{1-x}La_x$) ที่มีความหนาแน่นสูง ด้วยวิธี pressure-less sintering พร้อมเติมสารเจือ La_2O_3 และ Fe_2O_3 ผลที่ได้คือสามารถเปลี่ยนระบบโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นเททระโกนัล

- ผลการเติมสารเจือ Bi Sc

Skidmore และคณะ (2010) ได้สังเคราะห์สาร KNN เจือ ลิเทียม แทนทาลัม บิสมัท และ สแคนเดียม พบว่าจะทำให้อัตราส่วน c/a ของ เททระโกนัล ลดลง ด้วยการเพิ่ม $BiScO_3$ เข้าไป $(1-x) [(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)_{0.93}-(LiTaO_3)_{0.07}]x [BiScO_3]$ โดยปรับเปลี่ยน $0 < x < 0.05$ และยังพบอีกว่า ที่ $0.02 < x < 0.05$ ทำให้ได้กราฟ X-ray diffraction เป็นแบบวัฏภาคคิวบิกเทียม อีกทั้งผลของขนาดเกรนและการเปลี่ยนวัฏภาคเกิดขึ้นที่ $x > 0.015$ เนื้อสารมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น (inhomogeneity) เมื่อปริมาณของ $BiScO_3$ เพิ่มขึ้นแต่จะส่งผลให้ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกจะลดลง

นอกจากงานวิจัยที่กล่าวมานั้นยังมีอีกหลายงานวิจัยที่สนับสนุนข้อมูลว่าการเติมสารเจือทั้งสามชนิดให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นกว่าการเติมเพียง 1 หรือ 2 ชนิด (Feng & Or, 2009; Lin et al., 2009; Rubio-Marcos et al., 2007)

- ผลการเติมสารเจือ Bi La และ Fe

Zhang (2011) ได้สรุปผลการทดลองสารประกอบ $(1-x)$ KNN-xBLF ไว้ว่าการเติมสารเจือ BLF เข้าไปในโครงสร้างที่ปริมาณ $0.005 < x < 0.040$ โมล พบว่าที่ปริมาณสารเจือ BLF ใกล้เคียง 0.01 โมล จะเป็นบริเวณที่พบขอบเขตวัฏภาคระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล (MPB) และที่บริเวณนี้เองสารตัวอย่างมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกสูงสุด เป็นผลมาจากการเติมสารเจือ BLF

สารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ยังคงต้องการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติในขั้นตอนการเผาผนึก ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้ ลิเทียม แทนทาลัม และ แอนติโมนี เข้ามาช่วย จากการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่ผ่านได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ผลการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่มีค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก (d_{33}) สูงกว่า 100 pC/N

d_{33} (pC/N)	อุณหภูมิ เผา (°C)	องค์ประกอบทางเคมี (โมล)								อ้างอิง
		Li	Na	K	Nb	Ta	Sb	O	อื่น ๆ	
310	1090	0.04	0.48	0.48	0.9	0.04	0.06	3	-	Lin 2009
300	1125	0.04	0.38	0.52	0.86	0.1	0.04	3	-	Rubio 2007
252	1080- 1220	0.04	0.44	0.52	0.94	0.02	0.04	3	-	Shiratori 2004
252	1080- 1220	0.04	0.52	0.44	0.76	0.2	0.04	3	-	Yang 2007
230	1125	0.04	0.38	0.52	0.86	0.1	0.04	2.97	-	Rubio 2010
230	900- 1325	0.03	0.485	0.485	0.8	0.2	-	3	-	Saito 2006
210	1000	-	0.5	0.5	0.7	0.3	-	3	-	Zhou 2009
200	1125	0.04	0.44	0.54	0.86	0.1	0.04	3	-	Lin 2009

ตารางที่ 2.5 ผลการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่มีค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก (d_{33}) สูงกว่า 100 pC/N (ต่อ)

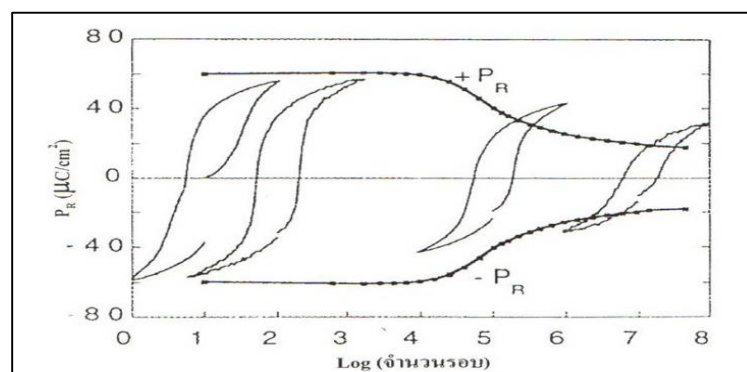
d_{33} (pC/N)	อุณหภูมิ เผา (°C)	องค์ประกอบทางเคมี (โมล)								อ้างอิง
		Li	Na	K	Nb	Ta	Sb	O	อื่นๆ	
200	1125	0.04	0.38	0.54	0.86	0.1	0.04	2.97	-	Lin 2009
200	1100	0.07	0.465	0.465	0.93	0.07	-	3	BiSc	Skidmore 2010
171	1100	0.06	0.47	0.47	0.94	-	0.06	3	-	Yang 2006
155	1050- 1120	0.025	0.5	0.475	0.95	-	0.05	3	-	Wu 2008
144	1100- 1150	-	0.495	0.495	0.99	-	-	3	BLF	Zhang 2011

จากงานวิจัยที่นำเสนอมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าส่วนใหญ่จะเน้นถึงการศึกษาผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริก แต่งานวิจัยที่ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้ายังมีอยู่น้อย โดยความล้าทางไฟฟ้าเกิดจากการลดลงของความสามารถในการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric domain switchability) สิ่งเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพ และอายุการใช้งานของอุปกรณ์ที่มีส่วนประกอบของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

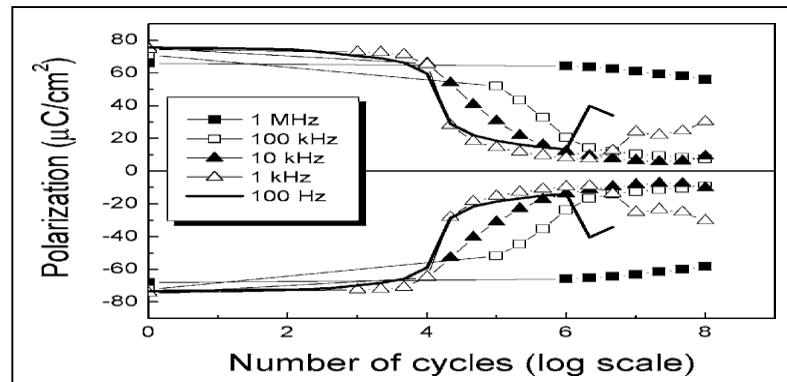
2.6 พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า และ ความสามารถในการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมน (Electrical fatigue behavior and domain switchability)

วัสดุโพซิอิเล็กทริกเมื่อใช้งานไปเรื่อย ๆ ภายใต้โหลดทางไฟฟ้า จะพบว่าประสิทธิภาพลดลง จากการศึกษพบว่าปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ความสามารถในการทำงานของวัสดุลดลงนั้นเกิดเนื่องมาจากความล้า (fatigue) ภายในวัสดุ ดังนั้นความล้าทางไฟฟ้าเฟอร์โรอิเล็กทริก จึงหมายถึงการสูญเสียสภาพโพลาไรเซชันตกค้างที่สามารถเปลี่ยนทิศทางได้ในวัสดุตามจำนวนรอบของการเปลี่ยนทิศแบบสองขั้ว (รัตติก, 2006) ดังรูปที่ 2.30 กระบวนการล้าจะสามารถย้อนกลับอย่างน้อยได้เป็นบางส่วน เมื่อนำกลับมาใช้ใหม่จะเกิดการล้าลงอย่างรวดเร็วในครั้งถัดไป และเมื่อวัสดุเกิดการล้าจนไม่สามารถย้อนกลับได้จะส่งผลให้สูญเสียสภาพโพลาไรเซชันตกค้างไปอย่างถาวร ซึ่งหากตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจะพบรอยแตกร้าวและความเสียหายบนพื้นผิววัสดุ

วัสดุแต่ละชนิดจะมีพฤติกรรมความแตกต่างกัน งานวิจัยที่เกี่ยวกับความล้าทางไฟฟ้าของสารประกอบ KNN ยังน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับสารชนิดอื่น ๆ ในกลุ่มสาร เฟอร์โรอิเล็กทริกการศึกษาความล้าทางไฟฟ้าในงานวิจัยที่ผ่านมา นั้นมักจะศึกษาสภาพความล้าในฟิล์ม (PZT) ซึ่งในปัจจุบันสามารถสรุปกลไกความล้าทางไฟฟ้าได้ 5 ประการหลัก (รัตติก, 2006) คือ (1) การเกิดของชั้นพื้นผิว (2) การยึดจับของผนังโดเมนโดยความบกพร่องที่จับกลุ่มกันบริเวณผนัง (3) การถูกตรึง (pinned) ของการเปลี่ยนทิศทางโพลาไรเซชันโดยความบกพร่องเชิงปริมาตร (4) การต้านการเกิดใหม่ของโดเมนที่จัดเรียงตัวในทิศตรงข้ามที่พื้นผิว ดังรูปที่ 2.31 และ (5) ความเสียหายของอิเล็กโทรดหรือรอยต่อฟิล์ม



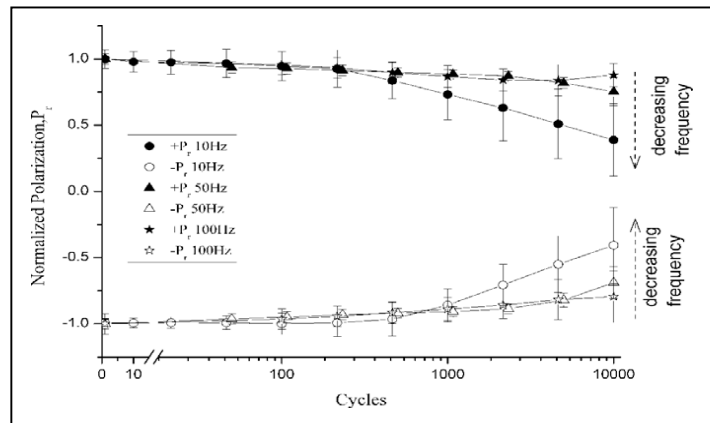
รูปที่ 2.30 สภาพความล้าในฟิล์ม (PZT) ที่มี Pt เป็นขั้วไฟฟ้า (Damjanovic et al., 1998)



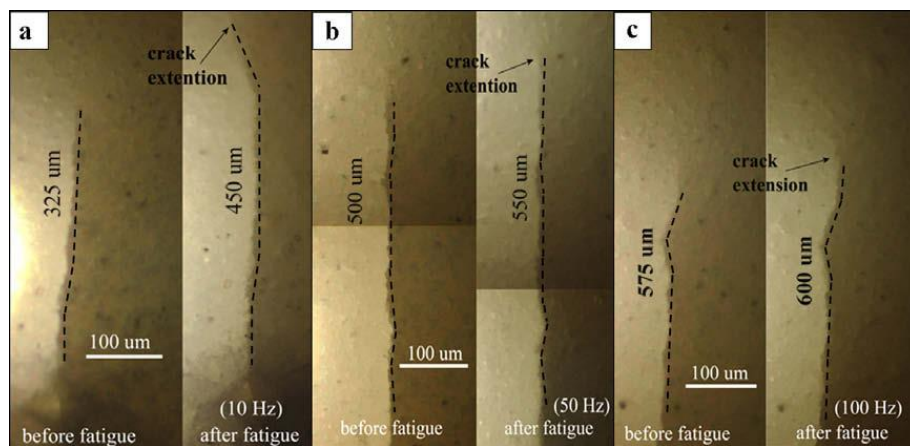
รูปที่ 2.31 การเกิดความล้าทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PZT ที่มี SrRuO_3 เป็นขั้วไฟฟ้าด้านล่าง และมี Pt เป็นขั้วไฟฟ้าด้านบน ที่ความถี่ต่าง ๆ (Pintilie et al., 2006)

ตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมาที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า มีดังนี้

Pojprapai และคณะ (2009) ได้ทำการศึกษาผลของความถี่ที่มีต่อการเติบโตของรอยแตกร้าวและที่ปลายรอยแตกที่จากความล้าทางไฟฟ้า ภายในเซรามิก PZT พบว่า พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของ PZT มีความสัมพันธ์อย่างมากกับความถี่ที่ใช้ในระหว่างการให้สนามไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.32 โดเมนภายในวัสดุจะเปลี่ยนทิศทางและจัดเรียงใหม่รอบ ๆ ปลายรอยแตก จะทำให้รอยแตกร้าวยาวเพิ่มออกไป การเติบโตของรอยแตกร้าวนี้จะเพิ่มขึ้นตามการเปลี่ยนทิศของโดเมนที่มากขึ้น และสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนที่การทดสอบภายใต้ความถี่ต่ำ ดังรูปที่ 2.33 ซึ่งภายใต้สนามไฟฟ้าความถี่ต่ำนี้ความหนืดของการเคลื่อนตัวของผนังโดเมนโดยธรรมชาติ จะก่อให้เกิดให้ความล้าและความเครียดสะสมอย่างมาก จนเกิดเป็นรอยแตกร้าวดังกล่าวแล้วส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันของเซรามิก PZT ลดลง



รูปที่ 2.32 ค่าโพลาไรเซชันคงค้างแบบสัมผัส ของวัสดุเซรามิก PZT ที่ความถี่ 10, 50 และ 100 Hz (Pojprapai et al., 2009)

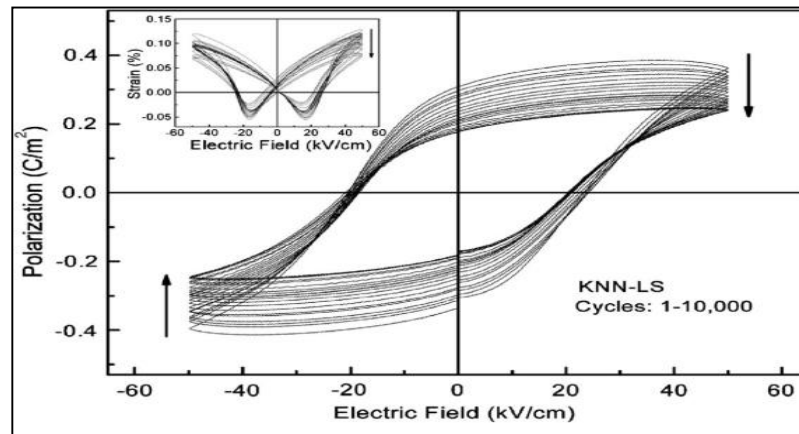


รูปที่ 2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของเซรามิก PZT ก่อนและหลังทดสอบความล้า แสดงการเติบโตของรอยแตกกร้าว ที่ความถี่ (a) 10, (b) 50 และ (c) 100 Hz (Pojprapai et al., 2009)

Mihara และคณะ (1998) ได้อธิบายถึงผลของความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุ ว่าเกิดจากการขาดออกซิเจนในโครงสร้าง อีกทั้งยังเป็นผลมาจากการตรึงตัวของผนังโดเมนซึ่งดูได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่สนามไฟฟ้าสูง ความล้าจะสูงเป็นผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำกว่าวัสดุที่ให้สนามไฟฟ้าต่ำ ๆ

Zhang และคณะ (2008) ได้พบว่าการใช้ CaTiO_3 (CT) โดยการเติม เข้าไปใน KNN สามารถปรับ polymorphic phase transition (PPT) ให้ลดลงมาต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จะปรับเปลี่ยนให้สารนี้เกือบเป็นอิสระต่ออุณหภูมิ (50-200 °C) และ พฤติกรรม

ความล้าที่ต่ำลง ดังรูปที่ 2.34 และเมื่อวัดค่า d_{33} ได้ประมาณ 200 pC/N ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่สูง ดังนั้นการเติมสาร CaTiO_3 (CT) จึงเหมาะสำหรับตัวขับเคลื่อนและตัวแปลงแรงดันไฟฟ้า



รูปที่ 2.34 การเปลี่ยนแปลงของ polarization ฮิสเทอรีซิส ของ KNN-LS เมื่อจำนวนรอบการให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (Zhang et al., 2008)

2.7 สรุป

จากข้อมูลข้างต้นที่กล่าวมา แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมสารเจือ ลิเทียม แอนติโมนี แทนทาลัม เข้าไปใน สารประกอบ KNN นั้นสามารถทำได้ แต่งานวิจัยที่กล่าวมาส่วนใหญ่มีการเติมสารเจือเพียง 1 หรือ 2 ชนิด จึงให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ยังไม่ดีนักเมื่อเทียบกับการเติมสารเจือทั้ง 3 ชนิด อีกทั้งยังไม่พบวิจัยที่ใช้สารเจือทั้ง 3 ชนิดและมีการศึกษาพฤติกรรมทางความล้าทางไฟฟ้าของไพโซอิเล็กทริกด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้น ศึกษาพฤติกรรมทางความล้าทางไฟฟ้าของไพโซอิเล็กทริก และอิทธิพลของแทนทาลัมที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า อันเนื่องมาจากเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดความหนาแน่นภายในชิ้นงาน โพแทสเซียม โซเดียมไนโอเบต เจือลิเทียม แอนติโมนี และแทนทาลัม ($\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04}$) ($\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x$) O_3