



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาพฤติกรรมการสับเปลี่ยนเฟร์โรอิเล็กทริกโดเมนของสาร Ta-Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  เฟร์โรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว ภายใต้สนามไฟฟ้า

**Study of Ferroelectric Domain Switching Behavior of Lead-Free  
Ferroelectric Ta-Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  under Electric Field**

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุดเชตต์ พจน์ประไพ

นางสาวชื่นมณัส อุทัยสาร

พฤษภาคม 2558

สัญญาเลขที่ TRG5680095

# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาพฤติกรรมการสับเปลี่ยนเฟร์โรอิเล็กทริกโดเมนของสาร Ta-Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  เฟร์โรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว ภายใต้สนามไฟฟ้า

Study of Ferroelectric Domain Switching Behavior of Lead-Free  
Ferroelectric Ta-Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  under Electric Field

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุดเชตต์ พจน์ประไพ

นางสาวชื่นมณัส อุทัยสาร

สาขาเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## สารบัญ

|                                                                                     | หน้าที่ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| กิตติกรรมประกาศ                                                                     | ก       |
| บทคัดย่อ                                                                            | ข       |
| Abstract                                                                            | ง       |
| สารบัญ                                                                              | จ       |
| สารบัญภาพ                                                                           | ญ       |
| สารบัญตาราง                                                                         | ถ       |
| Executive Summary                                                                   | ธ       |
| บทที่ 1 บทนำ                                                                        | 1       |
| 1.1 บทนำ                                                                            | 1       |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย                                                         | 4       |
| 1.3 สมมติฐานของการวิจัย                                                             | 4       |
| 1.4 ขอบเขตของการวิจัย                                                               | 5       |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย                                            | 5       |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ                                               |         |
| 2.1 บทนำ                                                                            | 6       |
| 2.2 ทฤษฎีและโมเดลโครงสร้าง                                                          | 6       |
| 2.2.1 พื้นฐานความเป็นโพธิโซอิเล็กทริกในของแข็ง                                      | 6       |
| 2.2.2 ปรากฏการณ์โพธิโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก                          | 8       |
| 2.2.3 โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domains)                                | 11      |
| 2.2.4 การเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domain switching)    | 13      |
| 2.2.5 โครงสร้างและสมบัติของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ) | 17      |

|                                                                                                                                     | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 2.3 กลุ่มวัสดุไพโรซีอิกที่ปลูกผลดสารตะกั่ว                                                                                          | 19   |
| 2.4 ต้นทุนการผลิตและความเป็นพิษ                                                                                                     | 21   |
| 2.5 ผลของการเติมสารเจือ (dopant) เข้าไปในโครงสร้างของ KNN                                                                           | 22   |
| 2.5.1 การเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนวัฏภาค (Phase diagram)                                                                          | 24   |
| 2.5.2 การเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนพฤติกรรมของการเผาผลาญ<br>(Sintering behavior)                                                   | 34   |
| 2.6 พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า และ ความสามารถในการสลับเปลี่ยนทิศทางการ<br>โดเมน (Electrical fatigue behavior and domain switchability) | 37   |
| 2.7 สรุป                                                                                                                            | 40   |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง                                                                                                                |      |
| 3.1 บทนำ                                                                                                                            | 41   |
| 3.2 การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี                                                                                                     | 44   |
| 3.3 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างสำหรับการทำการทดสอบ                                                                                     | 51   |
| 3.3.1 การขัดชิ้นงานตัวอย่าง                                                                                                         | 52   |
| 3.3.2 การทำขั้วไฟฟ้า (Electroding)                                                                                                  | 53   |
| 3.3.3 การเหนี่ยวนำขั้วไฟฟ้า (Poling)                                                                                                | 53   |
| 3.4 การหาความหนาแน่น (bulk density)                                                                                                 | 55   |
| 3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างและการตรวจสอบวัฏภาค                                                                                        | 56   |
| 3.6 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค                                                                                                          | 56   |
| 3.7 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า                                                                                                         | 57   |
| 3.7.1 วิเคราะห์วงวนฮิสเทอรีซิสและวงวนปีกผีเสื้อ                                                                                     | 58   |
| 3.7.2 การหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)                                                                               | 60   |
| 3.7.3 การหาค่าคงที่ไพโรซีอิกที่ปลูกผล (d <sub>33</sub> )                                                                            | 61   |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล                                                                                                      |      |
| 4.1 บทนำ                                                                                                                            | 62   |
| 4.2 ทดสอบหาอุณหภูมิเผาผลาญที่เหมาะสม                                                                                                | 62   |



|                                                                                                                                                                                            | หน้าที่ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Ta <sup>5+</sup><br>ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                                      | 69      |
| 4.3.1 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่น (Bulk density)                                                                                                                                              | 69      |
| 4.3.2 ผลการทดสอบค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance: C <sub>p</sub> )<br>ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant: $\epsilon_r$ ) และค่าสูญเสีย<br>ไดอิเล็กทริก (Dielectric loss: $\tan \sigma$ ) | 70      |
| 4.3.3 การทดสอบวงวนฮีสเทอรีซิสที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าสนามไฟฟ้า<br>และความถี่                                                                                                                 | 75      |
| 4.3.4 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก<br>(Piezoelectric charge constant, d <sub>33</sub> )                                                                                                | 77      |
| 4.4 ผลการทดสอบทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Ta <sup>5+</sup><br>หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                                            | 79      |
| 4.4.1 ผลของการเติมสารเจือแทนทาลัม (Ta <sup>5+</sup> ) ที่มีต่อวงวนโพลาริเซชัน<br>ฮีสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop)                                                                | 79      |
| 4.4.2 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (Remnant polarization, P <sub>r</sub> ) และ<br>ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (Coercive field, E <sub>c</sub> )                                                             | 83      |
| 4.4.3 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)                                                                                                                                 | 89      |
| 4.4.4 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก<br>(Piezoelectric charge constant, d <sub>33</sub> )                                                                                                | 93      |
| 4.5 ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ห้วงภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์<br>(XRD)                                                                                                             | 95      |
| 4.5.1 ผลการวิเคราะห์ห้วงภาค ในสารตัวอย่างก่อนการเหนี่ยวนำซ้ำ<br>(Unpoled sample) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (Unfatigued)<br>และสารตัวอย่างที่ทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว (Fatigued sample)      | 95      |

|                                                                                                    | หน้าทึ่ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.5.2 ผลวิเคราะห์การเติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่มีต่อ<br>การเปลี่ยนทิศทางของโดเมน         | 102     |
| 4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน<br>แบบส่องกราด (SEM)                 | 106     |
| 4.6.1 ผลของการเติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ในสารตัวอย่างก่อนทดสอบ<br>ความล้าทางไฟฟ้า (Poled / Unfatigued) | 106     |
| 4.6.2 ผลของการเติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ในสารตัวอย่างที่ทดสอบ<br>ความล้าทางไฟฟ้าแล้ว (Fatigued)        | 110     |
| 4.7 ผลการทดลองซ้ำ                                                                                  | 117     |
| 4.8 สรุป                                                                                           | 132     |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง                                                                             |         |
| 5.1 สรุป                                                                                           | 135     |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ                                                                                     | 137     |
| เอกสารอ้างอิง                                                                                      | 138     |
| Output ที่ได้จากโครงการ                                                                            | 144     |
| ภาคผนวก                                                                                            |         |

## สารบัญภาพ

| รูปที่                                                                                                                                                                                                                                                              | หน้าที่ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1.1 สัญลักษณ์ RoHs และตัวอย่างอุปกรณ์ที่ผ่านการรับรอง                                                                                                                                                                                                               | 2       |
| 1.2 แผนภูมิแสดงแนวโน้มการพัฒนาวัสดุในอนาคต                                                                                                                                                                                                                          | 3       |
| 2.1 ความสัมพันธ์ของการแบ่งกลุ่มไพโซอิเล็กทริกและกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม                                                                                                                                                                                                  | 7       |
| 2.2 โครงสร้างสารประกอบ (Na,K)NbO <sub>3</sub> มีโครงสร้างเป็น Perovskites (ABO <sub>3</sub> )                                                                                                                                                                       | 7       |
| 2.3 ทิศทางของแรงที่กระทำต่อวัสดุไพโซอิเล็กทริก                                                                                                                                                                                                                      | 9       |
| 2.4 ภาพโครงสร้างผลึกเทอร์โกนัลที่ไม่สมมาตร ของ PbTiO <sub>3</sub> ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (a) การจัดเรียงตัวของข้อ P <sub>s</sub> ขณะที่ไม่มีแรงกระทำ (b) P <sub>i</sub> + ΔP ขณะที่มีการกระทำ                                                               | 10      |
| 2.5 ภาพโครงสร้างผลึกเทอร์โกนัล ที่ไม่สมมาตร ของ PbTiO <sub>3</sub> ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (a) ยูนิตเซลล์ขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอกกระทำ (b) ยูนิตเซลล์ขณะที่มีการเกิดความเครียด (strain, s) โดยการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกกระทำ                             | 11      |
| 2.6 (a) ภาพโครงสร้างโดเมนเทอร์โกนัลเฟร์โรอิเล็กทริก ของ PbTiO <sub>3</sub> ที่ผนังโดเมน 180° และ 90° โดยใช้สารละลาย HF และ HCl ในการ etching ทำให้เห็นเส้นขนานบนเกรน (UCONN 2012) (b) ภาพวาดแสดง ผนังโดเมน 180° และ 90° ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก                     | 12      |
| 2.7 (a) การให้สนามไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของแต่ละยูนิตเซลล์ ที่มีตามธรรมชาติใหม่ให้เป็นตามทิศทางของสนามไฟฟ้า (b) ผลรวมของโดเมนขนาดเล็ก (microscopic piezoelectricity) รวมเป็นโดเมนขนาดใหญ่ (macroscopic piezoelectricity) ภายในวัสดุไพโซอิเล็กทริกเซรามิก | 14      |
| 2.8 ภาพแสดงวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส เส้นประคือ การจัดเรียงตัวโดเมน กระบวนการเริ่มแรกสถานการณ์จัดเรียงตัวเป็นไปตามลูกศรที่แสดงในภาพ                                                                                                                                | 15      |
| 2.9 ลักษณะเป็นแบบวงวนรูปผีเสื้อ (butterfly hysteresis) แสดงความสัมพันธ์ของความเครียดกับสนามไฟฟ้า                                                                                                                                                                    | 17      |
| 2.10 แผนภูมิวิวัฒนาการของระบบ KNbO <sub>3</sub> และ NaNbO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                              | 18      |

| รูปที่                                                                                                                                                                                   | หน้าที่ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.11 จำนวนรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุไพโซอิเล็กทริกตลอดสารตะกั่วที่ได้รับการตีพิมพ์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึงเดือนพฤศจิกายน ค.ศ. 2008                                                      | 20      |
| 2.12 ค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องโดยฟังก์ชันของอุณหภูมิคูรีของ PZT และวัสดุปลอดสารตะกั่ว                                                                                        | 21      |
| 2.13 ค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องโดยฟังก์ชันของอุณหภูมิคูรีของ PZT และวัสดุปลอดสารตะกั่ว                                                                                   | 21      |
| 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างราคาและระดับความเป็นพิษของธาตุที่น่าสนใจ                                                                                                                         | 22      |
| 2.15 สารเจือที่มีความเป็นไปได้สำหรับตำแหน่งอะตอม A B และ oxygen ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์                                                                                                   | 23      |
| 2.16 ความเป็นโพลาไรเซชันในรูปแบบ cation ในหน่วย $\text{\AA}^3$                                                                                                                           | 24      |
| 2.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปที่ 1000 kHz                                                                                                                              | 26      |
| 2.18 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสที่ปริมาณสารเจือ CuO 0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่ 50 Hz                                                                                                         | 26      |
| 2.19 แสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ KNN เจือลิเทียม                                                                                                                             | 27      |
| 2.20 เปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ที่ 25 °C                                                                                                                              | 28      |
| 2.21 เปรียบเทียบ morphotropic phase boundary (MPB) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก                                                                                                               | 28      |
| 2.22 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของ KNN ที่เติมสารเจือ Li และ Ta                                                                                                         | 29      |
| 2.23 แสดงวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสผลการเติมแทนทาลัมและแอนติโมนี                                                                                                                         | 30      |
| 2.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิ ของ (1-x)KNN-xLS ที่ความถี่ 10 kHz                                                                                          | 31      |
| 2.25 สารประกอบ NKNS-LT <sub>x/y</sub> เมื่อปริมาณของ Sb (y) และ LiTaO <sub>3</sub> (x) ที่สอดคล้องกับค่า $d_{33}$ สำหรับหาบริเวณที่มีวัฏภาคของอยู่ระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล (PPT) | 31      |
| 2.26 สมบัติไพโซอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกที่เติม Ta ในอัตราส่วนต่างๆ                                                                                                                   | 32      |
| 2.27 ลำโพงไพโซอิเล็กทริกแบบบางพิเศษ                                                                                                                                                      | 32      |
| 2.28 สมบัติไดอิเล็กทริก (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 MHz ของเซรามิกที่เผาผลาญที่ 1125°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง          | 33      |

| รูปที่                                                                                                                                        | หน้าที่ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.29 แสดงการวางตัวของโดเมนและทิศทางจัดเรียงตัวของขั้วภายใน                                                                                    | 34      |
| 2.30 สภาพความล้าในฟิล์ม (PZT) ที่มี Pt เป็นขั้วไฟฟ้า                                                                                          | 37      |
| 2.31 การเกิดความล้าทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PZT ที่มี $\text{SrRuO}_3$ เป็นขั้วไฟฟ้าด้านล่าง และมี Pt เป็นขั้วไฟฟ้าด้านบน ที่ความถี่ต่าง ๆ         | 38      |
| 2.32 ค่าโพลาริเซชันคงค้างแบบสัมพัทธ์ ของวัสดุเซรามิก PZT ที่ความถี่ 10, 50 และ 100 Hz                                                         | 38      |
| 2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของเซรามิก PZT ก่อนและหลังทดสอบความล้า แสดงการเติมโตของรอยแตกกร้าว ที่ความถี่ (a) 10, (b) 50 และ (c) 100 Hz | 39      |
| 2.34 การเปลี่ยนแปลงของ polarization ฮิสเทอรีซิส ของ KNN-LS เมื่อจำนวนรอบการให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น                                              | 40      |
| 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid-state reaction                                                                            | 43      |
| 3.2 ขวดบดสารที่เติมสารตั้งต้น ปิดฝาพร้อมบด                                                                                                    | 45      |
| 3.3 (a) กรองสารประกอบที่สังเคราะห์ออกจากลูกบด (b) การต้มไล่สารละลายเอทานอล บนเครื่องคนผสม (stirrer) ที่อุณหภูมิ 180 °C                        | 45      |
| 3.4 อบแห้งสารที่สังเคราะห์ได้ในเตาอบ ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง                                                                   | 46      |
| 3.5 (a) สารสังเคราะห์หลังอบแห้งที่จับกันเป็นก้อน (b) การบดย่อยให้เป็นผง                                                                       | 47      |
| 3.6 ผงสารสังเคราะห์บรรจุในภาชนะเผา (alumina crucible) สำหรับเผาให้ความร้อน (calcine) และเผาผนึก (sintering)                                   | 47      |
| 3.7 วิธีการเผาให้ความร้อน (calcine) ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ                                                       | 48      |
| 3.8 วิธีการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ                                                           | 48      |
| 3.9 (a) ถังยางสำหรับห่อหุ้มสารตัวอย่าง (b) การใส่สารตัวอย่างในถังยาง                                                                          | 49      |
| 3.10 (a) การดูดอากาศออกจากถังด้วยเครื่องสุญญากาศ (b) สารตัวอย่างในถังยาง หลังดูดอากาศ                                                         | 50      |

| รูปที่                                                                                                                                                                                     | หน้าที่ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 3.11 (a) ถูสารตัวอย่างในตะกร้าใส่ลงในเครื่อง (b) เครื่องอัดเท่ากันทุกทิศทาง (CIP)                                                                                                          | 50      |
| 3.12 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย                                                                                                                                                    | 51      |
| 3.13 ชิ้นงานตัวอย่างก่อนขัดและหลังขัดผิวหน้า                                                                                                                                               | 52      |
| 3.14 ลักษณะของชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมเสร็จแล้ว                                                                                                                                            | 52      |
| 3.15 เครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูง                                                                                                                                                             | 54      |
| 3.16 ชุดควบคุมอุณหภูมิ                                                                                                                                                                     | 54      |
| 3.17 (a) ชิ้นงานตัวอย่างที่เขียนสัญลักษณ์ (b) การต้มชิ้นงานตัวอย่างเพื่อไล่อากาศ                                                                                                           | 56      |
| 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด                                                                                                                                                   | 57      |
| 3.19 (a) อ่างใส่ชิ้นงานตัวอย่าง และ (b) ชุดตรวจวัดค่าการขยายและหดตัว                                                                                                                       | 59      |
| 3.20 (a) ชุดทดสอบวงวนฮีสเทอรีซิส และวงวนปีกผีเสื้อ (b) ลักษณะจอแสดงผลระหว่าง<br>การทดสอบ ที่ห้องปฏิบัติการ กลุ่มวิจัย Smart material and intelligent system<br>มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี | 59      |
| 3.21 การติดตั้งอุปกรณ์วัดสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง                                                                                                                                      | 60      |
| 3.22 เครื่อง $d_{33}$ Meter ที่อาคารปฏิบัติการวิศวกรรมเซรามิก<br>มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี                                                                                               | 61      |
| 4.1 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่างเจือ $Ta^{5+}$ (a) $2\theta=20-70^\circ$<br>(b) กราฟ XRD อย่างละเอียด $2\theta=44-47^\circ$ และ $2\theta=55-58^\circ$                              | 63      |
| 4.2 ภาพถ่าย SEM ของสาร (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.12$ เมื่อ $x$ คือปริมาณ<br>สารเจือ $Ta^{5+}$ ที่อุณหภูมิเผาผนึก $1000^\circ C$                                                        | 64      |
| 4.3 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.12$<br>เมื่อ $x$ คือปริมาณสารเจือ $Ta^{5+}$ ที่อุณหภูมิเผาผนึก $1130^\circ C$                                                 | 65      |
| 4.4 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.12$<br>เมื่อ $x$ คือปริมาณสารเจือ $Ta^{5+}$ ที่อุณหภูมิเผาผนึก $1200^\circ C$                                                 | 66      |
| 4.5 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิ<br>เผาผนึกต่างๆ                                                                                                             | 68      |

| รูปที่                                                                                                                                            | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.6 ผลการทดสอบค่าคงที่โพธิ์ไอเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิเผาผนึกต่าง ๆ                                                              | 69   |
| 4.7 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่น (bulk density) ของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                                                | 70   |
| 4.8 ผลการทดสอบค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่ค่าความถี่ต่างๆ                                                                             | 71   |
| 4.9 ผลการทดสอบค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่ค่าความถี่ต่างๆ                                                                     | 71   |
| 4.10 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                       | 72   |
| 4.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                                  | 74   |
| 4.12 ผลการทดสอบค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                      | 74   |
| 4.13 สูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                                   | 75   |
| 4.14 ผลการทดสอบวงวนฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ Ta <sup>5+</sup> 0.12 โมล ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 3.5$ kV ที่มีการเปลี่ยนแปลงความถี่ | 76   |
| 4.15 ผลการทดสอบวงวนฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ Ta <sup>5+</sup> 0.12 โมล ที่ความถี่ 50 Hz ภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลง     | 77   |
| 4.16 ผลการทดสอบค่าความเสื่อมสภาพ (aging) ตามเวลา ของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                                           | 78   |
| 4.17 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ของสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 Hz                        | 80   |
| 4.18 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 Hz                                                                        | 80   |
| 4.19 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (remnant polarization) ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ เมื่อปริมาณ Ta <sup>5+</sup> ที่เพิ่มขึ้น        | 84   |
| 4.20 ค่าโพลาริเซชันคงค้างแบบสัมพัทธ์ ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง KNN-LST                                       | 86   |
| 4.21 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                                       | 88   |
| 4.22 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างแบบสัมพัทธ์ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                            | 88   |

| รูปที่                                                                                                                                                                                                  | หน้าที่ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.23 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ โดยใช้ความถี่ (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 50 kHz (d) 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง                                           | 90      |
| 4.24 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ โดยใช้ความถี่ (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 50 kHz (d) 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง                                           | 91      |
| 4.25 ปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความถี่ 50 Hz                                                             | 92      |
| 4.26 ผลการทดสอบค่าคงที่โพสิซิวิตีระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบสนามไฟฟ้าต่าง ๆ                                                                                                              | 93      |
| 4.27 ปริมาณการลดลงของค่าคงที่โพสิซิวิตีระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ                                                                                | 94      |
| 4.28 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนการทำซ้ำ                                                                                                                                          | 96      |
| 4.29 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST หลังเหนี่ยวนำซ้ำ และก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                                                          | 97      |
| 4.30 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                                                                           | 97      |
| 4.31 แบบจำลองการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนที่มีความสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค XRD ของผลึกที่มีวัฏภาคแบบเตตระโกนอล (a) ก่อนเหนี่ยวนำซ้ำ (b) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (c) หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า | 98      |
| 4.32 แบบจำลองลักษณะการจัดเรียงตัวโดเมนของ Pole density ที่เท่ากับ 0, 1, และ 3 m.r.d                                                                                                                     | 99      |
| 4.33 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดที่ $2\theta:45-47^\circ$ ของสารตัวอย่าง KNN-LST (a) ก่อนการเหนี่ยวนำซ้ำ (b) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (c) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                            | 101     |



| รูปที่                                                                                                                                                                                                                                          | หน้าที่ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.34 ค่า pole density ที่เกิดขึ้นในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวอิเล็กโทรดก่อนทดสอบ<br>ความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร<br>และหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า จำนวน $10^6$ รอบที่ความถี่ 50 Hz<br>ของสารตัวอย่างเซรามิกส์ | 101     |
| 4.35 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดที่ $2\theta:31-33^\circ$ ของสารตัวอย่าง KNN-LST<br>เมื่อ $x=0-0.12$ (a) ก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบ (c) หลังการทดสอบ                                                                             | 103     |
| 4.36 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดที่ $2\theta:50-53^\circ$ ของสารตัวอย่าง KNN-LST<br>เมื่อ $x=0-0.12$ (a) ก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบ (c) หลังการทดสอบ                                                                             | 103     |
| 4.37 ตัวอย่างการหาพื้นที่ใต้กราฟของ peak (002) และ (200) ที่ $2\theta = 45-47^\circ$<br>ของสารตัวอย่าง $x=0.12$ จาก Fiting curve ด้วย Lorentzian function                                                                                       | 104     |
| 4.38 ตัวอย่างการหาพื้นที่ใต้กราฟของ peak (102), (201) และ (210) ที่ $2\theta = 50-53^\circ$<br>ของสารตัวอย่าง $x=0.12$ จาก Fiting curve ด้วย Lorentzian function                                                                                | 104     |
| 4.39 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของระนาบที่ 1 และ 2 ในช่วง $2\theta:45-47^\circ$ ของสารตัวอย่าง<br>ก่อนเหนี่ยวนำขั้ว ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                            | 105     |
| 4.40 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบ<br>ความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$<br>(d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$                                                                  | 106     |
| 4.41 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบ<br>ความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$<br>(d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ)                                                            | 107     |
| 4.42 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST<br>ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า                                                                                                                                  | 108     |
| 4.43 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST<br>ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (ต่อ)                                                                                                                            | 109     |
| 4.44 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST<br>ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (ต่อ)                                                                                                                            | 110     |

| รูปที่                                                                                                                                                                                                      | หน้าที่ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.45 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$                                  | 112     |
| 4.46 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ)                            | 113     |
| 4.47 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$       | 113     |
| 4.48 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 114     |
| 4.49 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 115     |
| 4.50 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 116     |
| 4.51 วววนโพลาริเซชันอีสเทอริซิซของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$                                                           | 117     |
| 4.52 วววนโพลาริเซชันอีสเทอริซิซของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ)                                                     | 118     |
| 4.53 วววนโพลาริเซชันอีสเทอริซิซของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ)                                                     | 119     |
| 4.54 วววนปิกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$                                          | 120     |

| รูปที่                                                                                                                                                                   | หน้าที่ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.55 วงวนปีกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 121     |
| 4.56 วงวนปีกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 122     |
| 4.57 วงวนปีกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$       | 123     |
| 4.58 วงวนปีกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 124     |
| 4.59 วงวนปีกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV ความถี่ 50 mHz หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) $x=0.00$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.12$ (ต่อ) | 125     |
| 4.60 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง KNN ที่กำลังขยาย 200 เท่า (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (ต่อ)                                                | 127     |
| 4.61 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง $x=0.00$ ที่กำลังขยาย 200 เท่า (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                 | 128     |
| 4.62 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง $x=0.04$ ที่กำลังขยาย 200 เท่า (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                 | 129     |
| 4.63 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง $x=0.08$ ที่กำลังขยาย 200 เท่า (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                 | 130     |
| 4.64 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง $x=0.12$ ที่กำลังขยาย 200 เท่า (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                 | 131     |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่                                                                                                                                                       | หน้าที่ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.1 ตัวอย่างสมบัติพื้นฐานของสารประกอบ KNN KN และ NN                                                                                                            | 18      |
| 2.2 ผลการทดลองเปรียบเทียบระหว่างการเติม Li และ Ta                                                                                                              | 29      |
| 2.3 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของสาร KNN ที่เติมสารเจือในปริมาณต่างๆ                                                                                                   | 30      |
| 2.4 ผลการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่มีค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงกว่า 100 pC/N                                                                       | 36      |
| 2.5 ผลการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่มีค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงกว่า 100 pC/N (ต่อ)                                                                 | 36      |
| 3.1 สูตรส่วนผสมของการเติมแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) โดยวิธี Solid-state reaction                                                                                   | 42      |
| 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) จำนวน 20 กรัม โดยวิธี Solid-state reaction          | 42      |
| 4.1 ขนาดเกรนของสารตัวอย่างเซรามิกที่อุณหภูมิเผาผนึกต่าง ๆ                                                                                                      | 67      |
| 4.2 ค่าความเสื่อมสภาพ (aging) ตามเวลา ของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                                                                   | 79      |
| 4.3 การเปรียบเทียบปริมาณการลดลงของค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $+P_r$ ) ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า $\pm 2.5$ kV/mm ความถี่ 50 Hz                 | 84      |
| 4.4 ค่าพารามิเตอร์การลดลงของโพลาริเซชันคงค้างของสารตัวอย่าง KNN-LST                                                                                            | 85      |
| 4.5 แสดงปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความถี่ 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง | 92      |
| 4.6 ปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ                                  | 94      |
| 4.7 ค่าโพลาริเซชันคงค้างในการทดลองซ้ำ ของสารประกอบ KNN-LST                                                                                                     | 120     |
| 4.8 ค่าความเครียดสูงสุด (maximum strain) ของสารประกอบ KNN-LST ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                                      | 123     |
| 4.9 สรุปผลการเติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติการเปลี่ยนทิศโดเมน                                                                                 | 132     |
| 4.10 สรุปผลการเติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า                                                               | 133     |

## ตารางที่

## หน้าที่

- 4.11 สรุปผลการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า  
หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (1,000,000 รอบ)

134

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เป็นอย่างสูงที่ทำให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุตเขตต์ พจน์ประไพ

(หัวหน้าโครงการ)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5680095

ชื่อโครงการ: การศึกษาพฤติกรรมการสับเปลี่ยนเฟสโรอิเล็กทริกโดเมนของสาร Ta-Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  เฟสโรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว ภายใต้สนามไฟฟ้า

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร. สุธเขตต์ พจน์ประไพ

สาขาวิชาเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

E-mail Address: soodkhet@g.sut.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

คำหลัก: โพลีเอทแซียมโซเดียมไนโอเบต-ลิเทียมแอนติโมนีแทนทาลเลต เฟสโรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว  
ความล้าทางไฟฟ้า การจัดเรียงตัวโดเมน

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการศึกษาผลของการเติมแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) ต่อสมบัติทางไฟฟ้า และศึกษาพฤติกรรมการสับเปลี่ยนเฟสโรอิเล็กทริกโดเมน และความล้าทางไฟฟ้าของสารโพลีเอทแซียมโซเดียมไนโอเบตที่เจือด้วยลิเทียมแอนติโมนี และแทนทาลัม ตามสูตร  $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  : KNN-LST เมื่อ  $x = 0.00$  ถึง  $0.12$  โมล โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid-state reaction หลังจากการสังเคราะห์วัสดุภาคของชิ้นงานตัวอย่างถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นชิ้นงานตัวอย่างถูกเหนี่ยวนำด้วยไฟฟ้าที่สนามไฟฟ้า 2.5 กิโลโวลต์ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร และทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ  $\pm 2.5$  กิโลโวลต์ต่อความหนา 1 มิลลิเมตรจำนวน  $10^6$  รอบ ที่ความถี่ 50 Hz ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าชิ้นงานตัวอย่างได้ถูกวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของโดเมนด้วยเทคนิค XRD และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในช่วง

การทดสอบนั้นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกได้ถูกวัด เพื่อนำมาอธิบายผลของการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากการเจือสารแทนทาลัม ตลอดจนพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของ KNN-LST

ผลการศึกษาพบว่ามีความโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกเป็นเทตระโกนัล และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น จากผลการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่ปริมาณที่เพิ่มขึ้นพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า อาจเกิดได้จาก 2 สาเหตุ คือ 1) เกิดจากผลการตึงของผนังโดเมน และ 2) เกิดจากความเสียหายบนผิวอิเล็กโทรดและบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดและเนื้อสารตัวอย่างจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าพบว่าทุกสารตัวอย่างเกิดความเสื่อมเนื่องจากความล้าหลังจาก  $10^5$  รอบ แต่สารตัวอย่างที่มีส่วนผสมที่  $x = 0.08$  โมล นั้นมีความเสื่อมสภาพเนื่องจากความล้าน้อยที่สุด



## Abstract

Project Code: TRG5680095

Project Title: Influent of Tantalum dopant on electrical fatigue behavior of lead-free ferroelectric ceramic  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$

Investigator : Asst. Prof. Soodkhet Pojprapai  
School of Ceramic Engineering Institute of Engineering  
Suranaree University of Technology

E-mail Address: soodkhet@g.sut.ac.th

Project Period: 2 years

Keywords: KNN-LST, Lead-free ferroelectric, Electrical fatigue, Domain orientation

The purpose of this research is to study the effect of tantalum ( $Ta^{5+}$ ) dopant on the electrical properties, domain switching behavior and electrical fatigue behavior of potassium sodium niobate doped with lithium, antimony and tantalum  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  : KNN-LST, where  $x = 0.00$  to  $0.12$  mol. KNN-LST samples were synthesized by solid-state reaction method. After synthesizing, the phase analysis was conducted by using x-ray diffraction. The samples then were poled at  $2.5$  kV/mm and subjected to electrical fatigue test at  $\pm 2.5$  kV/mm and  $50$  Hz. The fatigue test was conducted up to  $10^6$  cycles. The change of domain orientation was analyzed by using x-rays diffraction (XRD) before and after fatigue testing. Furthermore, the change of microstructure was investigated by scanning electron

microscope (SEM). During the test, ferroelectric and dielectric properties of the samples were measured to detect the degradation of sample properties.

The results showed that the phase was changed from orthorhombic to tetragonal and the piezoelectric constant increased with the amount of  $\text{Ta}^{5+}$  dopant. The fatigue degradation could be caused by two reasons: 1) the domain wall pinning effect and 2) the damage on the electrode surfaces and the region near electrode interfaces. It was also found that all compositions of KNN-LST were degraded after being subjected to  $10^5$  loading cycles while KNN-LST at  $x = 0.08$  is less degraded.

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย

ในปัจจุบันมีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มากมายที่ใช้วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกเป็นส่วนประกอบ ไม่ว่าจะเป็นตัวแปลงแรงดันไฟฟ้า (transducers) ตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensors) หัวอ่านฮาร์ดดิสก์ (head) รีโมทคอนโทรล (remote controls) และตัวขับเคลื่อน (actuators) เหล่านี้ล้วนใช้วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีส่วนประกอบของสารตะกั่ว ตัวอย่างเช่น เลตเซอร์โครเนตไททาเนต (PZT) ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีว่ามีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกสูง ต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าวัสดุปลอดสารตะกั่ว จึงนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ถึงแม้ว่าสารตะกั่วตัวนั้นมีพิษเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการผลิตในระดับโรงงานอุตสาหกรรม จำเป็นต้องใช้สารตะกั่วเป็นจำนวนมาก อีกทั้งการฟุ้งกระจายในอากาศ การจัดเก็บและการจัดการของเสีย ซึ่งมีความเสี่ยงต่อสุขภาพของผู้เกี่ยวข้องโดยตรง ทั้งนี้ยังส่งผลไปถึงผู้ใช้งานและสิ่งแวดล้อมในระยะยาว

ดังกล่าวมาข้างต้นจึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่มีส่วนในการช่วยผลักดันการค้นคว้าวิจัยวัสดุไพโซอิเล็กทริกและเพอร์โรอิเล็กทริกเป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ จึงมีการศึกษาและพัฒนาวัสดุในกลุ่มไพโซอิเล็กทริกและเพอร์โรอิเล็กทริกปลอดจากสารตะกั่วขึ้นเช่น บิสมาทโซเดียมไททาเนต (BNT) โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) แบเรียมไททาเนต (BT) วัสดุเหล่านี้มีสมบัติทางไฟฟ้าและสามารถปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้นหรือดีกว่าวัสดุในกลุ่มมีสารตะกั่ว มีสถาบันการศึกษาและผู้ผลิตสินค้าได้มีการร่วมมือกันวิจัยพัฒนาผลิตภัณฑ์เซรามิกให้ตรงตามข้อกำหนด อีกทั้งยังต้องคงคุณภาพและประสิทธิภาพเอาไว้ด้วย ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 1.2 แสดงให้ว่าวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วกำลังเป็นประเด็นเด่นในการพัฒนาและมีความต้องการใช้ในอนาคต ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2020 เป็นต้นไป

แนวโน้มการแข่งขันทางการค้าในอนาคต หันมาให้ความสนใจผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ลดมลพิษ และปริมาณของเสีย เพื่อชิงส่วนแบ่งทางการค้า อีกทั้งยังเสริมสร้างภาพลักษณ์ที่ดีให้แก่องค์กรและผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มนี้จะปรากฏตัวอักษร “RoHS” หรือ สัญลักษณ์ วงกลม ที่มีค่าด้วยเส้นเฉียง ที่ตัวอักษร “Pb” หรือ มีเขียนคำว่า “RoHS Compliant”, “Pb-Free”, “Green” หรืออื่น ๆ ดังรูปที่ 1.1 หมายความว่าสินค้า อุปกรณ์ เครื่องใช้ ไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์ เหล่านี้ผ่านตามข้อกำหนดแล้ว (Thaieasyelec.com 2011)



รูปที่ 1.1 สัญลักษณ์ RoHS และตัวอย่างอุปกรณ์ที่ผ่านการรับรอง (Littlepc.com 2003, Invector 2006, Thaieasyelec.com 2011)

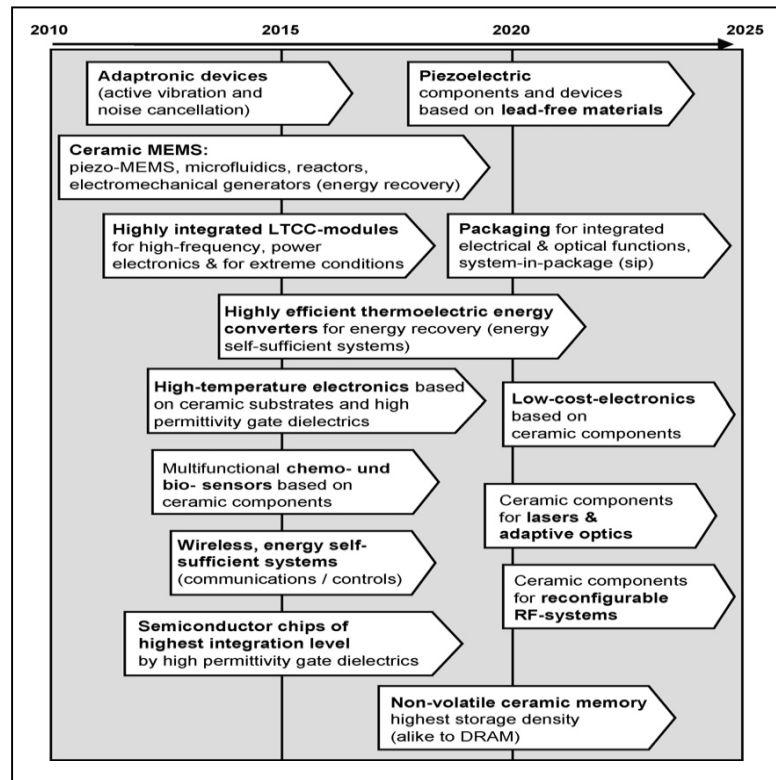
ข้อกำหนดที่กล่าวถึงนั้นมีชื่อว่า RoHS ย่อมาจาก Restriction of Hazardous Substance เป็นข้อกำหนดที่ 2002/95/EC ของสหภาพยุโรปว่าด้วยเรื่องสินค้า อุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ที่ผลิตทั้งในและนำเข้าจากต่างประเทศ ไม่ว่าจะเป็น เครื่องใช้ไฟฟ้าทั่วไป เช่น วิทยุโทรทัศน์ คอมพิวเตอร์ ตู้เย็น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นชิ้นส่วนประกอบในอุปกรณ์เครื่องใช้ เช่น รีโมทคอนโทรล แผงวงจร หัวอ่านฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ จะต้องมียุทธศาสตร์ที่เป็นอันตรายไม่เกินที่ข้อกำหนดระบุไว้

โดยสารที่จำกัดปริมาณในปัจจุบัน กำหนดไว้ 6 ชนิดคือ

- |                                        |                               |
|----------------------------------------|-------------------------------|
| 1. ตะกั่ว (Pb)                         | ไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก  |
| 2.ปรอท (Hg)                            | ไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก  |
| 3. แคดเมียม (Cd)                       | ไม่เกินร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก |
| 4. เฮกซะวาเลนท์ โครเมียม (Cr-VI)       | ไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก  |
| 5. โพลีโบรมิเนต ไบเฟนิลส์ (PBB)        | ไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก  |
| 6. โพลีโบรมิเนต ไดเฟนิล อีเธอร์ (PBDE) | ไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก  |

แต่ก็มีข้อยกเว้นสำหรับอุปกรณ์บางอย่าง ที่ยังไม่สามารถหาสารอื่น ๆ เข้ามาทดแทนได้ หรือสารที่สามารถทดแทนได้นั้นมีอันตรายมากกว่า เช่น หลอดฟลูออเรสเซนต์ ข้อกำหนดนี้มีผลบังคับใช้ตั้งแต่เดือนกรกฎาคม ปี ค.ศ. 2006 ส่วนในประเทศอื่น ๆ เช่น สหรัฐอเมริกา จีน ญี่ปุ่น เริ่มที่จะกำหนดข้อบังคับในลักษณะเดียวกันนี้ และจะแพร่หลายไปทั่วโลกในอนาคต ดังแผนผังแสดงแนวโน้มการพัฒนาวิจัยพัฒนาผลิตภัณฑ์เซรามิกให้ตรงตามข้อกำหนด อีกทั้งยังต้องคงคุณภาพและประสิทธิภาพเอาไว้ด้วย ไม่ว่าจะเป็นอุปกรณ์สร้างการสั่นสะเทือน (vibration) อุปกรณ์ลด/ตัดเสียงรบกวน (noise collation) การเปลี่ยนแปลงพลังงานกลับมาใช้ใหม่ (energy recovery) อุปกรณ์เซรามิกที่ใช้งานภายใต้อุณหภูมิสูง (high-

temperature electronics) สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ดังรูปที่ 1.2 สำหรับประเทศไทย ผู้ผลิตสินค้าส่งออกก็ได้รับผลกระทบจากข้อกำหนดนี้ แต่ยังมีกลุ่มผู้ผลิตที่ตระหนักถึงความสำคัญได้รวมตัวกัน เพื่อรับมือกับข้อกำหนดทางด้านสิ่งแวดล้อมยุโรป (EU) พร้อมทั้งเพิ่มศักยภาพทางการแข่งขันให้กับสินค้าไทยภายใต้ชื่อ “เครือข่ายสมัครใจ Thai RoHs”



รูปที่ 1.2 แผนภูมิแสดงแนวโน้มการพัฒนาวัสดุในอนาคต (Rödel et al., 2009)

การค้นคว้าวิจัยวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดภัยจะก้าวหน้าอย่างต่อเนื่อง สารไพโซอิเล็กทริกในกลุ่มอัลคาไลน์ โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ : KNN) เป็นสารที่นักวิจัยเริ่มให้ความสนใจเนื่องจากมีความเป็นอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำ อีกทั้งยังสามารถพัฒนาได้อีกมาก ด้วยการเติมสารเจือ (dopant) ลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้าง ความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก และอีกสมบัติหนึ่งของสารไพโซอิเล็กทริกที่จะต้องปรับปรุงให้ดีขึ้นคือ พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า (electrical fatigue) ซึ่งแสดงถึงอายุการใช้งานของวัสดุนั้น ๆ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาวัสดุไพโซอิเล็กทริกปลอดภัยในกลุ่มอัลคาไลน์ โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) โดยการเติมสารเจือ (dopant) ลิเทียม ( $Li^+$ ) แอนติโมนี ( $Sb^{5+}$ ) ที่อัตราส่วนคงที่ เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และเติมแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่

อัตราส่วนต่าง ๆ เข้าไปในระบบ เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่มีผลต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสาร KNN

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของการเติมแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN-LST

1.2.2 เพื่อการศึกษาพฤติกรรมของการสลับเปลี่ยนเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของเซรามิก KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า

1.2.3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เจือด้วยลิเทียม แอนติโมนี และแทนทาลัม ตามสูตร  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  : KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV จำนวน 1,000 – 1,000,000 รอบ ที่ความถี่ 50 Hz

## 1.3 สมมติฐานของการวิจัย

1.3.1 อัตราส่วนของสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สารเซรามิก KNN-LST มีอัตราการเกิดความล้าทางไฟฟ้าที่ลดลง ซึ่งอาจมีผลมาจากการตรึงโดเมนของช่องว่างออกซิเจนภายในชิ้นงาน เมื่อจำนวนรอบของการให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะทำให้สารเซรามิก KNN-LST เกิดความเสื่อมประสิทธิภาพ ชิ้นงานตัวอย่างจะมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกที่น้อยลง โดเมนภายในจะไม่สามารถเปลี่ยนทิศทาง หรือเปลี่ยนได้น้อยลงตามสนามไฟฟ้าที่ให้ได้ หรือที่เรียกว่า เกิดความล้าทางไฟฟ้า ซึ่งสามารถวัดเกิดความล้าทางไฟฟ้า ได้จากค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่ลดลง และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโดเมนภายในได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะก่อให้เกิดความเสียหายต่อชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งสามารถวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

1.3.2 อัตราส่วนของสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สารเซรามิก KNN-LST มีวัฏภาคที่เปลี่ยนไป สามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ไปเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) และที่อัตราส่วนที่ทำให้เกิดวัฏภาคออร์โธโรมบิกอยู่รวมกับวัฏภาคเตตระโกนอล ส่งผลกระทบให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกสูงขึ้น

1.3.3 การเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  มีส่วนช่วยในการปรับปรุงความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก KNN-LST ให้เพิ่มขึ้น สามารถวิเคราะห์ได้การวัดค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส ซึ่งความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นนี้อาจส่งผลสอดคล้องไปยังสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้มีค่าสูงขึ้น

#### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 เตรียมสาร KNN-LST ด้วยวิธี Solid State Reaction โดยการเติมเจือลิเทียม ( $\text{Li}^+$ ) แอนติโมนี ( $\text{Sb}^{5+}$ ) ในปริมาณคงที่ 0.04 โมล และแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) ในสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48}\text{NbO}_3$ : KNN) ได้ตั้งสูตรส่วนผสมนี้  $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  เมื่อ  $x=0.00, 0.04, 0.08, 0.12$  ก่อนนำไปเผาผนึกที่ 1,000-1,200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.4.2 ศึกษาผลของการเติมสารเจือแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) ต่อสมบัติไพโซอิเล็กทริกของ KNN-LST

1.4.3 ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ที่ความถี่ 50 Hz ตั้งแต่ 1,000 – 1,000,000 รอบ ของสารเซรามิก KNN-LST

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 เข้าใจอิทธิพลของการเจือแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) ในสารเซรามิก KNN-LST ที่มีต่อสมบัติไพโซอิเล็กทริก

1.5.2 เข้าใจพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสารเซรามิก KNN-LST เจือแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) หลังจากเกิดความล้าทางไฟฟ้า

1.5.3 สามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับการศึกษาอายุการใช้งานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุชนิดนี้เป็นองค์ประกอบ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

#### 2.1 บทนำ

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

#### 2.2 ทฤษฎีและโมเดลโครงสร้าง

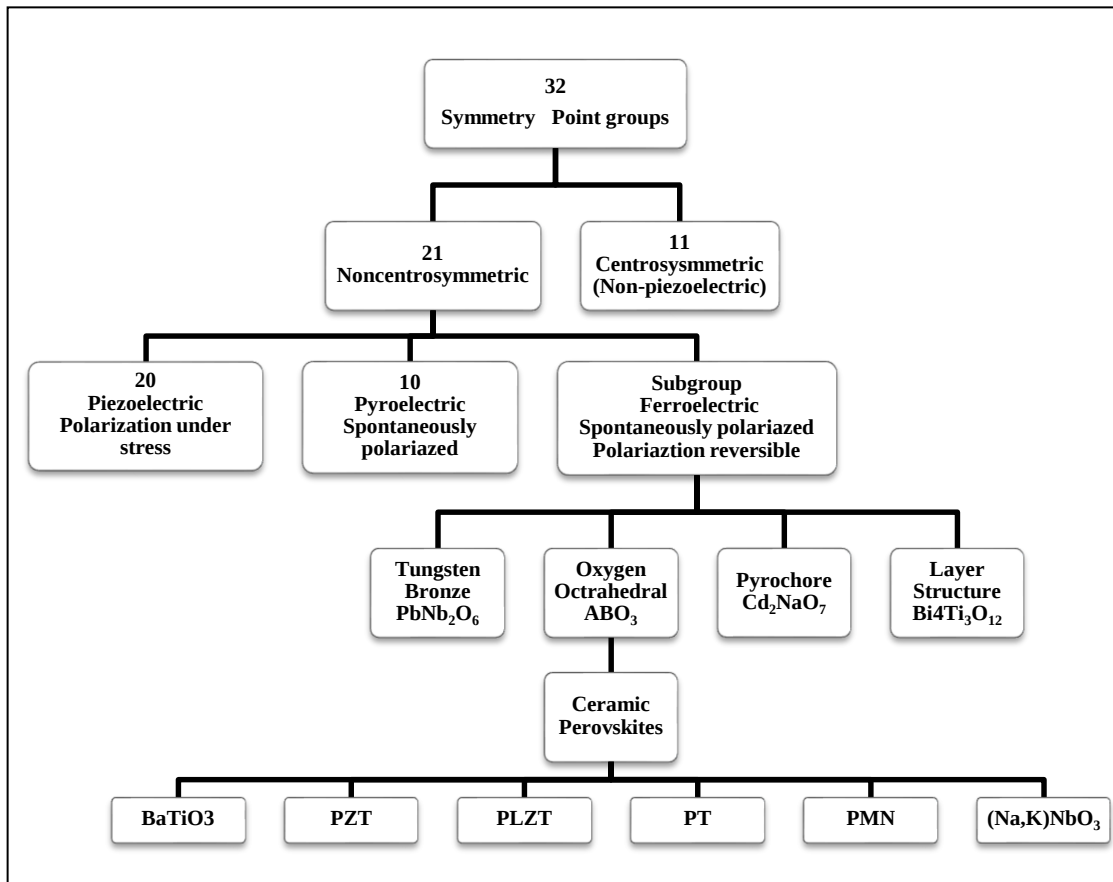
##### 2.2.1 พื้นฐานความเป็นไพโซอิเล็กทริกในของแข็ง

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

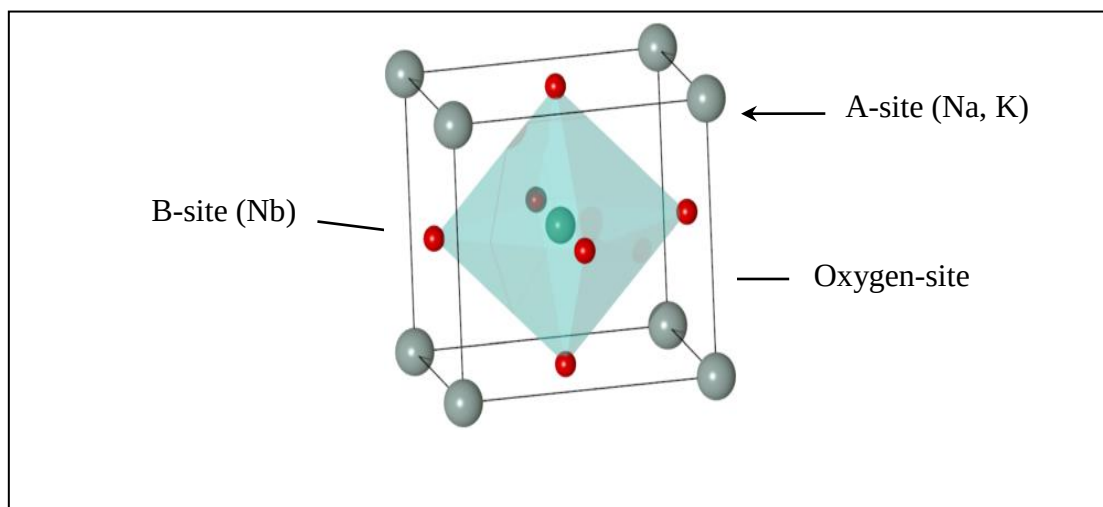
รูปที่ 2.1 มีเพียง 20 กลุ่มที่เกิดสมบัติไพโซอิเล็กทริก กลุ่มผลึก 20 กลุ่มนี้เป็นกลุ่มที่ขาดสมมาตร (asymmetry) จะเห็นได้ว่าสารประกอบ  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  มีโครงสร้างเป็น Oxygen Octahedral มีสูตรโครงสร้างคือ  $\text{ABO}_3$

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





รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ของการแบ่งกลุ่มไฟอโซอิเล็กทริกและกลุ่ม  
ผลึก 32 กลุ่ม (Heartling, 1999)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างสารประกอบ (Na,K)NbO<sub>3</sub> มีโครงสร้างเป็น Perovskites (ABO<sub>3</sub>)  
(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

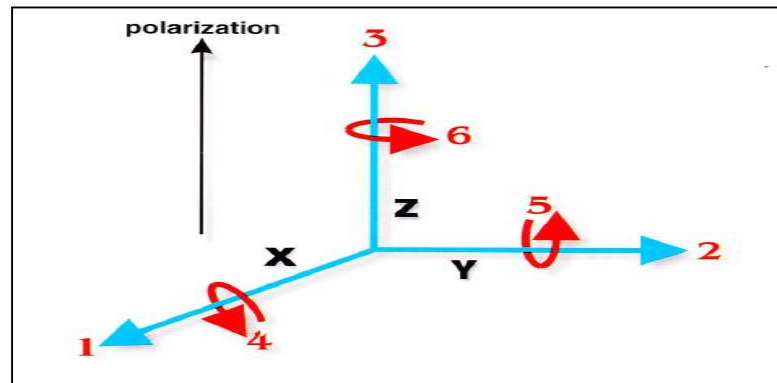
$S$  คือ ความเครียด (Strain)

$d$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ทางไพโซอิเล็กทริก

$s$  คือ ค่าการยอมตาม (Compliance) ซึ่งเป็นส่วนกลับของค่ายังมอดูลัส

$\varepsilon$  คือ ค่าสภาพยอม

โดยตัวอักษรที่เป็นตัวยกลงจะเป็นสัญลักษณ์ที่บอกถึงเงื่อนไขที่ถูกกำหนดให้มีค่าคงที่ เช่น กรณีของ  $\varepsilon^T$  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

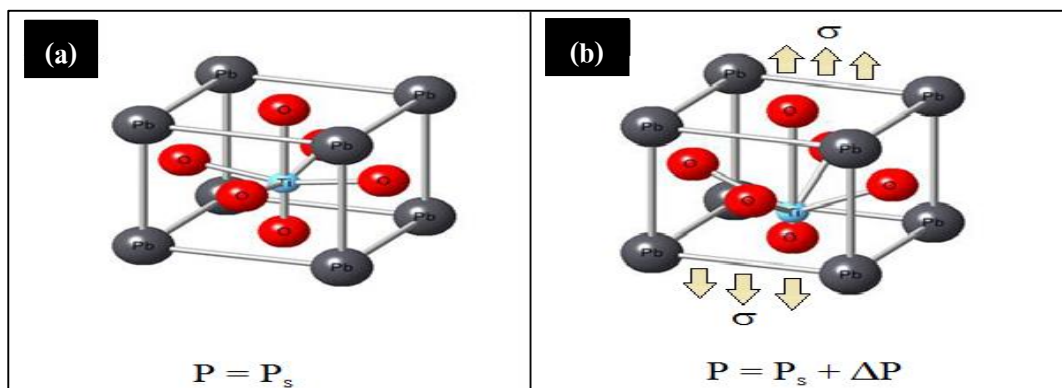
$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์ทางตรง}) \quad (2.3)$$

- กรณีไม่มีแรงเชิงกลกระทำต่อวัสดุ

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

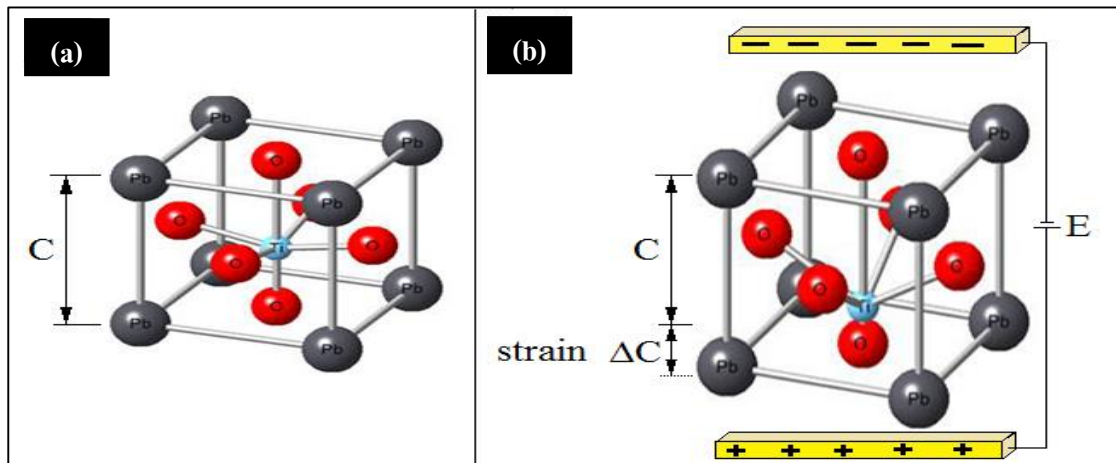
โดยที่ค่า  $d$  ของสมการดังกล่าวนี้ จะมีค่าอยู่ในช่วง  $\times 10^{-12}$  C/N ในกรณีของปรากฏการณ์ตรง และมีค่าอยู่ในช่วง  $\times 10^{-12}$  m/V สำหรับในกรณีของปรากฏการณ์ย้อนกลับ

เพื่อแสดงให้เห็นปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างชัดเจน สามารถพิจารณาได้จากผลึกของ  $\text{PbTiO}_3$  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  $\Delta P$  ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (b)



รูปที่ 2.4 ภาพโครงสร้างผลึกเทตระโกนัลที่ไม่สมมาตร ของ  $\text{PbTiO}_3$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (a) การจัดเรียงตัวของขั้ว  $P_s$  ขณะที่ไม่มีแรงเค้นกระทำ (b)  $P_s + \Delta P$  ขณะที่มีความเค้นกระทำ

ในกรณีของปรากฏการณ์ผกผันกลับ (converse piezoelectric effect) ถ้ามีการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกแก่ผลึกที่มีโครงสร้างไม่สมมาตร เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนขนาดรูปร่าง หรือเกิดความเค้น ตัวอย่างเช่น ถ้าให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกแก่ผลึก  $\text{PbTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างเป็นเทตระโกนัลไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$  จะเคลื่อนตามแนวทิศทางของสนามไฟฟ้า และเกิดการเปลี่ยนขนาดรูปร่างของผลึก ดังรูปที่ 2.5

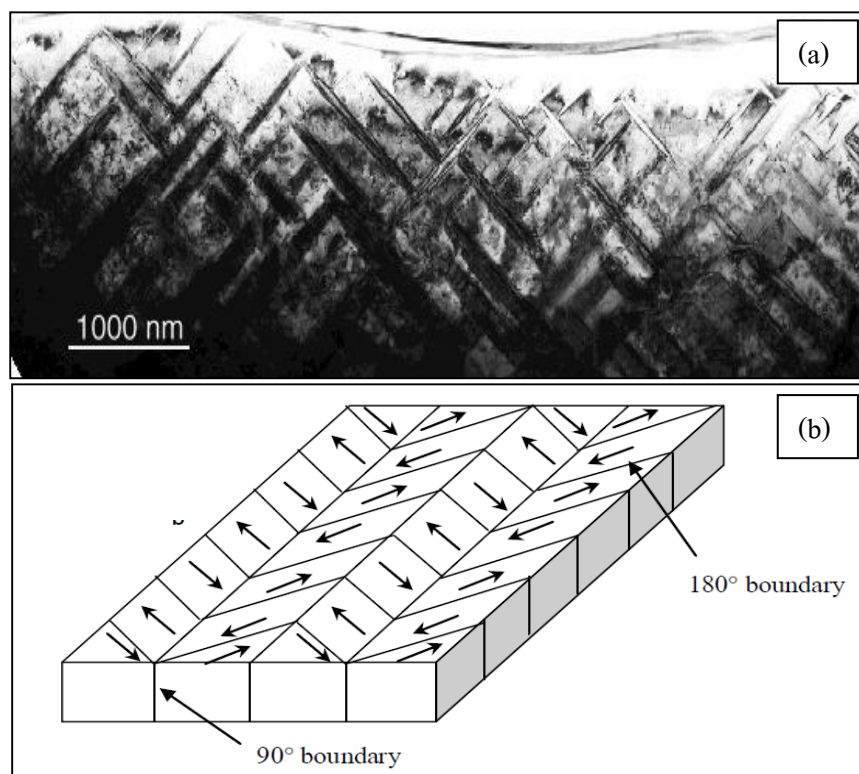


รูปที่ 2.5 ภาพโครงสร้างผลึกเพอโรไทต์ที่ไม่สมมาตร ของ  $\text{PbTiO}_3$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (a) ยูนิตเซลล์ขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก (b) ยูนิตเซลล์ขณะที่มีการเกิดความเครียด (strain,  $s$ ) โดยการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกมากกระทำ

### 2.2.3 โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domains)

ในการศึกษาพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุนอกจากจะศึกษาโครงสร้างยูนิตเซลล์ หรือระดับจุลภาค (microscopic) แล้ว ในการใช้งานจริงการศึกษาสมบัติของยูนิตเซลล์โดยรวมหรือในระดับมหภาค (macroscopic properties) มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากยูนิตเซลล์เดี่ยวและยูนิตเซลล์โดยรวมมีความสัมพันธ์กันที่จะส่งผลไปถึงสมบัติโพลาไรซ์ไฟฟ้า เช่น ในผลึกเดี่ยวเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี จะมีการจัดเรียงทิศทางของขั้วด้วยตัวเองภายในผลึกโดยธรรมชาติในแต่ละยูนิตเซลล์ (unit cell) ที่บริเวณผลึกเดี่ยวประกอบไปด้วยการจัดเรียงขั้วไปในทิศทางเดียวกันจำนวนมาก เรียกว่า โดเมน (domain) หรืออาจกล่าวได้ว่าบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ ( $P_s$ ) 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  $180^\circ$  ( $180^\circ$  domain wall) และ ผนังโดเมนแต่ละอันที่จัดเรียงแบบ  $90^\circ$  เรียกว่า ผนังโดเมน  $90^\circ$  ( $90^\circ$  domain wall) ดังรูปที่ 2.6 (b)



รูปที่ 2.6 (a) ภาพโครงสร้างโดเมนเทตระโกนัลเฟโรอิเล็กทริก ของ  $\text{PbTiO}_3$  ที่ผนังโดเมน  $180^\circ$  และ  $90^\circ$  โดยใช้สารละลาย HF และ HCl ในการ etching ทำให้เห็นเส้นขนานบนเกรน (UCONN 2012) (b) ภาพวาดแสดง ผนังโดเมน  $180^\circ$  และ  $90^\circ$  ในวัสดุเฟโรอิเล็กทริก

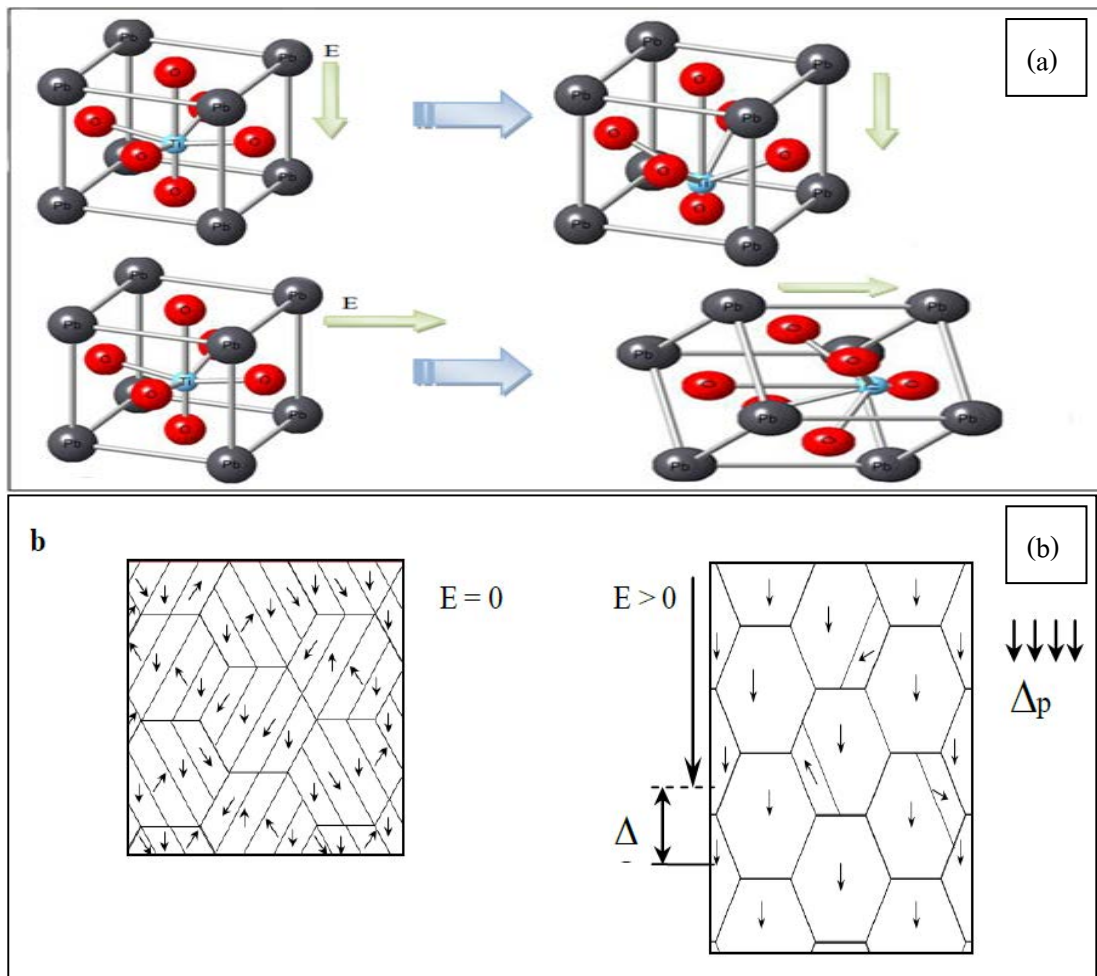
ในกรณีวิภาคอโรมโบฮีดรอล (rhombohedral) การจัดเรียงตัวเป็นไปแบบเส้นทแยงมุมตามโครงสร้าง ดังนั้น มุมระหว่างโดเมนที่ติดกันจะทำมุม  $70.5^\circ$  และ  $110^\circ$  เรียกว่า

ผนังโดเมน  $70.5^\circ$  ผนังโดเมน  $110^\circ$  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”

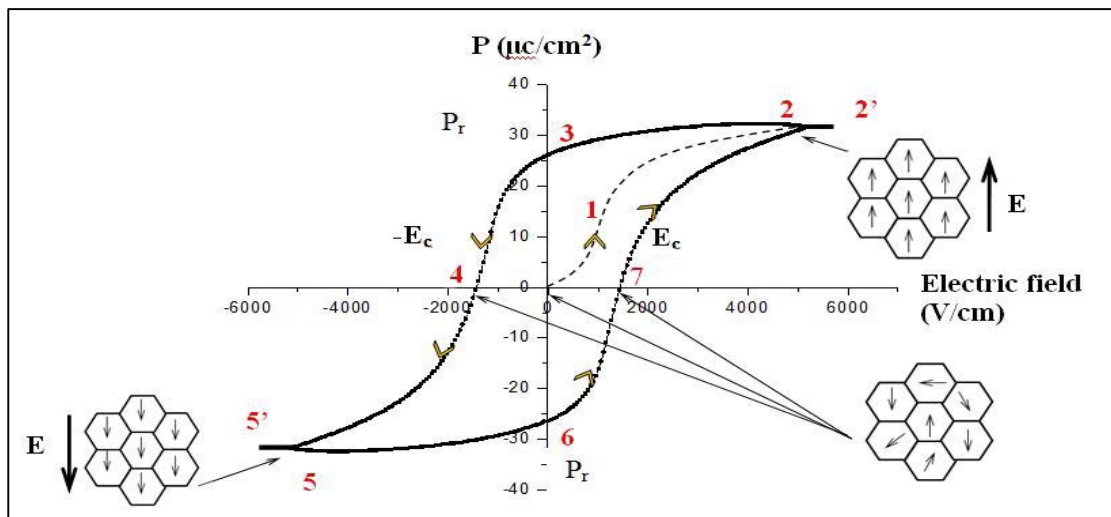


รูปที่ 2.7 (a) การให้สนามไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของแต่ละยูนิตเซลล์ ที่มีตามธรรมชาติใหม่ให้เป็นตามทิศทางของสนามไฟฟ้า (b) ผลรวมของโดเมนขนาดเล็ก (microscopic piezoelectricity) รวมเป็นโดเมนขนาดใหญ่ (macroscopic piezoelectricity) ภายในวัสดุโพซิโวลีกริกเซรามิก

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

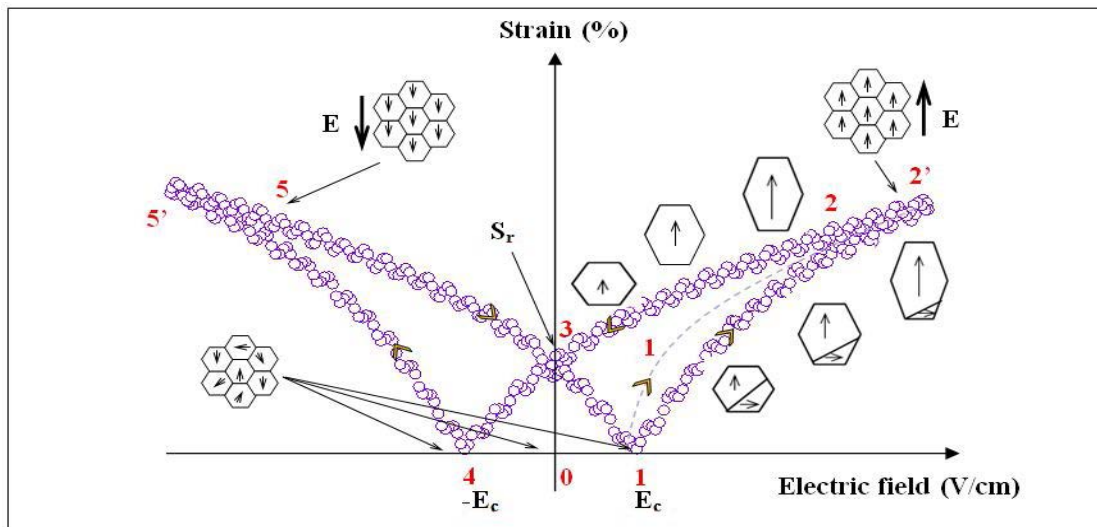


โดเมน หรือ domain switching เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้นอีกอย่างต่อเนื่องพบว่าที่บริเวณนี้โดเมนเกิดการอิ่มตัว (saturation) และ โดเมนทั้งหมดจะจัดเรียงตัวในทิศทางของสนามไฟฟ้า (หมายเลข 2) ที่บริเวณก่อนหมายเลขสอง ความสัมพันธ์ระหว่าง สนามไฟฟ้าและการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นแบบเชิงเส้น ซึ่งสังเกตได้จากหมายเลข 2-2' 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

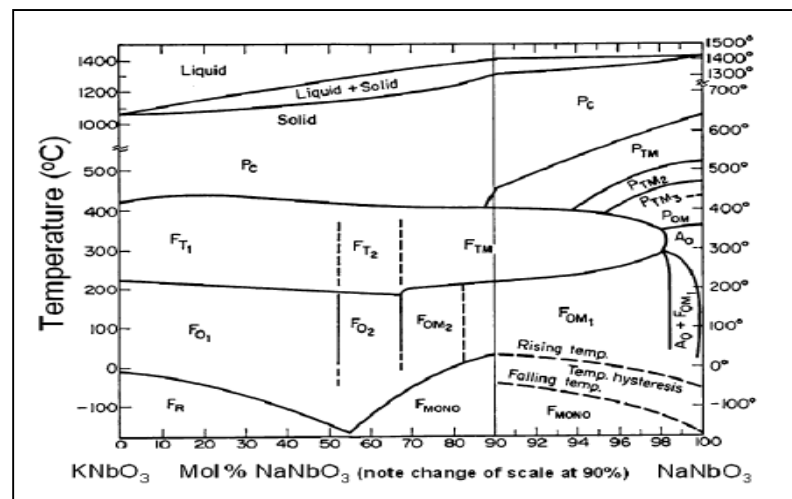
## 2.2.5 โครงสร้างและสมบัติของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ )

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)

|     | $T_c(^{\circ}\text{C})$ | $\epsilon_r$ | $K_p$ (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) ที่โดดเด่นกว่าสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากผลึกมีขนาดใหญ่ และเตรียมได้ยากกว่า KNN ดังนั้น สารประกอบ KNN จึงถูกให้ความสนใจในการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม นอกจากนี้แล้ว Egerton และ Dillon (1959) รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของ KNN สามารถเพิ่มสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกโดยการปรับอัตราส่วนของ KN ที่ 47.5 เปอร์เซ็นต์ การปรับอัตราส่วนที่มีผลต่อวัฏภาคของสารสามารถดูได้จากรูปที่ 2.10 จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนเปลี่ยน วัฏภาคของสารก็จะเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งการปรับอัตราส่วนทั้งหมดยังคงเป็นโครงสร้าง perovskites  $\text{ABO}_3$  (Egerton และ Dillon, 1959) ดังรูปที่ 2.2 ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

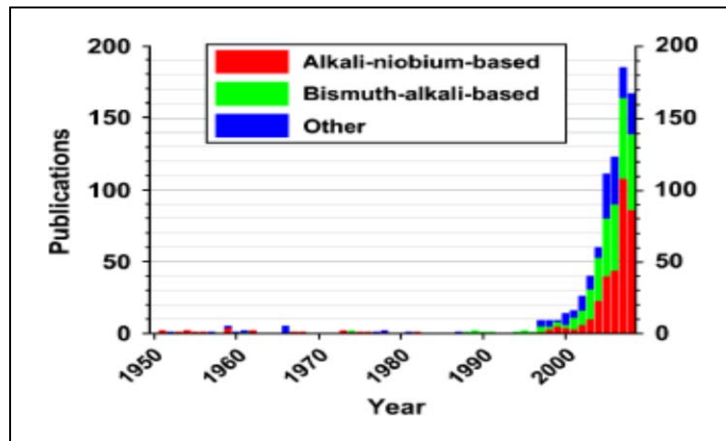


รูปที่ 2.10 แผนภูมิวัฏภาคของระบบ  $\text{KNbO}_3$  และ  $\text{NaNbO}_3$  (Jaffe, 1971)

จากข้อมูลข้างต้นที่กล่าวมาเห็นได้ว่า วัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกเป็นส่วนหนึ่งในกลุ่มไพเอโซอิเล็กทริก ที่มีลักษณะพิเศษเฉพาะโดดเด่น ต่างจากวัสดุชนิดอื่น ๆ อีกทั้งมีความสามารถในการจัดเรียงทิศทางของขั้วภายในผลึกโดยธรรมชาติด้วยตัวเองอยู่แล้ว (spontaneous polarization,  $P_s$ ) จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์มากมาย อาทิ วิทยุ โทรทัศน์ อุปกรณ์ในคอมพิวเตอร์ วัสดุกลุ่มไพเอโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ใช้ในงานปัจจุบันใช้สารตะกั่ว (lead) เป็นองค์ประกอบหลัก สารดังกล่าวเป็นพิษต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม อันเนื่องมาจากกระบวนการผลิตและกากของเสีย หรือวัสดุเหลือทิ้ง ซึ่งสหภาพยุโรป (European Union, EU) ได้มีการสร้างข้อกำหนดที่มีชื่อว่า RoHS สำหรับควบคุมปริมาณสารที่เป็นอันตรายในวัสดุ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นกลุ่มวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วจึงเป็นทางเลือกใหม่ที่สำคัญ ดังรายละเอียดที่จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

### 2.3 กลุ่มวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่ว

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 การรีไซเคิลของเสีย อิเล็กทรอนิกส์ ไว้ในปี ค.ศ. 2006 ข้อกำหนดนี้ได้มีการกำหนดใช้อย่างจริงจังและแพร่หลายมากขึ้นจากสหภาพยุโรปไปหลายประเทศทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย ถึงแม้ว่าประเทศไทยยังไม่ได้มีข้อกำหนดที่จริงจังมากนักแต่ผู้ประกอบการในประเทศก็ได้รับผลกระทบเนื่องจากผลิตวัสดุส่งออกไปยังต่างประเทศนั้นต้องคำนึงถึงข้อกำหนด RoHS ด้วย อีกทั้งในอนาคตทางด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ทั่วโลกหันมาสนใจวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ลดการใช้สารตะกั่ว จะเห็นได้มีงานวิจัยมากมายที่ร่วมมือระหว่างภาครัฐและภาคเอกชนค้นคว้าวัสดุชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือดีกว่าชนิดเดิมโดยปลอดจากสารตะกั่ว ดังจะเห็นได้จากจำนวนรายงานการวิจัยในหลายปีที่ผ่านมา ดังรูปที่ 2.11 มีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ

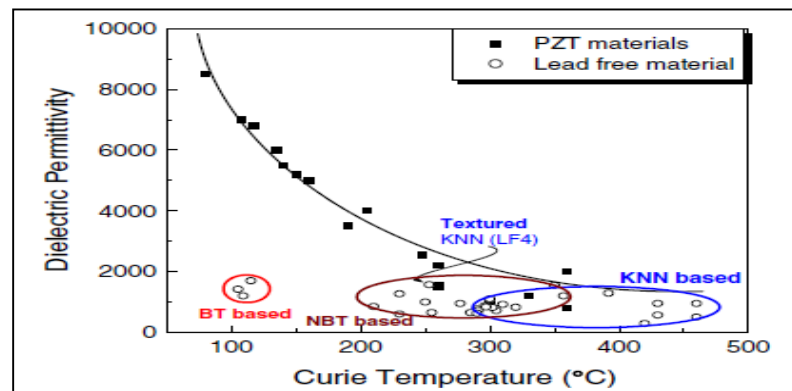


รูปที่ 2.11 จำนวนรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุไฟอ็อกไซด์อิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วที่ได้รับการตีพิมพ์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึงเดือนพฤศจิกายน ค.ศ. 2008 (Rödel et al., 2009)

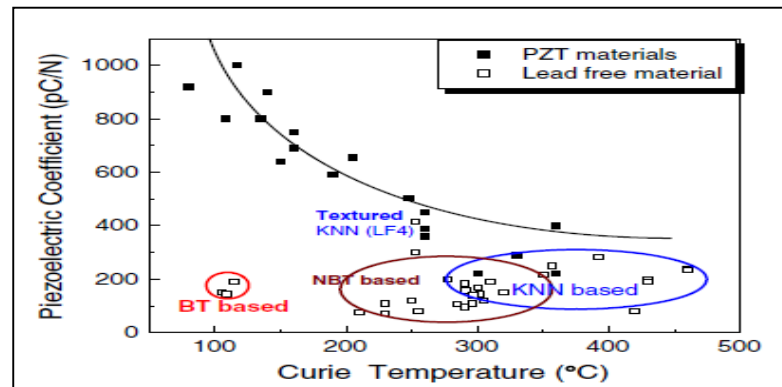
วัสดุไฟอ็อกไซด์อิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก คือ

- (1) อัลคาไล-ไนโอเบียม (Alkali-niobium-based) เช่น  $\text{KNbO}_3$  (KN),  $\text{NaNbO}_3$  (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  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{BaFeO}_3$  (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  $300^\circ\text{C}$  –  $400^\circ\text{C}$  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

การศึกษาวัด KNN ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2004 และมีการศึกษาและพัฒนาสมบัติต่อมาเรื่อย ๆ จนถึงปัจจุบัน ดังเช่น Rödel และคณะ ได้อธิบายถึงสาร KNN ไว้ว่า ถึงแม้สาร KNN จะยังมีสมบัติที่ดีกว่า PZT หรือสารไนเตรทตะกั่ว แต่การใช้วัสดุหรือแม้แต่ในอุตสาหกรรมการผลิตที่มีสารตะกั่ว นั้นไม่มีผลดีต่อร่างกาย 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 |    |                                                                                                                                                                                                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |            |            |            |            |            |            | VIIIa      |
| 1<br>(K)                | H  |    |                                                                                                                                                                                                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |            |            |            |            |            |            | 2<br>He    |
| 2<br>(L)                | Li | Be |                                                                                                                                                                                                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |            | 5<br>B     | 6<br>C     | 7<br>N     | 8<br>O     | 9<br>F     | 10<br>Ne   |
| 3<br>(M)                | Na | Mg |                                                                                                                                                                                                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |            | 13<br>Al   | 14<br>Si   | 15<br>P    | 16<br>S    | 17<br>Cl   | 18<br>Ar   |
| 4<br>(N)                | K  | Ca | Sc                                                                                                                                                                                                                 | Ti       | V        | Cr       | Mn       | Fe       | Co       | Ni       | Cu       | Zn         | 31<br>Ga   | 32<br>Ge   | 33<br>As   | 34<br>Se   | 35<br>Br   | 36<br>Kr   |
| 5<br>(O)                | Rb | Sr | Y                                                                                                                                                                                                                  | Zr       | Nb       | Mo       | Tc       | Ru       | Rh       | Pd       | Ag       | Cd         | 49<br>In   | 50<br>Sn   | 51<br>Sb   | 52<br>Te   | 53<br>I    | 54<br>Xe   |
| 6<br>(P)                | Cs | Ba | La                                                                                                                                                                                                                 | Hf       | Ta       | W        | Re       | Os       | Ir       | Pt       | Au       | Hg         | 81<br>Tl   | 82<br>Pb   | 83<br>Bi   | 84<br>Po   | 85<br>At   | 86<br>Rn   |
| 7<br>(Q)                | Fr | Ra | Ac                                                                                                                                                                                                                 | Rf       | Db       | Sg       | Bh       | Hs       | Mt       | Ds       | Rg       | 112<br>Uub | 113<br>Uut | 114<br>Uuq | 115<br>Uup | 116<br>Uuh | 117<br>Uus | 118<br>Uuo |
| Lanthanoide             |    |    | 58<br>Ce                                                                                                                                                                                                           | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho   | 68<br>Er   | 69<br>Tm   | 70<br>Yb   | 71<br>Lu   |            |            |
| Actinoide               |    |    | 90<br>Th                                                                                                                                                                                                           | 91<br>Pa | 92<br>U  | 93<br>Np | 94<br>Pu | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es   | 100<br>Fm  | 101<br>Md  | 102<br>No  | 103<br>Lr  |            |            |
| <div><div>X</div></div> |    |    | <div><div><div>Cost</div><div>&lt; 500\$/kg</div><div>&gt; 500; &lt;1000\$/kg</div><div>&gt;1000\$/kg</div></div><div><div>Toxicity</div><div>not toxic</div><div>slightly toxic</div><div>toxic</div></div></div> |          |          |          |          |          |          |          |          |            |            |            |            |            |            |            |

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                 |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|             | Ia               |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | VIIIa              |
| 1<br>(K)    | <sup>1</sup> H   | IIa              |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    | IIIa               | IVa                | Va                 | VIa                | VIIa               | <sup>2</sup> He    |
| 2<br>(L)    | <sup>3</sup> Li  | <sup>4</sup> Be  |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    | <sup>5</sup> B     | <sup>6</sup> C     | <sup>7</sup> N     | <sup>8</sup> O     | <sup>9</sup> F     | <sup>10</sup> Ne   |
| 3<br>(M)    | <sup>11</sup> Na | <sup>12</sup> Mg | IIIb             | IVb               | Vb                | VIb               | VIIb              |                   | VIII              |                   | IIb               | IIIb               | <sup>13</sup> Al   | <sup>14</sup> Si   | <sup>15</sup> P    | <sup>16</sup> S    | <sup>17</sup> Cl   | <sup>18</sup> Ar   |
| 4<br>(N)    | <sup>19</sup> K  | <sup>20</sup> Ca | <sup>21</sup> Sc | <sup>22</sup> Ti  | <sup>23</sup> V   | <sup>24</sup> Cr  | <sup>25</sup> Mn  | <sup>26</sup> Fe  | <sup>27</sup> Co  | <sup>28</sup> Ni  | <sup>29</sup> Cu  | <sup>30</sup> Zn   | <sup>31</sup> Ga   | <sup>32</sup> Ge   | <sup>33</sup> As   | <sup>34</sup> Se   | <sup>35</sup> Br   | <sup>36</sup> Kr   |
| 5<br>(O)    | <sup>37</sup> Rb | <sup>38</sup> Sr | <sup>39</sup> Y  | <sup>40</sup> Zr  | <sup>41</sup> Nb  | <sup>42</sup> Mo  | <sup>43</sup> Tc  | <sup>44</sup> Ru  | <sup>45</sup> Rh  | <sup>46</sup> Pd  | <sup>47</sup> Ag  | <sup>48</sup> Cd   | <sup>49</sup> In   | <sup>50</sup> Sn   | <sup>51</sup> Sb   | <sup>52</sup> Te   | <sup>53</sup> I    | <sup>54</sup> Xe   |
| 6<br>(P)    | <sup>55</sup> Cs | <sup>56</sup> Ba | <sup>57</sup> La | <sup>72</sup> Hf  | <sup>73</sup> Ta  | <sup>74</sup> W   | <sup>75</sup> Re  | <sup>76</sup> Os  | <sup>77</sup> Ir  | <sup>78</sup> Pt  | <sup>79</sup> Au  | <sup>80</sup> Hg   | <sup>81</sup> Tl   | <sup>82</sup> Pb   | <sup>83</sup> Bi   | <sup>84</sup> Po   | <sup>85</sup> At   | <sup>86</sup> Rn   |
| 7<br>(Q)    | <sup>87</sup> Fr | <sup>88</sup> Ra | <sup>89</sup> Ac | <sup>104</sup> Rf | <sup>105</sup> Db | <sup>106</sup> Sg | <sup>107</sup> Bh | <sup>108</sup> Hs | <sup>109</sup> Mt | <sup>110</sup> Ds | <sup>111</sup> Rg | <sup>112</sup> Uub | <sup>113</sup> Uut | <sup>114</sup> Uuq | <sup>115</sup> Uup | <sup>116</sup> Uuh | <sup>117</sup> Uus | <sup>118</sup> Uuo |
| Lanthanoids |                  |                  | <sup>58</sup> Ce | <sup>59</sup> Pr  | <sup>60</sup> Nd  | <sup>61</sup> Pm  | <sup>62</sup> Sm  | <sup>63</sup> Eu  | <sup>64</sup> Gd  | <sup>65</sup> Tb  | <sup>66</sup> Dy  | <sup>67</sup> Ho   | <sup>68</sup> Er   | <sup>69</sup> Tm   | <sup>70</sup> Yb   | <sup>71</sup> Lu   |                    |                    |
| Actinoids   |                  |                  | <sup>90</sup> Th | <sup>91</sup> Pa  | <sup>92</sup> U   | <sup>93</sup> Np  | <sup>94</sup> Pu  | <sup>95</sup> Am  | <sup>96</sup> Cm  | <sup>97</sup> Bk  | <sup>98</sup> Cf  | <sup>99</sup> Es   | <sup>100</sup> Fm  | <sup>101</sup> Md  | <sup>102</sup> No  | <sup>103</sup> Lr  |                    |                    |

|  |               |
|--|---------------|
|  | A-Site Cation |
|  | B-Site Cation |
|  | Oxygen Site   |

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

รูปที่ 2.16 ความเป็นโพราไรเซชันในรูปแบบ cation ในหน่วย Å<sup>3</sup> ในสถานะออกซิเดชันที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้าง perovskite งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาการเติมสารเจือเพื่อปรับปรุงสมบัติโดยแบ่งตามจุดประสงค์ของการเติมดังนี้

การเพิ่มสมบัติไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical) สามารถทำได้โดยการเหนี่ยวนำให้โครงสร้างไม่มั่นคง หรือสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีให้ต่างไปจากเดิม เช่น morphotopic phase boundaries (MPB) และ polymorphic phase transition (PPT) ซึ่งส่วนใหญ่การปรับสมบัติของสารประกอบ KNN มักจะเติมลิเทียม (Li) แอนติโมนี (Sb) และแทนทาลัม (Ta) เข้าไปในระบบ สามารถแบ่งรูปแบบการเติมสารเจือตามงานวิจัยที่ผ่านได้ดังนี้

- Hollenstein และคณะ (2007) ได้อธิบายไว้ว่าการใช้งานทางการแพทย์บางประเภทมีความจำเป็นต้องการความเสถียรของอุณหภูมิในการฆ่าเชื้อโรค ที่อุณหภูมิ 140 °C ซึ่งทางคณะวิจัยตระหนักว่า KNN-Li นั้นไม่มีความเสถียร เนื่องจากมีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทเทรโกนัลใกล้อุณหภูมิห้อง จึงได้ใช้เทคนิคการสั่นพ้อง (resonance technique) ทดสอบสมบัติของ KNN-Li ที่มีการเติม

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

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

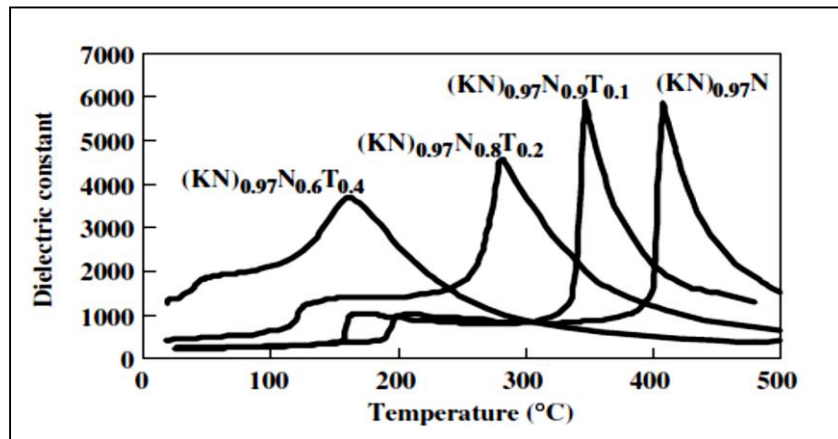
- ผลการเติมสารเจือแอนติโมนี Sb

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

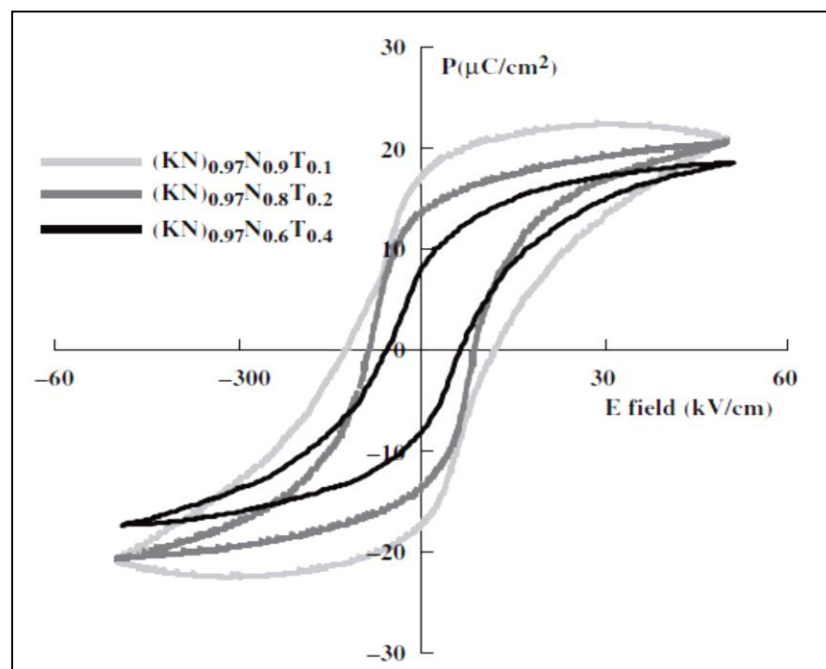
- ผลการเติมสารเจือแทนทาลัม Ta

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)

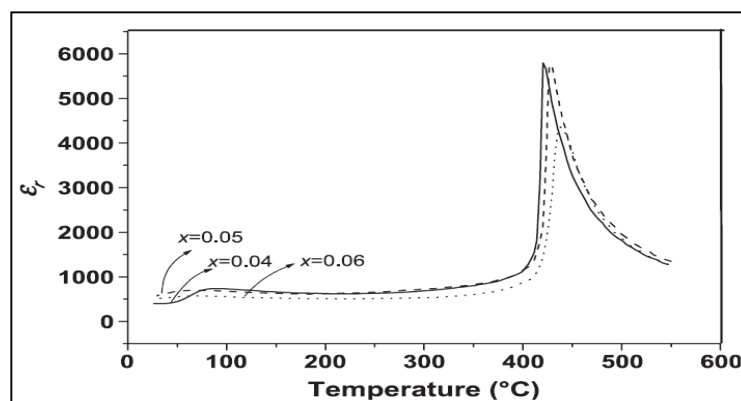


รูปที่ 2.18 วงวนโพลาริเซชันอีสเทอริซิสที่ปริมาณสารเจือ CuO 0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่ 50 Hz (Matasubara et al., 2005)

- ผลการเติมสารเจือลิเทียม (Li) และ แทนทาลัม (Ta)

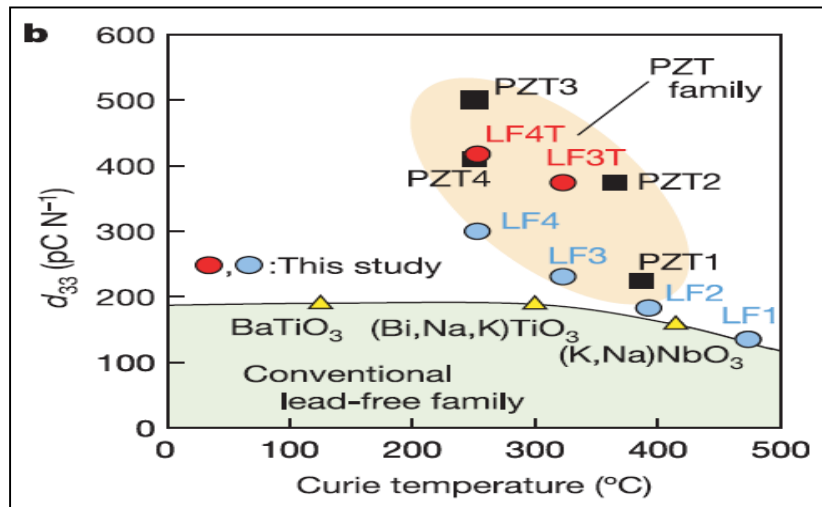
Guo และคณะ (2005) ได้อธิบายว่าผลของการเติม ลิเทียม เข้าไปในแทนโซเดียม และ โพแทสเซียม ในตำแหน่งอะตอม A และเติมแทนทาลัม ในตำแหน่งอะตอม B ใช้กระบวนการเตรียมสารโดย Solid state reaction สารที่ได้คือ  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ —

$x\text{LiTaO}_3$  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  $\text{LiTaO}_3$  ( $x < 7$  โมลเปอร์เซ็นต์) จะทำให้ได้สารไพโซอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น

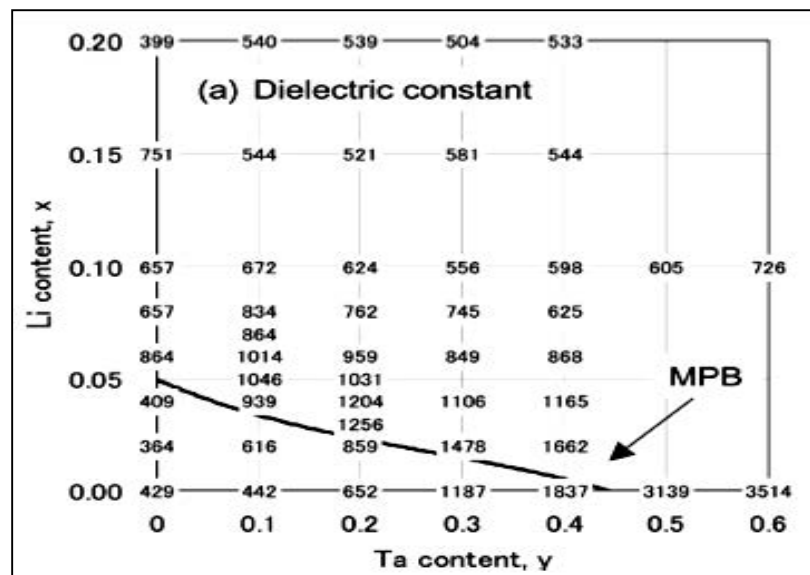


รูปที่ 2.19 แสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ KNN เจือลิเทียม (Guo et al., 2005)

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)



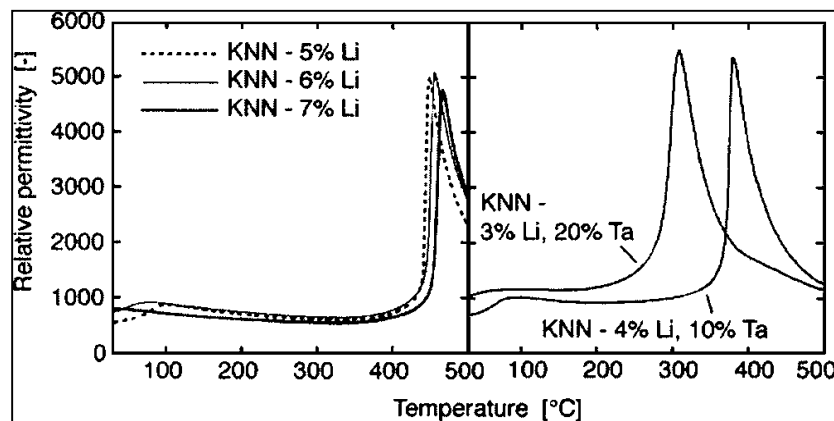
รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบ morphotropic phase boundary (MPB) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Saito & Takao, 2006)

(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 โมลเปอร์เซ็นต์ แทนทาลัม 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 (%)<br>Ta (%)            | 5<br>... | 6<br>... | 6.5<br>... | 7<br>... | 4<br>10 | 3<br>20 | Pz26  |
|-----------------------------|----------|----------|------------|----------|---------|---------|-------|
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | 4.36     | 4.36     | 4.38       | 4.38     | 4.46    | 4.8     | 7.7   |
| $\rho$ (%)                  | 97       | 97       | ...        | 97       | 94      | 96      |       |
| $T_C$ (°C)                  | 445      | 450      | 450        | 460      | 380     | 310     | 330   |
| $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  | 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

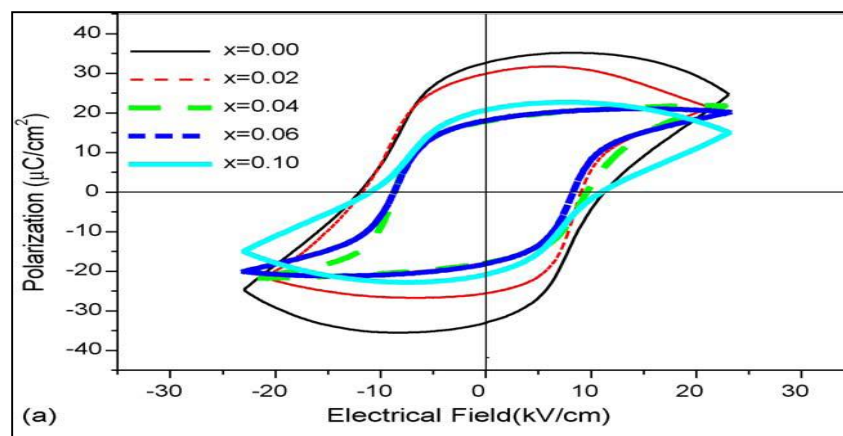


ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของสาร KNN ที่เติมสารเจือในปริมาณต่าง ๆ

(Zang et al., 2006)

| Compositions | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $d_{33}$ (pC/N) | $T_C$ (°C) | $k_p$ | $\epsilon/\epsilon_0$ | $\tan \delta$ |
|--------------|-----------------------------|-----------------|------------|-------|-----------------------|---------------|
| $x=0.048$    | 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         |

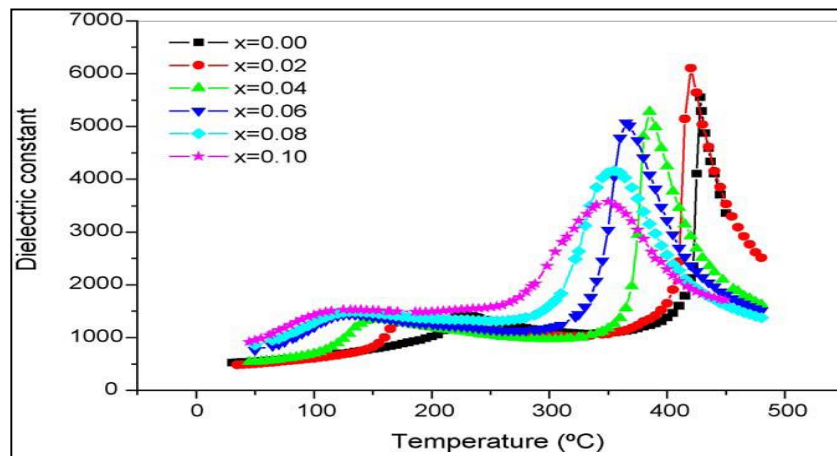
Yang และคณะ (2006-2007) ได้สังเคราะห์สาร KNN-LS เพื่ออธิบายผลของการเติม ลิเทียมและแอนติโมนี เติร์ยมสารโดยใช้กระบวนการ conventional mixed oxide พบว่าที่  $0.06 < x < 0.10$  โมลเปอร์เซ็นต์ วัสดุภาคที่ได้จะเข้าใกล้ MPB และจากผลการวัดมีลักษณะสมบรูณ์มีส่วนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างอิมตัว (ปลายทั้งสองด้าน) ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส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



รูปที่ 2.23 แสดงวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสผลการเติมแทนทาลัมและแอนติโมนี

(Yang และคณะ 2006)

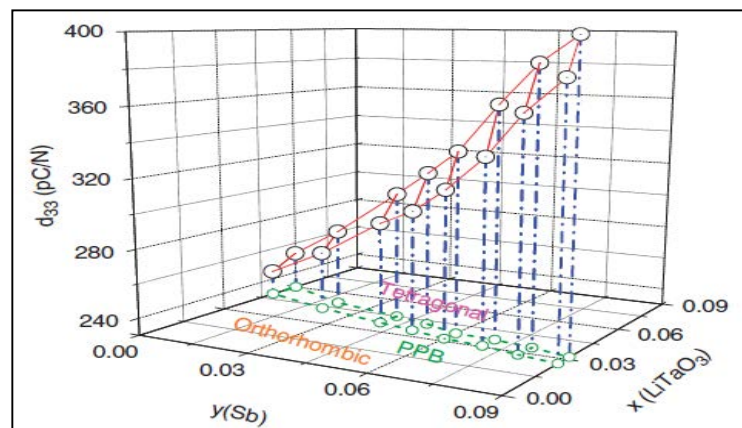




รูปที่ 2.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและอุณหภูมิ ของ  $(1-x)\text{KNN}-x\text{LS}$  ที่ความถี่ 10 kHz (Yang และคณะ 2006)

- ผลการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb

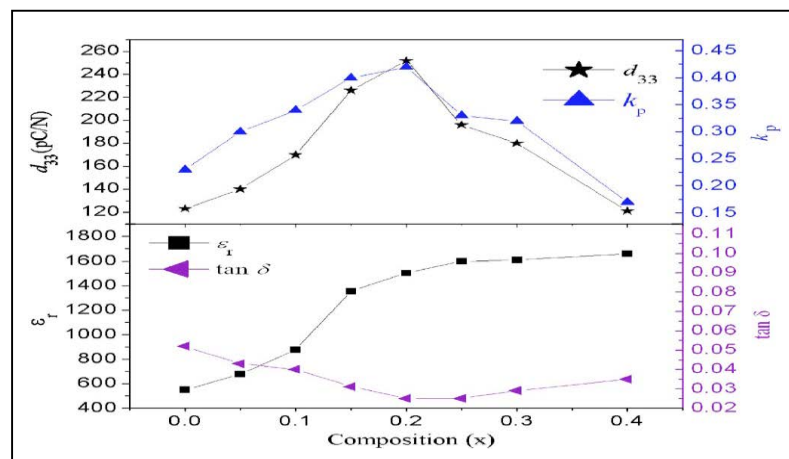
Zuo และคณะ (2009) ได้ศึกษาวัสดุภาคของสารประกอบ KNN โดยการเติมสารเจือ Li Ta และ Sb พบว่า PPT ของสารเปลี่ยนไปเมื่อปริมาณของสารเจือเพิ่มขึ้นอีกทั้งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่สูงถึง 400 pC/N ที่อัตราส่วนของ Sb และ  $\text{LiTaO}_3$  ที่ 0.09 และ 0.03 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ดังภาพรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 สารประกอบ  $\text{NKNS-LT}_{x/y}$  เมื่อปริมาณของ Sb (y) และ  $\text{LiTaO}_3$  (x) ที่สอดคล้องกับค่า  $d_{33}$  สำหรับหาบริเวณที่มีวัสดุของอยู่ระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล (PPT) (Zuo et al., 2009)

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

บิคไปเป็นเทตระโกนัล และเทตระโกนัลไปเป็นวัฏภาคเทียมคิวบิก (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

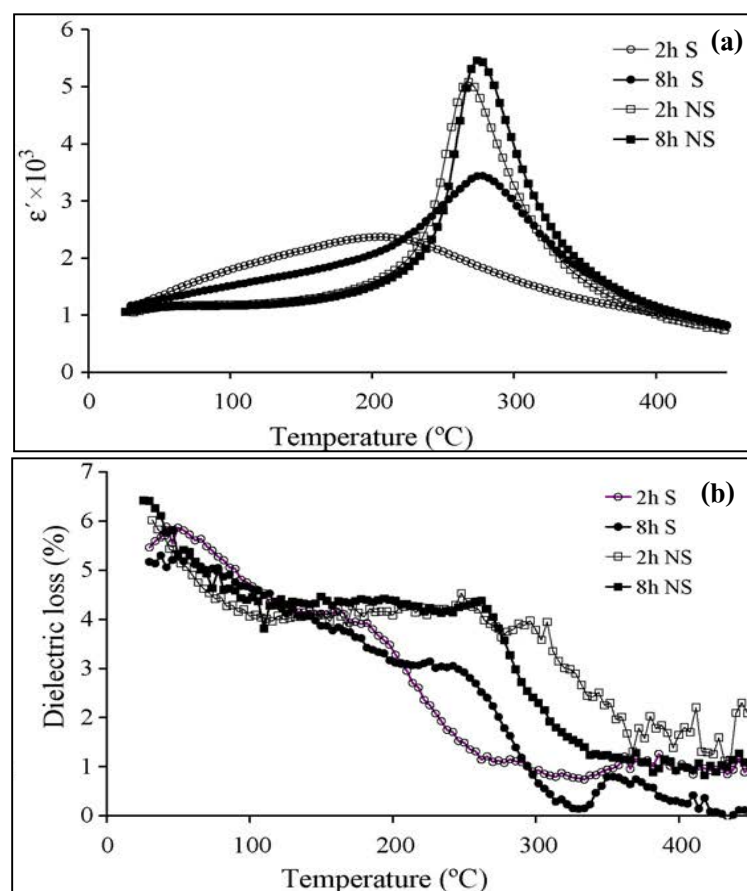


รูปที่ 2.26 สมบัติไพโซอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกที่เติม Ta ในอัตราส่วนต่าง ๆ (Yang et al., 2007)



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



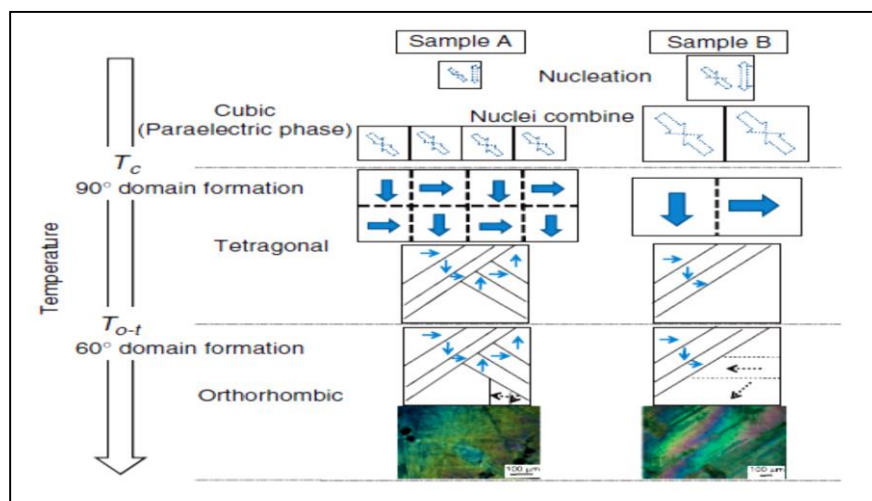
รูปที่ 2.28 สมบัติไดอิเล็กทริก (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก  
 ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 MHz ของเซรามิกที่เผาผืนที่ 1125 $^{\circ}\text{C}$   
 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง

## 2.5.2 การเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนพฤติกรรมการเผาผนึก (Sintering behavior)

กลุ่มนี้เป็นการพยายามปรับปรุงพฤติกรรมการเผาผนึกของ KNN ให้เป็นไปอย่างปกติและสมบูรณ์ เพื่อปรับปรุงสมบัติอย่างเฉพาะเจาะจง เช่น ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric constants) หรือ ค่าคงที่แรงคู่ควบ (coupling constants) สารเจือที่ใช้เสริมเข้าไปอีกคือ CuO, ZnO, MnO, SnO<sub>2</sub>, WO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 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  $Fe_2O_3$  ผลที่ได้คือสามารถเปลี่ยนระบบโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกเป็นเททระโกนัล

- 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<br>เผา<br>(°C) | องค์ประกอบทางเคมี (โมล) |       |       |      |      |      |      |       | อ้างอิง        |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|----------------|
|                 |                         | Li                      | Na    | K     | Nb   | Ta   | Sb   | O    | อื่นๆ |                |
| 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-<br>1220           | 0.04                    | 0.44  | 0.52  | 0.94 | 0.02 | 0.04 | 3    | -     | Shiratori 2004 |
| 252             | 1080-<br>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-<br>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)

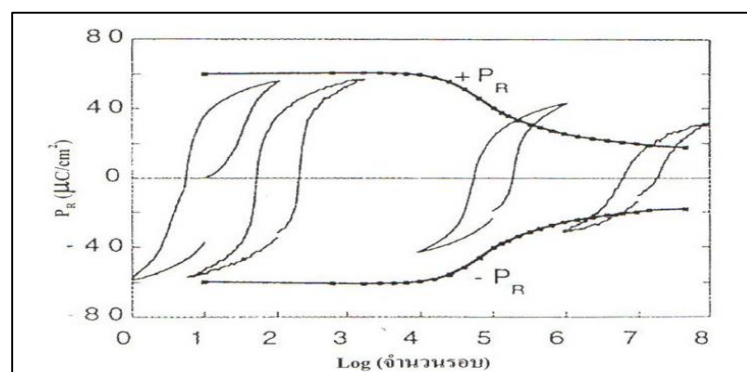
| $d_{33}$ (pC/N) | อุณหภูมิ<br>เผา<br>(°C) | องค์ประกอบทางเคมี (โมล) |       |       |      |      |      |      |       | อ้างอิง       |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|---------------|
|                 |                         | 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-<br>1120           | 0.025                   | 0.5   | 0.475 | 0.95 | -    | 0.05 | 3    | -     | Wu 2008       |
| 144             | 1100-<br>1150           | -                       | 0.495 | 0.495 | 0.99 | -    | -    | 3    | BLF   | Zhang 2011    |

จากงานวิจัยที่นำเสนอมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าส่วนใหญ่จะเน้นถึงการศึกษาผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริก แต่งานวิจัยที่ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้ายังมีอยู่น้อย โดยความล้าทางไฟฟ้าเกิดจากการลดลงของความสามารถในการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric domain switchability) สิ่งเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพ และอายุการใช้งานของอุปกรณ์ที่มีส่วนประกอบของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

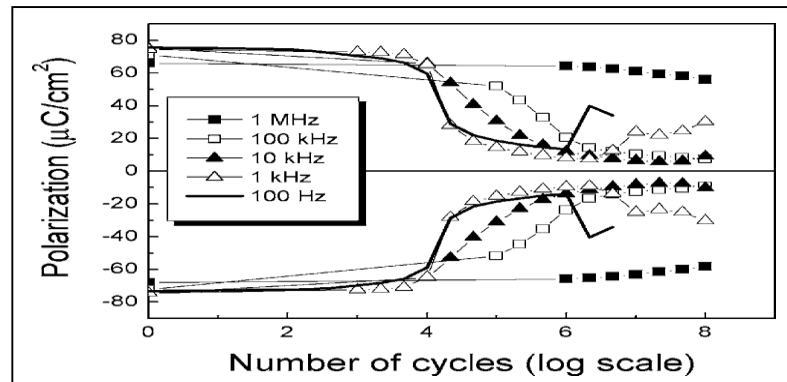
## 2.6 พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า และ ความสามารถในการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมน (Electrical fatigue behavior and domain switchability)

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

วัสดุแต่ละชนิดจะมีพฤติกรรมความแตกต่างกัน งานวิจัยที่เกี่ยวกับความล้าทางไฟฟ้าของสารประกอบ KNN ยังน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับสารชนิดอื่น ๆ ในกลุ่มสาร เฟอร์โรอิเล็กทริกการศึกษาความล้าทางไฟฟ้าในงานวิจัยที่ผ่านมา นั้นมักจะศึกษาสภาพความล้าในฟิล์ม (PZT) ซึ่งในปัจจุบันสามารถสรุปกลไกความล้าทางไฟฟ้าได้ 5 ประการหลัก (รัตติกร, 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)

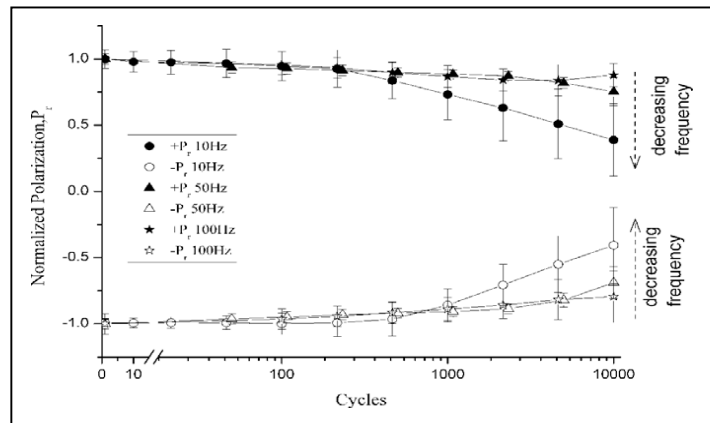


รูปที่ 2.31 การเกิดความล้าทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PZT ที่มี  $\text{SrRuO}_3$  เป็นขั้วไฟฟ้าด้านล่าง และมี Pt เป็นขั้วไฟฟ้าด้านบน ที่ความถี่ต่าง ๆ (Pintilie et al., 2006)

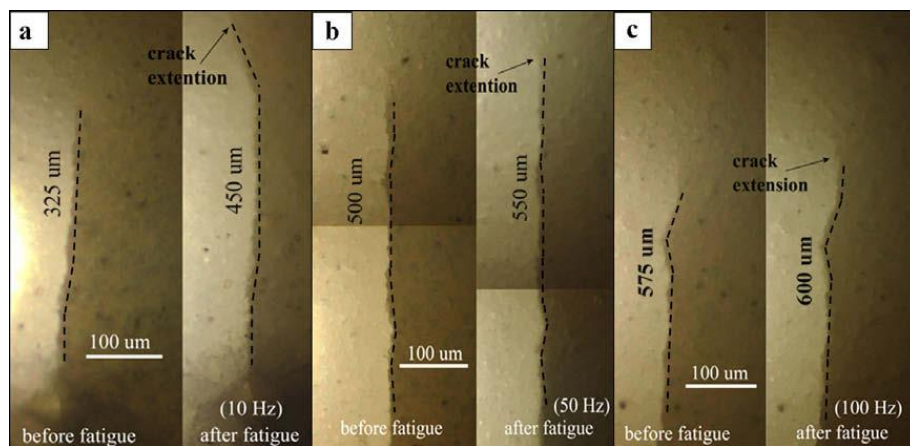
ตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมาที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า มีดังนี้

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

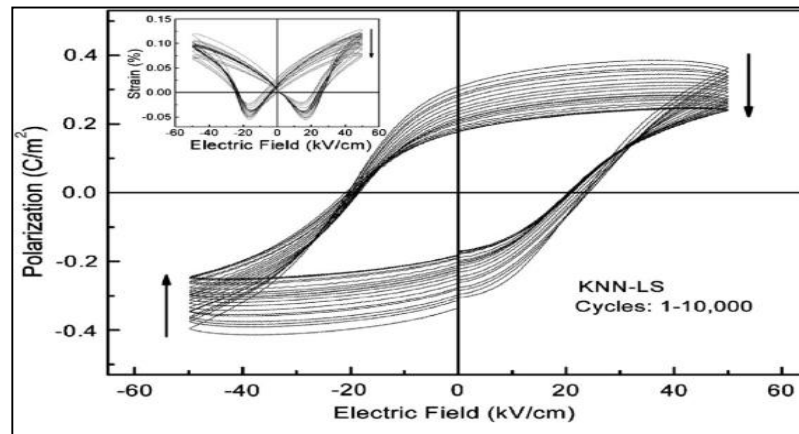


รูปที่ 2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของเซรามิก PZT ก่อนและหลังทดสอบความล้า แสดงการเติบโตของรอยแตกกร้าว ที่ความถี่ (a) 10, (b) 50 และ (c) 100 Hz (Pojprapai et al., 2009)

Mihara และคณะ (1998) ได้อธิบายถึงผลของความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุ ว่าเกิดจากการขาดออกซิเจนในโครงสร้าง อีกทั้งยังเป็นผลมาจากการตรึงตัวของผนังโดเมนซึ่งดูได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่สนามไฟฟ้าสูง ความล้าจะสูงเป็นผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำกว่าวัสดุที่ให้สนามไฟฟ้าต่ำ ๆ

Zhang และคณะ (2008) ได้พบว่าการใช้  $\text{CaTiO}_3$  (CT) โดยการเติม เข้าไปใน KNN สามารถ ปรับ polymorphic phase transition (PPT) ให้ลดลงมาต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จะปรับเปลี่ยนให้สารนี้เกือบเป็นอิสระต่ออุณหภูมิ (50-200 °C) และ พฤติกรรม

ความล้าที่ต่ำลง ดังรูปที่ 2.34 และเมื่อวัดค่า  $d_{33}$  ได้ประมาณ 200 pC/N ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่สูง ดังนั้นการเติมสาร  $\text{CaTiO}_3$  (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 ( $\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04}$ ) ( $\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x$ ) $\text{O}_3$

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาพฤติกรรมในการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนภายใต้สนามไฟฟ้า และความล้าทางไฟฟ้าของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ที่เติมสารเจือ  $\text{Li}^+$  และ  $\text{Sb}^{5+}$  อย่างละ 0.04 โมล แล้วเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  ในปริมาณต่าง ๆ จะได้สารประกอบที่มีสูตรทางเคมีคือ  $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  การเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  เป็นการแทนที่  $\text{Nb}^{5+}$  ด้วยไอออน ซึ่งมีประจุที่เท่ากัน (isovalent doping) จึงไม่จำเป็นต้องปรับสมดุลประจุใหม่แต่ก็อาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างได้ (Gusakova et al., 2010; Mgbemere et al., 2011)

จากการศึกษาผลของการเติมสารเจือต่าง ๆ ในสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตของนักวิจัยในอดีตที่ผ่านมา ส่วนใหญ่เป็นการศึกษาเฉพาะผลของการเติมสารเจือกับสมบัติทางไฟฟ้า (Juan et al., 2011; Zang et al., 2006) ซึ่งพบว่า การเติมสารเจือ  $\text{Li}^+$  และ  $\text{Sb}^{5+}$  สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น อีกทั้งการเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  เพิ่มเข้าไป จะช่วยปรับค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกให้สูงขึ้นและลดอุณหภูมิคูรีลง ให้เข้าใกล้อุณหภูมิห้อง (Lin et al., 2009; Rubio-Marcos et al., 2007; Wang et al., 2011; Zuo et al., 2009) นอกจากสมบัติทางไฟฟ้าแล้วยังศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ในการอธิบายผลของการเติมสารเจือทั้ง 3 ชนิด แต่ทั้งหมดก็ยังไม่อาจอธิบายได้ถึงพฤติกรรมความเสื่อมของประสิทธิภาพอันเนื่องมาจากการใช้งาน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเติมสารเจือ  $\text{Li}^+$   $\text{Sb}^{5+}$  และ  $\text{Ta}^{5+}$  เข้าไปในสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ที่มีต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า (electrical fatigue) โดยการให้สนามไฟฟ้าผ่านชิ้นงานตัวอย่างจำนวนรอบมากๆ (Damjanovic, 1998; Zhang et al., 2008) พบว่าเมื่อจำนวนรอบสนามไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้โพลาริเซชันลดลง แต่ก็ยังไม่มีผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบสนามไฟฟ้าต่าง ๆ ผู้วิจัยจึงเลือกใช้การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ร่วมกับการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงเมื่อชิ้นงานตัวอย่างเกิดความล้าทางไฟฟ้า ประกอบกับการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกที่จำนวนรอบต่าง ๆ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง สารประกอบโพแทสเซียม

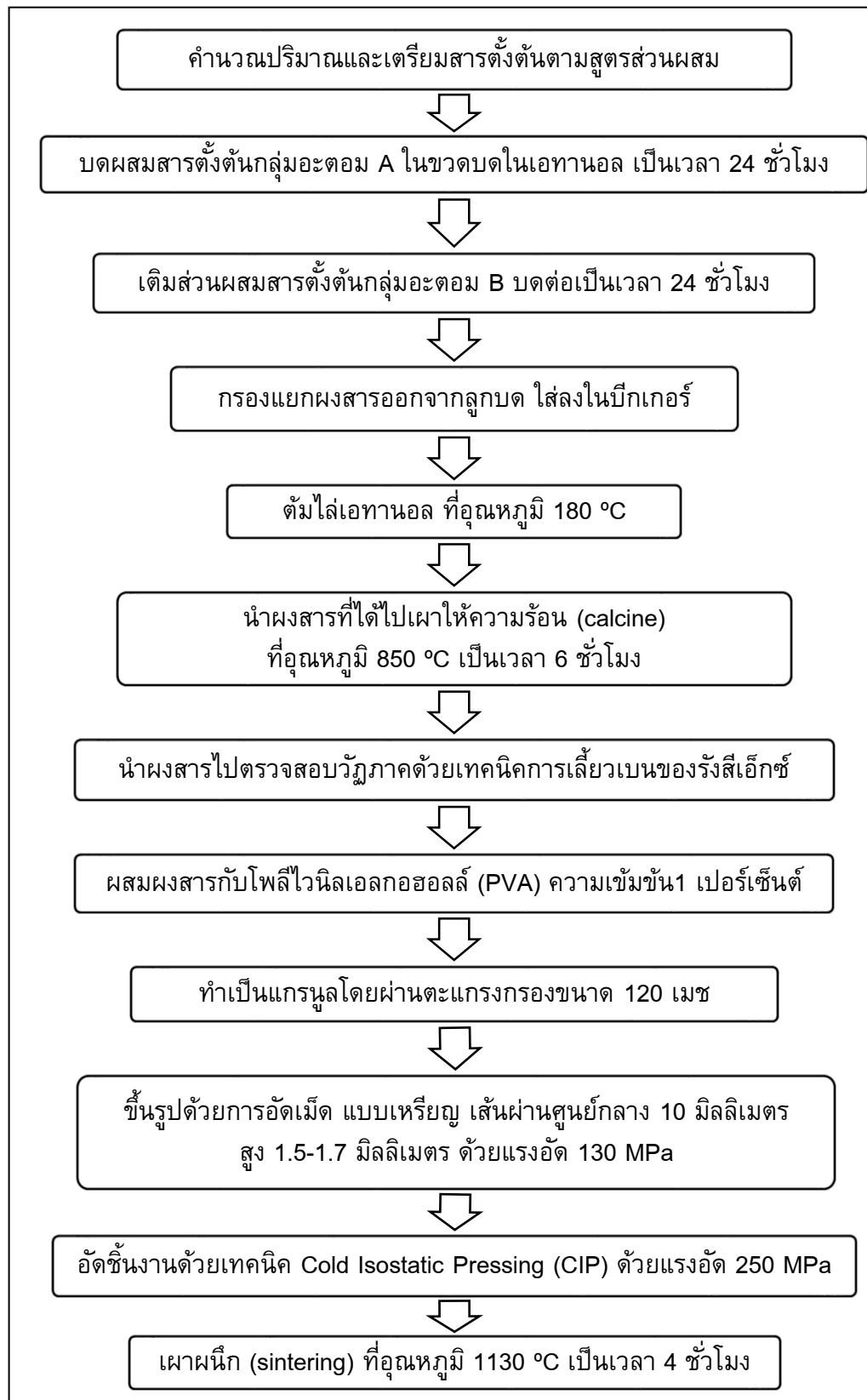
โซเดียมไนโอเบตในงานวิจัยนี้เติมสารเจือ  $\text{Li}^+$  และ  $\text{Sb}^{5+}$  อย่างละ 0.04 โมล แล้วเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  ในปริมาณต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 จะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction ซึ่งมีแผนงานดัง รายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อ 3.2

ตารางที่ 3.1 สูตรส่วนผสมของการเติมแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) โดยวิธี Solid-state reaction

| สูตรทางเคมี                                                                                                     | ชื่อย่อ | ปริมาณ $\text{Li}^+$<br>(mole) | ปริมาณ $\text{Sb}^{5+}$<br>(mole) | ปริมาณ $\text{Ta}^{5+}$<br>(mole) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $(\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48})\text{NbO}_3$                                                                 | KNN     | -                              | -                                 | -                                 |
| $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$                 | x=0.00  | 0.04                           | 0.04                              | -                                 |
| $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.92}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$ | x=0.04  | 0.04                           | 0.04                              | 0.04                              |
| $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.88}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_{0.08})\text{O}_3$ | x=0.08  | 0.04                           | 0.04                              | 0.08                              |
| $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_{0.12})\text{O}_3$ | x=0.12  | 0.04                           | 0.04                              | 0.12                              |

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เติมสารเจือแทนทาลัม ( $\text{Ta}^{5+}$ ) จำนวน 20 กรัม โดยวิธี Solid-state reaction

| สูตร   | ปริมาณ 20 กรัม           |                          |                         |                         |                         |                         |
|--------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|        | $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Sb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$ |
| KNN    | -                        | 2.619                    | 3.699                   | 13.682                  | -                       | -                       |
| x=0.00 | 0.152                    | 2.507                    | 3.553                   | 13.122                  | 0.665                   | -                       |
| x=0.04 | 0.149                    | 2.463                    | 3.490                   | 12.352                  | 0.654                   | 0.893                   |
| x=0.08 | 0.147                    | 2.419                    | 3.429                   | 11.608                  | 0.642                   | 1.754                   |
| x=0.12 | 0.144                    | 2.378                    | 3.370                   | 10.890                  | 0.631                   | 2.586                   |



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid-state reaction

### 3.2 การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี

สังเคราะห์สารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ เจือ  $\text{Li}^+$   $\text{Sb}^{5+}$  และ  $\text{Ta}^{5+}$  ด้วยวิธี solid state reaction เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยมีสารตั้งต้นอยู่ในรูปแบบของสารประกอบออกไซด์ได้แก่ ลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) (99 เปอร์เซ็นต์ Merck) โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (99.9 เปอร์เซ็นต์ Merck) โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (99 เปอร์เซ็นต์ Merck) ไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (99.9 เปอร์เซ็นต์ Sigma-Aldrich) แอนติโมนีออกไซด์ ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) (99.995 เปอร์เซ็นต์ Sigma-Aldrich) และทังสเตนออกไซด์ ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) (99.99 เปอร์เซ็นต์ Sigma-Aldrich) โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

1) ล้างเตรียมขวดบดสาร ด้วยการเติมน้ำตามสูตร KNN ตามตารางที่ 3.2 ปริมาณ 20 กรัม ในสารละลายเอทานอล (ethanol) (95 เปอร์เซ็นต์) โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียร์และลูกบดอลูมิน่า บดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2) เทสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตออกให้หมด ล้างทำความสะอาดขวดบดสารและลูกบดด้วยสารละลายเอทานอล แล้วบดสารตามข้อ 1 อีก 1 ครั้ง เพื่อให้ผิวลูกบดและขวดบดสารมีสิ่งเจือปนชนิดอื่น ๆ น้อยที่สุด

3) ล้างทำความสะอาดขวดบดและลูกบด แล้วนำขวดไปตากให้แห้ง ส่วนลูกบดนำเข้าอบแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ  $100-120^\circ\text{C}$

4) ชั่งสูตรส่วนผสมตามสูตรที่ได้คำนวณไว้ตามตารางที่ 3.2 ด้วยเครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ส่วนผสมในกลุ่มสารตั้งต้นของตำแหน่งอะตอม A ได้แก่  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  และสารละลายเอทานอล พร้อมทั้งลูกบดลงไปในขวดบด ให้มีช่องว่างภายใน อย่างน้อย 1 ส่วน 4 ของขวดบด

5) ปิดฝาขวดบดให้แน่น เพื่อป้องกันการรั่วไหล ดังรูปที่ 3.2 บดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6) เติมส่วนผสมสารตั้งต้น กลุ่มอะตอม B ได้แก่  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   $\text{Sb}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ตามสูตรที่ได้คำนวณไว้ตามตารางที่ 3.2

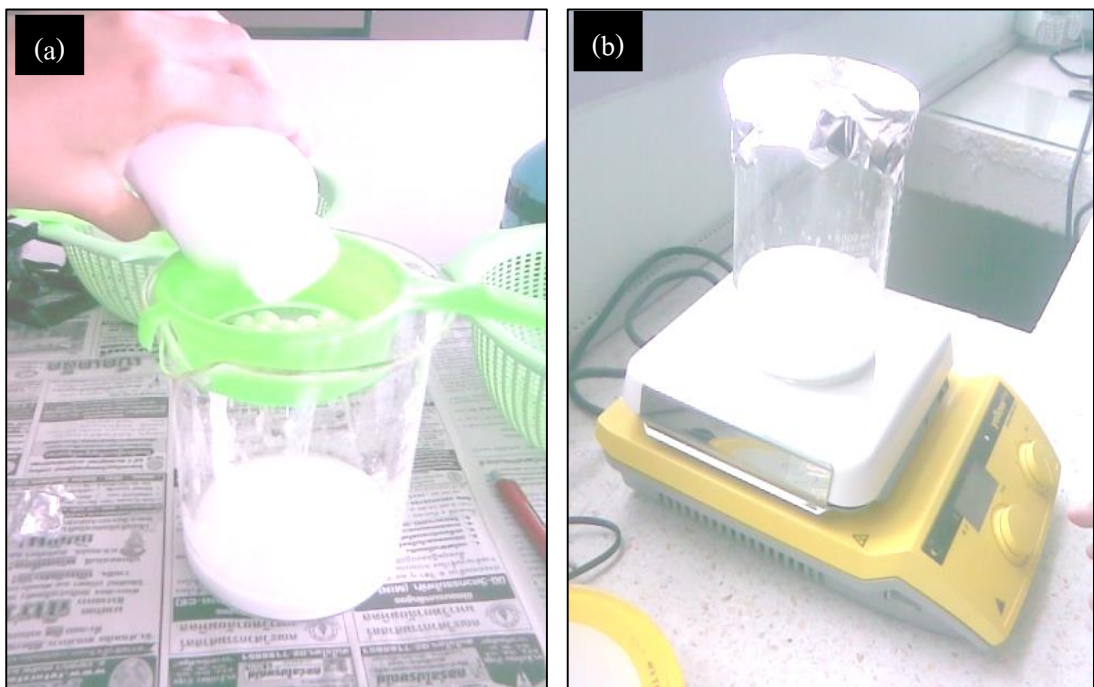
7) ปิดฝาขวดบดให้แน่น เพื่อป้องกันการรั่วไหล วางบนรางบดต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

8) เทและกรองแยกสารที่สังเคราะห์ออกจากลูกบดใส่ไว้ในบีกเกอร์ ดังรูปที่ 3.3 (a)

9) นำไปต้มไล่สารละลายเอทานอลบนเครื่องคณผสมที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  โดยปิดด้านบน บีกเกอร์เพื่อป้องกันการปนเปื้อนและเปิดช่องเล็กน้อยสำหรับระบายอากาศ ดังรูปที่ 3.3 (b)



รูปที่ 3.2 ขวดบดสารที่เติมสารตั้งต้น ปิดฝาพร้อมบด



รูปที่ 3.3 (a) กรองสารประกอบที่สังเคราะห์ออกจากลูกบด (b) การต้มไล่สารละลายเอทานอลบนเครื่องคนผสม (stirrer) ที่อุณหภูมิ 180 °C

10) นำสารสังเคราะห์เข้าเตาอบ ที่อุณหภูมิ 200 °C เพื่อไล่สารละลายเอทานอลและความชื้นที่เหลือค้าง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.4

11) นำสารสังเคราะห์ที่อบแล้วมาบดย่อยให้เป็นผงละเอียดดังรูปที่ 3.5 ขั้นตอนควรทำอย่างรวดเร็ว และต้องไม่ให้สารสังเคราะห์ถูกความชื้น เพราะสารโพแทสเซียมไวต่อความชื้นในอากาศอาจทำให้สารทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) จนเปลี่ยนเป็นสารที่ไม่ต้องการได้ (Winter, 1993-2012)

12) นำผงสารบรรจุในภาชนะเผา (alumina crucible) ดังรูปที่ 3.6 เข้าเตาเผาให้ความร้อน (calcine) ให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (Liang et al., 2011) ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.4 อบแห้งสารที่สังเคราะห์ได้ในเตาอบ ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

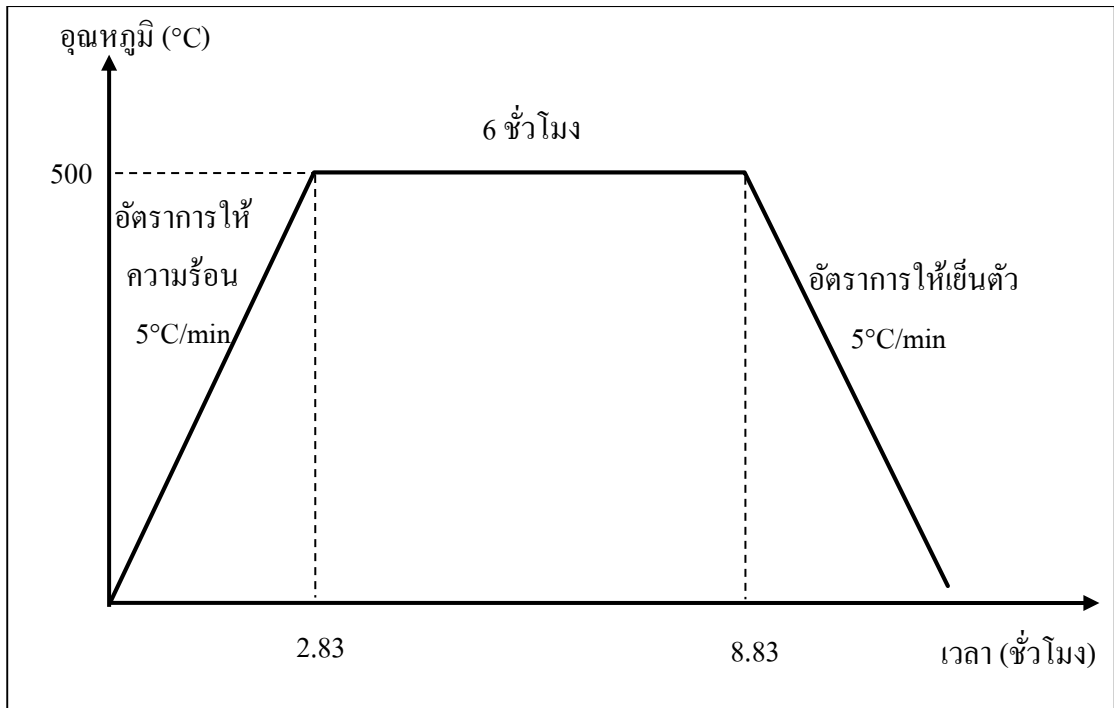




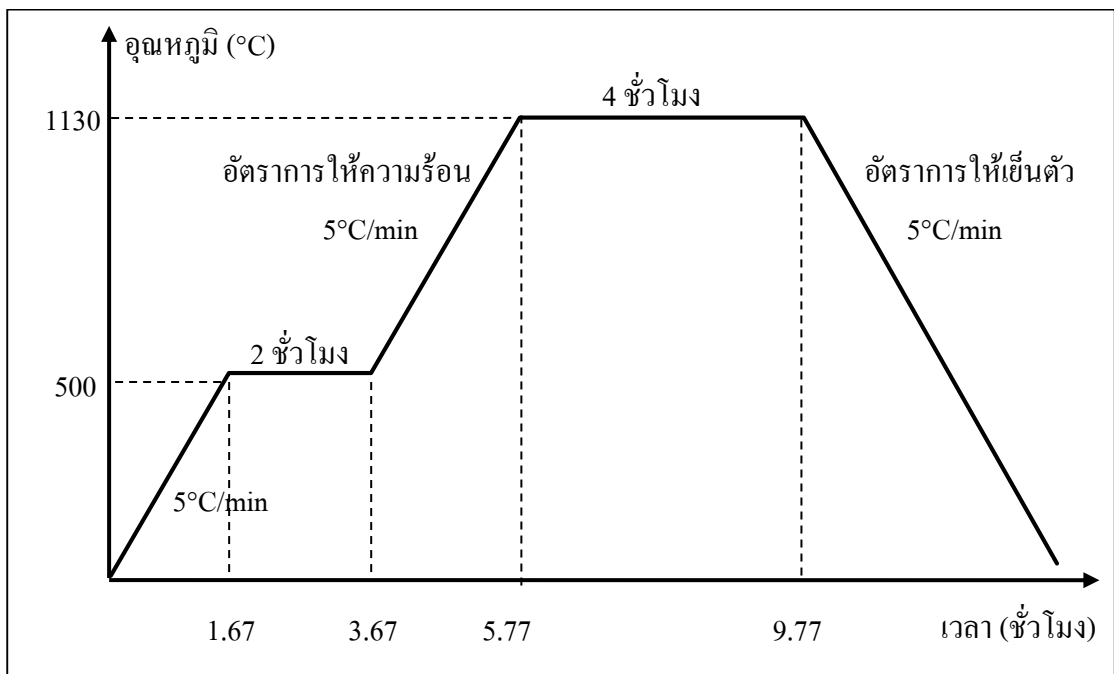
รูปที่ 3.5 (a) สารสังเคราะห์หลอมแห้งที่จับกันเป็นก้อน (b) การบดย่อยให้เป็นผง



รูปที่ 3.6 ผงสารสังเคราะห์บรรจุในภาชนะเผา (alumina crucible) สำหรับเผาให้ความร้อน (calcine) และเผาผนึก (sintering)



รูปที่ 3.7 วิธีการเผาให้ความร้อน (calcine) ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ



รูปที่ 3.8 วิธีการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ

13) นำผงสารไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (Bruker รุ่น Phaser DII) ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

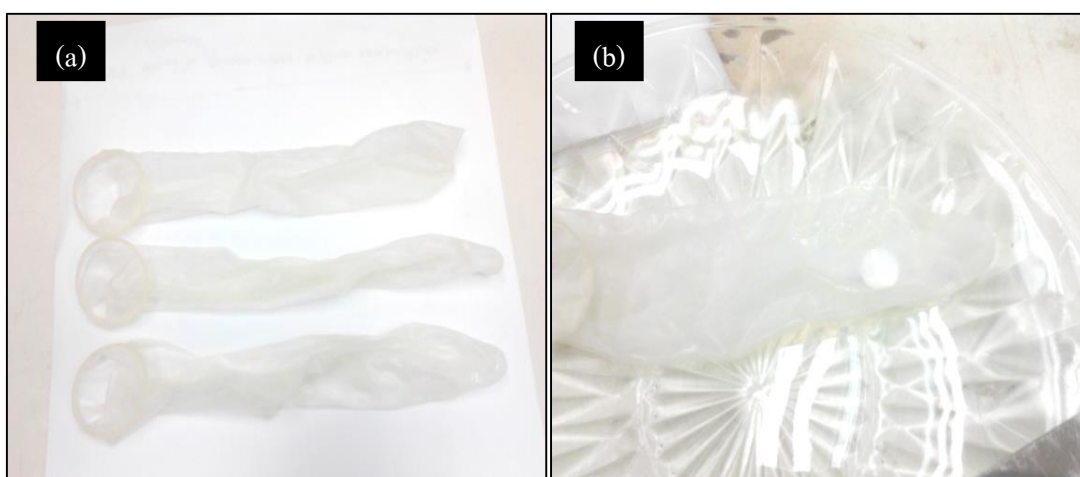
14) นำไปผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ (ปริมาณ PVA 0.0024 กรัม ต่อผงโพแทสเซียม โซเดียมไนโอเบตที่เติมสารเจือแล้ว 1 กรัม) คนให้เป็นเนื้อเดียวกันบนเครื่องคนผสม แล้วนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 60°C

15) จากข้อ 11 ทำเป็นเม็ดเล็ก ๆ (granule) ผ่านตะแกรง 120 เมช และขึ้นรูปด้วยการอัดเม็ดเป็นชั้นตัวอย่าง (dry pressing) แบบเหรียญ ซึ่งน้ำหนักสารอย่างละ 0.65 กรัม เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูง 1.5-1.7 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Carver) 130 MPa นำสารตัวอย่างมาบรรจุลงในถุงยาง ดังรูปที่ 3.9 (a-b) ดูดอากาศภายในถุงยางออกให้หมดเพื่อป้องกันถุงแตกเนื่องจากแรงอัด รูปที่ 3.10 (a) การดูดอากาศออกจากถุงด้วยเครื่องสุญญากาศ (b) สารตัวอย่างในถุงยาง

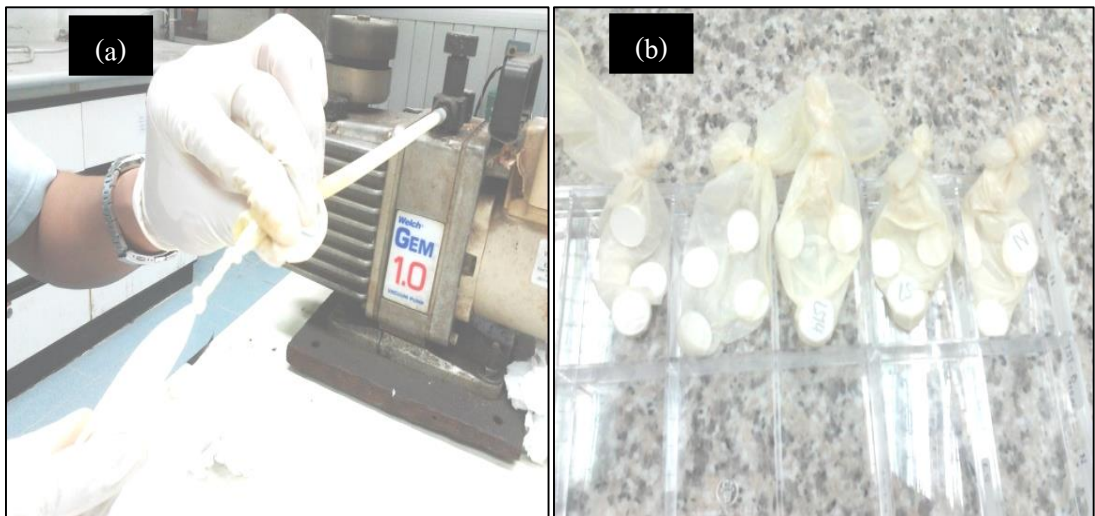
16) หลังดูดอากาศ โดยซ้อนภายในถุงยาง 2 ชั้น

17) นำถุงสารตัวอย่างที่ดูดอากาศออกแล้วใส่ในตะกร้าใส่ลงในเครื่องดังรูปที่ 3.11 โดยใช้เครื่องอัดเท่ากันทุกทิศทาง (cold isostatic press CIP) (Avure Technologies รุ่น LCIP22260) 250 MPa. เป็นเวลา 15 นาที รูปที่ 3.11(b)

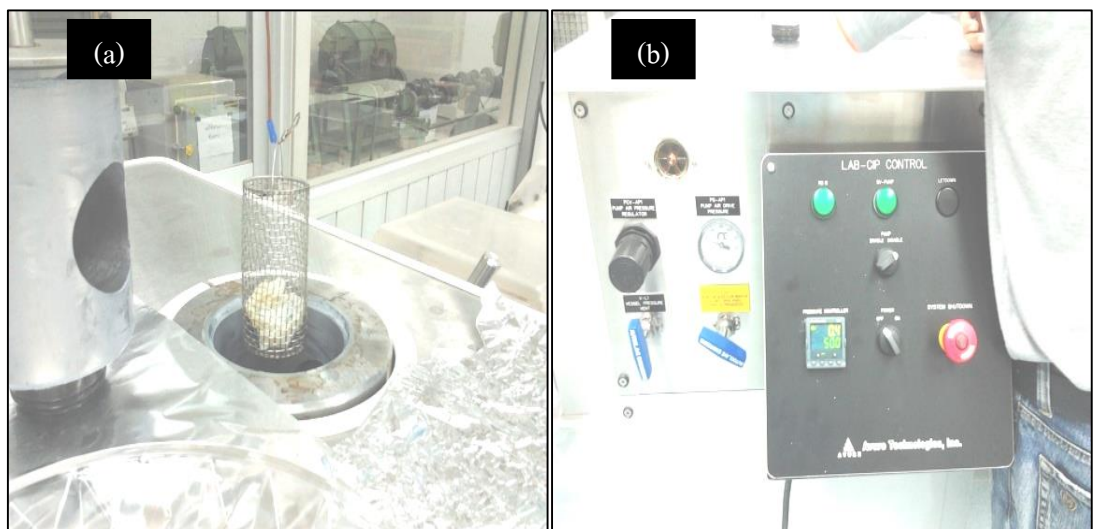
18) แล้วนำไปเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1130°C โดยใช้ อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 5 °C / นาที เฝ้าแช่ที่อุณหภูมิเผาผนึก (soaking time) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราการเย็นตัว (cooling rate) 5 °C/นาที



รูปที่ 3.9 (a) ถุงยางสำหรับห่อหุ้มสารตัวอย่าง (b) การใส่สารตัวอย่างในถุงยาง

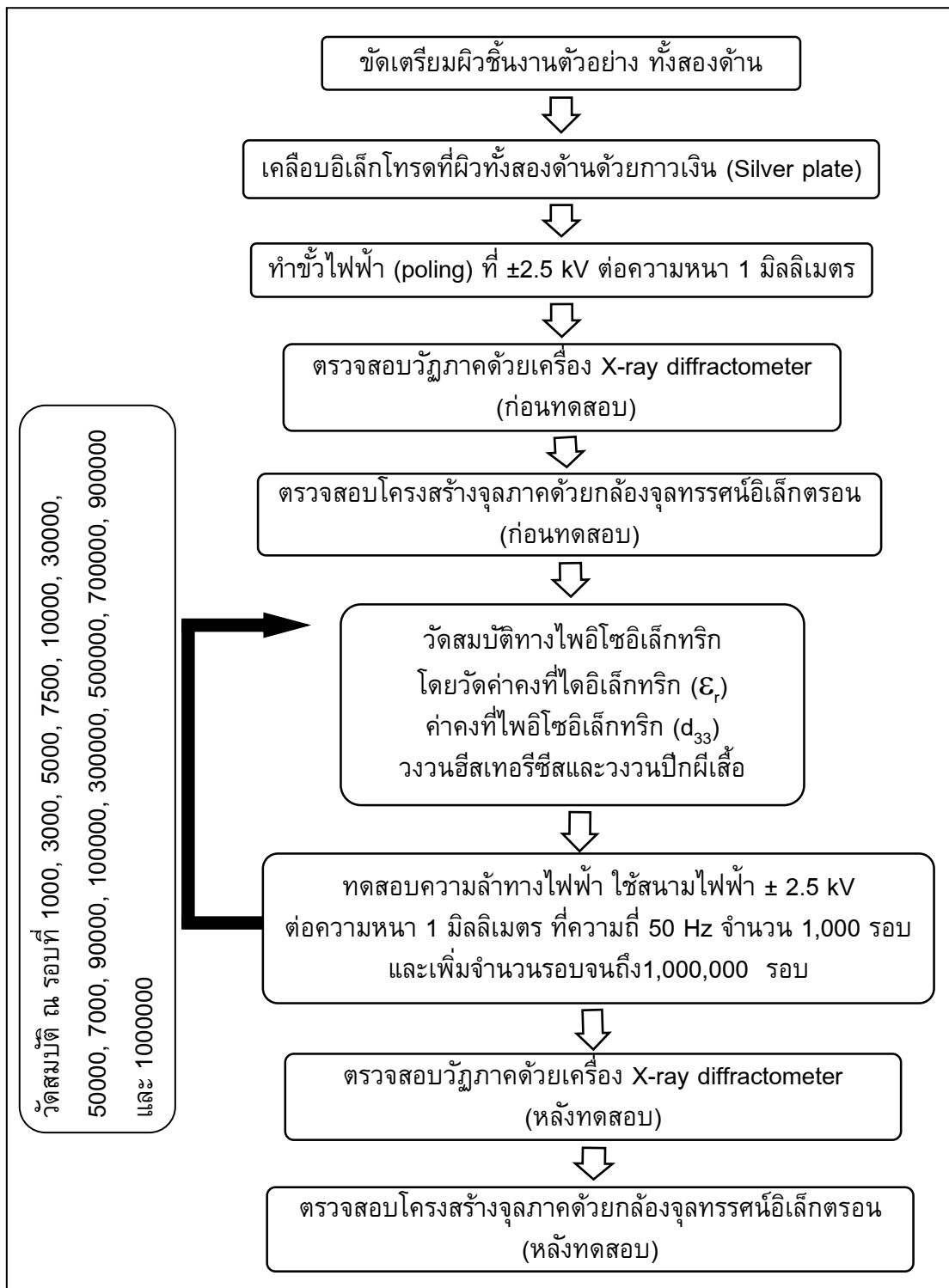


รูปที่ 3.10 (a) การดูดอากาศออกจากถุงด้วยเครื่องสุญญากาศ (b) สารตัวอย่างในถุงยางหลังดูดอากาศ



รูปที่ 3.11 (a) ถุงสารตัวอย่างในตะกร้าใส่ลงในเครื่อง (b) เครื่องอัดเทกกันทุกทิศทาง (CIP)

### 3.3 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างสำหรับการทำการทดสอบ



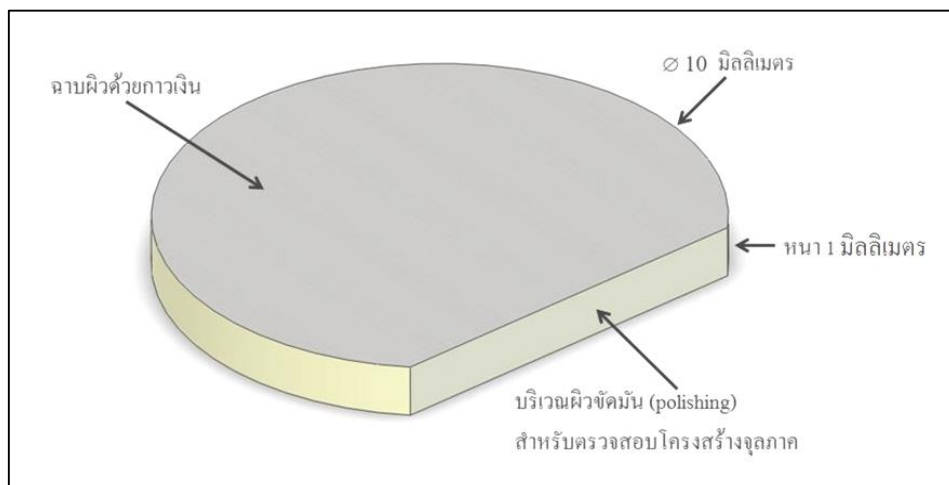
รูปที่ 3.12 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

### 3.3.1 การขัดชิ้นงานตัวอย่าง

นำชิ้นงานตัวอย่างมาขัดผิวหน้าทั้งสอง และหน้าตัดให้เรียบเนียนสม่ำเสมอ (grinding) (เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากความไม่สม่ำเสมอ รอยร้าว สิ่งปนเปื้อน และความพร่องอื่น ๆ ด้วยเครื่องขัดสาร (Buehler, Phoenix Beta) ให้มีความหนา 1 มิลลิเมตร โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.13 โดยน้ำเป็นตัวหล่อลื่น หลังจากนั้นขัดมัน (polishing) ผิวหน้าตัดด้านข้าง ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 2000 ตามด้วยผงอลูมินา ขนาด 0.02 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาด



รูปที่ 3.13 ชิ้นงานตัวอย่างก่อนขัดและหลังขัดผิวหน้า



รูปที่ 3.14 ลักษณะของชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมเสร็จแล้ว

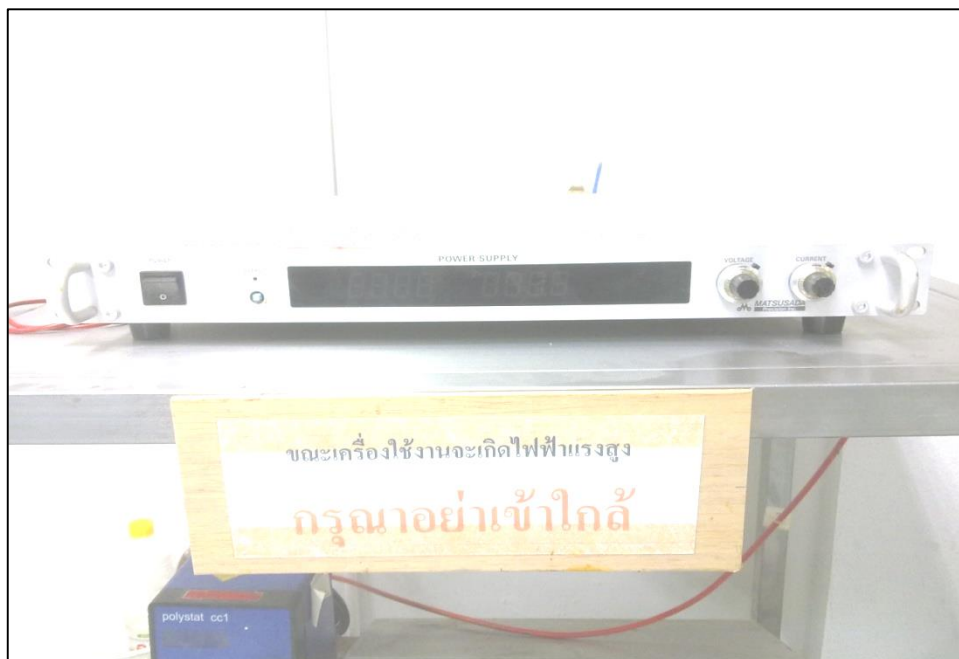
### 3.3.2 การทำขั้วไฟฟ้า (Electroding)

นำชิ้นงานตัวอย่างที่ขัดผิวหน้า และผิวด้านข้างให้เรียบสม่ำเสมอแล้ว ทำความสะอาดสารตัวอย่างด้วยอะซิโตน ทากาวเงิน (Silver paste) บนผิวหน้าชิ้นงานตัวอย่าง ทั้ง 2 ด้านเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้า (electrode) ของชิ้นงานตัวอย่าง และใช้อะซิโตนทำความสะอาด ผิวด้านข้างชิ้นงานตัวอย่างอีกครั้ง ดังรูปที่ 3.14 จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  อบแห้งไว้ 20 นาที เพื่อให้กาวเงินที่เป็นขั้วไฟฟ้าแห้งสนิทกับผิวหน้าทั้งสองด้าน นำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้หลังจากอบมาลบออกไซด์ที่ผิวหน้าชิ้นงานตัวอย่างออกโดยใช้ยางลบหมึกที่ผิวชิ้นงานตัวอย่างจนสะอาด และขัดผิวด้านข้างเพื่อลบอิเล็กโทรดที่ยังเหลืออยู่ด้วยกระดาษทรายอีกครั้ง ก่อนนำไปเหนี่ยวนำขั้วไฟฟ้าเพื่อป้องกันการลัดวงจร

### 3.3.3 การเหนี่ยวนำขั้วไฟฟ้า (Poling)

นำชิ้นงานตัวอย่างที่ทาด้วยอิเล็กโทรดแล้วไปเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยเครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูง (Matsusada, AU-30\*40) ดังรูปที่ 3.15 โดยจะนำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในชุดควบคุมอุณหภูมิดังรูปที่ 3.16 แทนใส่ตัวอย่างสำหรับการทำขั้ว โดยด้านบนของแท่นจะต่อเข้ากับขั้วบวก ส่วนด้านล่างจะต่อเข้ากับขั้วลบของสายไฟ ซึ่งภายในบรรจุด้วยน้ำมันซิลิโคนทำหน้าที่เป็นตัวกลางเนื่องจากมีความเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเพราะในขณะเหนี่ยวนำขั้วไฟฟ้าต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงจากนั้นปรับอุณหภูมิไปที่  $200^{\circ}\text{C}$  ก่อนจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงแก่ชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้แรงดันไฟฟ้า 2.5 kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร เมื่อปรับแรงดันไฟฟ้าได้ตามต้องการจับเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันภายในชิ้นงานตัวอย่างไปในทิศทางที่ใกล้เคียงกับทิศทางของสนามไฟฟ้ามากที่สุด เมื่อครบเวลาดังกล่าวจึงลดแรงดันไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าลงที่ให้กับวัสดุตามลำดับ แล้วปิดชุดควบคุมอุณหภูมิ รอจนกระทั่งสนามไฟฟ้าตกค้างมีค่าเป็นศูนย์ก่อนแล้วจึงนำตัวอย่างออกแล้วเช็ดทำความสะอาด ชิ้นงานตัวอย่างด้วยกระดาษชำระพร้อมทำเครื่องหมายขั้วไฟฟ้าลงบนผิววัสดุ





รูปที่ 3.15 เครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูง



รูปที่ 3.16 ชุดควบคุมอุณหภูมิ



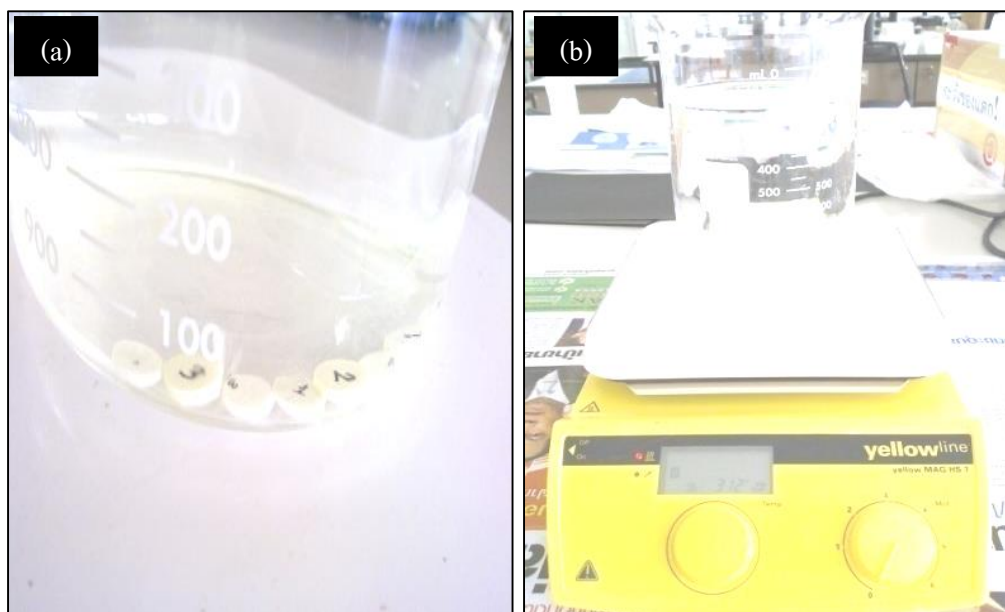
### 3.4 การหาความหนาแน่น (bulk density)

หลังจากขัดเตรียมชิ้นงานตัวอย่างให้มีความหนา 1 มิลลิเมตรแล้วนำมาวิเคราะห์ความหนาแน่นด้วยวิธีของอาร์คิมิดีส (Archimedes) โดยขั้นตอนการหาความหนาแน่น มีดังต่อไปนี้

- 1) นำชิ้นงานตัวอย่างเขียนสัญลักษณ์ด้วยดินสอ ดังรูปที่ 3.17(a) จากนั้นนำไปต้มในดังรูปที่ 3.17 (b) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง คอยเติมน้ำให้ท่วมชิ้นงานตัวอย่างตลอดเวลาที่ต้ม เมื่อครบเวลา 3 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงในน้ำ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2) นำสารตัวอย่างไปชั่งแบบแขวนลอยในน้ำ ได้น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ ( $W_{ss}$ )
- 3) นำสารตัวอย่างออกจากน้ำแล้วใช้กระดาษชำระเช็ดน้ำที่ผิวออกแล้วชั่งน้ำหนักได้เป็นน้ำหนักอิมมัตด้วยน้ำ ( $W_s$ )
- 4) นำสารตัวอย่างไปอบจนแห้งสนิท แล้วปล่อยให้เย็นตัว จากนั้นนำไปชั่ง ได้เป็นน้ำหนักแห้ง ( $W_D$ )
- 5) นำค่าที่ได้จากข้อ 2-4 ไปหาค่าความหนาแน่น (Bulk density) ของตัวอย่างได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{bulk density (g/cm}^3\text{)} = \frac{(W_D \rho_1)}{(W_s - W_{ss})} \quad (3.1)$$

|       |          |                                                         |
|-------|----------|---------------------------------------------------------|
| เมื่อ | $W_D$    | คือ น้ำหนักแห้ง (กรัม: g)                               |
|       | $W_s$    | คือ น้ำหนักอิมมัตด้วยน้ำ (กรัม: g)                      |
|       | $W_{ss}$ | คือ น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (กรัม: g)                       |
|       | $\rho_1$ | คือ ค่าความหนาแน่นของน้ำ ( $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) |



รูปที่ 3.17 (a) ชิ้นงานตัวอย่างที่เขียนสัญลักษณ์ (b) การต้มชิ้นงานตัวอย่างเพื่อไล่อากาศ

### 3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างและการตรวจสอบวัฏภาค

วิเคราะห์สารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ที่เติมสารเจือต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นำตัวอย่างแบบผง (powder) และแบบเหรียญมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้าง เริ่มตั้งแต่  $2\theta$  ที่  $20^\circ$ - $70^\circ$  ใช้ scan step เท่ากับ  $0.02^\circ$  ต่อ step และ scan speed เท่ากับ 0.2 วินาทีต่อ step โดย Rotation เท่ากับ 15 รอบต่อนาที divergence slit เท่ากับ 1 และ antiscattering slit เท่ากับ 1 ในทุกตัวอย่าง แล้วใช้โปรแกรม Diffra<sup>puls</sup> EVA ในการวิเคราะห์ สำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนวัฏภาค เริ่มตั้งแต่  $2\theta$  ที่  $31^\circ$ - $33^\circ$   $44^\circ$ - $47^\circ$  และ  $50^\circ$ - $53^\circ$  ใช้ scan step เท่ากับ  $0.01^\circ$  ต่อ step และ scan speed เท่ากับ 0.2 วินาทีต่อ step โดย Rotation เท่ากับ 15 รอบต่อนาที divergence slit เท่ากับ 1 และ antiscattering slit เท่ากับ 1 ในทุกตัวอย่าง โดยวิเคราะห์ตัวอย่างแบบผงที่ผ่านการเผาให้ความร้อนมาแล้ว ชิ้นงานตัวอย่างก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

### 3.6 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 6010LV) ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสุรนารี ดังรูปที่ 3.18 เพื่อใช้ยืนยันและอธิบายลักษณะโครงสร้างของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียม

ไนโอเบตที่เติมสารเจือต่าง ๆ และใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากความเสียหายบนพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างได้ เช่น รูพรุน รอยแตกกร้าว ซึ่งจะถ่ายภาพบริเวณผิวหน้าตัดด้านข้างที่ขัดมันแล้ว ก่อนและหลังทดสอบความล้าโดยไม่ต้องฉาบขี้ไฟฟ้า



รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

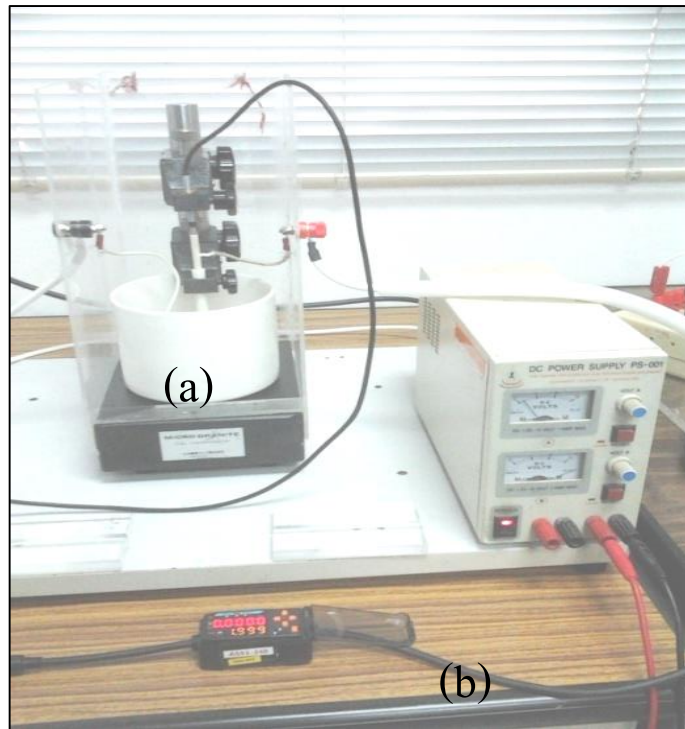
### 3.7 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

คือสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ โดยวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\epsilon_r$ ) ค่าคงที่โพลาไรเซชัน ( $d_{33}$ ) วิเคราะห์ห้วงวนฮีสเทอรีซิสและวงวนปีกผีเสื้อก่อนให้สนามไฟฟ้า เพื่อให้ชิ้นงานตัวอย่างเกิดความล้าทางไฟฟ้า (electrical fatigue) เปรียบเทียบกับหลังให้สนามไฟฟ้า จนชิ้นงานตัวอย่างเกิดความล้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ที่ความถี่ 50 Hz ตั้งแต่ 1,000 ถึง 1,000,000 รอบ

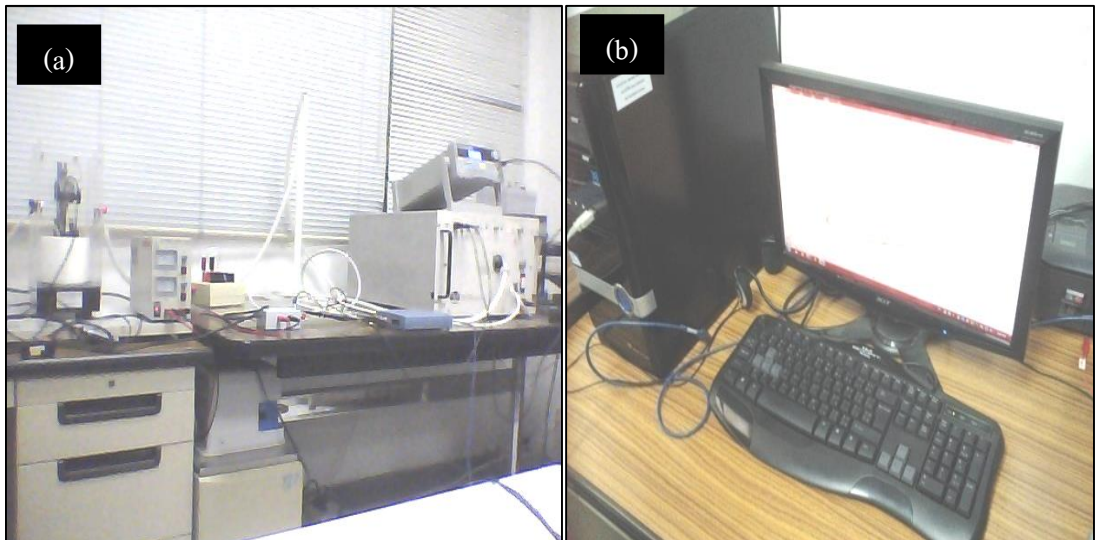
### 3.7.1 วิเคราะห์วงวนฮีสเทอรีซิสและวงวนปีกผีเสื้อ

สามารถเขียนขั้นตอนการทดสอบได้ดังนี้

1. ใส่ชิ้นงานตัวอย่างลงในอ่างบรรจุน้ำมันซิลิโคน ดังรูปที่ 3.19-รูปที่ 3.20 ระหว่างอิเล็กโทรดทั้ง 2
2. ป้อนความถี่ให้กับชิ้นงานตัวอย่าง จนกระทั่งได้ความถี่ที่ต้องการ โดยความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ 10 Hz 20 Hz 40 Hz และ 50 Hz ตามลำดับ ที่อุณหภูมิห้อง โดยสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบคือ  $\pm 3.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิห้อง
3. บันทึกวงวนฮีสเทอรีซิสที่ความถี่ต่าง ๆ
4. ป้อนสนามไฟฟ้าให้กับชิ้นงานตัวอย่างจนกระทั่งได้สนามไฟฟ้าที่ต้องการ โดยค่าของสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบ  $\pm 1.0$  kV  $\pm 2.0$  kV  $\pm 2.5$  kV  $\pm 2.8$  kV  $\pm 3.0$  kV และ  $\pm 10$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิห้อง ความถี่ 50 Hz
5. บันทึกวงวนฮีสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าต่าง ๆ
6. ใส่ชิ้นงานตัวอย่างลงชุดทดสอบโดยป้อนสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบคือ  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ความถี่ 50 Hz ที่อุณหภูมิห้อง
7. บันทึกวงวนฮีสเทอรีซิส ที่จำนวนรอบตั้งแต่ 1,000-1,000,000 รอบ
8. คำนวณค่าสนามไฟฟ้า และโพลาริเซชันที่สภาวะโหลดต่าง ๆ ทางไฟฟ้า
9. จากข้อ 6 เชื่อมต่อชุดทดสอบเข้ากับชุดตรวจวัดค่าการขยายและหดตัว ดังรูปที่ 3.19 (ข) เพื่อทดสอบวงวนปีกผีเสื้อ แล้วบันทึกข้อมูลที่จำนวนรอบ ตั้งแต่ 1,000-1,000,000 รอบ



รูปที่ 3.19 (a) อ่างใส่ชิ้นงานตัวอย่าง และ (b) ชุดตรวจวัดค่าการขยายและหดตัว



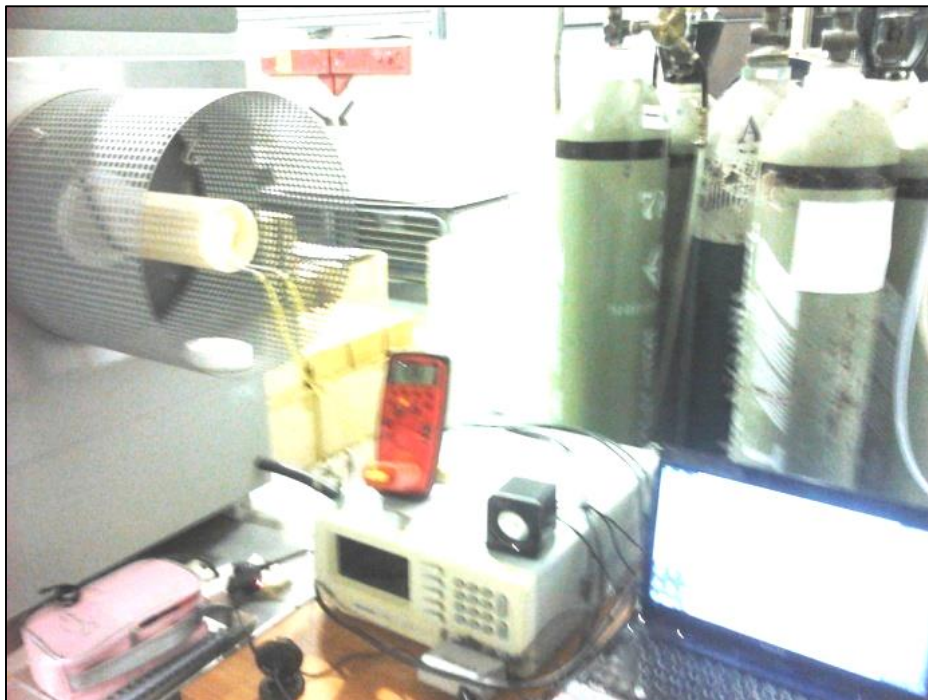
รูปที่ 3.20 (a) ชุดทดสอบวาววนฮีสเทอริซิส และวาววนบีคฟีเสื่อ (b) ลักษณะจอแสดงผลระหว่างการทดสอบ ที่ห้องปฏิบัติการ กลุ่มวิจัย Smart material and intelligent system มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### 3.7.2 การหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

การหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  ของชิ้นงานตัวอย่าง ได้จากการวัดค่าความจุของตัวเก็บประจุของชิ้นงานด้วยเครื่อง LCR Meter (GW INSTRON LCR-821) ซึ่งในการวัดค่านั้นจะจ่ายแรงดันไฟฟ้า 1 V ที่วัสดุ และใช้ความถี่ 1 kHz 10 kHz 50 kHz 100 kHz ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยวัดชิ้นงานตัวอย่างตั้งแต่ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ระหว่างการทดสอบและหลังจากการทดสอบครบจำนวน จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้จากความสัมพันธ์

$$\text{Dielectric constant } (\epsilon_r) = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.2)$$

- โดยที่ C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ (ฟารัด: F)  
 d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก (เมตร: m)  
 $\epsilon_0$  คือ สภาพยอมทางไดอิเล็กทริกของสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  (ฟารัด/เมตร: F/m)  
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก (ตารางเมตร: m<sup>2</sup>)



รูปที่ 3.21 การติดตั้งอุปกรณ์วัดสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

### 3.7.3 การหาค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ )

การตรวจสอบค่า  $d_{33}$  ของชิ้นงานตัวอย่าง โดยนำชิ้นเซรามิก KNN ที่ทำ  
 ขั้วแล้วปล่อยทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง จึงนำมาวัดค่า  $d_{33}$  ด้วยเครื่อง  $d_{33}$  Meter (International Ltd.,  
 APC-S5865) ดังรูปที่ 3.22 และวัดชิ้นงานตัวอย่างตั้งแต่ก่อนทดสอบความล้าทาง  
 ไฟฟ้า ระหว่างการทดสอบและหลังจากการทดสอบครบจำนวน



รูปที่ 3.22 เครื่อง  $d_{33}$  Meter ที่อาคารปฏิบัติการวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 บทนำ

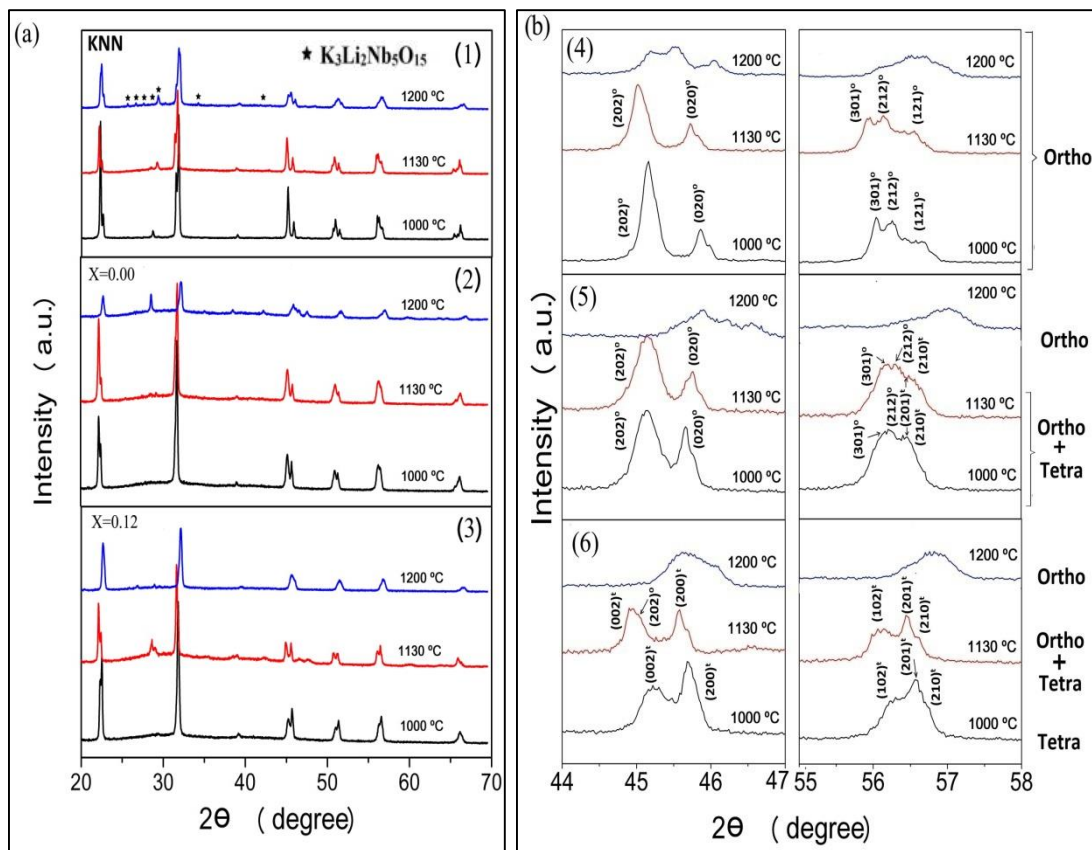
ในบทนี้เป็นส่วนของผลการทดลอง การวิเคราะห์วัฏภาค การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพฤติกรรมการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเนื่องจากความล้าทางไฟฟ้า การเสื่อมสภาพ และผลของการเติมสารเจือแทนทาลัม ในเซรามิก KNN-LST ที่เกิดจากการทดสอบการเกิดความล้า ที่ปริมาณสารเจือแทนทาลัมต่าง ๆ คือ 0.00, 0.04, 0.08, และ 0.12 โมล เทียบกับ KNN ที่สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ความถี่ 50 Hz โดยสามารถวิเคราะห์ได้จากการศึกษารูปร่างของวงวนฮิสเทอรีซิส ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) ของวงวนฮิสเทอรีซิสที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของแทนทาลัมสูงขึ้นอัตราการเกิดความล้าจะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับปริมาณอื่นที่ทดสอบ ซึ่งการเกิดความล้าทางไฟฟ้านี้มีความเป็นไปได้จากสาเหตุ 2 ประการคือ ผลจากการตรึงของผนังโดเมน (Domain pinning effect) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เปรียบเทียบสารตัวอย่างก่อนและหลังทดสอบความล้า อีกประการคือเกิดจากความเสียหายบนผิวอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งบ่งบอกได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.2 ทดสอบหาอุณหภูมิเฟสหนึ่งที่เหมาะสม

หลังจากการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction แล้วนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์วัฏภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) โดยการนำสารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบทางเคมีต่างกันมาทดสอบคือ KNN สารตัวอย่างเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ( $x=0.00$ ) และ สารตัวอย่างเซรามิกที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล ( $x=0.12$ ) เพื่อตรวจสอบผลการสังเคราะห์สารจากกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่  $2\theta=20-70^\circ$  พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ทั้ง 3 อุณหภูมิเฟสหนึ่งดังรูปที่ 4.1 และพบว่าเกิดวัฏภาคแปลกปลอม (second phase) คือ  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (JCPDS no. 34-0122) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่เกิดจากสารตั้งต้นที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) มากเกินทำปฏิกิริยากับสารลิเทียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) และไนโอเบียมออกไซด์ ( $Nb_2O_5$ ) เกิดเป็นสารประกอบขึ้นมา ในสารตัวอย่าง KNN พบวัฏภาคแปลกปลอมได้อย่างชัดเจนทุกอุณหภูมิเฟสหนึ่ง ดังรูปที่ 4.1 (a-1 และ b-4) สารตัวอย่างเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  พบที่อุณหภูมิเฟสหนึ่ง 1200 °C ดังรูปที่ 4.1(a-2) และ สารตัวอย่างเซรามิกที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล พบที่อุณหภูมิเฟสหนึ่ง 1130°C และ 1200°C ดังรูปที่ 4.1(a-3) เมื่อพิจารณาโครงสร้างจากกราฟ

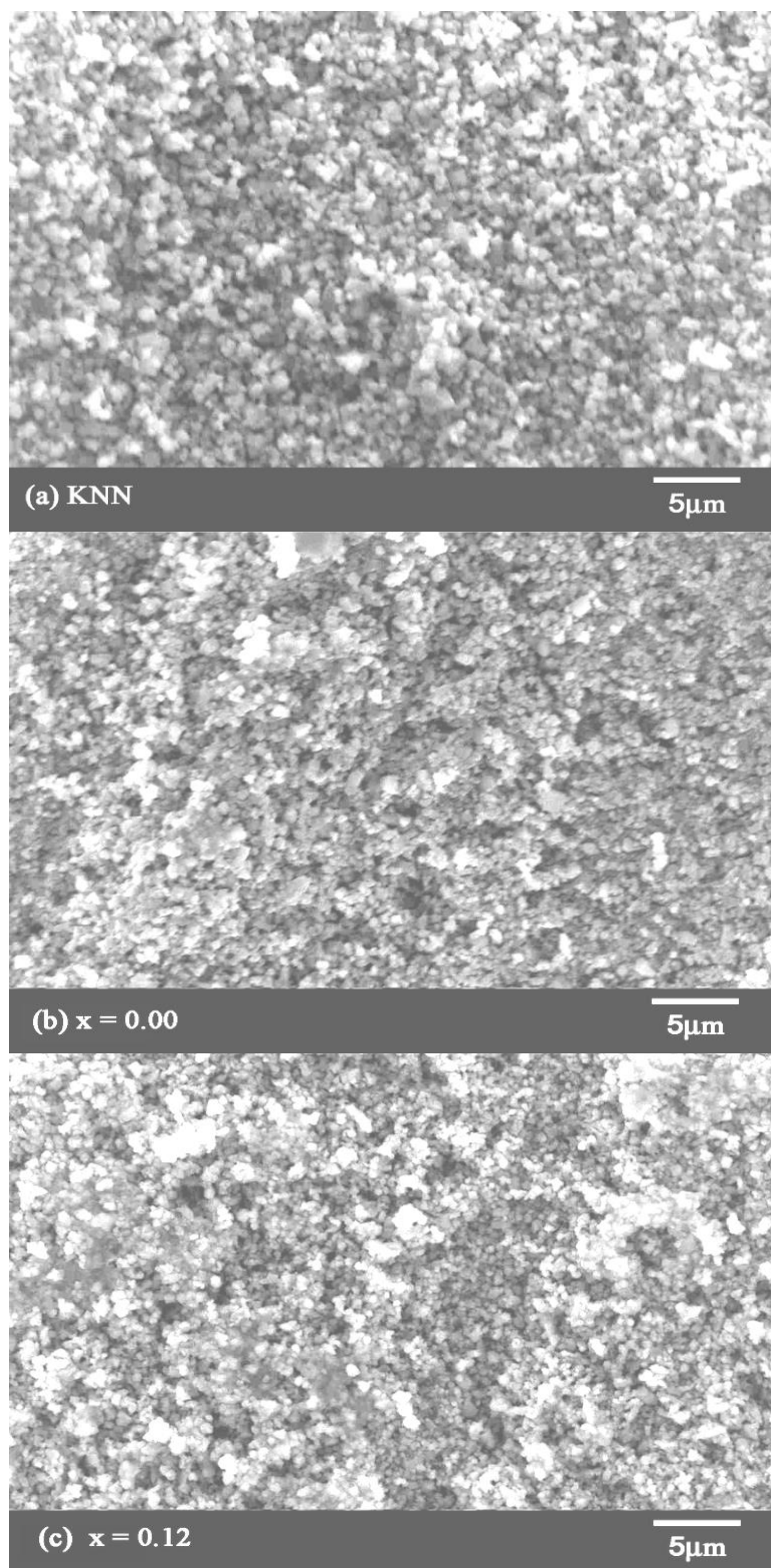


เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่  $2\theta=45-45^\circ$  และ  $2\theta=55-58^\circ$  จากรูปที่ 4.1(b) พบว่า KNN เป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ดังรูปที่ 4.1(b-4) สารตัวอย่างเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  และสารตัวอย่างเซรามิกที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล เป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิ 1200 °C และมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกผสมกับโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ที่อุณหภูมิ 1130 °C ดังรูปที่ 4.1(b-5 และ b-6) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ต้องการเนื่องจากที่อุณหภูมินี้สามารถทำให้สารเกิดวัฏภาคผสม หรือ อยู่ระหว่างวัฏภาคทั้งสอง ทำให้มีความสามารถในการจัดเรียงตัวของโดเมนได้สูง ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงวัฏภาค

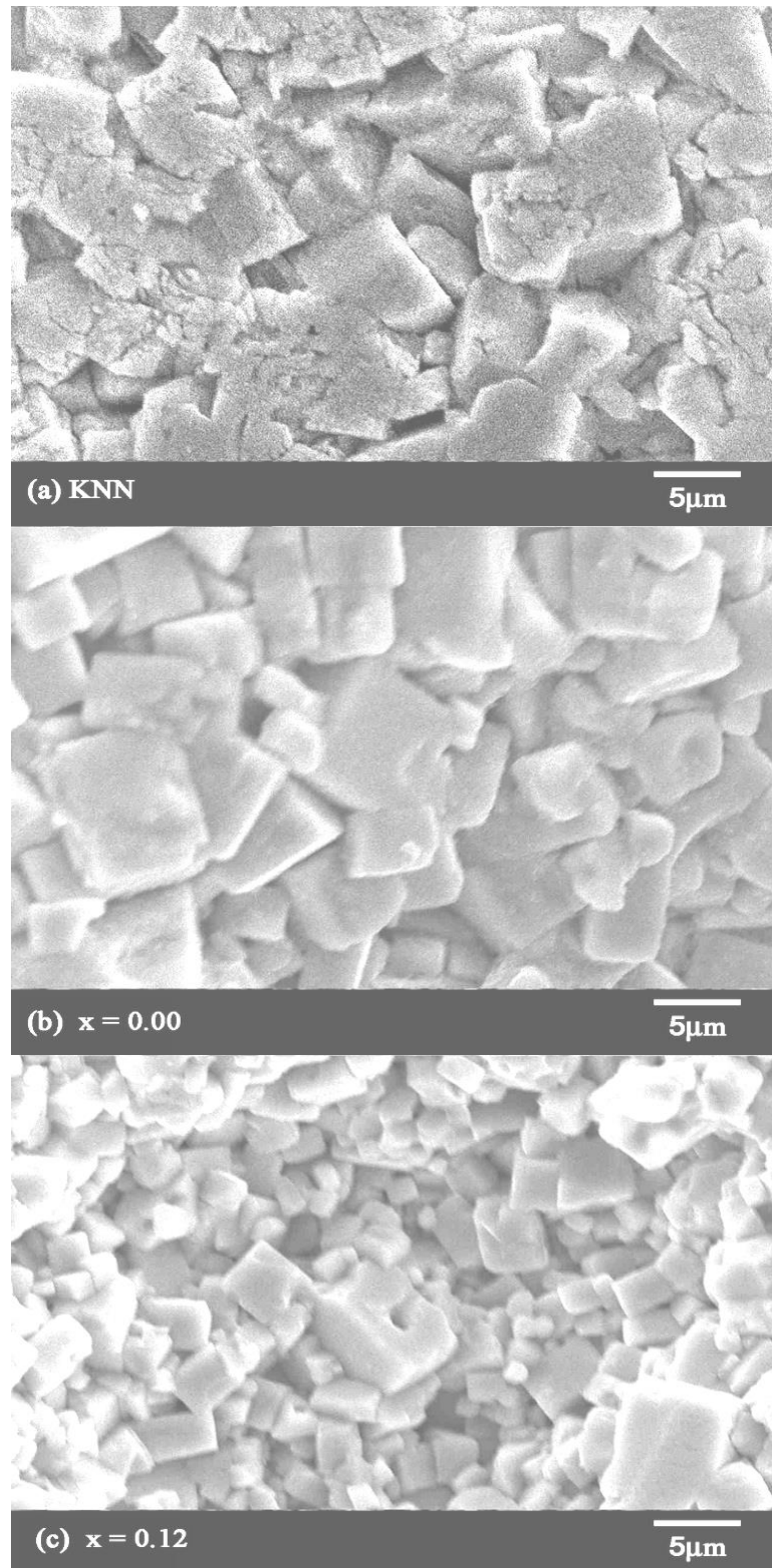


รูปที่ 4.1 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่างเจือ  $Ta^{5+}$  (a)  $2\theta=20-70^\circ$

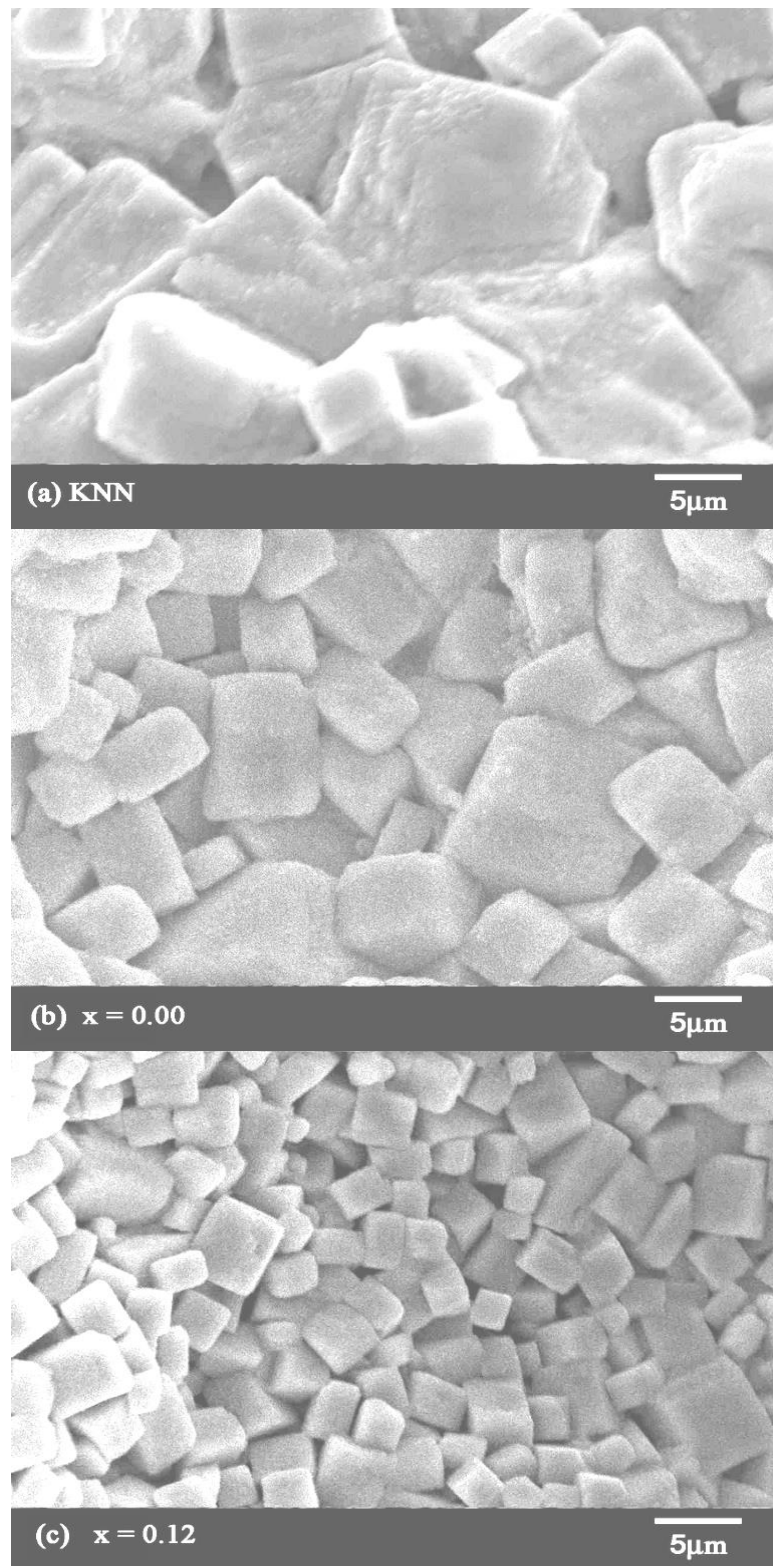
(b) กราฟ XRD อย่างละเอียด  $2\theta=44-47^\circ$  และ  $2\theta=55-58^\circ$



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของสาร (a) KNN (b)  $x = 0.00$  (c)  $x = 0.12$  เมื่อ  $x$  คือปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่อุณหภูมิเผาผลาญ 1000 °C



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง (a) KNN (b)  $x = 0.00$  (c)  $x = 0.12$  เมื่อ  $x$  คือปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่อุณหภูมิเผาผลาญ 1130 °C



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง (a) KNN (b)  $x = 0.00$  (c)  $x = 0.12$  เมื่อ  $x$  คือปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่อุณหภูมิเผาผลาญ 1200 °C

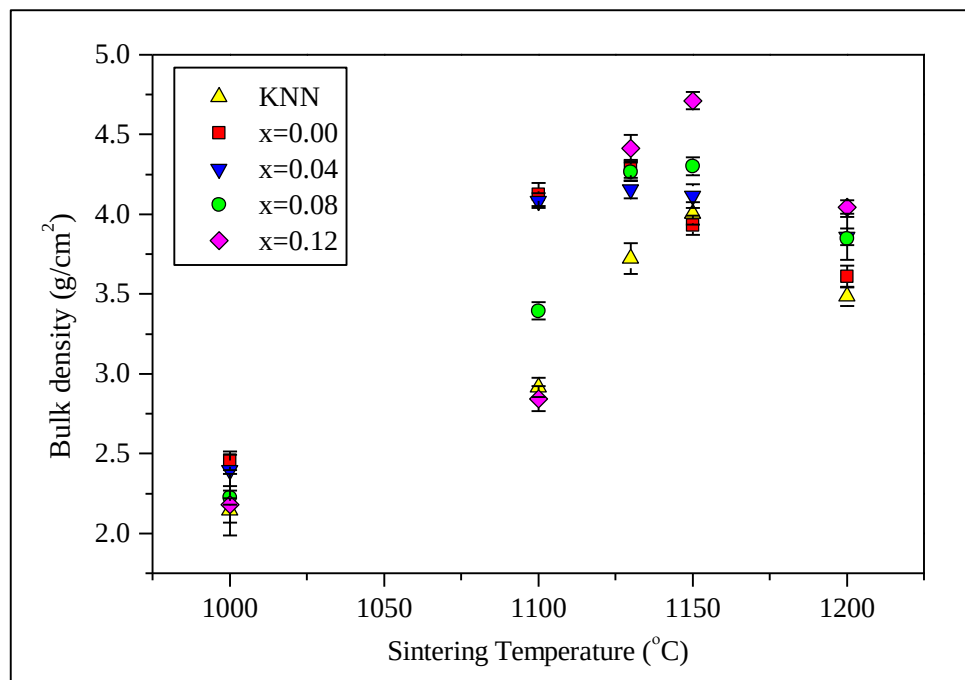
จากรูปที่ 4.2 ผลการถ่ายภาพโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และตารางที่ 4.1 สารตัวอย่างทั้ง 3 ที่เผาในอุณหภูมิ 1000 °C แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าการทำปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ ไม่เกิดการก่อตัวของผลึก เมื่อพิจารณาในอุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถมองเห็นผลึกได้อย่างชัดเจน มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือขนาดเกรนใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลที่ได้คือสารตัวอย่าง KNN ที่เผาในอุณหภูมิ 1130 °C-1200 °C จากรูปที่ 4.3(a) และรูปที่ 4.4(a) มีเกรนขนาดประมาณ 8.83 และ 12.91 ไมโครเมตร ตามลำดับ สารตัวอย่างเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> จากรูปที่ 4.3(b) และ รูปที่ 4.4(b) มีเกรนขนาดประมาณ 5.59 และ 6.94 ไมโครเมตรตามลำดับ ส่วนสารตัวอย่างเซรามิกที่เติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> 0.12 โมล จากรูปที่ 4.3(b) และ รูปที่ 4.4(b) มีเกรนขนาดประมาณ 2.62 และ 2.85 ไมโครเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 1200 °C ซึ่งมีขนาดเกรนที่เล็กที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น จากข้อมูลนี้ทำให้ทราบว่า การเติมสารเจือ Li<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup> และ Ta<sup>5+</sup> มีผลให้ขนาดเกรนลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Yang และคณะ (Yang et al., 2007) และมีการกระจายขนาดออกเป็น 2 ขนาดได้อย่างชัดเจน เมื่อปริมาณสารเจือ Ta<sup>5+</sup> เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะจุดหลอมตัว (melting point) ของสารเจือ Ta<sup>5+</sup> ที่สูงมาก ประมาณ 3016 °C เมื่อเทียบกับสารอื่น เช่น K<sup>+</sup> มีจุดหลอมตัวที่ 63.5 °C, Sb<sup>5+</sup> จุดหลอมตัวที่ 629 °C และ Nb<sup>5+</sup> มีจุดหลอมตัวที่ 2476 °C เป็นต้น ซึ่งจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาผลึก จะมีความสัมพันธ์กับจุดหลอมตัวของสาร หากสารนั้นมีจุดหลอมตัวสูงกว่าอุณหภูมิเผาผลึก การโตของเกรนอาจจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อย เพราะเกิดวัฏภาคของเหลว (liquid phase) ได้น้อย การเชื่อมต่อและรวมตัวของผนังเกรนก็อาจจะเกิดได้น้อยกว่าสารที่มีจุดหลอมตัวน้อยกว่าอุณหภูมิเผาผลึก

ตารางที่ 4.1 ขนาดเกรนของสารตัวอย่างเซรามิกที่อุณหภูมิเผาผลึกต่าง ๆ

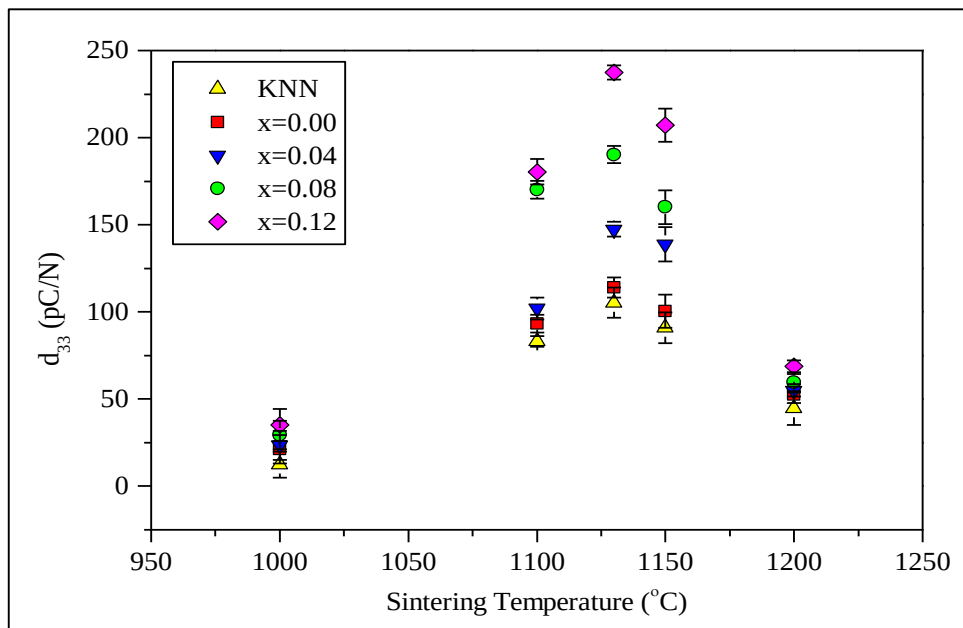
| อุณหภูมิเผาผลึก (°C) | ขนาดเกรน (µm) |            |            |
|----------------------|---------------|------------|------------|
|                      | KNN           | x=0.00     | x=0.12     |
| 1000                 | <1.00         | <1.00      | <1.00      |
| 1130                 | 8.83 ±1.73    | 5.59 ±1.82 | 2.62 ±1.47 |
| 1200                 | 12.91 ±2.45   | 6.94 ±1.98 | 2.85 ±1.36 |

จากผลกราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และภาพถ่าย SEM ทำให้สามารถบ่งชี้ได้เบื้องต้นว่าที่อุณหภูมิเผาผลึก 1130 °C เหมาะสมสำหรับการเผาสารตัวอย่าง ดังนั้นเพื่อยืนยันผลการทดลองนี้จึงได้ทดลองเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1100 °C และ 1150 °C เพิ่มแล้วนำสารตัวอย่างทั้งหมดไปทดสอบหาค่าความหนาแน่นได้ผลดังรูปที่ 4.5 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่น ที่

อุณหภูมิเผาผืนิกต่าง ๆ และรูปที่ 4.6 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิเผาผืนิกต่าง ๆ พบว่าที่อุณหภูมิเผาผืนิก 1130 °C เหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างทุกสารตัวอย่างเซรามิก เพราะมีค่าความหนาแน่นที่ไม่ต่ำจนเกินไปอยู่ระหว่าง 3.4-4.5 g/cm<sup>3</sup> และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก( $d_{33}$ ) ที่ค่อนข้างสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิอื่น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.5 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิเผาผืนิกต่าง ๆ



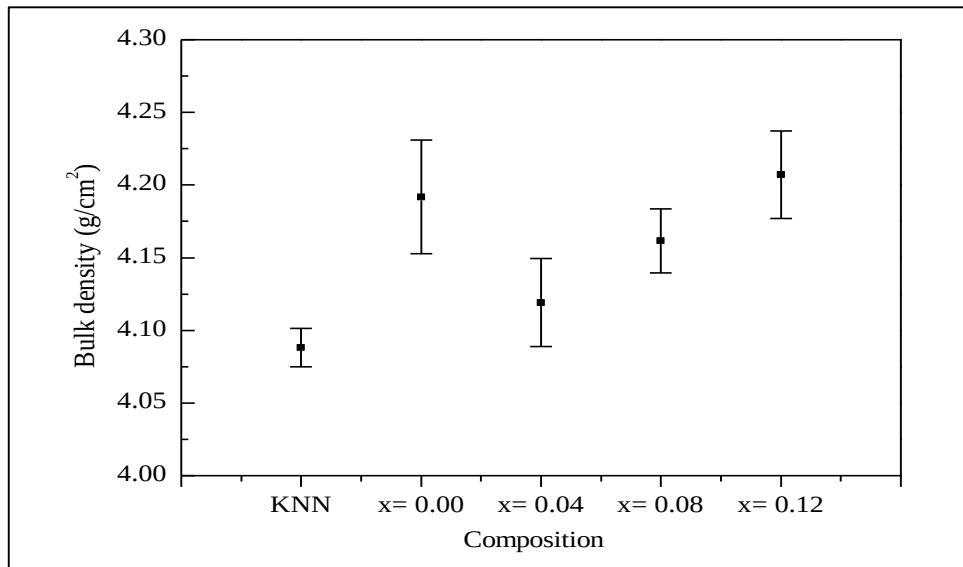
รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิเผาผนึกต่าง ๆ

เมื่อได้อุณหภูมิเผาผนึกที่เหมาะสมกับสารตัวอย่างแต่ละสารตัวอย่างเซรามิกแล้วลำดับต่อไปคือการเผาผนึก ทดสอบสมบัติทางไพเอโซอิเล็กทริก มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

##### 4.3.1 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่น (Bulk density)

หลังจากที่ได้ทดสอบหาอุณหภูมิเผาที่เหมาะสมสำหรับแต่ละสารตัวอย่างแล้ว นำสารตัวอย่างชุดที่จะใช้ทดสอบจริงไปเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C สำหรับสารตัวอย่างเซรามิก KNN และสารตัวอย่างเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  อุณหภูมิ 1130 °C สำหรับสารตัวอย่างเซรามิกสารตัวอย่างเซรามิกที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04, 0.08, และ 0.12 โมล จากนั้นนำไปทดสอบค่าความหนาแน่น ด้วยวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method) ได้ผลว่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างทั้งหมดอยู่ประมาณ 4.05-4.25 g/cm<sup>3</sup> ดังรูปที่ 4.7 จากรูปนี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นก็เพิ่มขึ้นเช่นกันเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกที่มีการเติมสารเจือเข้าไปเพราะสารเจือ  $Ta^{5+}$  เป็นสารตัวหนึ่งที่มีสมบัติในการเสริมการทำปฏิกิริยาระหว่างการเผาผนึกให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น (Rödel et al., 2009)



รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบค่าความหนาแน่น (bulk density) ของสารตัวอย่าง KNN-LST

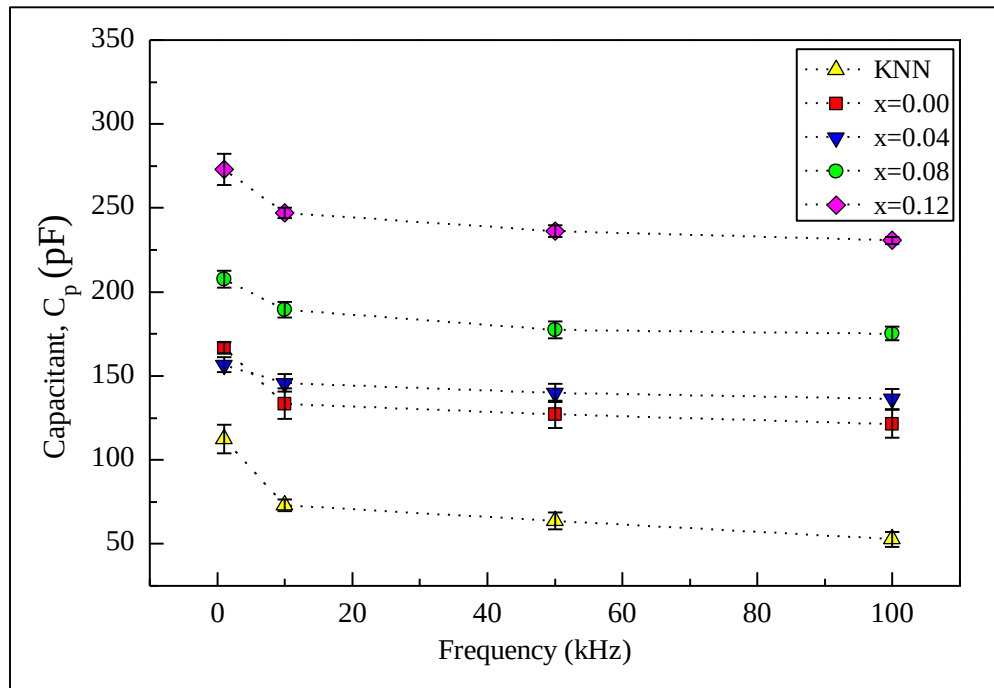
#### 4.3.2 ผลการทดสอบค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance: $C_p$ ) ค่าคงที่

ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant:  $\epsilon_r$ ) และค่าสูญเสีย

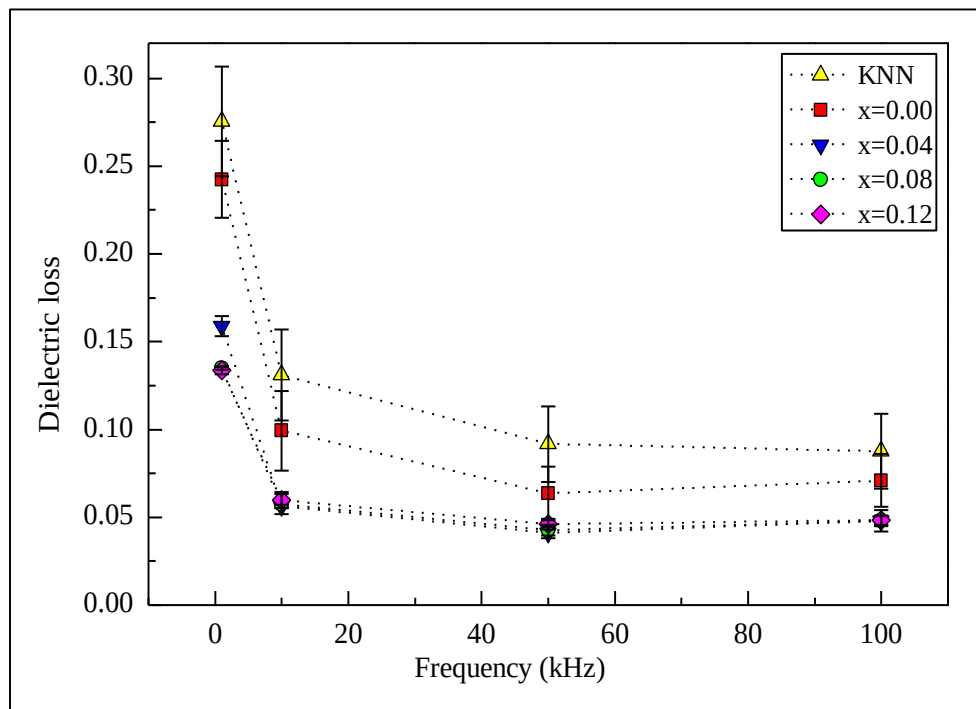
ไดอิเล็กทริก (Dielectric loss:  $\tan \delta$ )

สารตัวอย่างทั้งหมดจะถูกนำมาทดสอบค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance:  $C_p$ ) ที่ความถี่ 1, 10, 50, และ 100 kHz พบว่าสารตัวอย่างค่าความจุไฟฟ้าสูงสุด ที่ค่าความถี่ 1 kHz โดยสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมลมีค่าสูงที่สุด 272.91 pF รองมาคือ 0.08 โมล 207.61 pF ต่อมาคือสารที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  166.77 pF และ 0.04 โมล 156.64 pF ต่ำที่สุดคือ KNN 112.50 pF ดังรูปที่ 4.8 จากข้อมูลนี้พบว่าที่ความถี่นี้ สารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  มีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าได้มากกว่าสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04 โมล ดังนั้นสารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  เหมาะกับการใช้งานที่ความถี่ 1 kHz มากกว่าสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04 โมล แต่กระนั้นก็ยังน้อยกว่าสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.08 และ 0.12 โมล เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 10, 50, 100 kHz พบว่าค่าความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไปในทิศทางเดียวกับปริมาณ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นแต่จะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.8 ผลการทดสอบค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่ค่าความถี่ต่าง ๆ และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือแทนทาลัมจะลดลงเมื่อปริมาณ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.9





รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่ค่าความถี่ต่าง ๆ



รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่ค่าความถี่ต่าง ๆ

เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคอันมีผลมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป หรืออีกนัยหนึ่งคืออุณหภูมิที่สามารถทำให้วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคไปจากเดิม (Curie temperature:  $T_c$ ) จึงได้ทำการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) โดยวัดค่าความจุไฟฟ้าของชิ้นสารตัวอย่างด้วยเครื่อง LCR Meter (HP precision, 4284A) ซึ่งในการวัดค่านั้นจะจ่ายแรงดันไฟฟ้า 1 V ที่วัสดุ และใช้ความถี่ 1 kHz ให้แก่สารตัวอย่างที่อยู่ภายในเตาเผาพร้อมกับให้ความร้อน จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้จากความสัมพันธ์

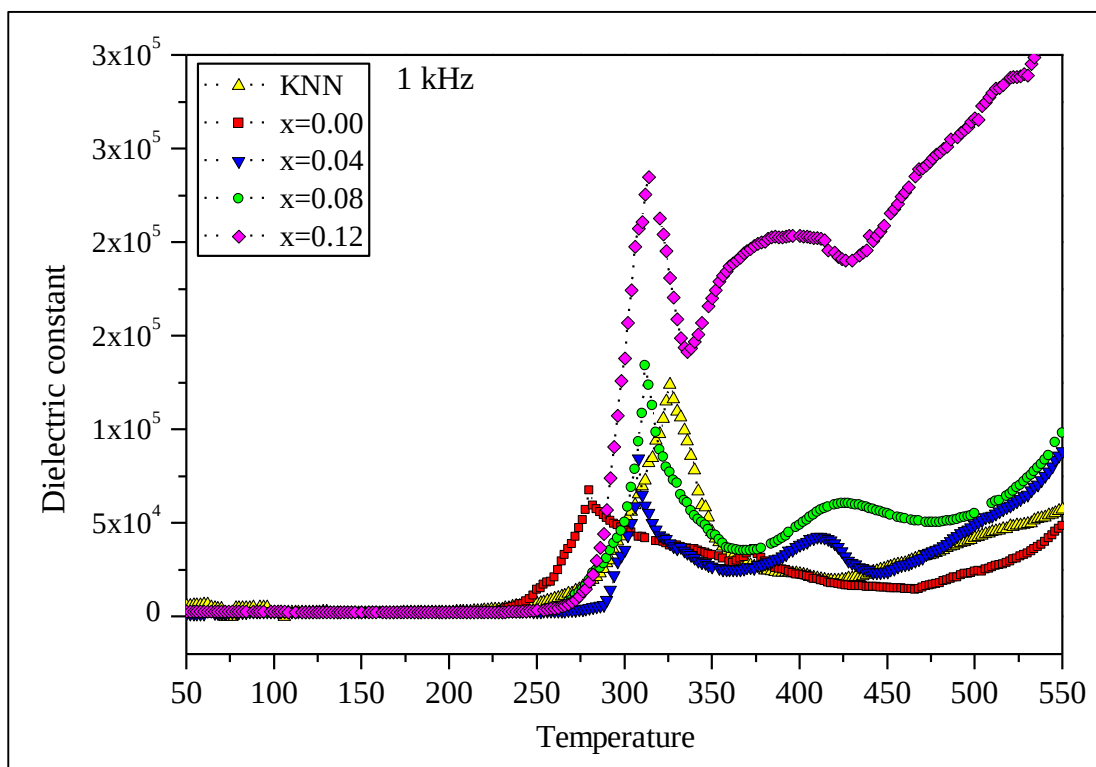
$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (4.1)$$

โดยที่  $C$  คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ (ฟารัด: F)

$d$  คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก (เมตร: m)

$\epsilon_0$  คือ สภาพยอมทางไดอิเล็กทริกของสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  (ฟารัดต่อเมตร: F/m)

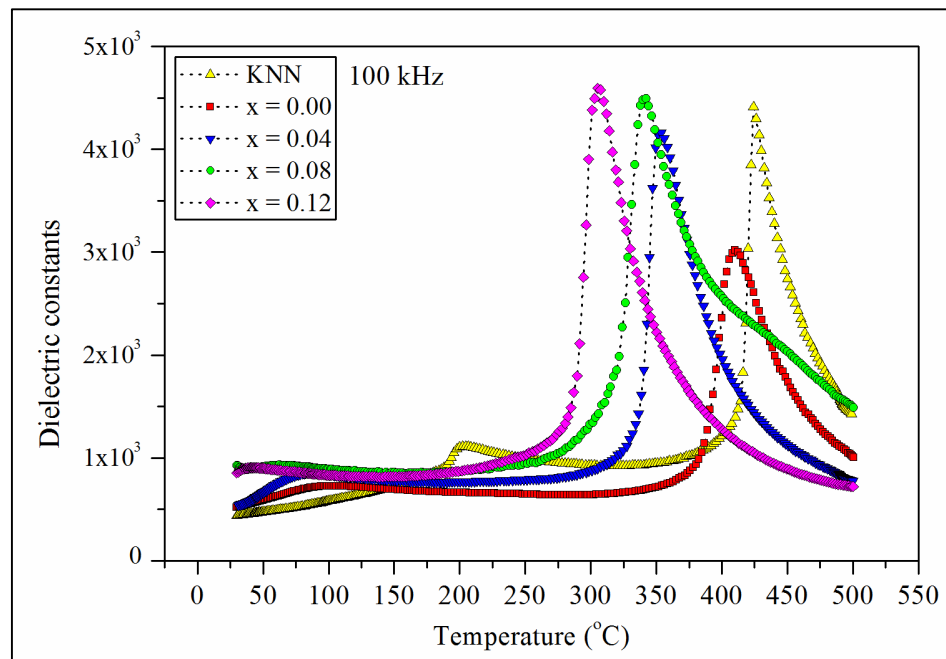
$A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก (ตารางเมตร:  $m^2$ )



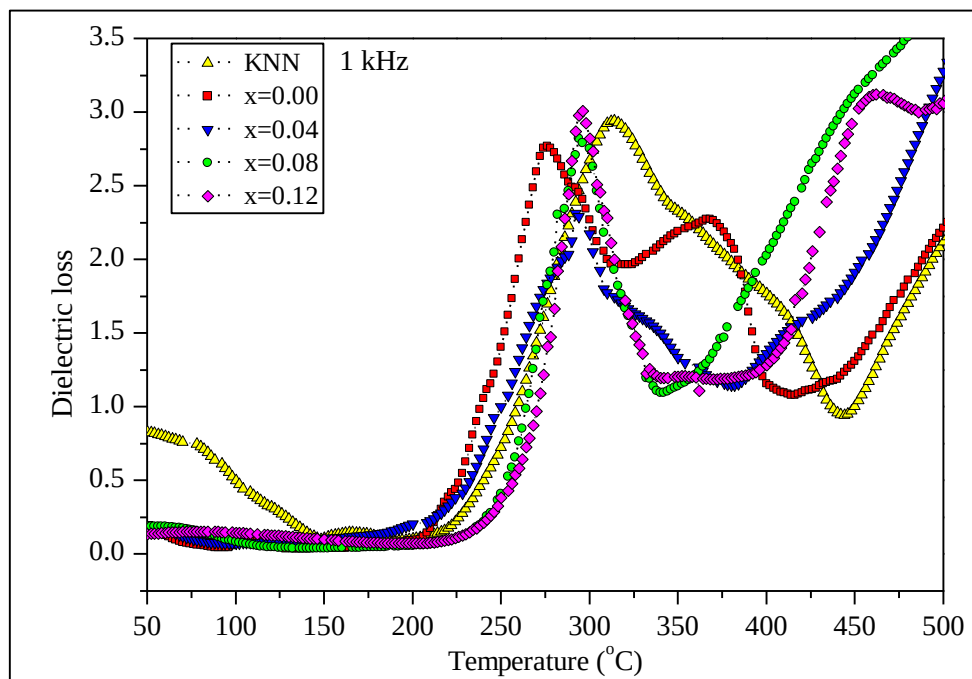
รูปที่ 4.10 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากผลการทดลองพบว่า  $T_c$  ของสารตัวอย่างอยู่ในช่วง 280-330 °C โดยสารตัวอย่าง KNN มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 326 °C ตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 280 °C เนื่องจากว่ามีผลของ  $Li^{2+}$  และ  $Sb^{5+}$  ที่สามารถช่วยลดอุณหภูมิคูรีให้ลดต่ำลงมาได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zang et al., (2006) Yang et al., (2007) Mgbemere et al., (2009) และ Muanghlua et al., (2011) ตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04, 0.08, 0.12 โมล มีอุณหภูมิคูรีที่ใกล้เคียงกันอยู่ที่ 308 °C, 310 °C และ 313 °C ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าปริมาณ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (Hollenstein et al., 2005) และพบการเปลี่ยนแปลงในช่วง 400-450 °C ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าเกิดจากความผิดพลาดของเครื่องมือ จึงทำการทดสอบซ้ำอีกครั้งด้วยความอนุเคราะห์ จาก อาจารย์ ดร.อิพงศ์ งามจรรุโรจน์ ภาควิชาฟิสิกส์-วัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังรูปที่ 4.11 พบว่าสารตัวอย่าง KNN, 0.00, 0.04, 0.08 และ 0.12 โมล มีอุณหภูมิคูรีที่ลดลงตามลำดับ คือ 424 °C, 410 °C, 353 °C, 342 °C และ 305 °C ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับการทดลองที่ผ่านมา และไม่พบการเปลี่ยนแปลงในช่วง 400-450 °C ดังที่เคยเกิดขึ้นแล้ว

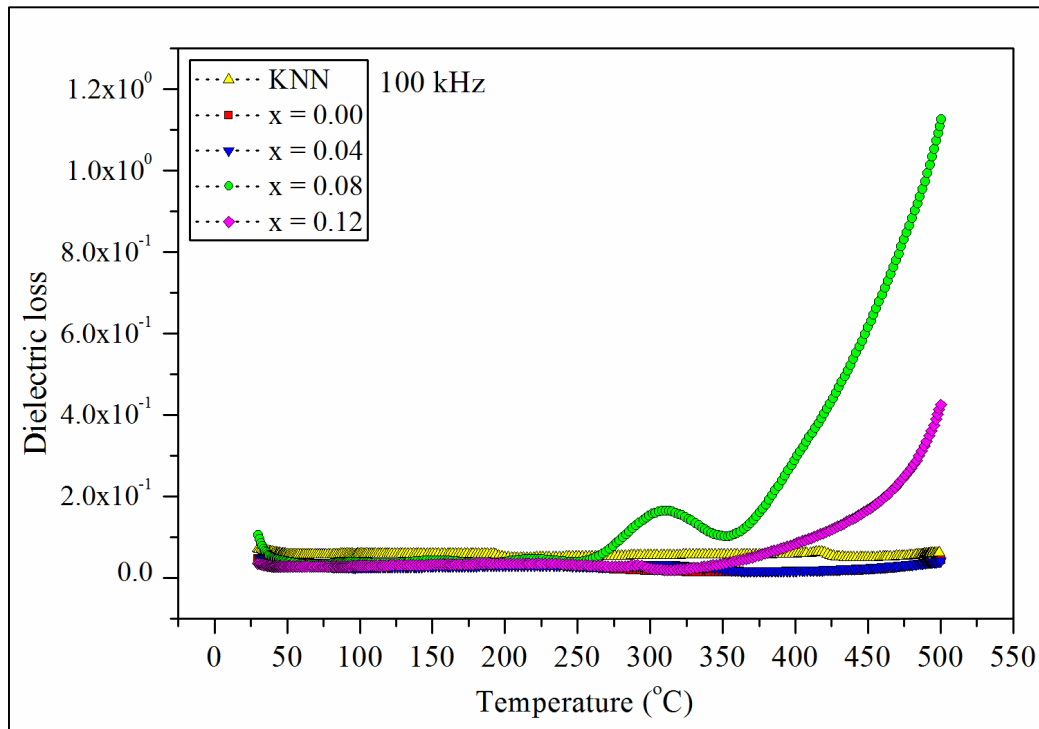
และเมื่อพิจารณาค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าที่อุณหภูมิคูรีตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  มีค่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำที่สุด ดังรูปที่ 4.12 ผลการทดลองนี้อาจมีความเป็นไปได้ว่าเกิดความผิดพลาดของเครื่องมือ เพราะข้อมูลไม่สามารถระบุแนวโน้มที่ชัดเจนได้ ซึ่งต่างจาก อาจารย์ ดร. อิพงศ์ งามจรรุโรจน์ ดังรูปที่ 4.13 ที่มีค่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ และมีเพียงตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.08 และ 0.12 โมล ที่ค่อยเพิ่มสูงขึ้นหลังจากช่วง 250 °C



รูปที่ 4.11 ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่าง ๆ  
จากภาควิชาฟิสิกส์-วัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



รูปที่ 4.12 ผลการทดสอบค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

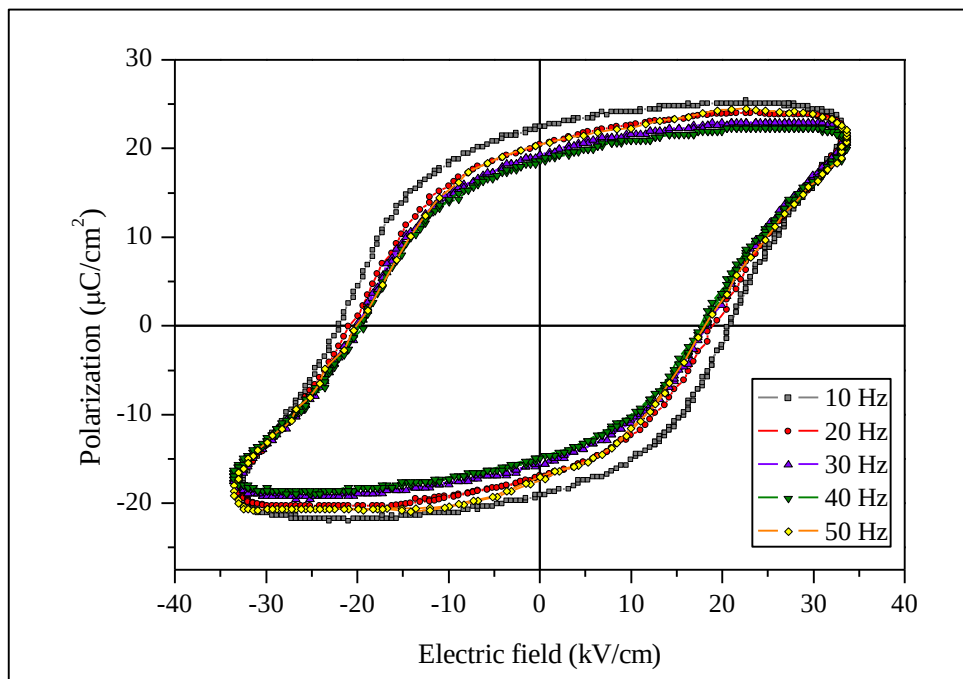


รูปที่ 4.13 สูญเสียไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง KNN-LST ที่อุณหภูมิต่าง ๆ  
จากภาควิชาฟิสิกส์-วัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

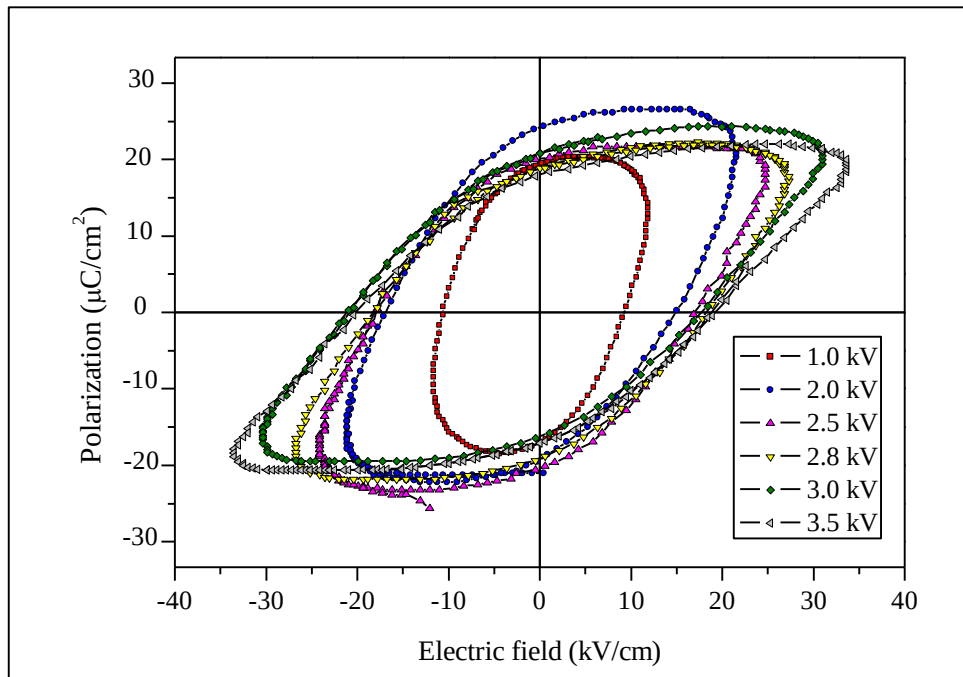
#### 4.3.3 การทดสอบวงวนฮีสเทอรีซิสที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าสนามไฟฟ้าและความถี่

สำหรับการทดลองนี้เป็นการนำสารตัวอย่างที่ยังไม่ได้ทำซ้ำมาทดสอบเพื่อหาสมภาวะที่เหมาะสมกับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า โดยทั่วไปแล้วการทดสอบวงวนฮีสเทอรีซิสสามารถทดสอบได้หลายค่าความถี่ และหลายค่าสนามไฟฟ้า ดังนั้นจึงเริ่มต้นทดสอบด้วยการนำสารตัวอย่างที่การเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล มาให้สนามไฟฟ้า  $\pm 3.5$  kV แล้วเปลี่ยนค่าความถี่ 10, 20, 30, 40, และ 50 Hz ได้ผลดังรูปที่ 4.14 พบว่าที่ค่าความถี่ 10 Hz วงวนมีค่าโพลาริเซชันสูงที่สุด และ 40 Hz ต่ำที่สุด และสังเกตได้ว่า ที่ค่าความถี่ 20 Hz และ 50 Hz วงวนมีค่าโพลาริเซชันใกล้เคียงกันดังนั้นจึงเลือกใช้ค่าความถี่ 50 Hz ในการทดสอบเพราะเป็นค่าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันไม่ต่ำจนเกินไปอีกทั้งเป็นความถี่ที่ใช้งานจริงตามบ้านเรือนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป จากนั้นจึงนำสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล ไปทดสอบวงวนฮีสเทอรีซิสของ ที่ความถี่ 50 Hz ภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลงตั้งแต่  $\pm 1.0$ ,  $\pm 2.0$ ,  $\pm 2.5$ ,  $\pm 2.8$ ,  $\pm 3.0$ , และ  $\pm 3.5$  kV ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่ายิ่งค่าสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้วงวนมีการอึดตัวมากขึ้น สังเกตได้จากส่วนปลายด้านข้างทั้ง

สองจะยืดยาวออก ดังนั้นที่สนามไฟฟ้า  $\pm 3.5$  kV เหมาะสำหรับการใช้ทดสอบความล้าทางไฟฟ้า แต่ด้วยสารตัวอย่างเซรามิกอื่น ๆ ที่ใช้ทดสอบในวิจัยนี้ เกิดความเสียหายได้ระหว่างการทดสอบอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าที่ให้นั้นสูงเกินไปเกิดการเบรคดาวน์ (breakdown) ในสารตัวอย่าง จึงได้ทดสอบหาค่าสนามไฟฟ้าที่สามารถใช้ได้กับทุกสารตัวอย่างเซรามิก ผลปรากฏว่าที่สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV เป็นค่าที่ปลอดภัยที่สุดที่จะใช้ในการทดลองดังจะเห็นผลการทดสอบในหัวข้อการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.14 ผลการทดสอบวงวนอีตเทอร์รีซของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  0.12 โมล ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 3.5$  kV ที่มีการเปลี่ยนแปลงความถี่

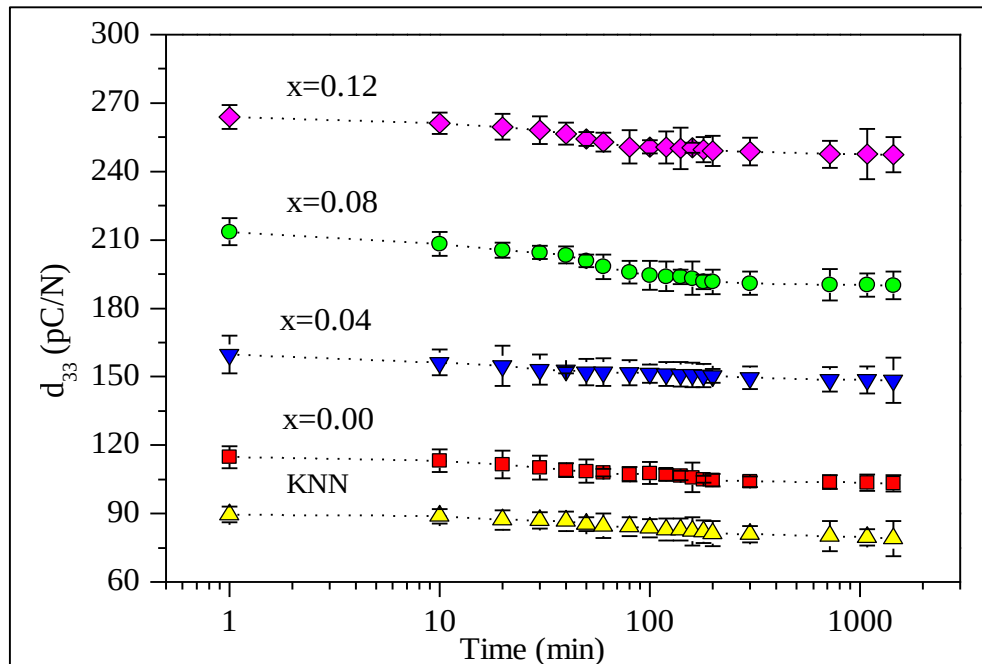


รูปที่ 4.15 ผลการทดสอบวงวนฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  0.12 โมล ที่ความถี่ 50 Hz ภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลง

#### 4.3.4 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก

##### (Piezoelectric charge constant, $d_{33}$ )

โดยทั่วไปแล้วสารไพโซอิเล็กทริกที่ทำขึ้นแล้วจะต้องทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้คุณสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกมีความเสถียรก่อนนำไปวัดค่าค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก การทดสอบนี้จึงเป็นการทดสอบเพื่อศึกษาการลดลงของค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ตั้งแต่หลังจากการทำขึ้นเสร็จเรียบร้อยแล้วจนถึง 24 ชั่วโมง เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพ (aging) ตามเวลา ของสารตัวอย่างต่อไป



รูปที่ 4.16 ผลการทดสอบค่าความเสื่อมสภาพ (aging) ตามเวลา ของสารตัวอย่าง KNN-LST

การทดสอบนี้ทำโดยการนำสารตัวอย่างไปทำขั้วภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริก ได้ผลดังรูปที่ 4.16 พบว่าสารตัวอย่างมีค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกสูงขึ้นตามปริมาณสารเจือที่เติมลงไป สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  0.12 โมล มีค่าสูงที่สุด 263 pC/N 0.08 โมล มีค่า 213 pC/N 0.04 โมล มีค่า 159 pC/N สารที่ไม่เติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  มีค่า 159 pC/N และ KNN มีค่าต่ำที่สุด 89 pC/N ที่ 1 นาทีแรกหลังจากการเหนี่ยวนำขั้ว ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริก เป็นผลมาจากการเติมสารเจือ ของ  $\text{Li}^{2+}$   $\text{Sb}^{5+}$  และ  $\text{Ta}^{5+}$  ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zuo et al., (2009) Rubio-Marcos et al., (2007) Yang et al., (2007) เมื่อพิจารณาการลดลงเทียบกับเวลาที่ผ่านไปพบว่า สารตัวอย่าง KNN สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  0.08 โมล สารที่ไม่เติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  0.04 โมล และ 0.12 โมล มีการลดลงคิดเป็นร้อยละ 11.83, 11.00, 10.10, 7.13, และ 6.22 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.2 จากจุดนี้ชี้ให้เห็นว่าที่ 0.12 โมลของ  $\text{Ta}^{5+}$  มีการลดลงต่ำที่สุดดังนั้นจึงสันนิษฐานได้เบื้องต้นที่สารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  ที่ปริมาณนี้สามารถช่วยลดการเสื่อมสภาพตามเวลาของสารตัวอย่างได้ เนื่องจากเติมสารเจือ  $\text{Ta}^{5+}$  เข้าไปในโครงสร้างของสารเซรามิก KNN-LST ทำให้สารมีสภาพแนวโน้มนแสดงลักษณะฮาร์ดเซรามิก (hard ceramic) เพิ่มขึ้นคือต้องใช้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการทำให้เกิดโพราไรเซชัน และทำให้วงวนเกิดการอิ่มตัว การเสื่อมสภาพการมีขั้ว (depolarization) ก็จะเกิดขึ้นได้ยากกว่าซอร์ฟเซรามิก (Henderson, 2004)



ตารางที่ 4.2 ค่าความเสื่อมสภาพ (aging) ตามเวลา ของสารตัวอย่าง KNN-LST

| สมบัติทางไฟฟ้า                             | ปริมาณการลดลงของสมบัติทางไฟฟ้า (ร้อยละ) |        |        |        |        |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                            | KNN                                     | x=0.00 | x=0.04 | x=0.08 | x=0.12 |
| ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) (pC/N) | 11.83                                   | 11.00  | 10.10  | 7.83   | 6.22   |

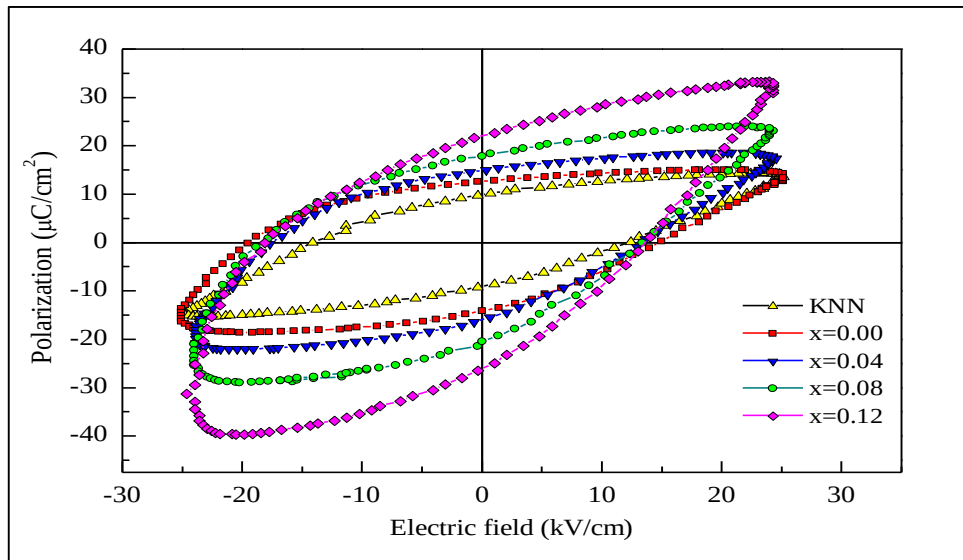
#### 4.4 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ $Ta^{5+}$ หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

ผลการทดลองวงวนโพลาริเซชันฮีสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop) ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz ตั้งแต่ 1,000-1,000,000 รอบ โดยจะทำการวัดค่าสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่จำนวนรอบต่าง ๆ ดังนี้ ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

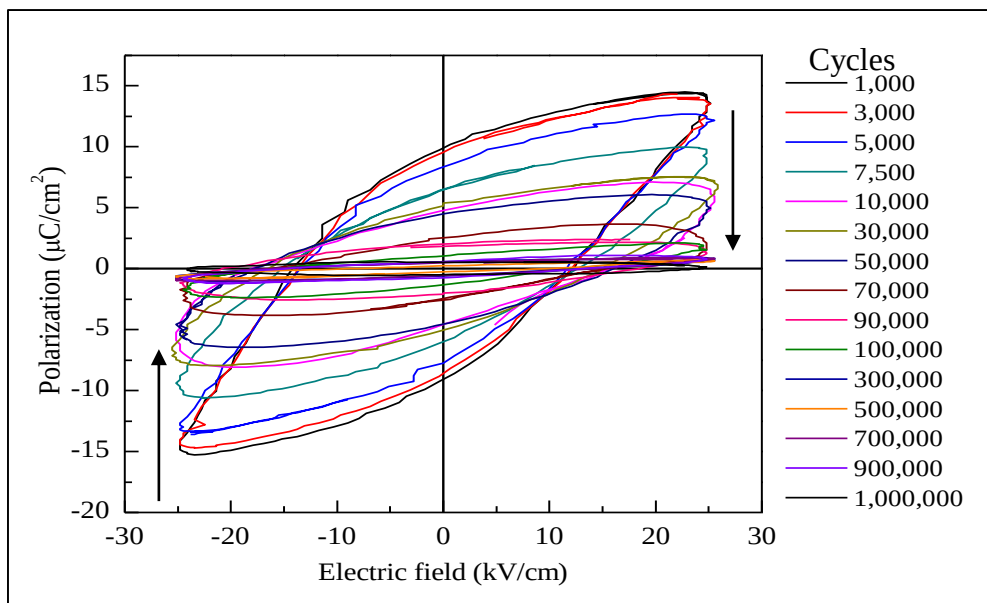
##### 4.4.1 ผลของการเติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่มีต่อวงวนโพลาริเซชันฮีสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop)

สารตัวอย่าง KNN สารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  และสารตัวอย่างที่เติมเจือ  $Ta^{5+}$  0.04 0.08 และ 0.12 โมล ถูกทดสอบภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz ตั้งแต่ 1,000-1,000,000 รอบ จากรูปที่ 4.17 ผลการทดสอบวงวนโพลาริเซชันฮีสเทอรีซิสก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า พบว่าสารตัวอย่าง KNN มีวงวนที่ค่อนข้างแคบเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น คือสามารถให้โพลาริเซชันได้เมื่อสนามไฟฟ้าไม่สูงมาก มีการลดลงของโพลาริเซชันรวดเร็วที่ช่วงจำนวน 3,000-7,500 รอบ และ 50,000-70,000 รอบ ได้ผลดังรูปที่ 4.18 (a) ต่อมาคือสารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  และสารตัวอย่างที่เติมเจือ  $Ta^{5+}$  ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น คือต้องใช้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการทำให้เกิดโพลาริเซชัน และทำให้วงวนเกิดการอ้อมตัว การเสื่อมสภาพการมีขั้ว (depolarization) (Henderson, 2004) สารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  การลดลงของโพลาริเซชันค่อนข้างสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.18 (b) สารตัวอย่างที่เติมเจือ  $Ta^{5+}$  0.04 โมล มีการลดลงของโพลาริเซชันรวดเร็วที่ช่วงจำนวน 3,000-7,500 รอบ แล้วจะค่อย ๆ ลดลงอย่างสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.18 (c) สารตัวอย่างที่เติมเจือ  $Ta^{5+}$  0.08 โมล มีลักษณะวงวนคล้ายรูปไบไม้น้านล่างมนส่วนด้านบนปลายเรียวซึ่งเป็นผลมาจากการที่สารตัวอย่างถูกทำขั้วมาแล้ว มีการลดลงของโพลาริเซชันรวดเร็วที่ช่วงจำนวน 5,000-10,000 รอบ แล้วค่อยลดตัวอย่างช้า ๆ และสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.18 (d) และสารตัวอย่างที่เติมเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล ช่วงจำนวน 1,000-7,500 รอบ มีการลดลงที่ต่ำมากแล้วรวดเร็วที่ช่วงจำนวน 7,500-10,000 รอบและ จำนวน 100,000-300,000 รอบ

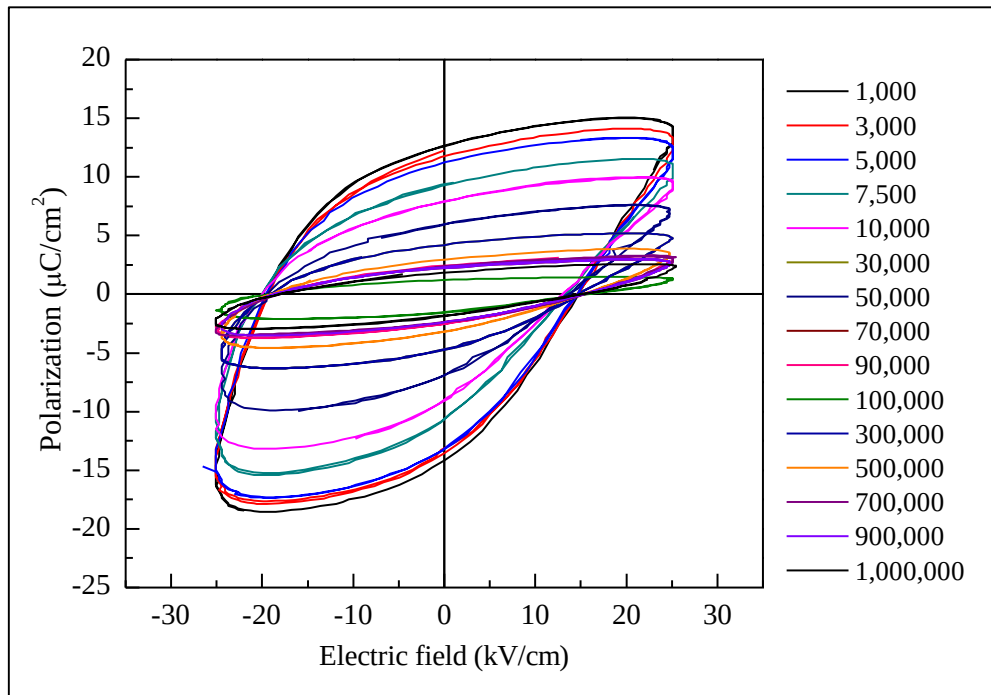
เพื่อแสดงให้เห็นถึงอัตราการลดลงของโพลาริเซชันของสารตัวอย่างเซรามิกต่าง ๆ จะพิจารณาที่ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ดังรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



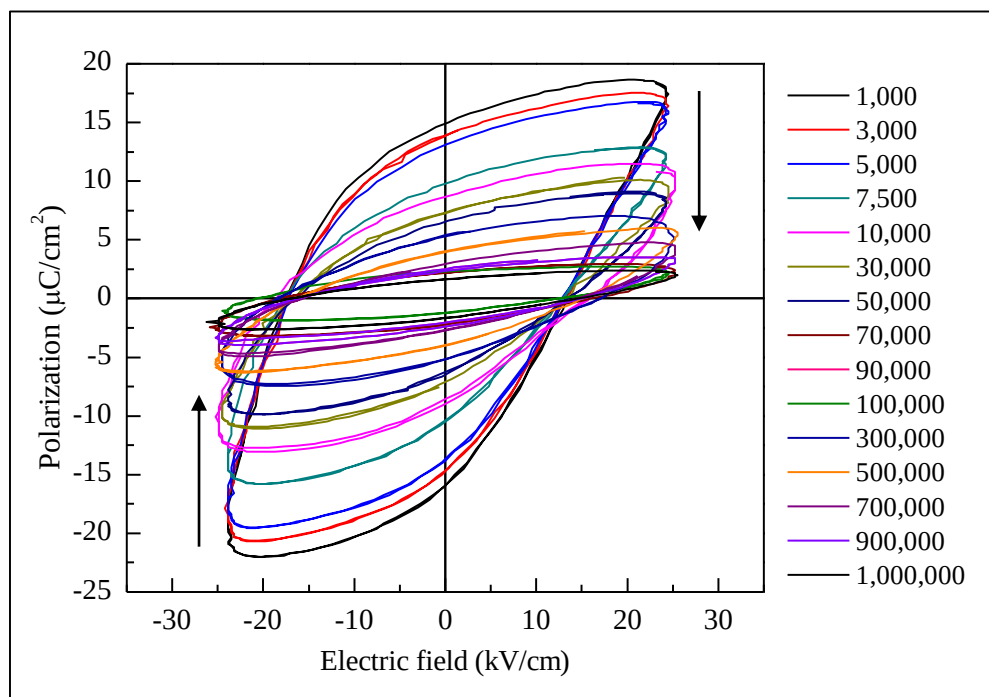
รูปที่ 4.17 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ของสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz



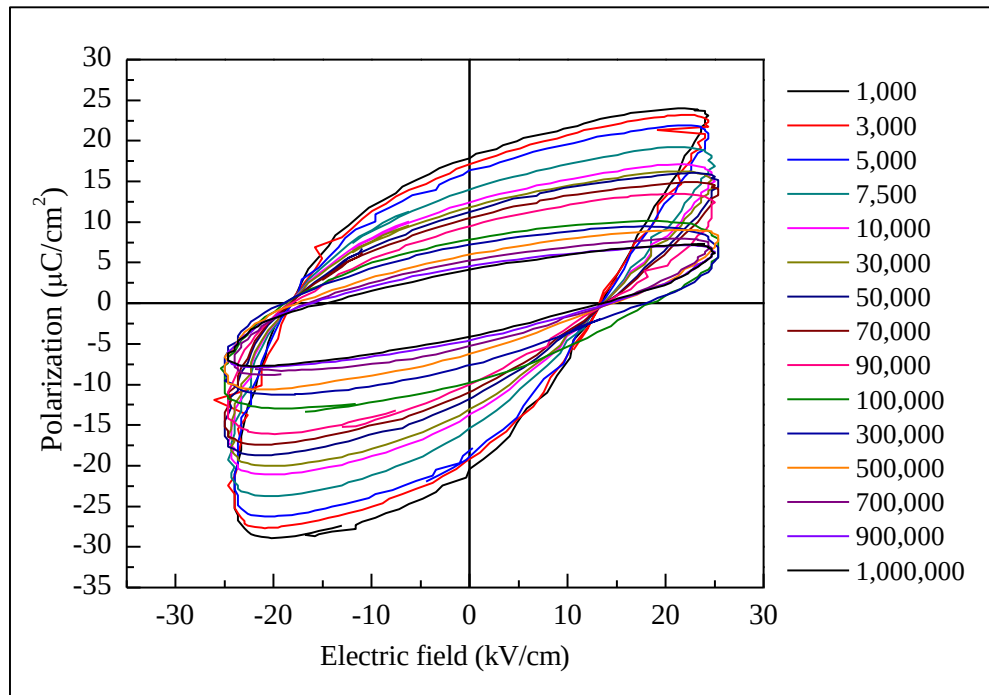
(a) วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ของสารตัวอย่าง KNN



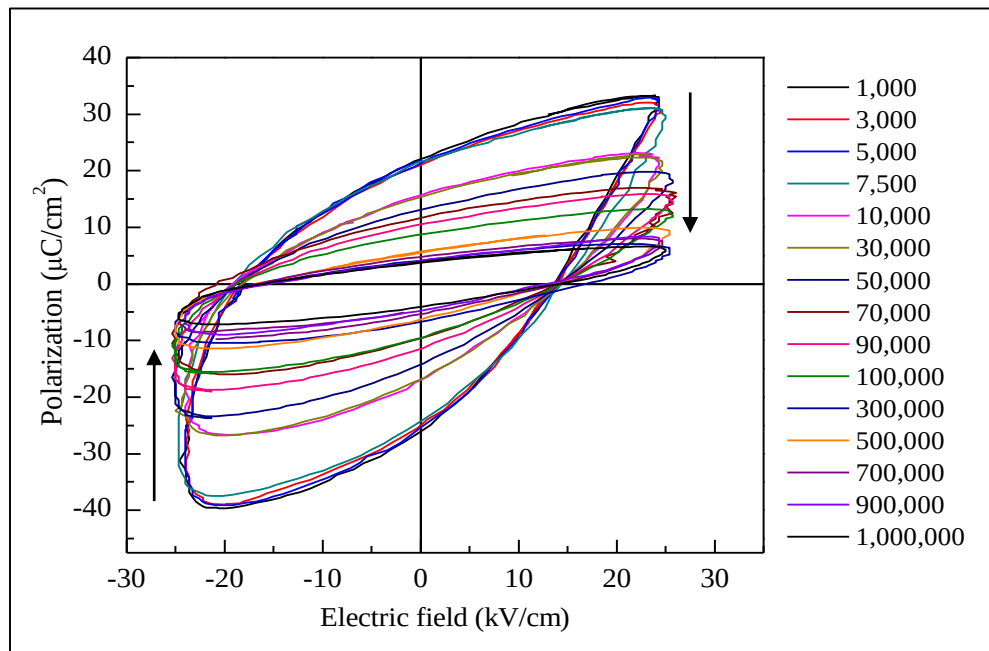
(b) วงวนโพลาริเซชันอีเล็คทริกฟิลด์ ของสารตัวอย่าง  $x = 0.00$



(c) วงวนโพลาริเซชันอีเล็คทริกฟิลด์ ของสารตัวอย่าง  $x = 0.04$



(d) ววนโพลาริเซชันอีลเทอรีซิส ของสารตัวอย่าง  $x = 0.08$



(e) ววนโพลาริเซชันอีลเทอรีซิส ของสารตัวอย่าง  $x = 0.12$

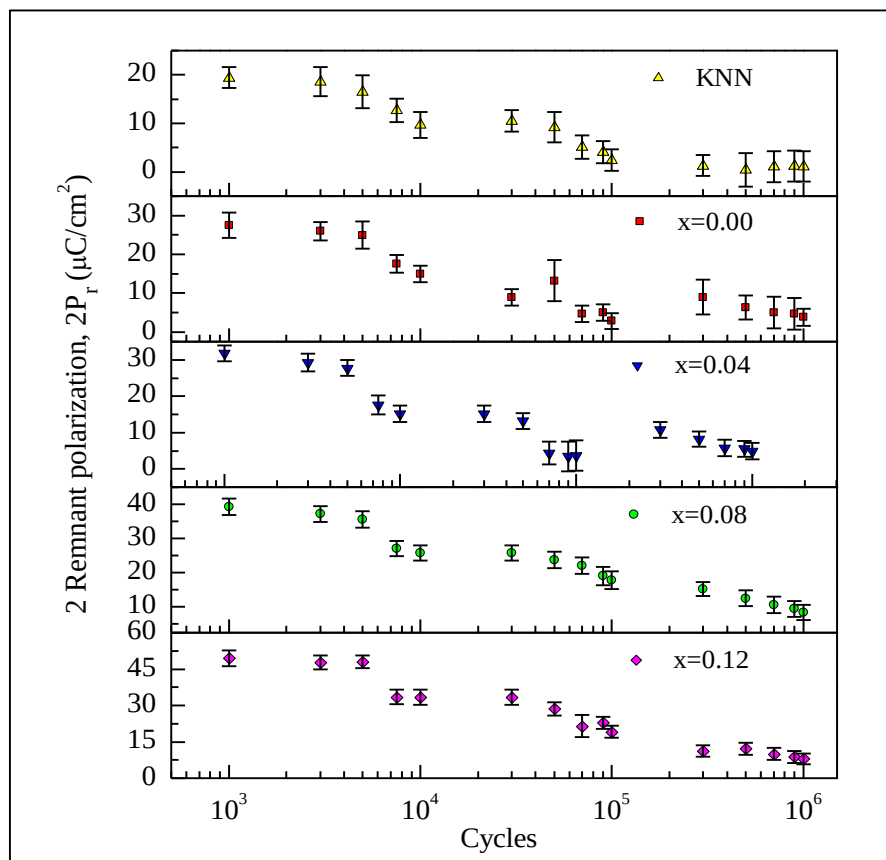
รูปที่ 4.18 ววนโพลาริเซชันอีลเทอรีซิส ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5 \text{ kV}$  ความถี่ 50 Hz

#### 4.4.2 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (Remnant polarization, $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้า ลบล้าง (Coercive field, $E_c$ )

จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าโพลาริเซชันคงค้าง (remnant polarization) ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ เมื่อปริมาณ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้นและรูปที่ 4.20 แสดงค่าโพลาริเซชันคงค้างแบบสัมผัส ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง KNN-LST จากรูปที่ 4.19 พบว่าเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล ที่ 1-5,000 รอบ มีค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงอย่างรวดเร็วยกเว้น  $Ta^{5+}$  ที่ 0.08 และ 0.12 โดยคิดการลดลงเป็นร้อยละ 15.09, 15.26, 15.25, 12.13, และ 3.73ตามลำดับ ซึ่งในช่วงนี้ปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นจะยังช่วยชะลอการลดปริมาณของค่าโพลาริเซชันคงค้างได้อย่างมากเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น แต่เมื่อจำนวนรอบเพิ่มสูงถึง 50,000 รอบ ค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 56.15, 54.82, 57.90, 38.45, และ 40.04 ตามลำดับ และเมื่อจำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นถึง 1,000,000 รอบ สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.00-0.12 โมล มีปริมาณของค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงคิดเป็นร้อยละ 94.53, 85.50, 84.65, 77.27, และ 82.73 แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ช่วยให้มีปริมาณการลดลงของค่าโพลาริเซชันคงค้างสอดคล้องกับผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ที่มีค่าลดลงเมื่อจำนวนรอบสนามไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น และจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าทั้งหมดตั้งแต่ 1-1,000,000 รอบ พบว่าสารตัวอย่างที่มีการลดลงของค่าโพลาริเซชันคงค้าง ต่ำที่สุดคือ สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.08 โมล ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบปริมาณการลดลงของค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ( $+P_r$ ) ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV/mm ความถี่ 50 Hz

| Cycles  | KNN       |       | x=0.00    |       | x=0.04    |       | x=0.08    |       | x=0.12    |       |
|---------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|         | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | Error |
| 500     | 0.957     | 0.029 | 1.797     | 0.054 | 1.516     | 0.045 | 1.291     | 0.039 | 1.053     | 0.032 |
| 1000    | 1.919     | 0.058 | 3.595     | 0.108 | 3.033     | 0.091 | 2.581     | 0.077 | 2.106     | 0.063 |
| 5000    | 15.908    | 0.477 | 15.264    | 0.458 | 15.259    | 0.458 | 12.134    | 0.364 | 3.731     | 0.112 |
| 10000   | 50.520    | 1.516 | 68.613    | 2.058 | 52.296    | 1.569 | 35.544    | 1.066 | 31.542    | 0.946 |
| 50000   | 56.158    | 1.685 | 54.823    | 1.645 | 57.902    | 1.737 | 38.459    | 1.154 | 40.049    | 1.201 |
| 70000   | 76.055    | 2.282 | 82.850    | 2.486 | 85.937    | 2.578 | 42.767    | 1.283 | 47.955    | 1.439 |
| 100000  | 89.647    | 2.689 | 91.155    | 2.735 | 84.962    | 2.549 | 57.071    | 1.712 | 59.997    | 1.800 |
| 500000  | 97.473    | 2.924 | 77.248    | 2.317 | 73.739    | 2.212 | 67.283    | 2.018 | 74.238    | 2.227 |
| 700000  | 95.584    | 2.868 | 81.739    | 2.452 | 80.799    | 2.424 | 71.481    | 2.144 | 78.562    | 2.357 |
| 1000000 | 94.530    | 2.836 | 85.509    | 2.565 | 84.657    | 2.540 | 77.276    | 2.318 | 82.737    | 2.482 |



รูปที่ 4.19 ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (remnant polarization) ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ เมื่อปริมาณ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้น

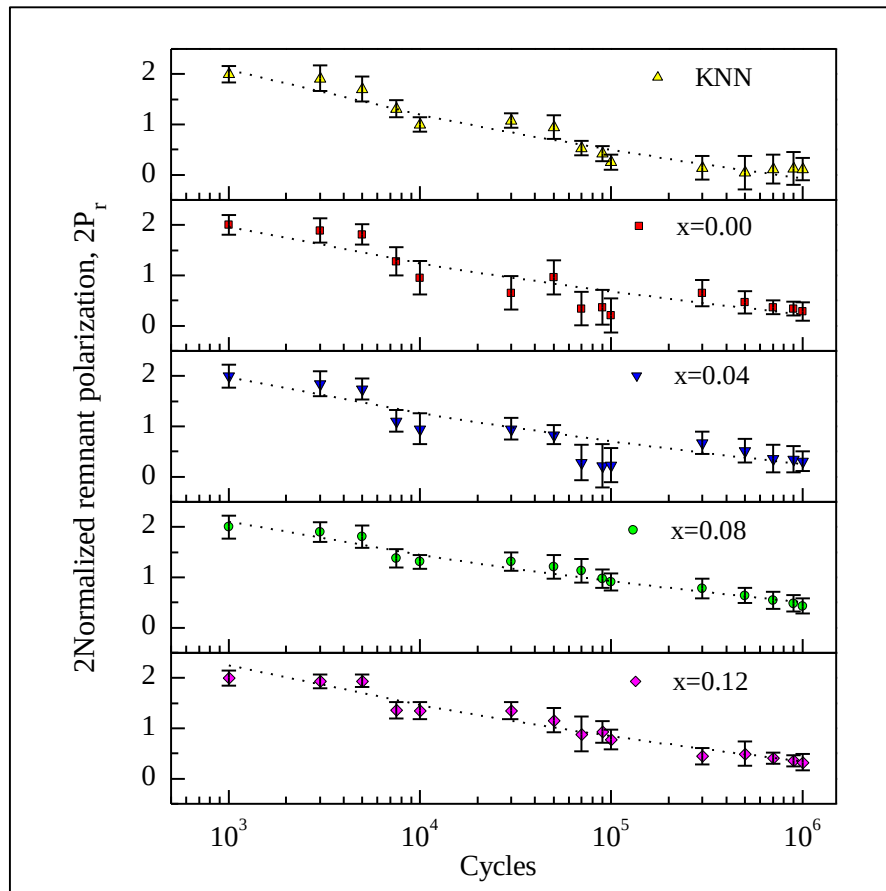
การลดลงของโพลาริเซชันคงค้างเนื่องจากความล้าทางไฟฟ้า สามารถคำนวณได้จากสมการลอการิทึม (Logarithmic fatigue) ด้วยโปรแกรม Origin lab ซึ่งเขียนได้ดังนี้

$$P_N = P_0 - A \ln(N+B) \quad [\text{ดัดแปลงมาจาก (Brennan et al., 1993)}] \quad (4.2)$$

เมื่อ A, B คือ ค่าพารามิเตอร์ของสมการที่สารตัวอย่างเซรามิก KNN-LST  
 N คือ จำนวนรอบของสนามไฟฟ้า  
 $P_0$  คือ โพลาริเซชันตั้งต้น

ตารางที่ 4.4 ค่าพารามิเตอร์การลดลงของโพลาริเซชันคงค้างของสารตัวอย่าง KNN-LST

| สารตัวอย่าง | $P_0$  |        | A      |        | B       |         |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|             | $+P_r$ | $-P_r$ | $+P_r$ | $-P_r$ | $+P_r$  | $-P_r$  |
| KNN         | 19.66  | -18.15 | 1.45   | -1.33  | -428.00 | -353.83 |
| x=0.00      | 18.94  | -21.94 | 1.29   | -1.51  | -899.80 | -891.95 |
| x=0.04      | 23.58  | -25.62 | 1.56   | -1.75  | -821.71 | -844.88 |
| x=0.08      | 31.63  | -37.68 | 1.96   | -2.40  | -100.30 | -171.46 |
| x=0.12      | 46.45  | -53.33 | 3.13   | -3.60  | 762.19  | -20.25  |



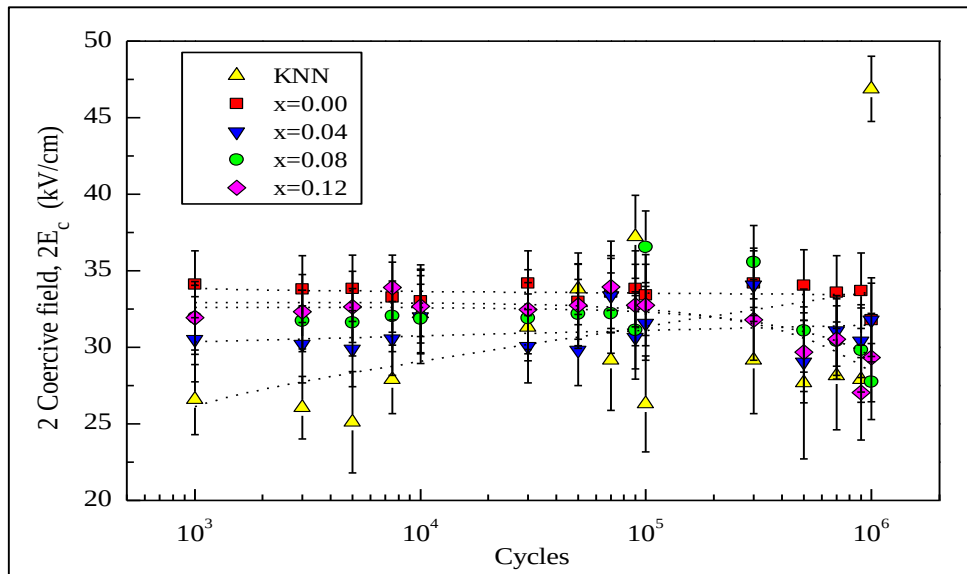
รูปที่ 4.20 ค่าโพลาริเซชันคงค้างแบบสัมพัทธ์ ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง KNN-LST (เส้นประ ได้จากการคำนวณสมการลอการิทึม (Logarithmic fatigue))

สำหรับการเปลี่ยนแปลงของค่าสนามไฟฟ้าลบล้างสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 4.21 ที่จำนวนรอบต่าง ๆ และรูปที่ 4.22 ซึ่งพบว่า เมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล ที่ 1-5,000 รอบ ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย จนเกือบคงที่ สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ทั้งหมดมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน โดยสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล มีการลดลงต่ำเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ด้วยกัน ในขณะที่สารตัวอย่าง KNN ที่ไม่เติมสารเจือมีการเปลี่ยนแปลงค่าสนามไฟฟ้าลบล้างน้อย และยังพบอีกว่าสารตัวอย่าง KNN ที่จำนวน 10,000 70,000 500,000

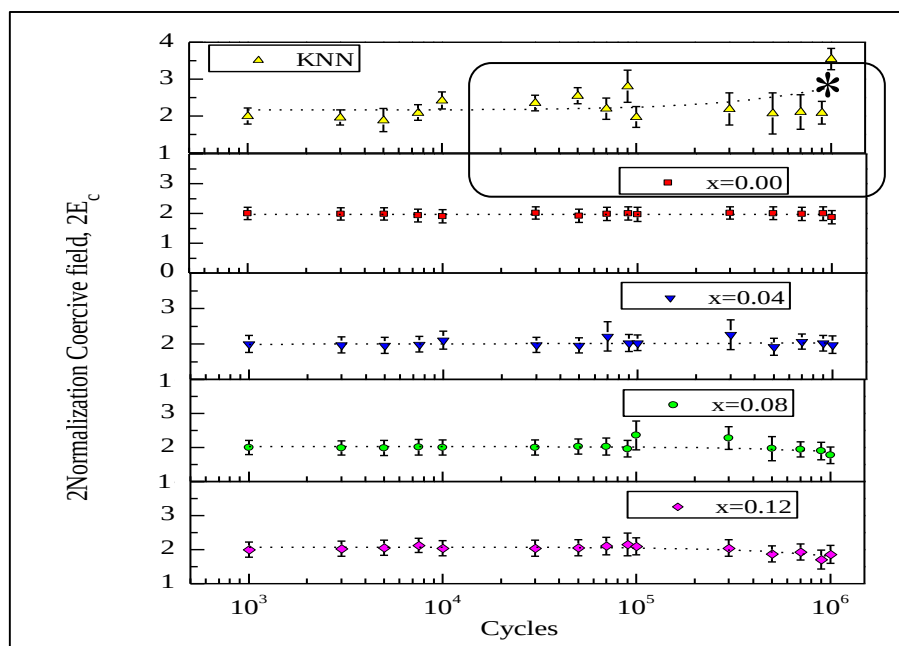


และ 1,000,000 รอบ ไม่แสดงรูปแบบวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส แต่มีรูปร่างคล้ายวงรีแบนราบตามแนวแกนสนามไฟฟ้า (แกน x) (ดูรูปที่ 4.18a) เนื่องจากความเสื่อมสภาพ ณ จุดนี้สารตัวอย่างจะไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริก จึงไม่สามารถวัดค่าสนามไฟฟ้าลบล่างได้ ดังนั้นค่าสนามไฟฟ้าลบล่างของสารตัวอย่าง KNN ที่ช่วงจำนวนรอบ 10,000 - 1,000,000 รอบ จึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวแทนได้ และค่าโพธิโซอิเล็กทริกมีค่าต่ำมากจนเข้าใกล้ศูนย์ ดังรูปที่ 4.26 อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ที่พบว่าเกิดรอยแตกร้าวทั่วทั้งชิ้นสารตัวอย่างมีรายละเอียดอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(SEM) สำหรับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.04 โมล เมื่อจำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นถึง 1,000,000 รอบ ค่าสนามไฟฟ้าลบล่างเพิ่มขึ้นจากตอนก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าในคิดเป็นร้อยละ 1.93 และ 3.08 แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างทั้งสองแสดงสมบัติใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง KNN แต่มีการเปลี่ยนแปลงในทางลบที่น้อยกว่า สำหรับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.08-0.12 โมล ค่าสนามไฟฟ้าลบล่างลดลงจากตอนก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าในคิดเป็นร้อยละ 1.78 และ 0.26 หากค่าสนามไฟฟ้าลบล่างนี้เพิ่มขึ้นนั้นหมายความว่า ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางโดเมน อาจเกิดจากมี defect ที่มาขัดขวางการเปลี่ยนทิศทางโดเมน ดังนั้นจึงต้องใช้สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น และที่สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นสนามไฟฟ้าลบล่างลดลงหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้านั้น ไม่ได้หมายความว่า การเปลี่ยนทิศทางโดเมนที่ง่ายขึ้นแต่เป็นเพราะค่าความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลงจะเห็นได้จากโพลาริเซชันที่ลดลงจนแทบไม่เป็นวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสซึ่งสนามไฟฟ้าลบล่างที่วัดได้นั้น อาจสามารถแสดงถึงค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางโดเมนได้ทั้งหมด



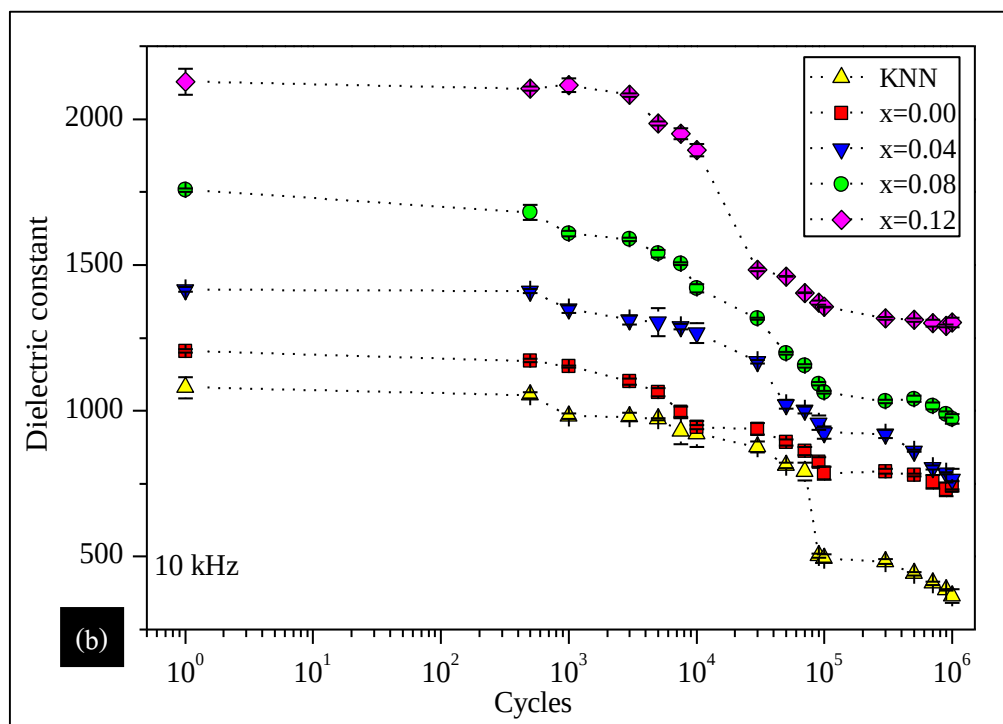
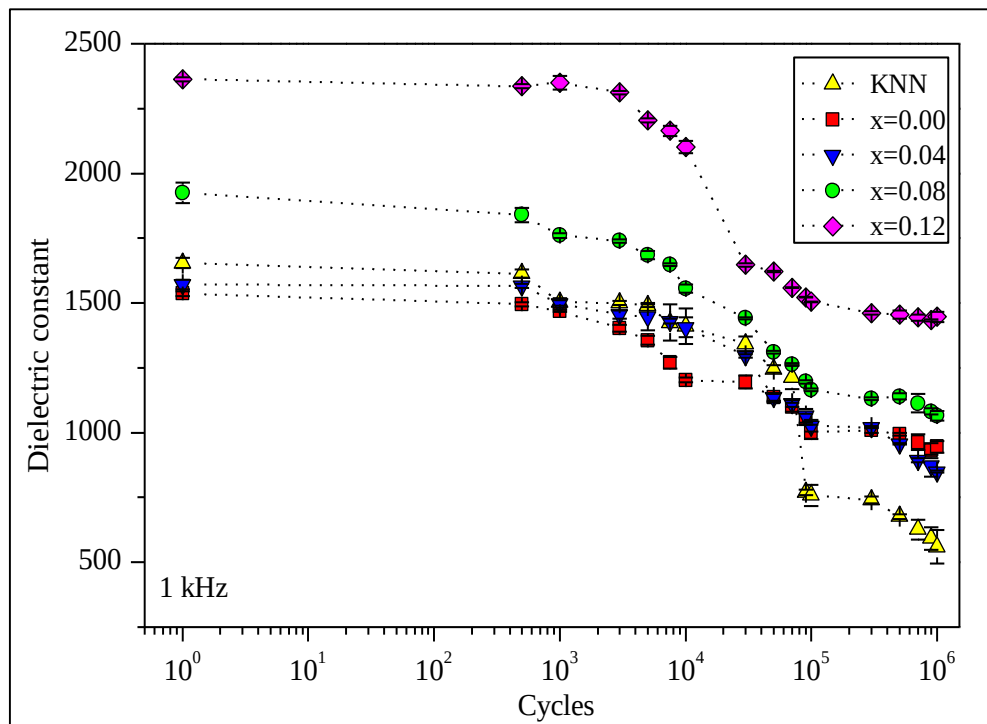
รูปที่ 4.21 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST (เส้นประ ได้จากการคำนวณสมการลอการิทึม (Logarithmic fatigue))



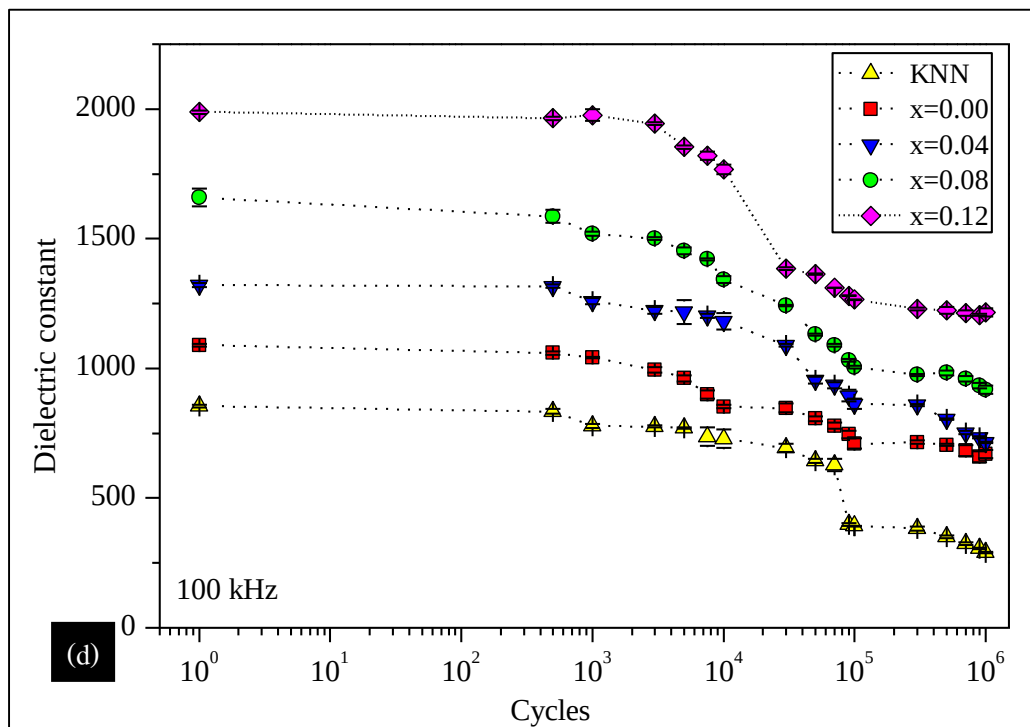
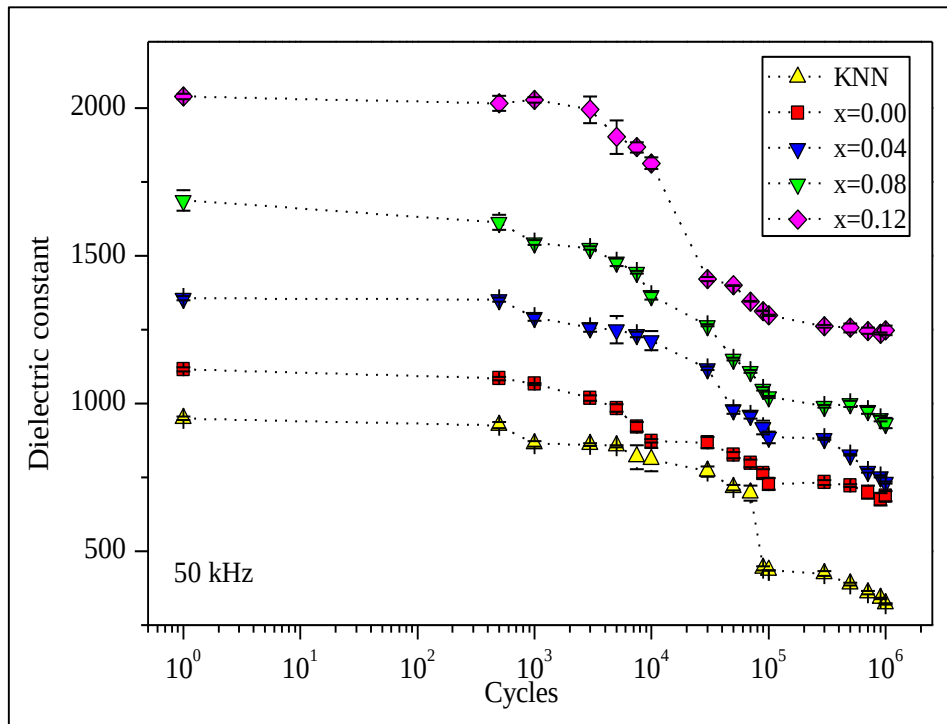
รูปที่ 4.22 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างแบบสัมพัทธ์ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง KNN-LST (เส้นประ ได้จากการคำนวณสมการลอการิทึม (Logarithmic fatigue)) (\*ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างของสารตัวอย่าง KNN ที่ช่วงจำนวนรอบ 10,000-1,000,000 รอบ จึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวแทนได้)

#### 4.4.3 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

จากรูปที่ 4.23 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และรูปที่ 4.25 ปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าเทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ พบว่า เมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล (ดูตารางที่ 4.5) ที่ 1-500 รอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงจากก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าไม่มากนักคิดเป็นร้อยละ 2.42, 2.74, 0.34, 4.14, และ 1.15 ตามลำดับ สังเกตได้ว่าที่ปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04 โมล มีการลดลงที่น้อยมากเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น ๆ แต่ในขณะที่จำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ดังที่ 5,000 และ 50,000 รอบ อยู่ระหว่างร้อยละ 7-12 และ 24-31 ตามลำดับ เมื่อจำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นถึง 100,000 รอบ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับลดลงในปริมาณที่กลับกันจากช่วงแรก คือ สารตัวอย่าง KNN มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็วมากคิดเป็นร้อยละ 54.18 ต่างกับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล มีปริมาณลดลงที่ใกล้เคียงกัน คิดเป็นร้อยละ 34.75, 34.67, 39.45, และ 36.32 ตามลำดับ เมื่อจำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นจนถึง 1,000,000 รอบ พบว่าสารตัวอย่าง KNN มีปริมาณลดลงอย่างมากคิดเป็นร้อยละ 66.16 และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04-0.12 โมล ปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าแปรผันแบบผกผันกับปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นคิดเป็นร้อยละ 45.95, 44.67, และ 38.81 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ช่วยลดปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสอดคล้องกับผลการทดสอบวงวนฮิสเทอรีซิสและค่าคงที่โพซิโวลิตี และจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าทั้งหมดตั้งแต่ 1-1,000,000 รอบ พบว่าสารตัวอย่างที่มีการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากที่สุดคือ สารตัวอย่าง KNN ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความเสียหายที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานพบเพียงที่ขอบผิวด้านนอก ซึ่งมีรายละเอียดในหัวข้อที่ 4.6.2



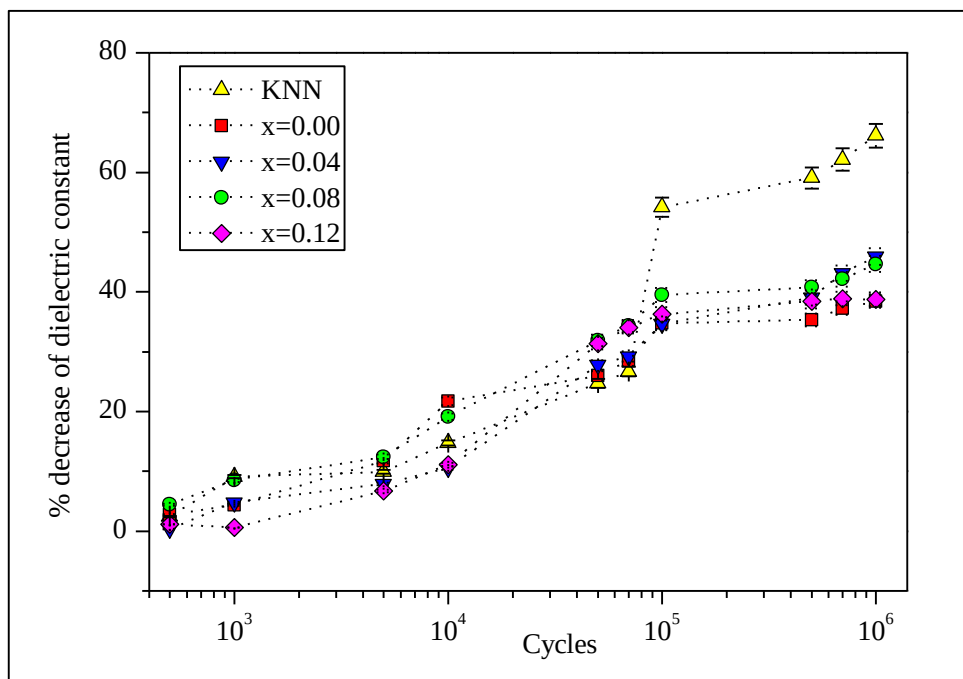
รูปที่ 4.23 ผลการทดสอบค่าคงที่ได้อิเล็กทริก ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ โดยใช้ความถี่ (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 50 kHz (d) 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง (เส้นประ คือ guide line)



รูปที่ 4.24 ผลการทดสอบค่าคงที่ได้ไอเล็กทริก ระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ โดยใช้ความถี่ (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 50 kHz (d) 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง (เส้นประ คือ guide line) (ต่อ)

ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณการการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความถี่ 100 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

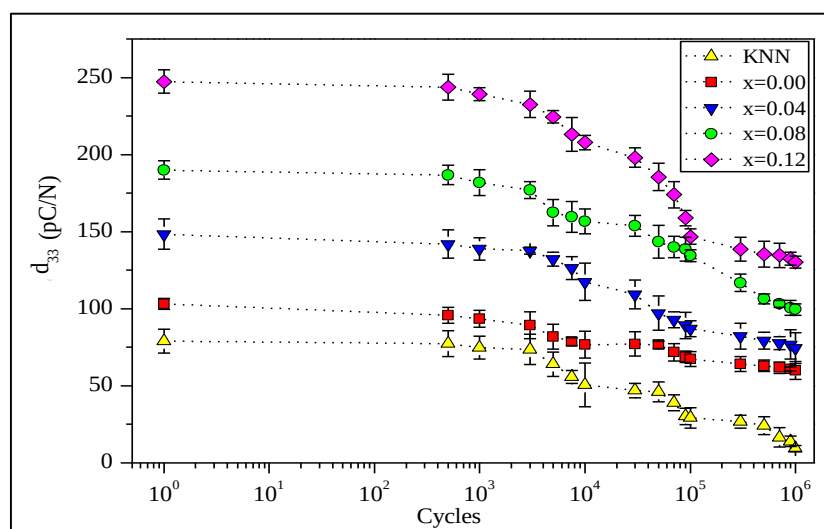
| Cycles  | KNN       |       | x=0.00    |       | x=0.04    |       | x=0.08    |       | x=0.12    |       |
|---------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|         | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error |
| 500     | 2.423     | 0.073 | 2.746     | 0.082 | 0.345     | 0.010 | 4.414     | 0.132 | 1.152     | 0.035 |
| 1000    | 9.079     | 0.272 | 4.389     | 0.132 | 4.756     | 0.143 | 8.496     | 0.255 | 0.589     | 0.018 |
| 5000    | 9.954     | 0.299 | 11.701    | 0.351 | 7.910     | 0.237 | 12.429    | 0.373 | 6.740     | 0.202 |
| 10000   | 14.768    | 0.443 | 21.671    | 0.650 | 10.550    | 0.316 | 19.148    | 0.574 | 11.087    | 0.333 |
| 50000   | 24.703    | 0.741 | 26.011    | 0.780 | 27.786    | 0.834 | 31.864    | 0.956 | 31.381    | 0.941 |
| 70000   | 26.648    | 0.799 | 28.492    | 0.855 | 29.218    | 0.877 | 34.315    | 1.029 | 34.042    | 1.021 |
| 100000  | 54.185    | 1.626 | 34.750    | 1.043 | 34.672    | 1.040 | 39.454    | 1.184 | 36.323    | 1.090 |
| 500000  | 59.078    | 1.772 | 35.288    | 1.059 | 39.068    | 1.172 | 40.790    | 1.224 | 38.414    | 1.152 |
| 700000  | 62.160    | 1.865 | 37.299    | 1.119 | 43.098    | 1.293 | 42.134    | 1.264 | 38.907    | 1.167 |
| 1000000 | 66.160    | 1.985 | 38.467    | 1.154 | 45.954    | 1.379 | 44.678    | 1.340 | 38.802    | 1.164 |



รูปที่ 4.25 ปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความถี่ 50 Hz (เส้นประ คือ guide line)

#### 4.4.4 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric charge constant, $d_{33}$ )

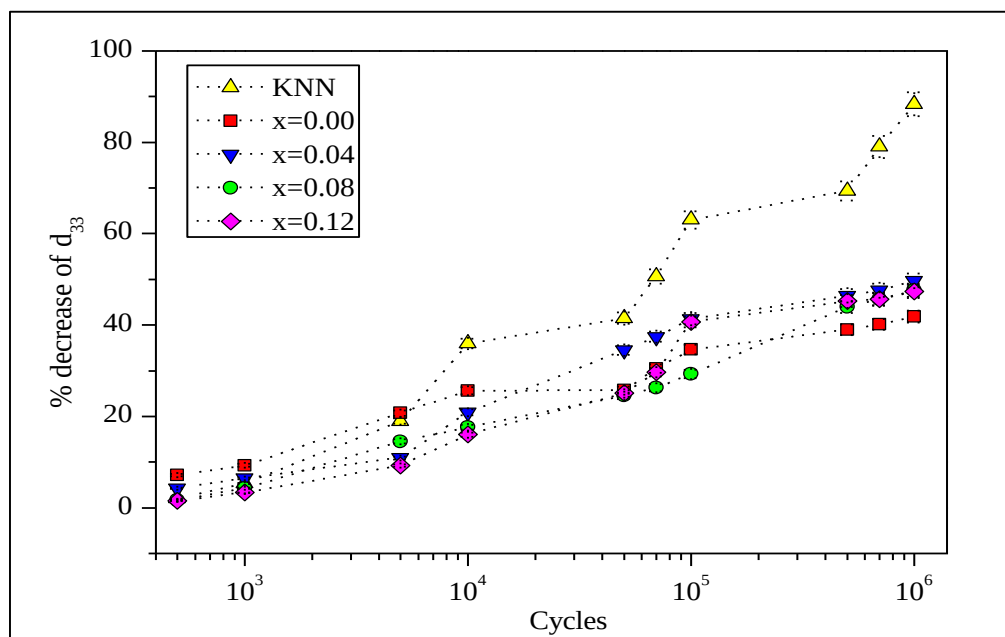
จากรูปที่ 4.25 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และรูปที่ 4.27 ปริมาณการการลดลงของค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าเทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ พบว่าเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล (ดูตารางที่ 4.6) ที่ 1-500 รอบ ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก มีค่าลดลงจากก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าไม่มากนักคิดเป็นร้อยละ 2.05, 7.71, 4.31, 1.68, และ 1.53 ตามลำดับ สังเกตได้ว่าที่ปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล มีการลดลงที่น้อยมากเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น ๆ แต่พอที่จำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นที่จำนวน 5,000 50,000 และ 500,000 รอบ สารตัวอย่าง KNN มีปริมาณลดลงมากถึงร้อยละ 18.98, 41.51, และ 69.36 ตามลำดับ ในขณะที่สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล ลดลงเพียงร้อยละ 38-46 เมื่อพิจารณาที่จำนวนรอบเพิ่มสูงขึ้นถึง 1,000,000 รอบ สารตัวอย่าง KNN มีค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกลดลงอย่างมากคิดเป็นร้อยละ 88.35 ต่างกับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0-0.12 โมล มีค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกลดลงที่ใกล้เคียงกันคิดเป็นร้อยละ 41.86, 49.73, 47.37, และ 47.33 ตามลำดับ จากข้อมูลนี้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณการลดลงของค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกมีค่าแปรผันแบบผกผันกับปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ช่วยให้อายุการใช้งานลดลงของค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกลดน้อยลงสอดคล้องกับการทดสอบววนนฮีสเทอรีซิสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าทั้งหมดตั้งแต่ 1-1,000,000 รอบ



รูปที่ 4.26 ผลการทดสอบค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่จำนวนรอบสนามไฟฟ้าต่าง ๆ (เส้นประ คือ guide line)

ตารางที่ 4.6 ปริมาณการการลดลงของค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ

| จำนวนรอบ | KNN       |       | x=0.00    |       | x=0.04    |       | x=0.08    |       | x=0.12    |       |
|----------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|          | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | error | %decrease | Error |
| 500      | 2.025     | 0.061 | 7.171     | 0.215 | 4.313     | 0.129 | 1.684     | 0.051 | 1.536     | 0.046 |
| 1000     | 5.316     | 0.159 | 9.302     | 0.279 | 6.469     | 0.194 | 4.316     | 0.129 | 3.314     | 0.099 |
| 5000     | 18.987    | 0.570 | 20.736    | 0.622 | 10.916    | 0.327 | 14.526    | 0.436 | 9.297     | 0.279 |
| 10000    | 35.949    | 1.078 | 25.581    | 0.767 | 20.889    | 0.627 | 17.579    | 0.527 | 16.006    | 0.480 |
| 50000    | 41.519    | 1.246 | 25.775    | 0.773 | 34.501    | 1.035 | 24.526    | 0.736 | 25.061    | 0.752 |
| 70000    | 50.633    | 1.519 | 30.426    | 0.913 | 37.466    | 1.124 | 26.316    | 0.789 | 29.669    | 0.890 |
| 100000   | 63.038    | 1.891 | 34.690    | 1.041 | 41.375    | 1.241 | 29.263    | 0.878 | 40.663    | 1.220 |
| 500000   | 69.367    | 2.081 | 38.953    | 1.169 | 46.496    | 1.395 | 44.000    | 1.320 | 45.271    | 1.358 |
| 700000   | 78.987    | 2.370 | 40.116    | 1.203 | 47.574    | 1.427 | 45.684    | 1.371 | 45.594    | 1.368 |
| 1000000  | 88.354    | 2.651 | 41.860    | 1.256 | 49.730    | 1.492 | 47.579    | 1.427 | 47.373    | 1.421 |



รูปที่ 4.27 ปริมาณการการลดลงของค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกระหว่างการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า เทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่จำนวนรอบต่าง ๆ (เส้นประ คือ guide line)



#### 4.5 ผลการศึกษาและการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์วัฏภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างจากกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่  $2\theta=20-70^\circ$  เพื่อศึกษาโครงสร้างวัฏภาคโดยรวมและ  $2\theta=45-47^\circ$  เพื่อศึกษาวิเคราะห์การเติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่มีต่อการเปลี่ยนทิศทางของโดเมนในสารตัวอย่างก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (Unpoled sample) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (Unfatigued) และสารตัวอย่างที่ทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว (Fatigued sample)

##### 4.5.1 ผลการวิเคราะห์วัฏภาค ในสารตัวอย่างก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว

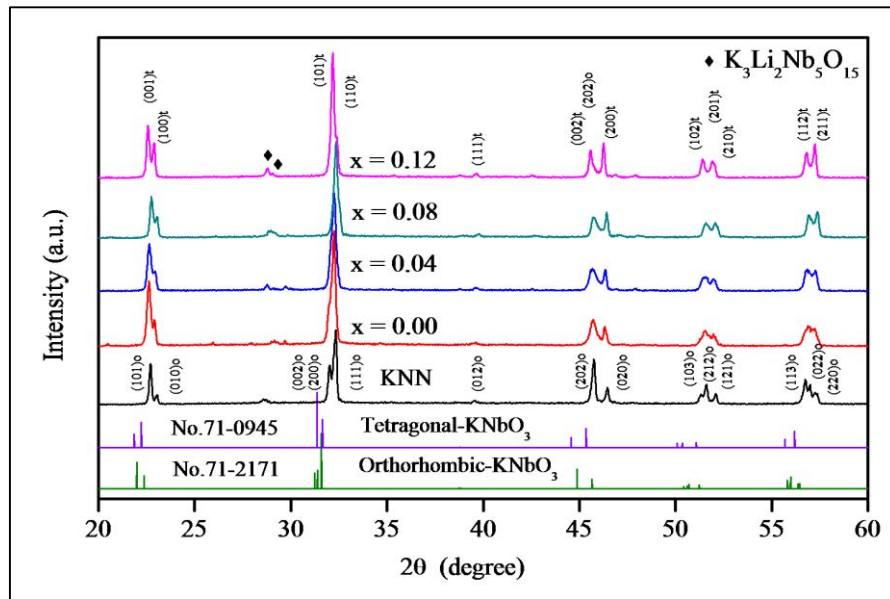
(Unpoled sample) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (Unfatigued) และสารตัวอย่างที่ทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว (Fatigued sample)

สารตัวอย่าง KNN และสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  และสารตัวอย่างที่มีการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04, 0.08, 0.12 โมล ถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1130^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราให้ความร้อน  $5^\circ\text{C/นาท}$  และคงอุณหภูมิไว้ 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปขัดเตรียมผิวสำหรับทดสอบก่อนการทำขั้วก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และสารตัวอย่างที่ทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว ผลปรากฏว่าทั้งหมดยังมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ทั้งหมด ดังรูปที่ 4.28-4.29 และยังพบเกิดวัฏภาคแปลกปลอม(second phase) คือ  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (PDF no. 34-0122) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่เกิดจากสารตั้งต้นที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) มากเกินทำปฏิกิริยากับสารลิเทียมคาร์บอเนต ( $Li_2CO_3$ ) และไนโอเบียมออกไซด์ ( $Nb_2O_5$ ) เกิดเป็นสารประกอบขึ้นมาในสารตัวอย่าง สารตัวอย่างเซรามิก KNN มีวัฏภาคผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) (PDF no. 71-2171) และค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) (PDF no. 71-0945) เมื่อปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากอัตราส่วนความสูงและลำดับของระนาบที่เปลี่ยนไปได้อย่างชัดเจน ในช่วง  $2\theta=22-24^\circ$  และ

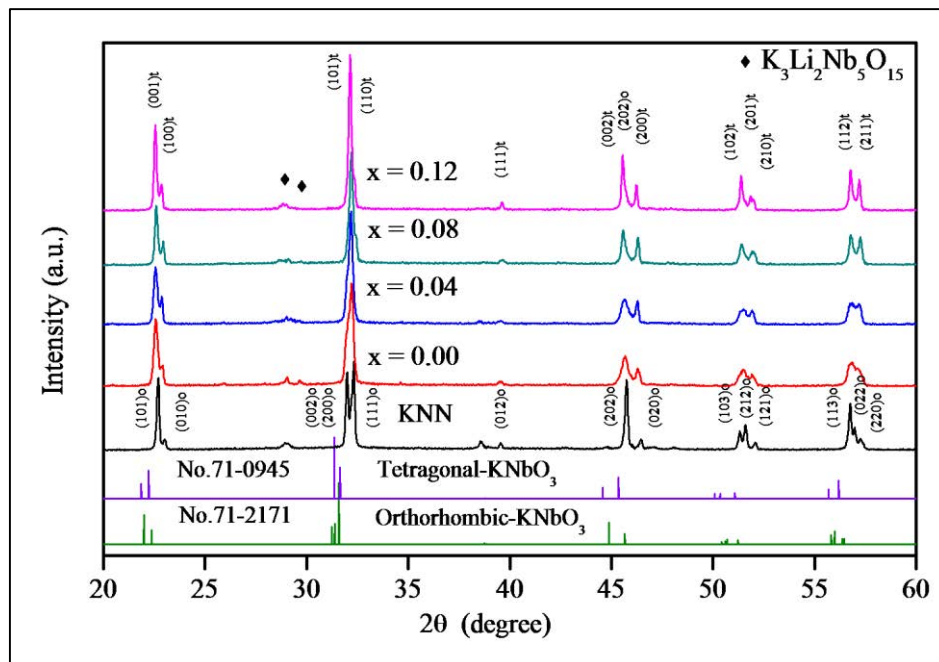
$45-47^\circ$  เมื่อสารตัวอย่างถูกทำขั้วเรียบร้อยภายในโครงสร้างจะเกิดเปลี่ยนแปลง โดเมนภายในจะพยายามจัดเรียงตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้ สังเกตได้จากความสูง peak XRD ของระนาบ (101) (202) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบออร์โธโรมบิก และระนาบ (001) (002) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบเตตระโกนอลที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดดังรูปที่ 4.29 เพราะค่าความสูงของ peak XRD จะแปรผกผันกับสัดส่วนของระนาบของผลึก จึงเป็นเหตุผลที่ว่าระนาบ (001) และ (002) จึงสูงขึ้นหลังจากทำขั้วแล้วดังรูปที่ 4.31 แบบจำลองการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนที่มีความสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRDของผลึกที่มีวัฏภาคแบบเตตระโกนอล (a) ก่อนเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบความ

ล้าทางไฟฟ้า (c) หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแต่หลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้วจะพบว่าความสูง peak XRD ของระนาบ (101) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบออร์โธโรมบิก และระนาบ (001) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบเตตระโกนอล จะลดต่ำลงอันเนื่องมาจากความล้า หลังทดสอบความล้าแล้วและรูปที่ 4.30 กราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบ

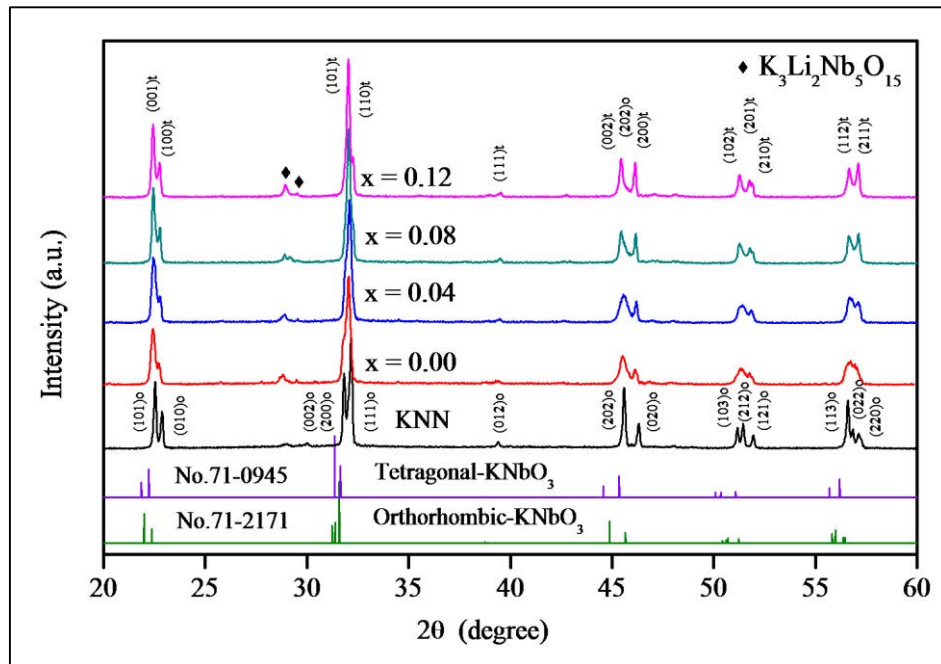
ความล้าทางไฟฟ้า กล่าวคือโดเมนภายในมีความสามารถในการกลับทิศตามสนามไฟฟ้าที่ให้ได้ หรือกลับทิศไปได้ไม่ทั้งหมดคงเหลือส่วนที่วางตัวในแนวทิศอื่น จากเดิมที่แนวแกน a หันขึ้นมานบนพื้นผิว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบที่ผิวก็จะเจอสวนแนวแกน a ผสมกับแนวแกน c ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.31 (c) ความสูง peak XRD ของระนาบ (001) (002) จึงลดต่ำลง หากเปรียบเทียบให้เข้าใจอย่างง่ายคือการที่คนเราวิ่งกลับไปมาจากจุดหนึ่งไปยังจุดหนึ่งเป็นจำนวนหลาย ๆ รอบ ร่างกายก็เหนื่อยล้า ระยะทางที่สามารถวิ่งได้ก็สั้นลง เช่นเดียวกับโดเมนที่ควรจะต้องกลับทิศได้  $180^\circ$  แต่ด้วยความล้านี้จึงสามารถกลับได้เพียง  $90^\circ$  ทั้งนี้เนื่องมาจากโดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ซึ่งอาจเกิดเนื่องมาจากถูกตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged defects) หรือ ช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลการตรึงของโดเมน (Domain pinning effect) ส่งผลทำให้โพลาริเซชัน หรือ โดเมนภายในสารตัวอย่าง ไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า และทำให้ผนังของโดเมนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ดี (Park et al., 1997 ; Brennan et al., 1998) จึงทำให้โพลาริเซชันคงค้างมีค่าลดลง



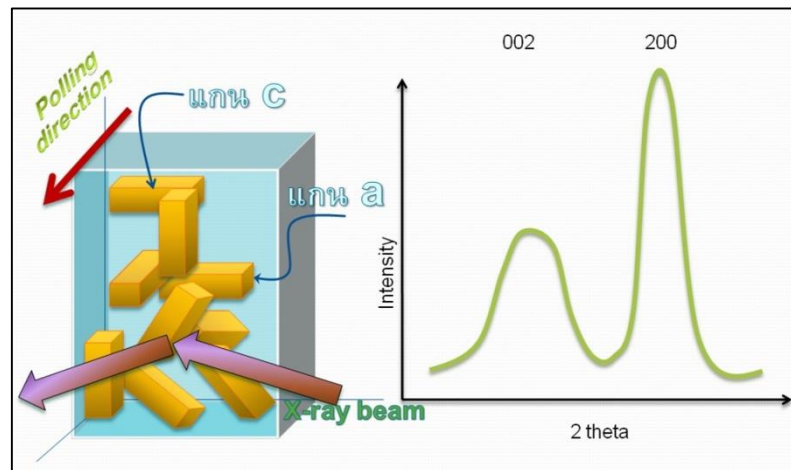
รูปที่ 4.28 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนการทำซ้ำ

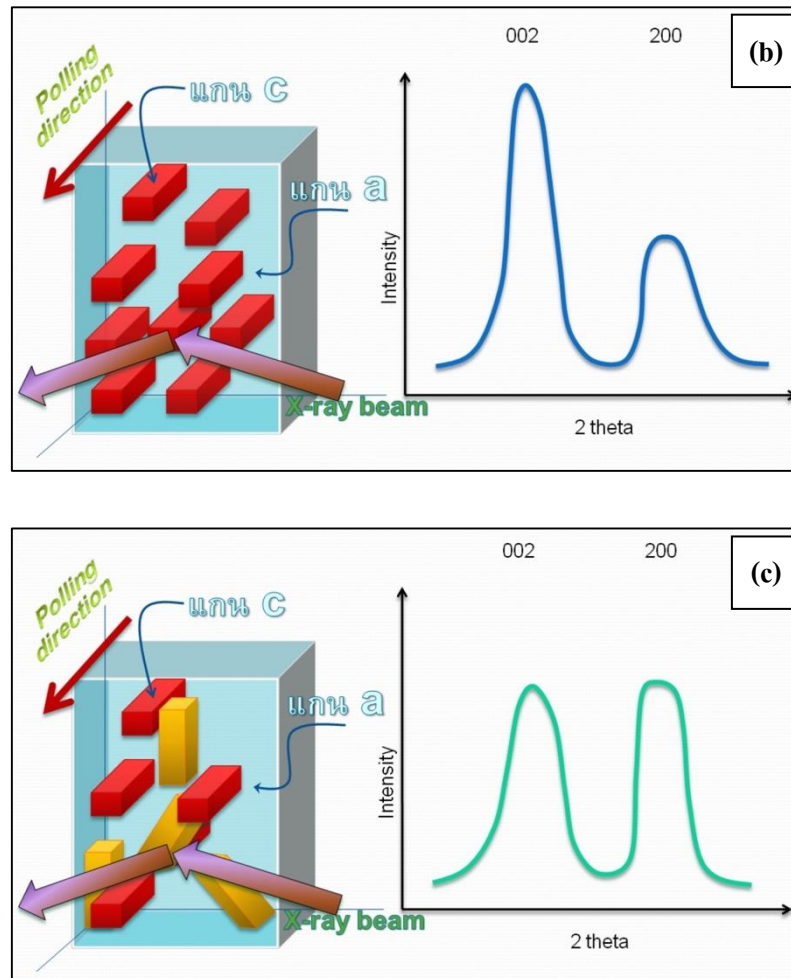


รูปที่ 4.29 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST หลังเหนี่ยวนำซ้ำ และก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.30 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า





รูปที่ 4.31 แบบจำลองการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนที่มีความสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผลึกที่มีวัฏภาคแบบเตตระโกนอล (a) ก่อนเหนี่ยวนำด้วย (b) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (c) หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

ค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชัน (Pole density) เป็นค่าตัวเลขเชิงปริมาณที่ใช้ในการบ่งชี้สัดส่วนของโดเมน (โพลาริเซชันเรียงตัวในแนวแกน c ของ unit cell) ที่มีทิศของโพลาริเซชันเรียงตัวไปในแนวเดียวกับสนามไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นขั้วโพลาริเซชัน มีหน่วยเรียกว่า multiple of a random distribution (m.r.d) มีลักษณะแบบจำลองการจัดเรียงตัวดังรูปที่ 4.32 ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้ (Jones et al., 2005)

$$\text{Pole density} = \frac{3 \left( \frac{A_{002}}{A_{002}^R} \right)}{\left( \frac{A_{002}}{A_{002}^R} \right) + 2 \left( \frac{A_{200}}{A_{200}^R} \right)} \text{ m.r.d} \quad (4.3)$$

เมื่อ Pole density = 0 m.r.d หมายถึง มีการจัดเรียงตัวของโดเมนแบบสุ่ม

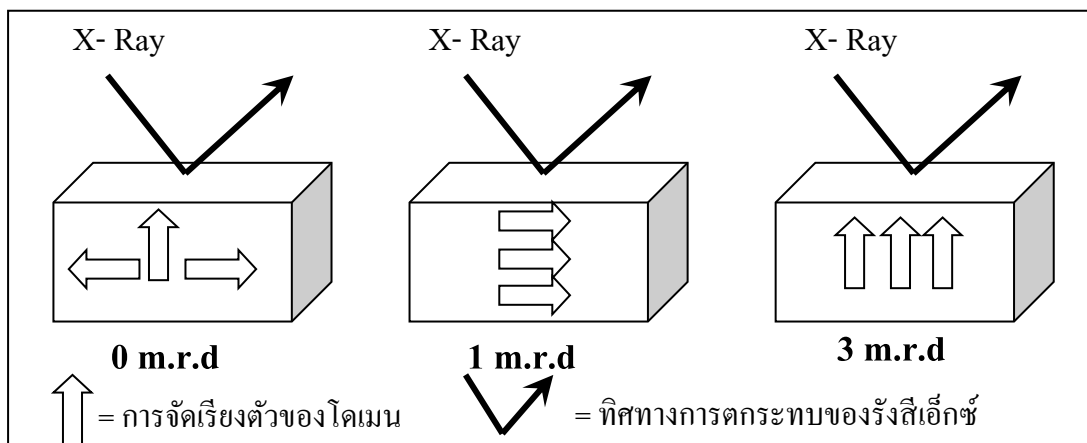
(random orientation)

Pole density = 1 m.r.d หมายถึง มีการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศทางที่ตั้งฉากก  
สะท้อนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (Preferred orientation)

Pole density = 3 m.r.d หมายถึง มีการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศทางที่ขนานกับแนว  
สะท้อนของรังสีเอ็กซ์เรย์

โดย  $A_{002}$  และ  $A_{200}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟที่มีจุดยอดมุม  $2\theta \cong 45.25$  และ  $46$   
(สำหรับสารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองนี้)

$A_{002}^R$  และ  $A_{200}^R$  คือ พื้นที่ใต้กราฟของสารตัวอย่าง ที่มีการจัดเรียงตัวของ  
โดเมนแบบสุ่ม (หรือสารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองนี้) ทำให้  
ค่าโพลาไรเซชันมีค่าเป็นศูนย์

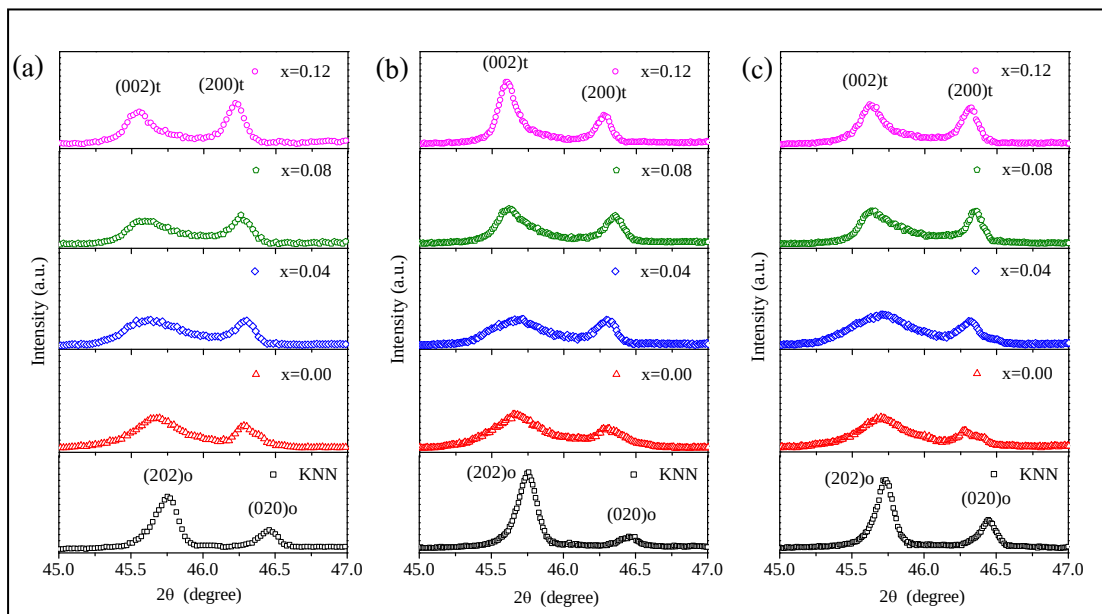


รูปที่ 4.32 แบบจำลองลักษณะการจัดเรียงตัวโดเมนของ Pole density ที่  
เท่ากับ 0, 1, และ 3 m.r.d

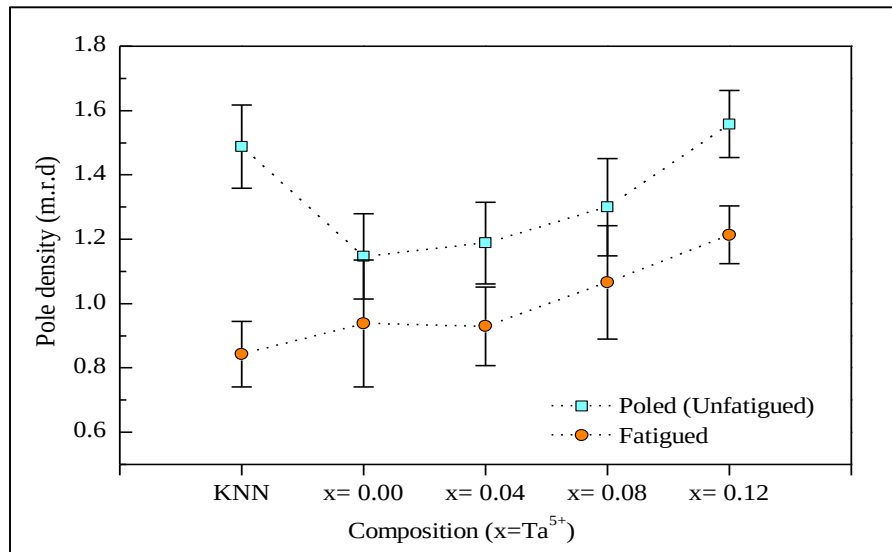
โดยเลือกช่วง  $2\theta:45-47^\circ$  ดังรูปที่ 4.32 ที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงของโดเมนได้อย่าง  
ชัดเจนมากที่สุดมาคำนวณตามสมการที่ 4.3 และได้ผลการคำนวณดังรูปที่ 4.34 ความหนาแน่น  
ขั้วโพลาไรเซชัน ที่เกิดขึ้นในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวอิเล็กโทรดก่อนทดสอบความล้าทาง  
ไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร และหลังการทดสอบความล้าทาง  
ไฟฟ้า จำนวน  $10^6$  รอบที่ความถี่ 50 Hz ของสารตัวอย่างเซรามิกรูปที่ 4.34 ความหนาแน่นขั้ว  
โพลาไรเซชัน จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่าเมื่อสารตัวอย่างถูกทำขั้วเรียบร้อยภายใน  
โครงสร้างจะเกิดเปลี่ยนแปลง โดเมนภายในจะพยายามจัดเรียงตัวไปตามทิศทางของ  
สนามไฟฟ้าที่ให้ค่า ความหนาแน่นขั้วโพลาไรเซชันในส่วนนี้จึงมีค่าอยู่ระหว่าง 1.0-  
1.6 m.r.d แต่หากสารตัวอย่างถูกทดสอบด้วยการจ่ายสนามไฟฟ้าอย่างช้า ๆ เปรียบเทียบได้  
กับการใช้งานวัสดุอย่างช้า ๆ ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ที่ความถี่ 50 Hz

จำนวน 1,000,000 รอบ สังเกตได้ว่าความสูง peak XRD ของระนาบ (101) (202) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบออร์โธโรมบิก และระนาบ (001) (002) ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกแบบเตตระโกนอลที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดดังรูปที่ 4.34 ค่าความหนาแน่นข้อผิดพลาดโพลาริเซชัน ในส่วนนี้จึงมีค่าอยู่ระหว่าง 0.8-1.2 m.r.d ซึ่งต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของโดเมนดังกล่าวตั้งแต่ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้ามีค่าโพลาริเซชัน และ ความหนาแน่นข้อผิดพลาดโพลาริเซชัน ลดลงมีผลประการหนึ่งมาจากการตรึงของผนังโดเมน (Domain pinning effect) ในลำดับต่อไปจะเป็นการอธิบายถึงผลของสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่มีผลต่อการเปลี่ยนทิศทางของโดเมนในสารตัวอย่างเซรามิก



รูปที่ 4.33 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดที่  $2\theta: 45-47^\circ$  ของสารตัวอย่าง KNN-LST  
(a) ก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (c) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.34 ค่า pole density ที่เกิดขึ้นในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวอิเล็กโทรดก่อนทดสอบ ความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร และหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า จำนวน  $10^6$  รอบที่ ความถี่ 50 Hz ของสารตัวอย่างเซรามิกส์ (เส้นประ คือ guide line)

#### 4.5.2 ผลวิเคราะห์การเติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่มีต่อการเปลี่ยนทิศทางของโดเมน

สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกส์ เมื่อทำซ้ำให้สารตัวอย่างจะเกิดการจัดเรียงตัวของแต่ละ unit cell โดยเรียงตัวตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ซึ่งการจัดเรียงตัวของซ้ำในแต่ละ unit cell นี้จะไปสู่การกลับซ้ำของโดเมน (domain switching) และการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนในแต่ละเกรนภายในวัสดุ หลังจากการนำสนามไฟฟ้าออกโดเมนส่วนใหญ่ยังจะเรียงตัวในทิศทางใกล้เคียงทิศทางสนามไฟฟ้า กระบวนการนี้เป็นการทำให้โดเมนเรียงตัวตามทิศทางที่ต้องการซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า poling process ดังจะเห็นจากกราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันข้างต้นมาแล้วหากพิจารณากราฟเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดดังรูปที่ 4.35 ที่ช่วง  $2\theta=31-33^\circ$  ความสูง peak XRD ของระนาบสารที่สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนคือสารตัวอย่าง KNN ก่อนทำซ้ำ ระนาบ (200) ต่ำกว่า (111) เนื่องจากโดเมนภายในยังไม่มีการจะเรียงตัวในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง อยู่ในสภาวะแบบสุ่ม แต่หลังจากทำซ้ำแล้วโดเมนจะพยายามจัดเรียงตัวโดยการหันทิศไปตามสนามไฟฟ้า ความสูง peak XRD ของระนาบที่ ระนาบ (200) จึงมีความสูงใกล้เคียงกับระนาบ (111) และเมื่อถูกทดสอบความล้าความสูง peak XRD ของระนาบทั้งสองก็จะกลับมาอยู่ในสภาพใกล้เคียงกับก่อนทำซ้ำ ในทำนองเดียวกับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล ระนาบ (101) จะสูงขึ้นหลังจากทำซ้ำแล้วและกลับมาใกล้เคียงสภาพเดิมหลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงทิศทางของ



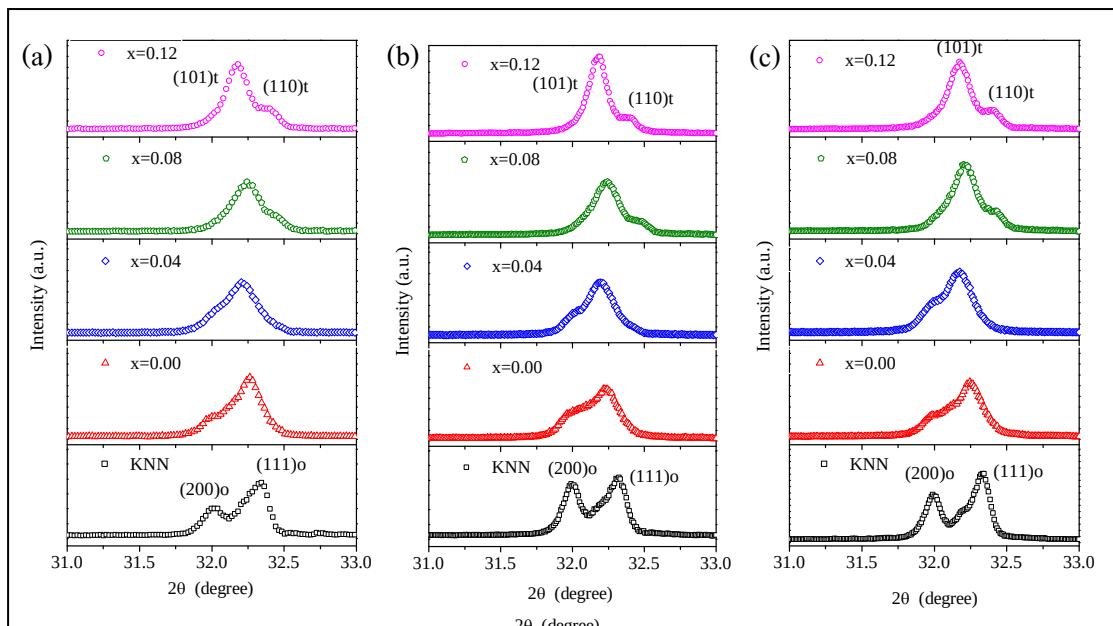
โดเมนยังสามารถสังเกตได้จาก  $2\theta=50-53^\circ$  ดังรูปที่ 4.36 แต่ในช่วงนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงถึง 3 ระนาบ จากรูปที่ 4.38 ซึ่งค่อนข้างยากต่อการวิเคราะห์เนื่องจากมีความซับซ้อนในการหาอัตราส่วนการเปลี่ยนทิศโดเมนทั้ง 3 ระนาบให้มีความสัมพันธ์กัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกช่วง  $2\theta=45-47^\circ$  มาใช้ในการคำนวณการเปลี่ยนทิศทางการจัดเรียงตัวของโดเมน โดยอาศัยการคำนวณหาอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของระนาบที่ 1 และ 2 ใน  $2\theta=45-47^\circ$  ดังสมการที่ 4.4 และรูปที่ 4.37

อัตราส่วนการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศทางตั้งฉากกับ  $(00l)$  หรือ  $(h0l)$  ต่อ

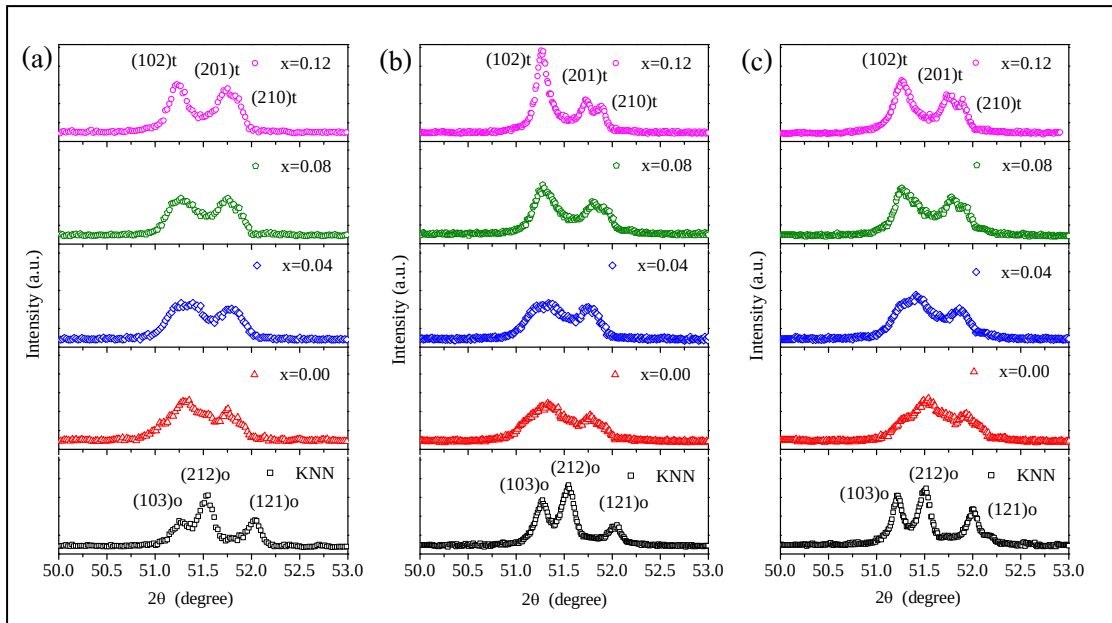
$$(h00) \text{ หรือ } (0k0) \text{ เท่ากับ } \frac{A_1}{A_2} \quad (4.4)$$

โดย  $A_1$  คือ พื้นที่ใต้กราฟที่มีจุดยอดมุม  $2\theta \cong 45^\circ-45.75^\circ$  ใช้เป็นตัวแทน  
ของ  $(00l)$  หรือ  $(h0l)$

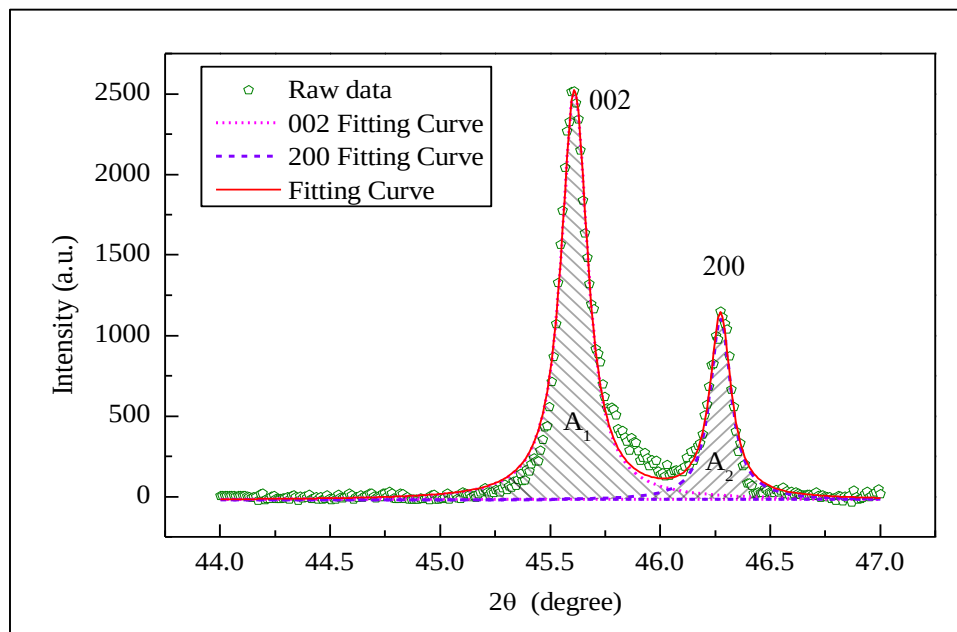
$A_2$  คือ พื้นที่ใต้กราฟที่มีจุดยอดมุม  $2\theta \cong 46^\circ-46.5^\circ$  ใช้เป็นตัวแทน  
ของ  $(h00)$  หรือ  $(0k0)$



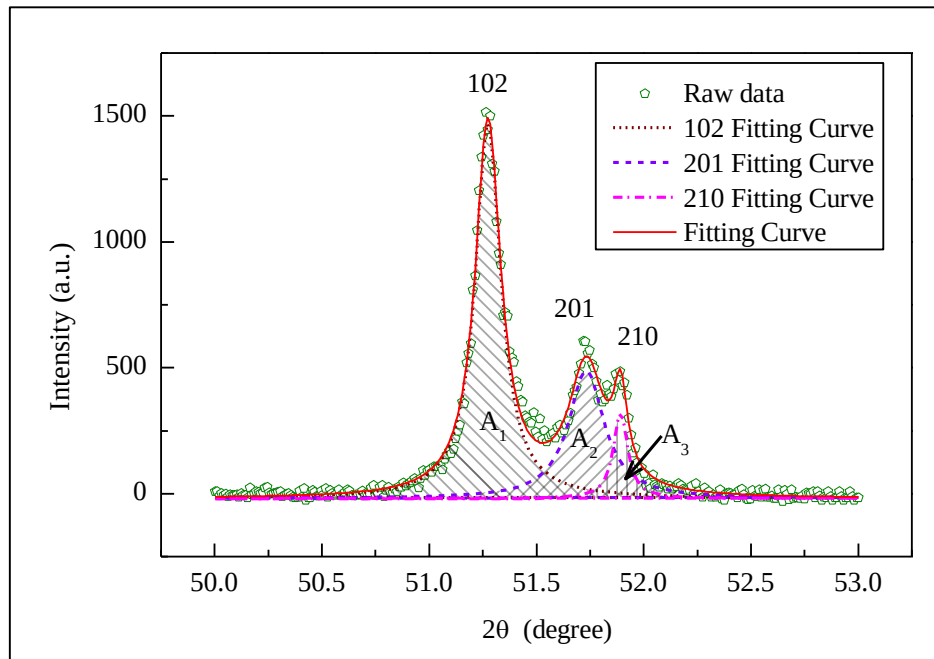
รูปที่ 4.35 กราฟเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันอย่างละเอียดที่  $2\theta:31-33^\circ$  ของสารตัวอย่าง KNN-LST เมื่อ  $x=0-0.12$  (a) ก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบ (c) หลังการทดสอบ



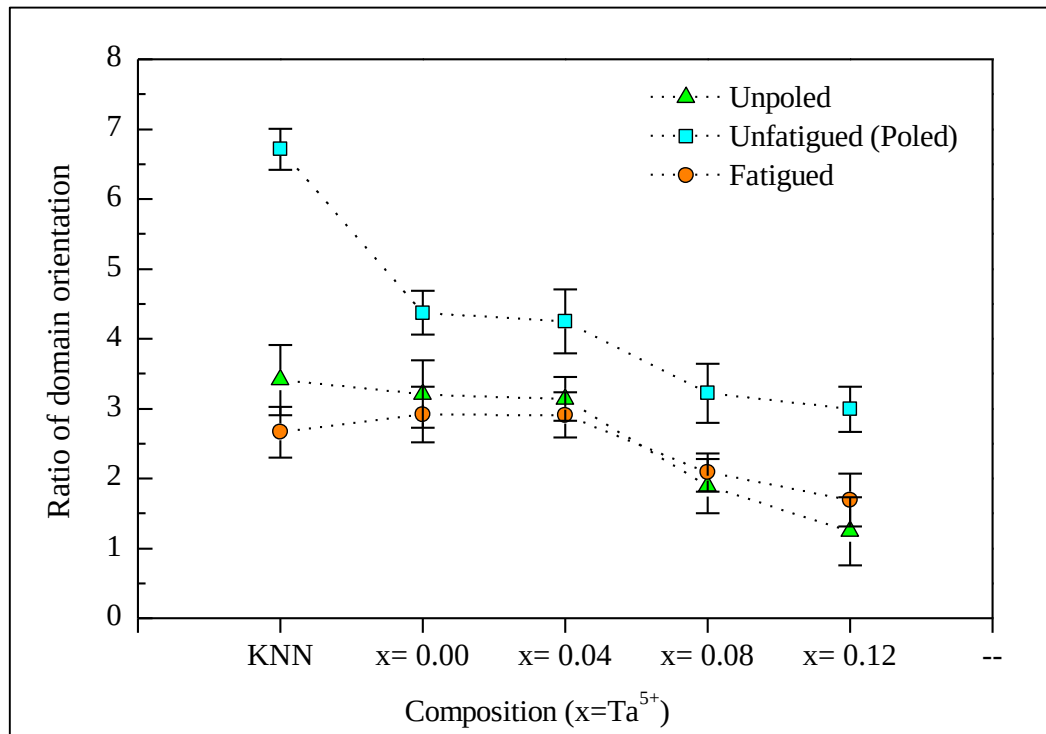
รูปที่ 4.36 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันอย่างละเอียดที่  $2\theta: 50-53^\circ$  ของสารตัวอย่าง KNN-LST เมื่อ  $x=0-0.12$  (a) ก่อนการเหนี่ยวนำขั้ว (b) ก่อนทดสอบ (c) หลังการทดสอบ



รูปที่ 4.37 ตัวอย่างการหาพื้นที่ใต้กราฟของ peak (002) และ (200) ที่  $2\theta = 45-47^\circ$  ของสารตัวอย่าง  $x=0.12$  จาก Fitting curve ด้วย Lorentzian function



รูปที่ 4.38 ตัวอย่างการหาพื้นที่ใต้กราฟของ peak (102), (201) และ (210) ที่  $2\theta = 50-53^\circ$  ของสารตัวอย่าง  $x=0.12$  จาก Fitting curve ด้วย Lorentzian function



รูปที่ 4.39 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของระนาบที่ 1 และ 2 ในช่วง  $2\theta:45-47^\circ$  ของสารตัวอย่าง ก่อนเหนี่ยวนำขั้ว ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าและหลังทดสอบความล้าทาง

## ไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.39 แสดงให้เห็นถึงอัตราส่วนการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศทางตั้งฉากกับ (001) ต่อ (h00) สำหรับโครงสร้างเทตระโกนอล และ (h0l) ต่อ (0k0) สำหรับโครงสร้างออโรรมบิค ก่อนทำขั้ว ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่ทำขั้วแล้วทุกสารตัวอย่างเซรามิกจะมีอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นจากก่อนทำขั้ว เพราะโดเมนจัดเรียงตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าและต่ำลงเมื่อสารตัวอย่างถูกทดสอบความล้าทางไฟฟ้าดังที่ได้อธิบายไปแล้ว หลังจากการทำขั้วการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการจัดเรียงตัวโดเมนของ KNN มีค่ามากที่สุด ในขณะที่สูง ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีใกล้เคียงกันสำหรับตัวอย่างอื่น ๆ เช่นเดียวหลังทดสอบความล้า

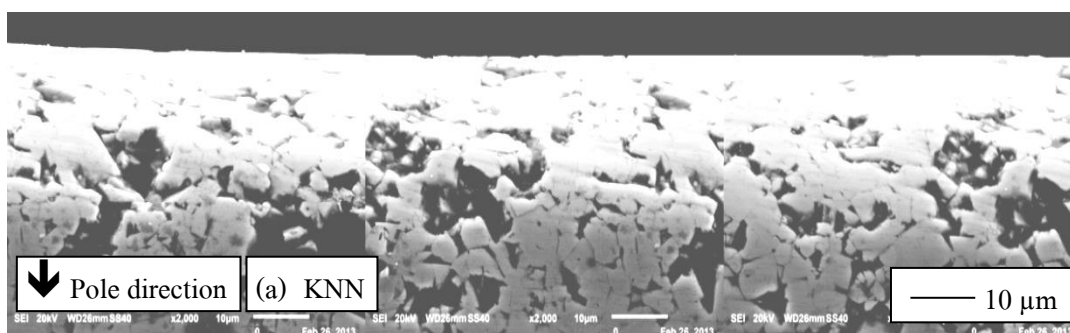
จากข้อมูลที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่าสารเจือ Ta<sup>5+</sup> มีผลต่อการเปลี่ยนทิศทางโดเมน ช่วยให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางได้ดีขึ้น อีกทั้งช่วยลดความเสื่อมสภาพหรือความล้าภายในสารตัวอย่างได้ ผลจากความล้าทางไฟฟ้านี้ก็ให้เกิดกระทบต่อสารตัวอย่างในด้านโครงสร้างจุลภาค ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

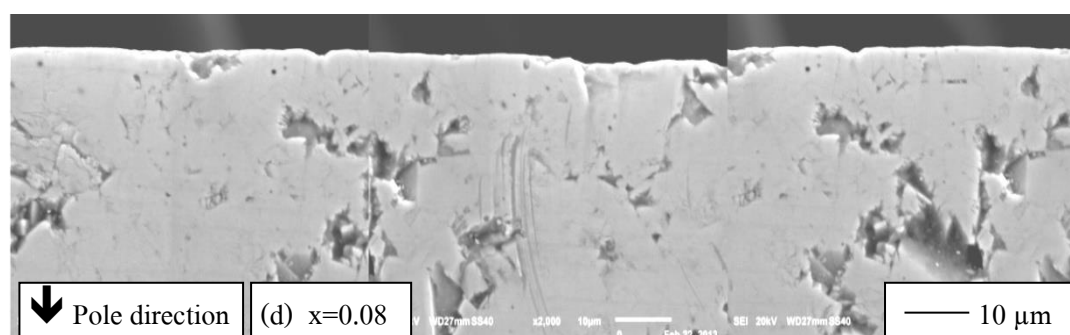
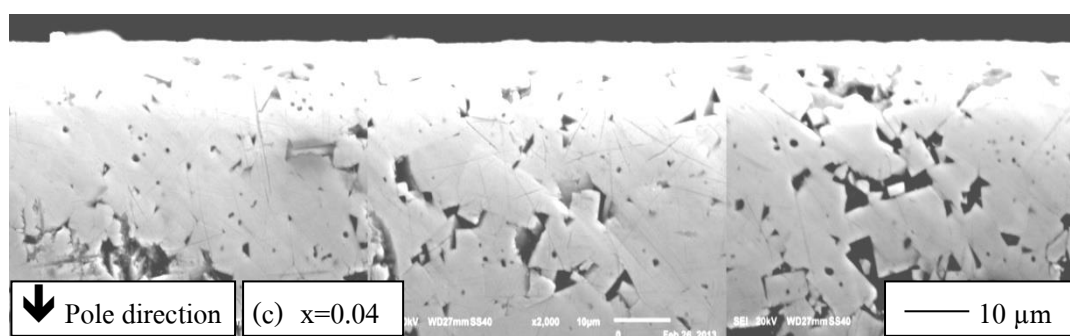
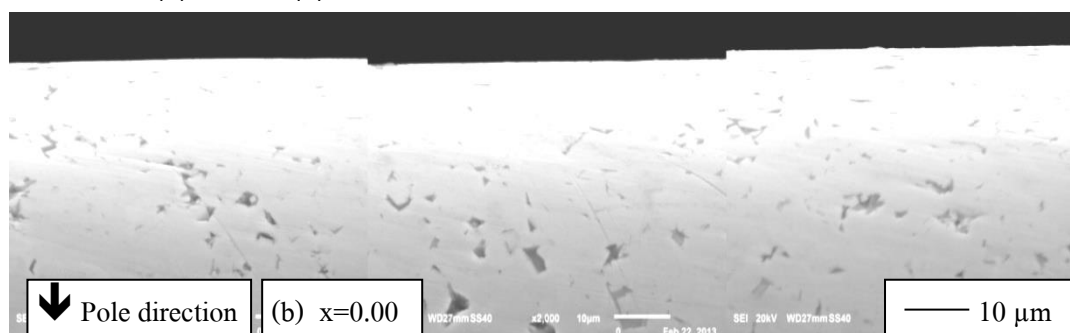
ในส่วนนี้จะชี้ให้เห็นว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากความล้าทางไฟฟ้านั้นเกิดในลักษณะใดและการเติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> เข้าไปในโครงสร้างนั้นสามารถช่วยลดความล้าทางไฟฟ้าหรือความเสียหายได้อย่างไร

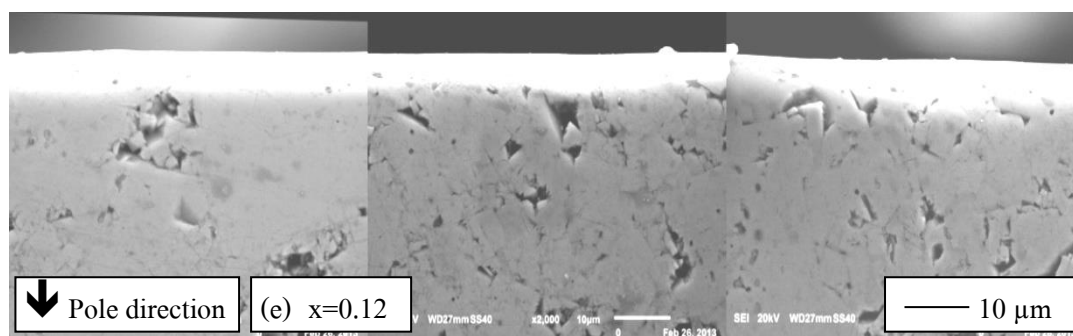
#### 4.6.1 ผลของการเติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> ในสารตัวอย่างก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (Poled / Unfatigued)

สารตัวอย่างทุกชิ้นถูกขัดเตรียมผิวหน้าตัดให้เรียบเสมอกันเพื่อนำมาตรวจสอบความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นที่กำลังขยาย 2000 เท่า พบว่าบริเวณขอบพื้นผิวยังไม่เกิดรอยแตกร้าวบริเวณขอบ จะมีเพียงรอยต่อ ดังรูปที่ 4.41 (a-e) พื้นผิวส่วนใหญ่ของสารตัวอย่าง KNN เต็มไปด้วยรูพรุนที่มากกว่าสารตัวอย่างเซรามิกอื่น ๆ ส่วนภายในของสารตัวอย่างถ่ายภาพที่กำลังขยาย 400 เท่าเพื่อที่จะสามารถมองเห็นได้เป็นบริเวณกว้างดังรูปที่ 4.44 ก็พบเพียงรอยต่อ กับรื้อรอยจากการขัดเตรียมเช่นเดียวกัน และยังพบว่าสารตัวอย่าง KNN สามารถมองเห็นขอบเกรนแต่ละเกรนได้อย่างชัดเจนดังรูปที่ 4.44 (a) ซึ่งต่างจากสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> พื้นผิวส่วนอื่นจะเห็นได้ว่ามีความหนาแน่นมากมีผิวเรียบเป็นเนื้อเดียวกันดังรูปที่ 4.44 (c-e)

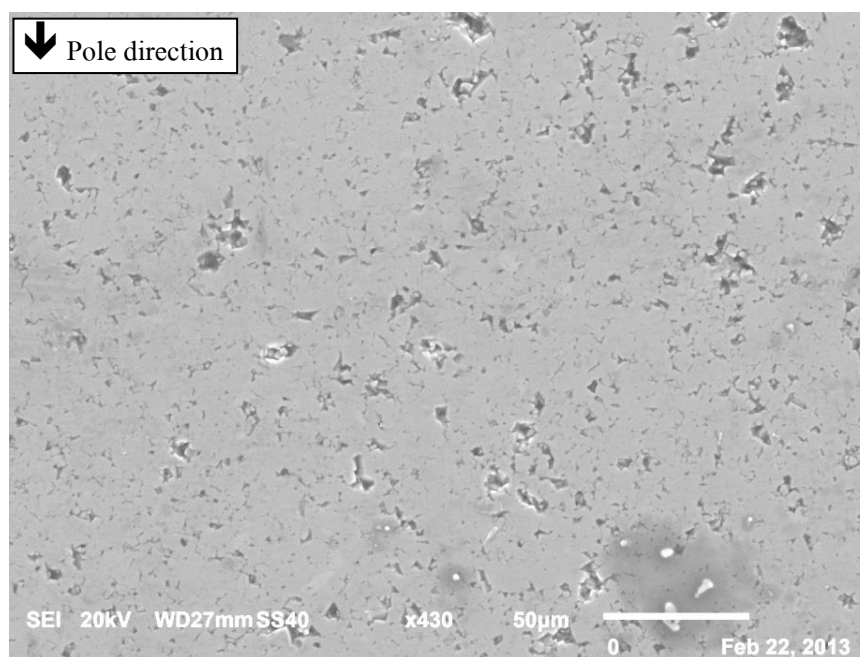


รูปที่ 4.40 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบ  
ความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$   
(d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$

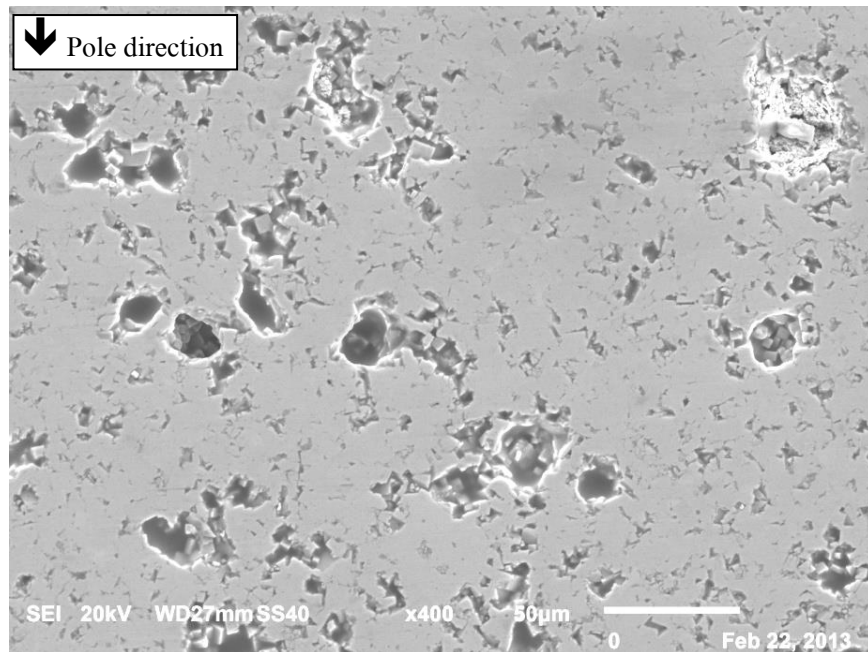




รูปที่ 4.41 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบ  
ความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$   
(d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)

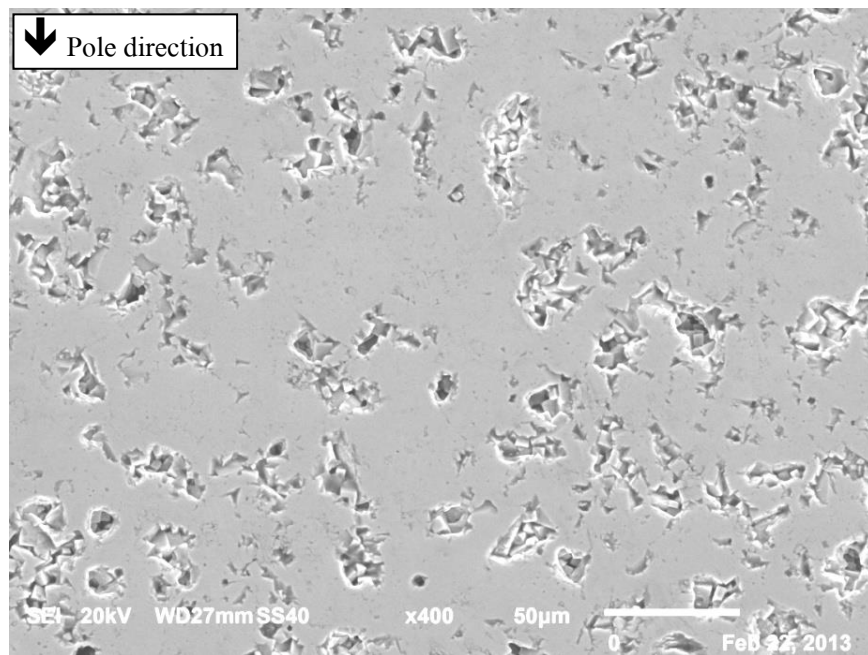


(a) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง KNN

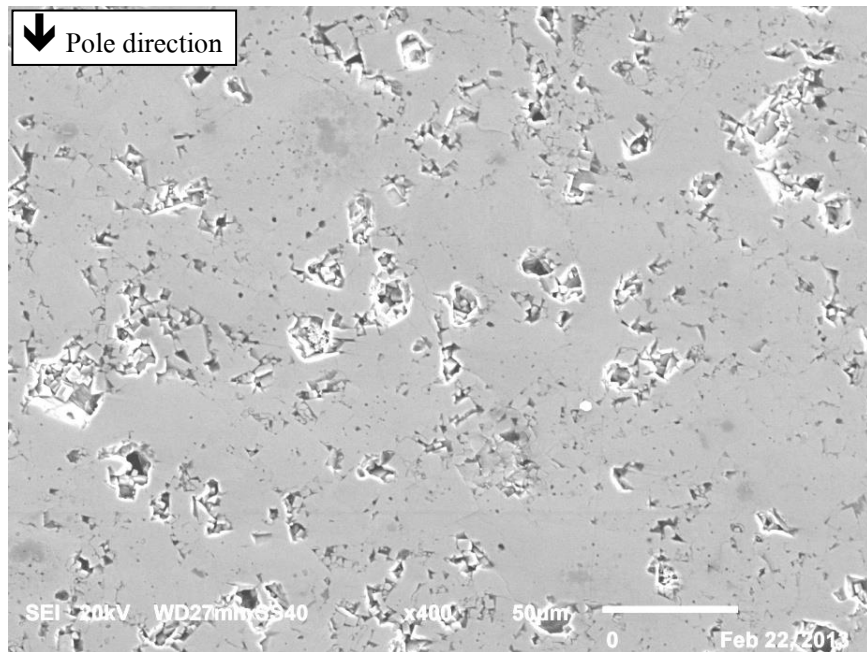


(b) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.00$  โมล

รูปที่ 4.42 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST  
ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า

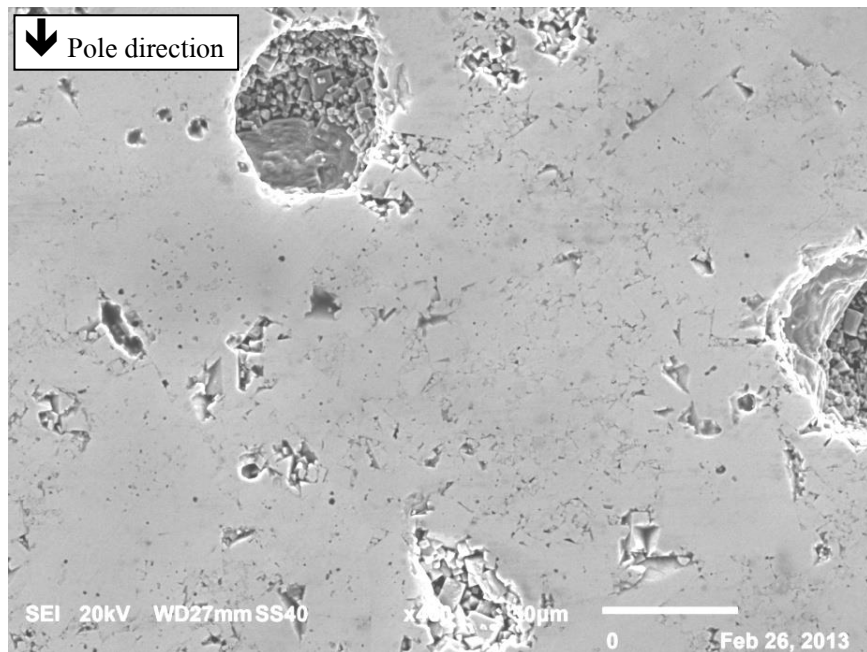


(c) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.04$  โมล



(d) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.08$  โมล

รูปที่ 4.43 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่กำลังขยาย 400 เท่า (ต่อ)



(e) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.12$  โมล

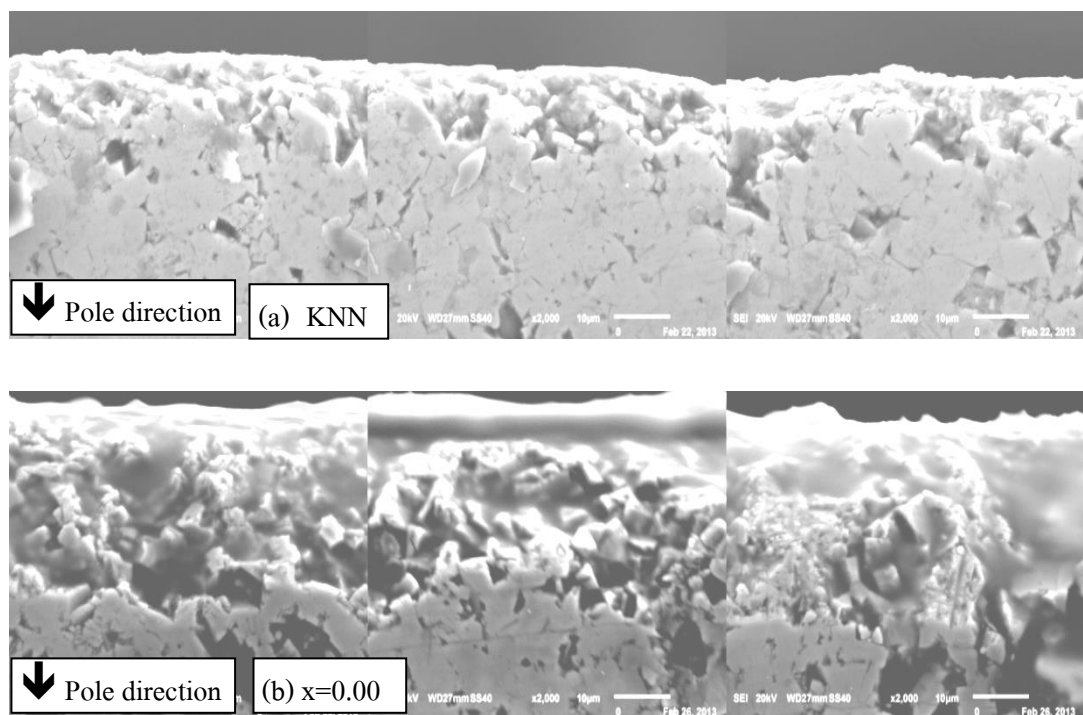


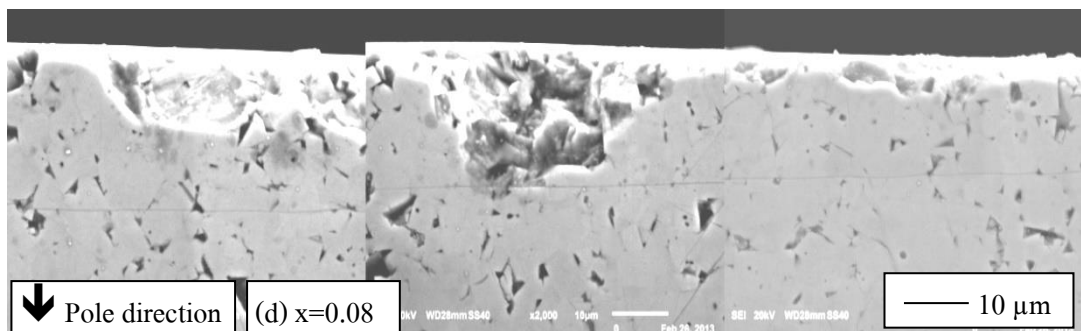
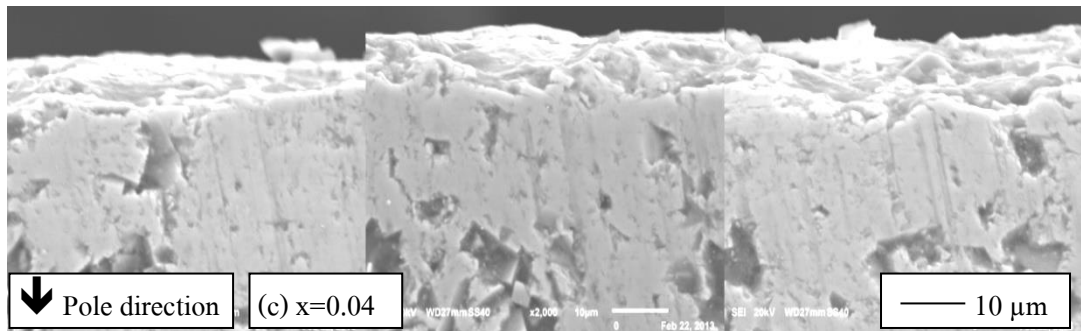
รูปที่ 4.44 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST ก่อนทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (ต่อ)

#### 4.6.2 ผลของการเติมสารเจือ $Ta^{5+}$ ในสารตัวอย่างที่ทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว (Fatigued)

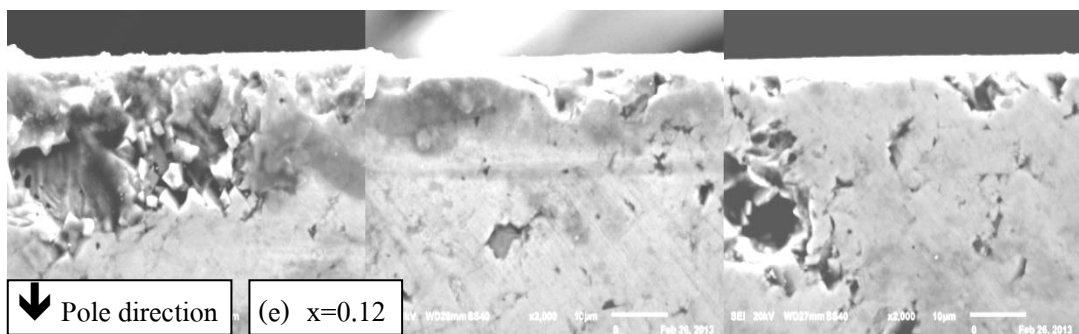
สารตัวอย่างหลังจากทำซ้ำจะถูกทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ที่ความถี่ 50 Hz จำนวน 1,000,000 รอบ ผลปรากฏว่าเกิดความเสียหายที่ผิวของชิ้นสารตัวอย่าง บริเวณขอบและภายในของชิ้นสารตัวอย่าง จากรูปที่ 4.46 (a) สารตัวอย่าง KNN ที่ขอบมีการแตกและหลุดร่อนออกไปอย่างเห็นได้ชัด เช่นเดียวกับ รูปที่ 4.46 (b) ของสารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ส่วนสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ทั้ง 3 นั้นพบความเสียหายน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ KNN ดังรูปที่ 4.46 (c-d) และเมื่อพิจารณาภายในรูปที่ 4.46 (e) ซึ่งแสดงลักษณะภายในของสารตัวอย่าง KNN พบว่าเกิดรอยแตกกว้างไปตามขอบเกรนเป็นช่วง ๆ กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้น พร้อมทั้งรอยต่อระหว่างเกรนก็ขยายเพิ่มมากขึ้นจนสามารถมองเห็นเป็นรูปทรงคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าเรียงตัวต่อกันเนื่องจากผลการตรึงของผนังโดเมน มีความเครียดเกิดขึ้น โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ทำให้เกิดความเครียดสะสมมากขึ้นที่บริเวณดังกล่าวจนทำให้สารตัวอย่างเกิดรอยแตกขึ้น ต่อมาเมื่อมีรอยแตกกว้างเกิดขึ้นที่บริเวณดังกล่าวจะมีความเค้นสะสมเกิดขึ้นมากทำให้วัสดุถูกทำลายได้ง่ายโดยจะมีการขยายตัวของรอยร้าวกลายเป็นรอยแตกซึ่งจะเห็นได้ในช่วง 1,000,000 รอบ ในช่วงนี้สารตัวอย่าง ไม่มีคุณสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยสังเกตได้จากวงวนฮิสเทอรีซิสที่มีรูปร่างคล้ายกับวงรี ดังรูปที่ 4.18 (a) ขนานกับแกน x (แกนสนามไฟฟ้า) โดยในช่วงนี้ค่าสนามไฟฟ้าลบมีค่าใกล้เคียงกับค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ และค่าสนามไฟฟ้าลบกลับเกือบเป็นศูนย์ ณ จุดนี้ไม่สามารถทำให้โดเมนในสารตัวอย่างสามารถเปลี่ยนทิศได้ หรือเปลี่ยนทิศได้น้อยมาก จากรูปที่ 4.46 (b) คือสารตัวอย่างที่ไม่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  พบรอยแตกกว้างภายในไม่มาก แต่พบความแตกกว้างของผลึกเล็กกระจายวงออกจากจุดรูปที่ 4.46 (c-d) คือสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04-0.08 โมลเกิดรอยแตกกว้างไปตามขอบเกรนเป็นช่วง ๆ กระจายอยู่ทั่วอย่างเห็นได้ พร้อมทั้งรอยต่อระหว่างเกรนก็ขยายเพิ่มมากขึ้น ขอบเกรนหนูนและยุบลงเหลื่อมกันอย่างชัดเจน แต่สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.08 โมลเสียหายน้อยกว่า ส่วน Error! Reference source not found. (e) คือสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.12 โมล พบร่องรอยการแตกร้าวน้อยที่สุด ไม่มีรอยร้าวเล็กกระจายทั่วทั้งชิ้น แต่จะเป็นรอยแตกกว้างเป็นทางยาวไปตามขอบเกรน ในทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าที่ให้ จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นถึงผลของสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่มีส่วนช่วยในการลดความเสียหายอันเนื่องมาจากความล้าทางไฟฟ้า ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การทดสอบความล้าทางไฟฟ้าจะก่อให้เกิดความเครียดสะสมเนื่องจากผลการตรึงของโดเมนมีมากขึ้นเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้นจึงทำให้รอยร้าวแพร่ขยายตัวได้เร็วและมากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวของสารตัวอย่างเสียหายเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Jiang และคณะ (1994) ที่ได้อธิบายไว้ว่า การเปลี่ยนทิศทางของโดเมนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกรนเป็นอย่างมากความล้าทางไฟฟ้าในรูปแบบนี้จะไม่สามารถย้อนกลับได้ จึงเกิดเป็นรอยแตกร้าวบนพื้นผิว และทำให้ค่าโพลาไรเซชันที่วัดได้มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยสามารถอธิบายได้ในรูปที่ 4.19 ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวอิเล็กโทรดทั้งสองด้านก็จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกรวมลดลงสอดคล้องกับงานวิจัยของศิริรัตน์ กำภูศิริ ค่าโพลาไรเซชันจึงมีการลดลงตามไปด้วย รอยแตกร้าวเกิดขึ้นส่งผลสารตัวอย่างเกิดช่องว่างอากาศ รวมไปถึงความบกพร่องทางการทดลองต่าง ๆ ส่งผลให้สภาพยอมสัมพัทธ์รวมมีค่าลดลง ซึ่งแปรผันตรงกับค่าโพลาไรเซชันส่งผลทำให้ค่าโพลาไรเซชันมีค่าลดลง อัตราการเกิดความล้าจึงมีค่ามาก

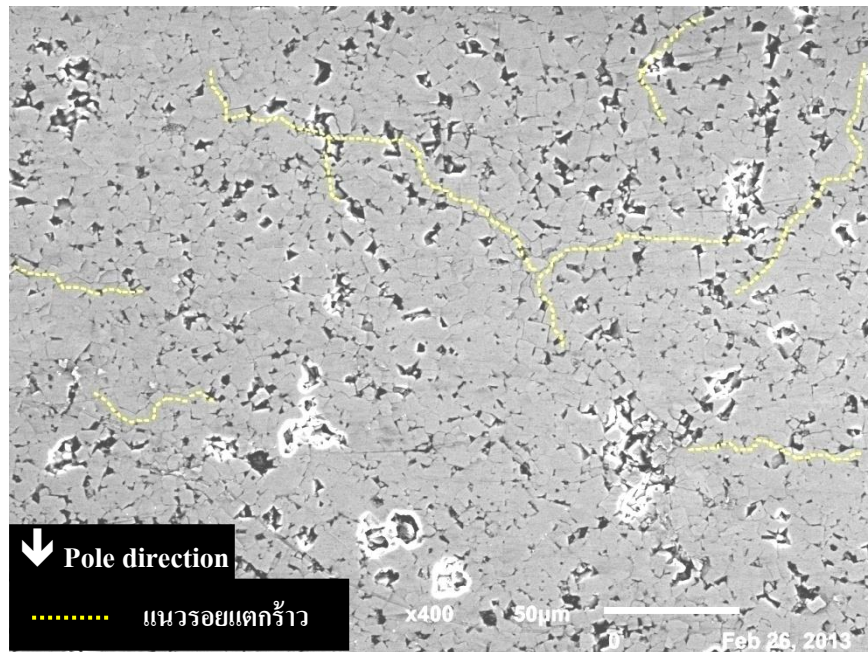




รูปที่ 4.45 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST  
 หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า  
 (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$

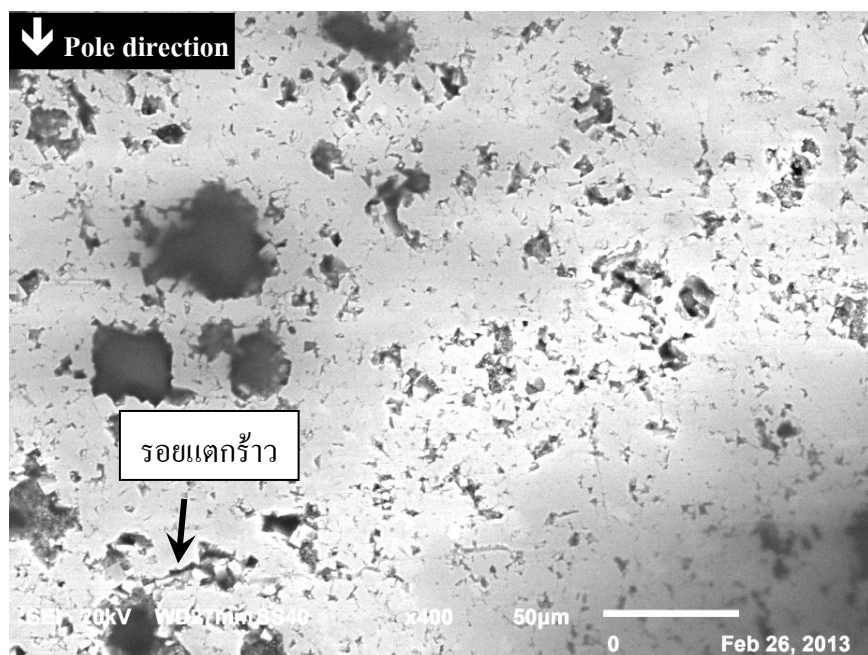


รูปที่ 4.46 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวบริเวณขอบของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST  
 หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 2000 เท่า  
 (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)

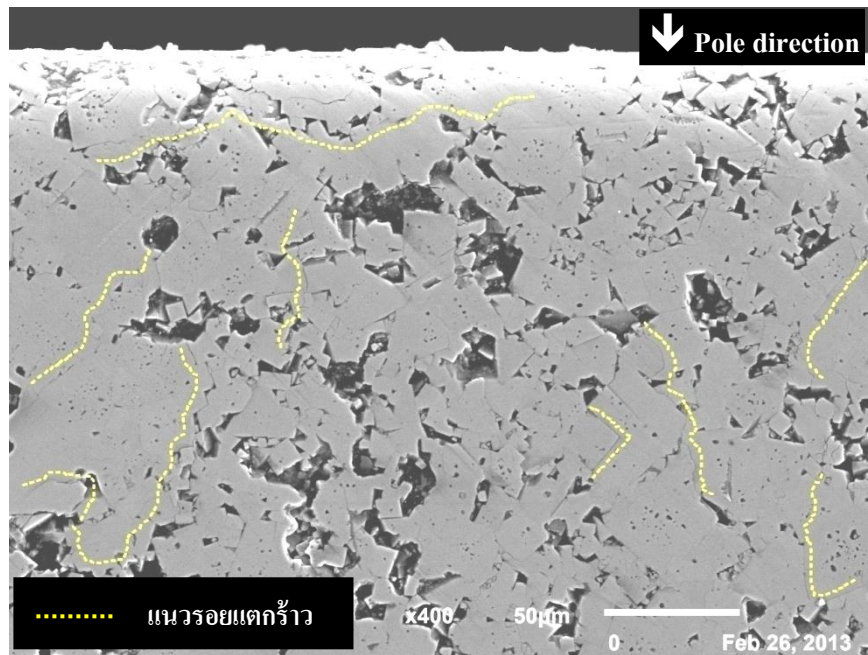


(a) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชิ้นสารตัวอย่าง KNN

รูปที่ 4.47 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกทั่วบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชิ้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$

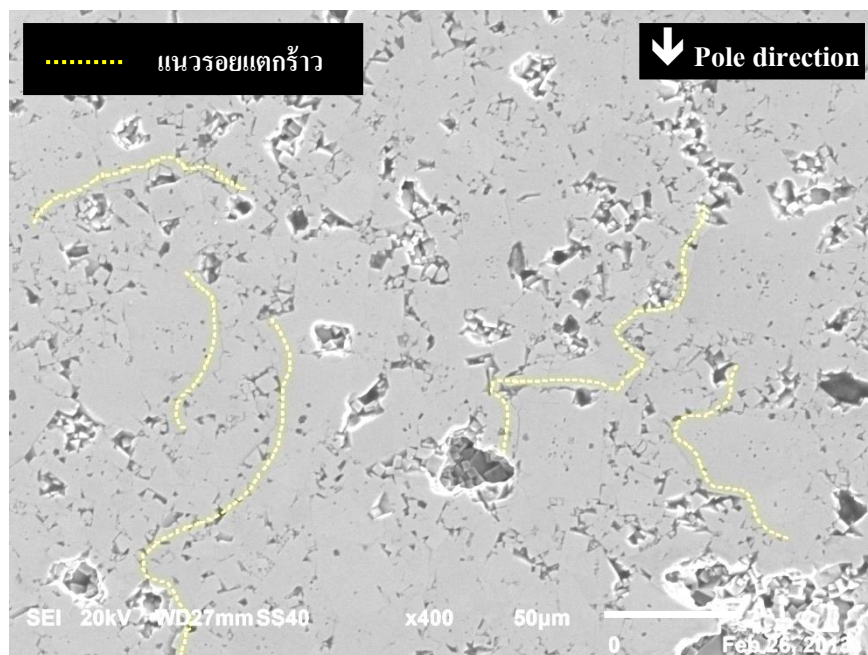


(b) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.00$  โมล



(c) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.04$  โมล

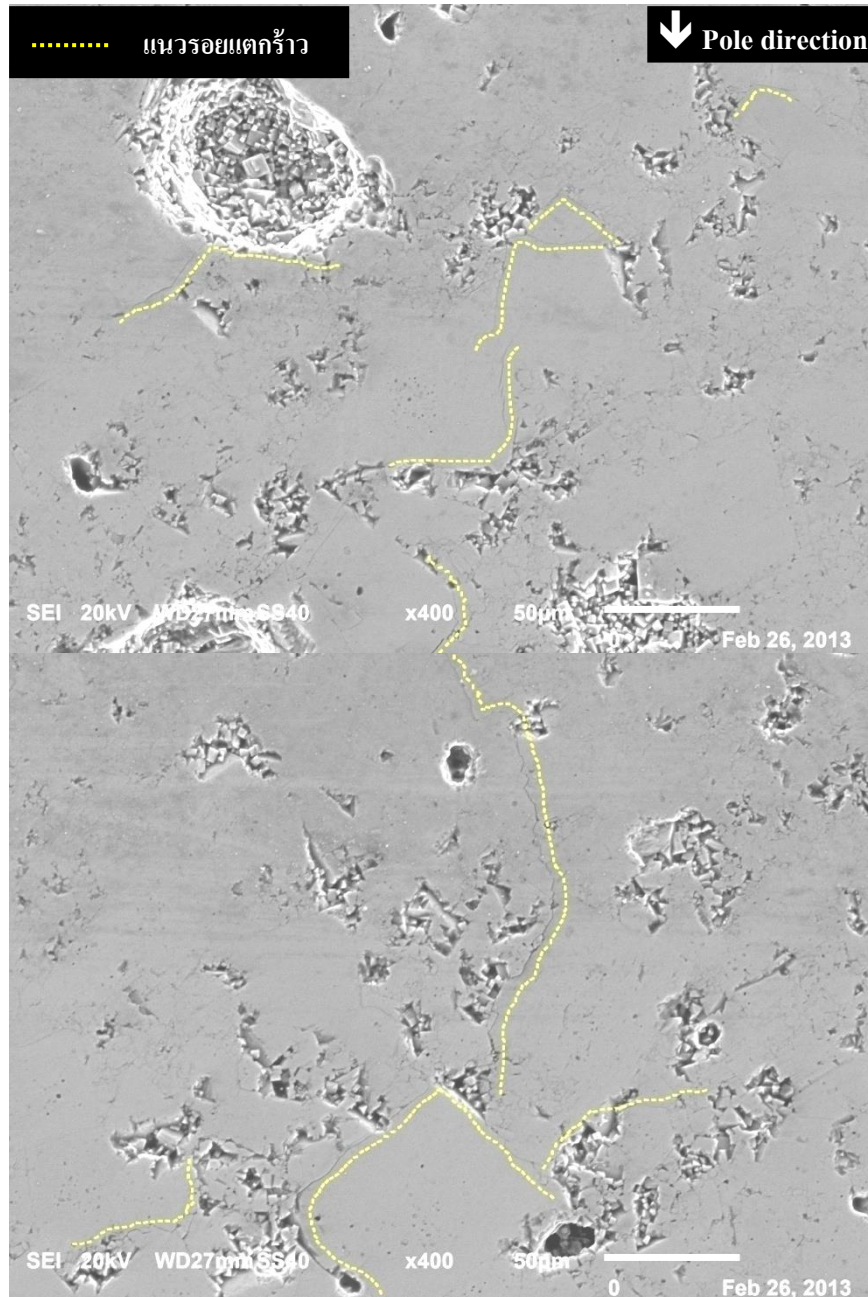
รูปที่ 4.48 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)





(d) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.08$  โมล

รูปที่ 4.49 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)



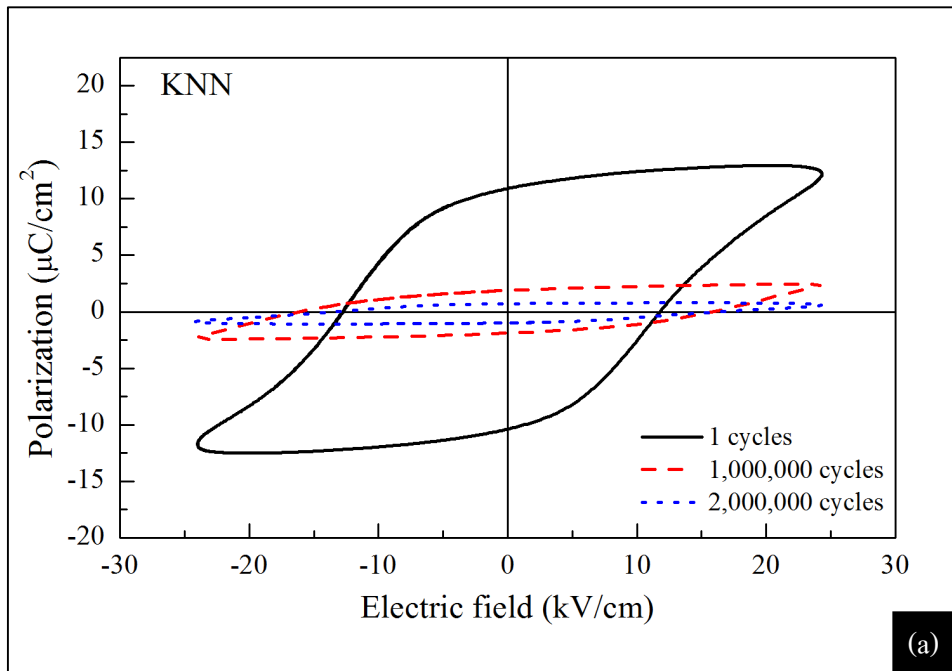
(e) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นสารตัวอย่าง  $x = 0.12$  โมล

รูปที่ 4.50 ภาพถ่าย SEM ที่พบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวบริเวณขอบและส่วนกลางของชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่กำลังขยาย 400 เท่า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)

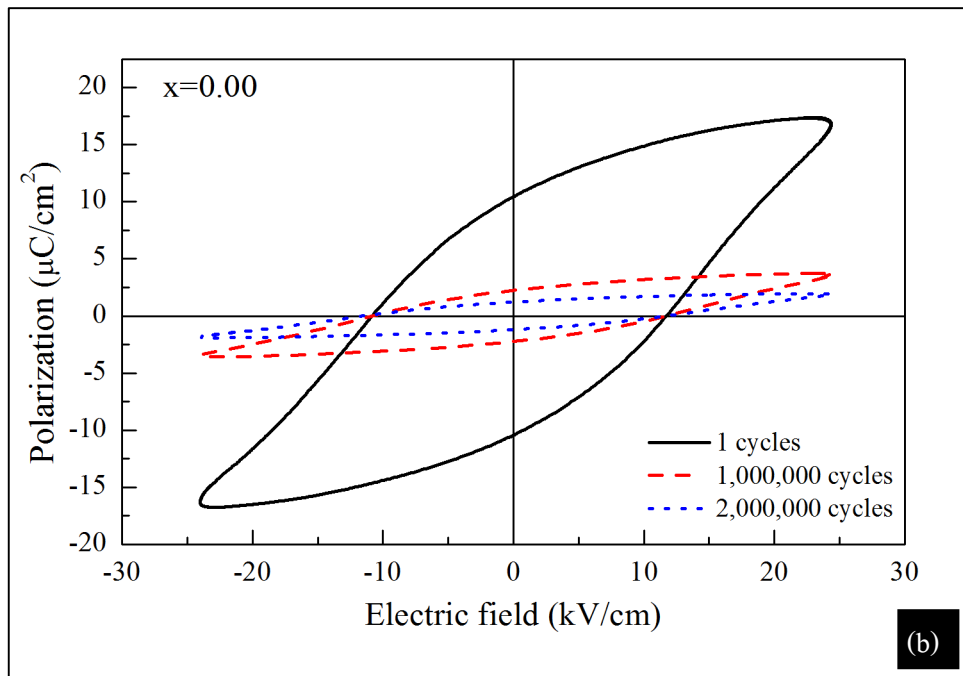
#### 4.7 ผลการทดลองซ้ำ

จากการทดสอบพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของชั้นตัวอย่าง KNN-LST เมื่อจำนวนรอบสนามไฟฟ้าเพิ่มจำนวนสูงขึ้นนั้น จะเกิดรอยแตกร้าวขึ้นภายในเนื้อชิ้นตัวอย่าง ซึ่งรอยแตกร้าวที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนกลับทิศไปมา อันก่อให้เกิดความเครียดสะสมภายในเนื้อชิ้นงานดังหัวข้อที่ผ่านมา และเพื่อยืนยันผลการทดลองนี้ จึงได้ทำการทดสอบพฤติกรรมความล้าอีกครั้ง ในการทดลองนี้ จะทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ที่ความถี่ 50 Hz เช่นเดียวกับการทดลองอื่น ๆ จำนวน 2,000,000 รอบ พร้อมกับบันทึกวoltage โพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ที่  $10^6$  และ  $2 \times 10^6$  รอบ และถ่ายภาพด้วยกล้องสแตเรียโอแกรมเพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

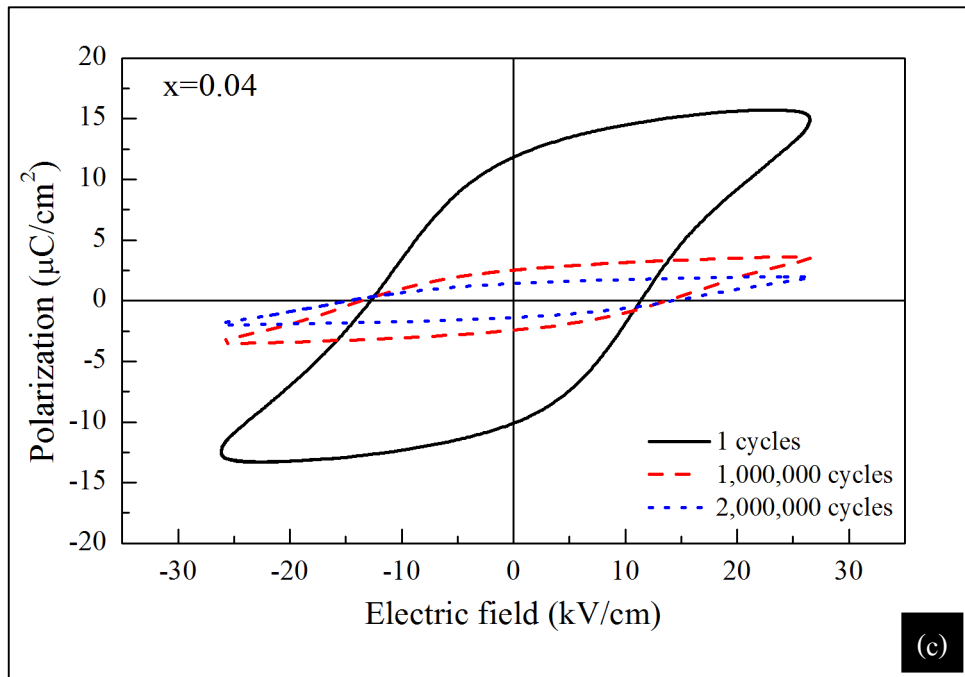
จากการทดลองดังกล่าว วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ดังรูปที่ 4.43 มีพฤติกรรมการลดลงของค่าโพลาริเซชันคงค้างใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.6 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ดังตารางที่ 4.7 มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกับผลการทดลองที่ผ่านมาในหัวข้อที่ 4.42



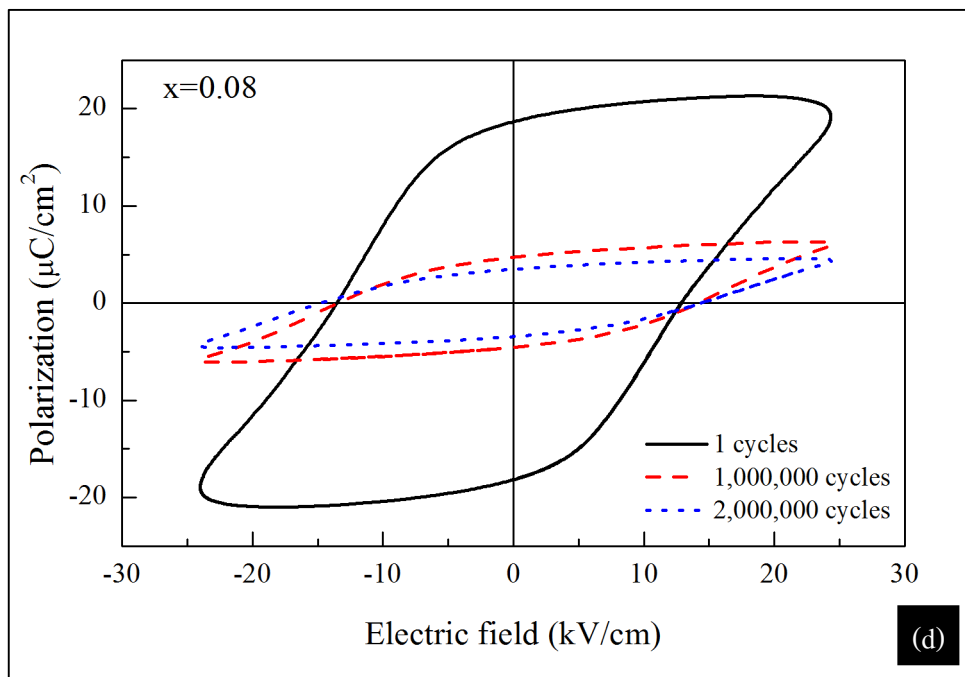
รูปที่ 4.51 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$

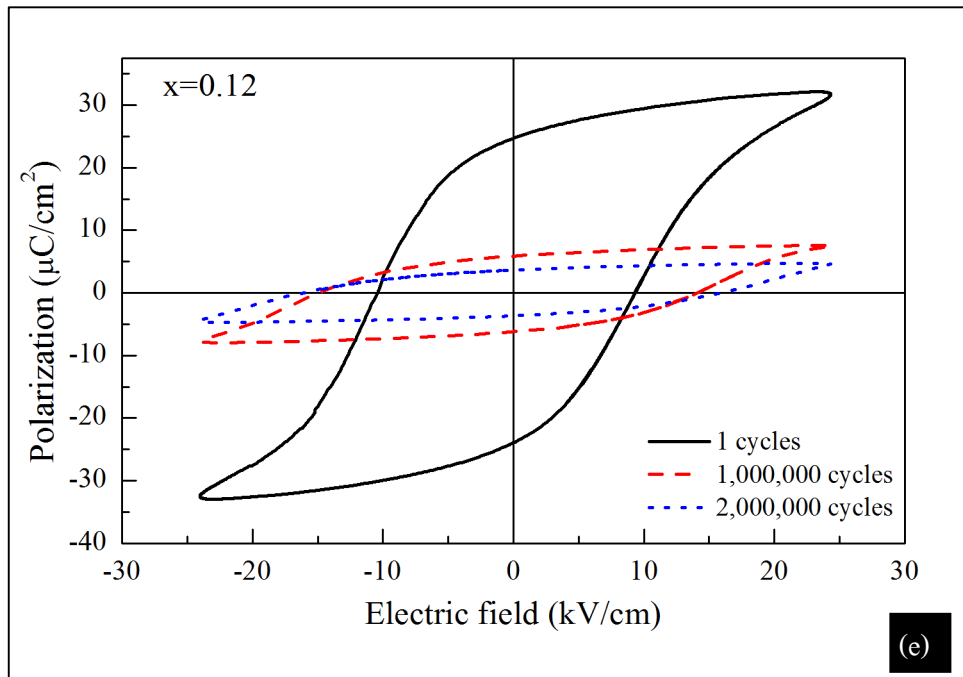






รูปที่ 4.52 วงวนโพลาริเซชันรีซิสทีฟของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)





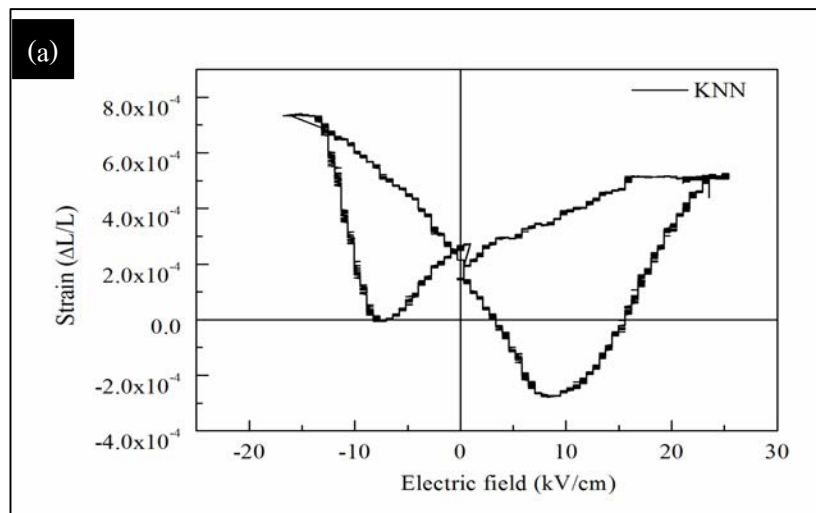
รูปที่ 4.53 วงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 Hz (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)

ตารางที่ 4.7 ค่าโพลาริเซชันคงค้างในการทดลองซ้ำ ของสารประกอบ KNN-LST

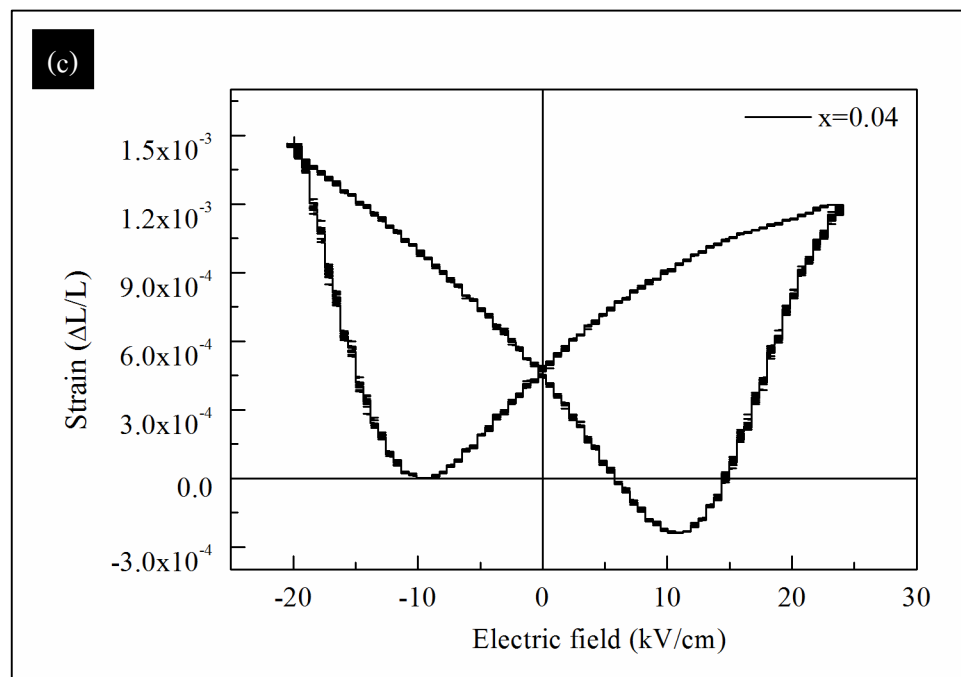
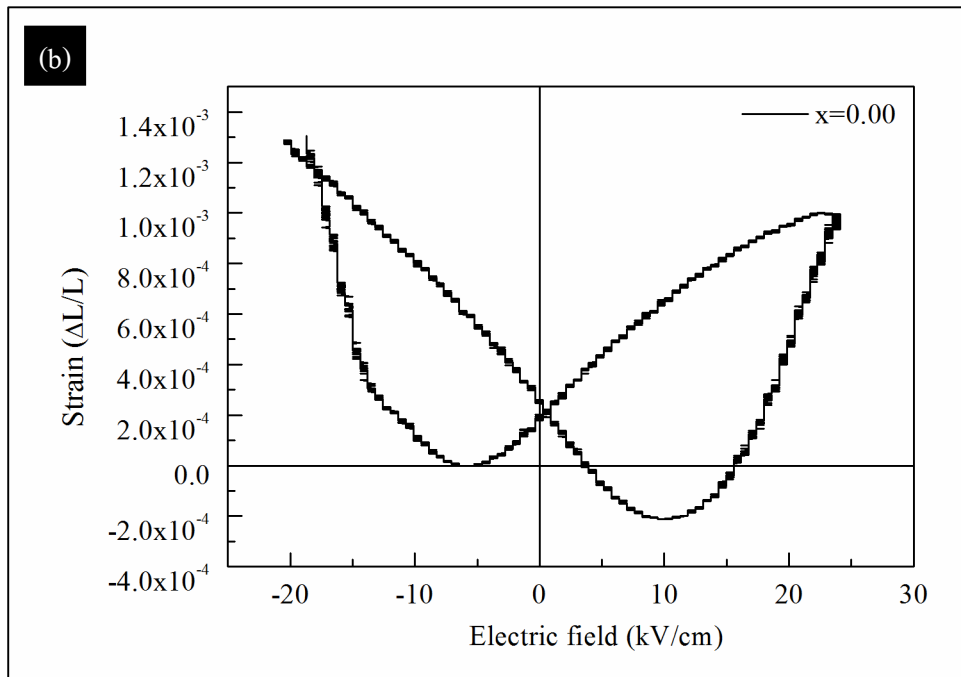
| ตัวอย่าง | $P_r$ ที่ 1 รอบ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) |        | $P_r$ ที่ $10^6$ รอบ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) |        | $P_r$ ที่ $2 \times 10^6$ รอบ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) |        |
|----------|-----------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------|--------|
|          | $+P_r$                                        | $-P_r$ | $+P_r$                                             | $-P_r$ | $+P_r$                                                      | $-P_r$ |
| KNN      | 10.38                                         | -10.35 | 1.89                                               | -1.89  | 0.71                                                        | -0.98  |
| $x=0.00$ | 10.79                                         | -10.39 | 2.24                                               | -2.21  | 1.22                                                        | -1.19  |
| $x=0.04$ | 11.89                                         | -10.09 | 2.51                                               | -2.42  | 1.42                                                        | -1.38  |
| $x=0.08$ | 18.71                                         | -18.17 | 4.71                                               | -4.52  | 3.49                                                        | -3.41  |
| $x=0.12$ | 24.85                                         | -23.95 | 5.88                                               | -6.18  | 3.65                                                        | -3.66  |

สำหรับผลการทดสอบวงวนปีกผีเสื้อ (butterfly loop) ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV

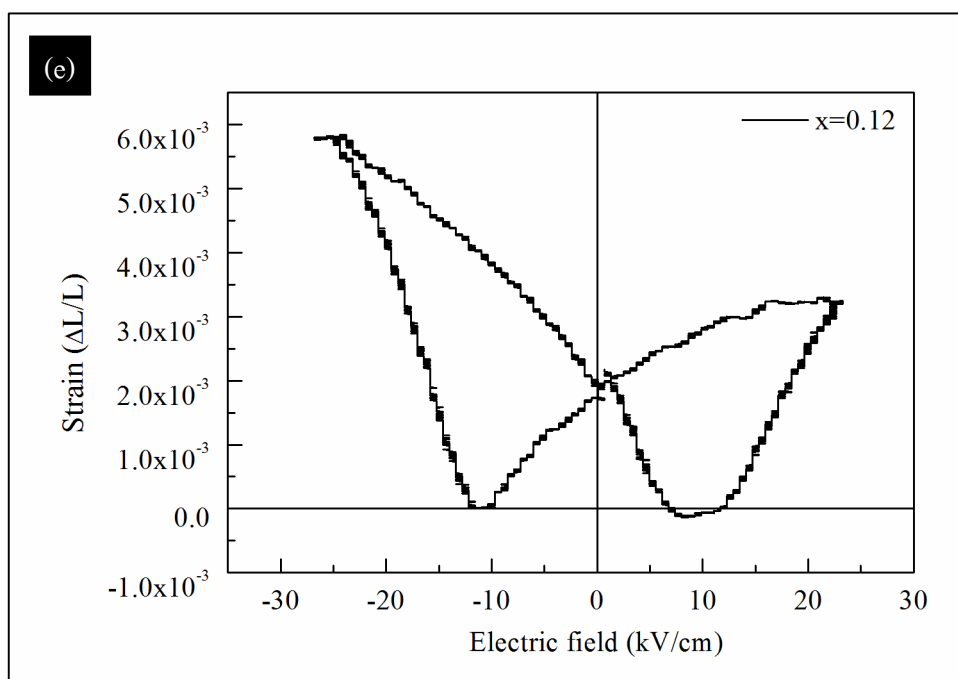
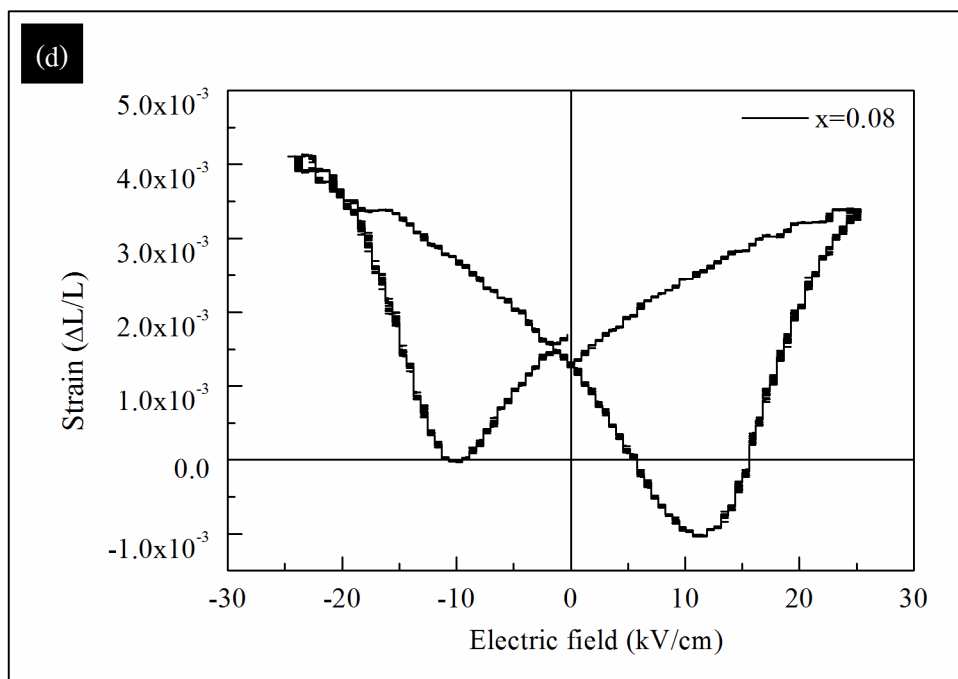
ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของชั้นตัวอย่าง KNN-LST เมื่อ  $x=0.00-0.12$  โมล ของสารเจือ  $Ta^{5+}$  ดังรูปที่ 4.44 พบว่ารูปร่างของวงวนปิกผีเสื้อของทุกสารตัวอย่างไม่สมมาตร ซึ่งเกิดจากการที่ชิ้นงานตัวอย่างได้ถูกทำขั้วมาแล้ว ค่าความเครียดสูงสุดของวงวนปิกผีเสื้อมีเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้น (ดังแสดงในตารางที่ 4.8) ซึ่งเป็นผลมาจากการมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.54 วงวนปิกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$



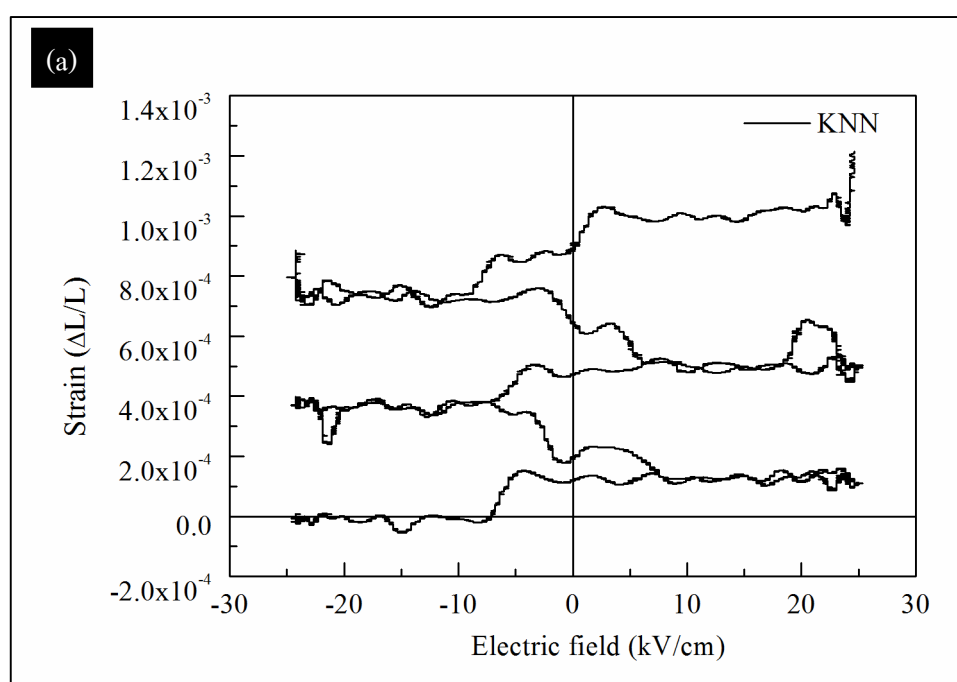
รูปที่ 4.55 วงวนปิกซีเลื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)



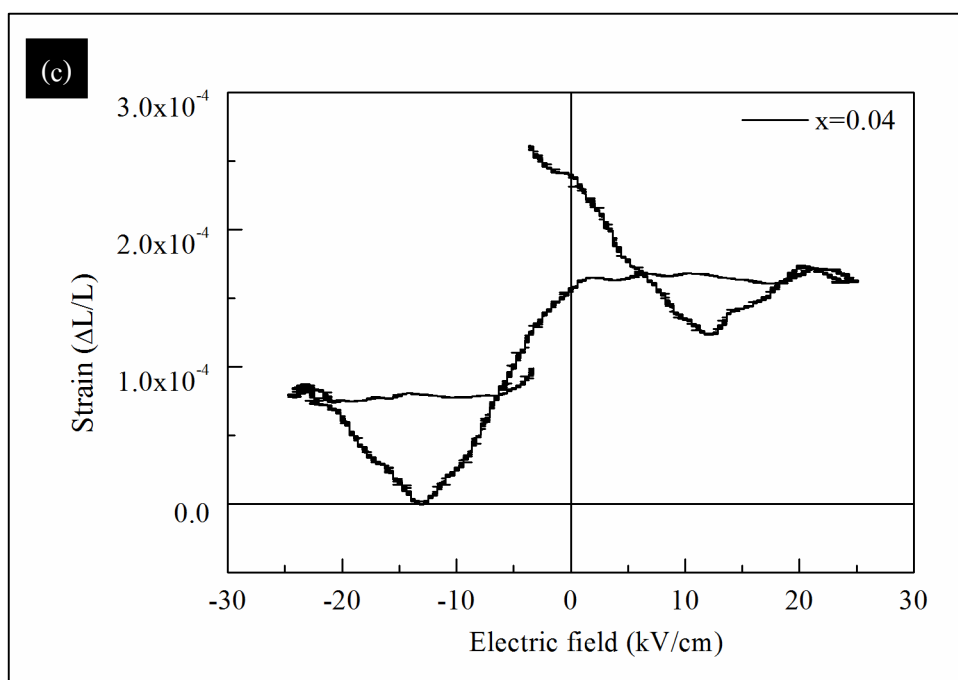
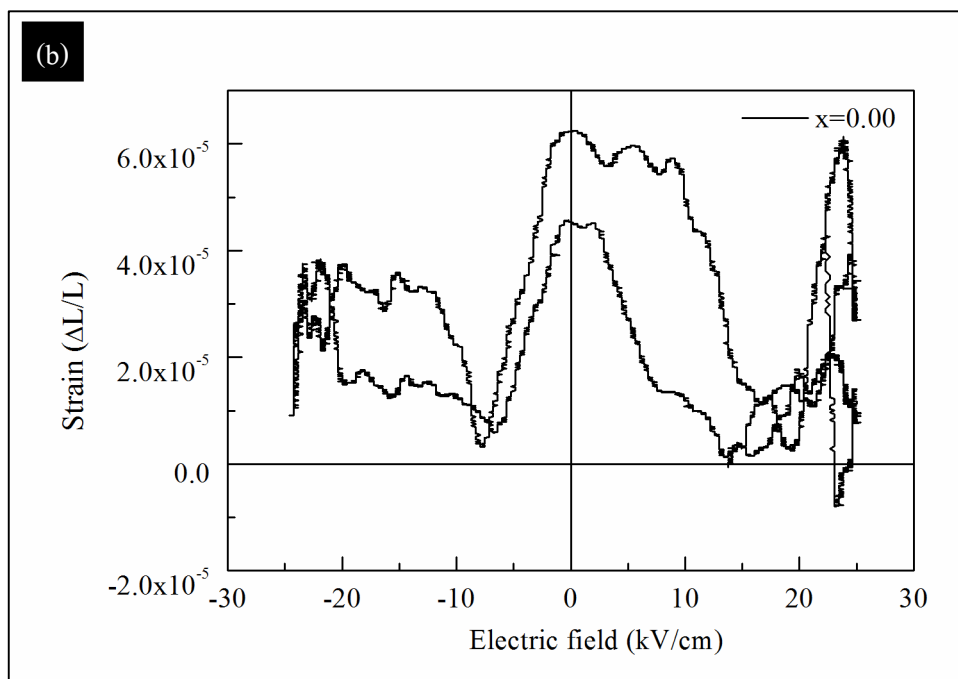
รูปที่ 4.56 วงวนปิกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$  (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)

ตารางที่ 4.8 ค่าความเครียดสูงสุด (maximum strain) ของสารประกอบ KNN-LST  
ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

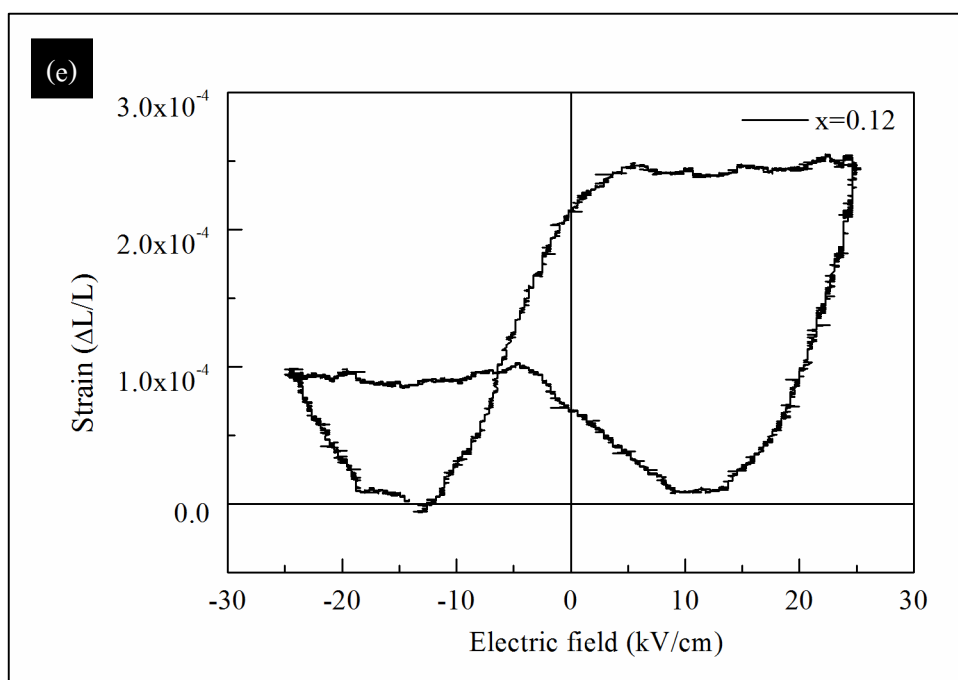
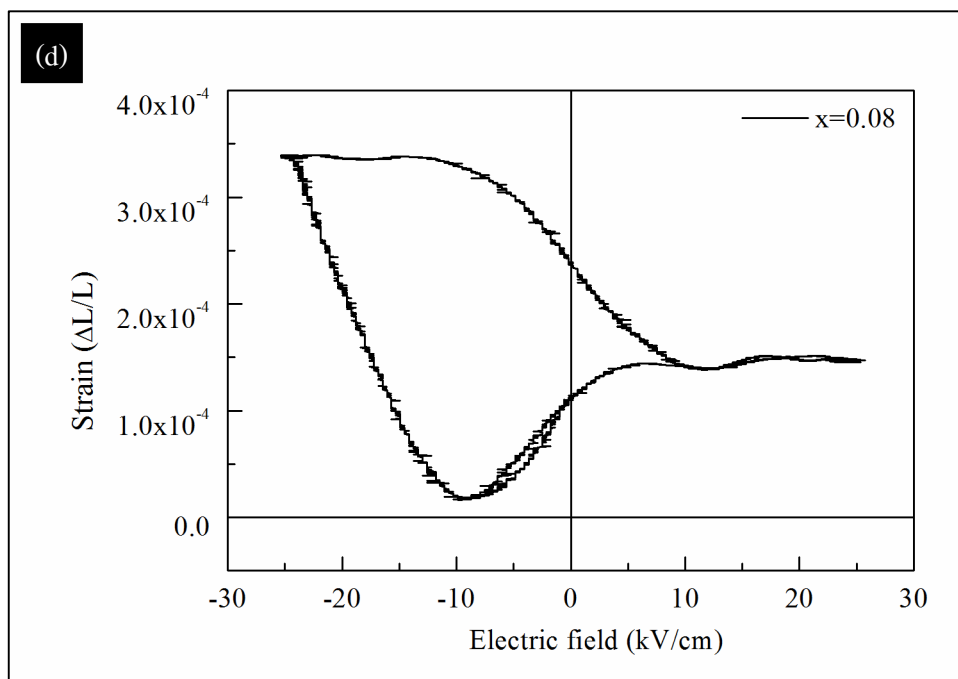
| ตัวอย่าง | ค่าความเครียดสูงสุด (maximum strain) |
|----------|--------------------------------------|
| KNN      | $7.50 \times 10^{-4}$                |
| x=0.00   | $1.30 \times 10^{-3}$                |
| x=0.04   | $1.50 \times 10^{-3}$                |
| x=0.08   | $4.50 \times 10^{-3}$                |
| x=0.12   | $6.00 \times 10^{-3}$                |



รูปที่ 4.57 วงวนปิกพีเอของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz  
หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b) x=0.00 (c) x=0.04  
(d) x=0.08 (e) x=0.12



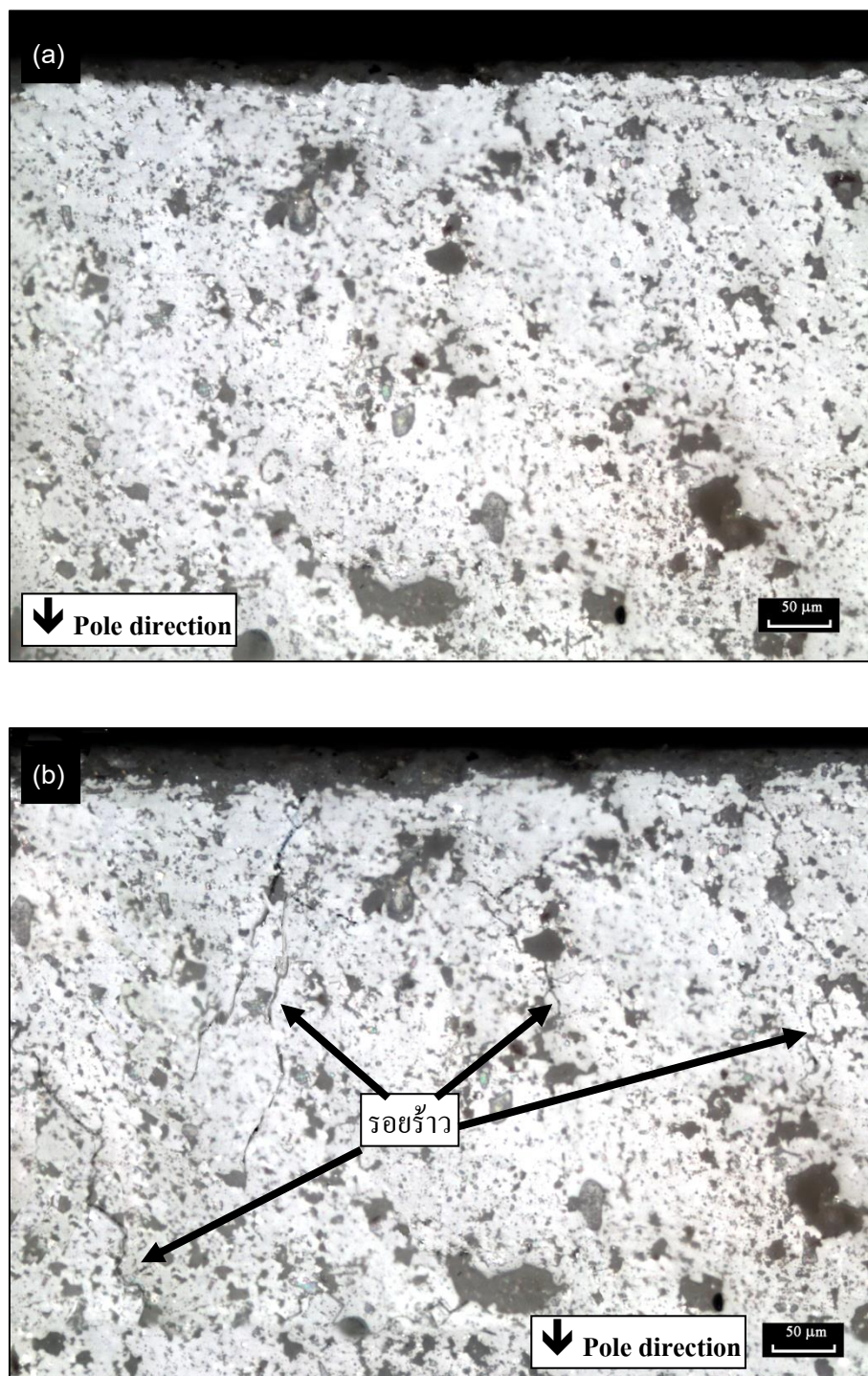
รูปที่ 4.58 วรรณปีกพีเสื่อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz  
 หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$   
 (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)



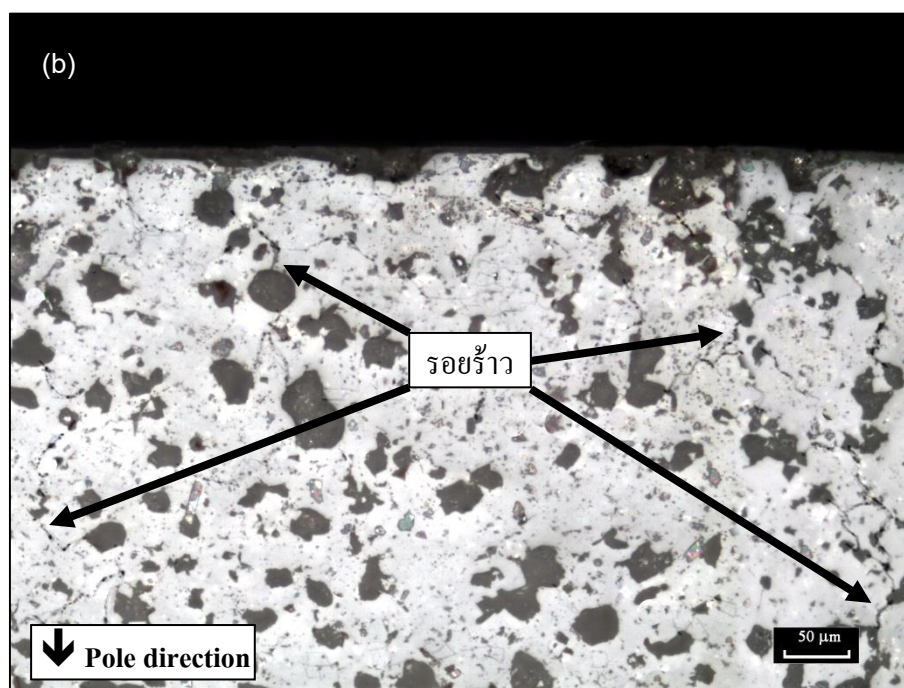
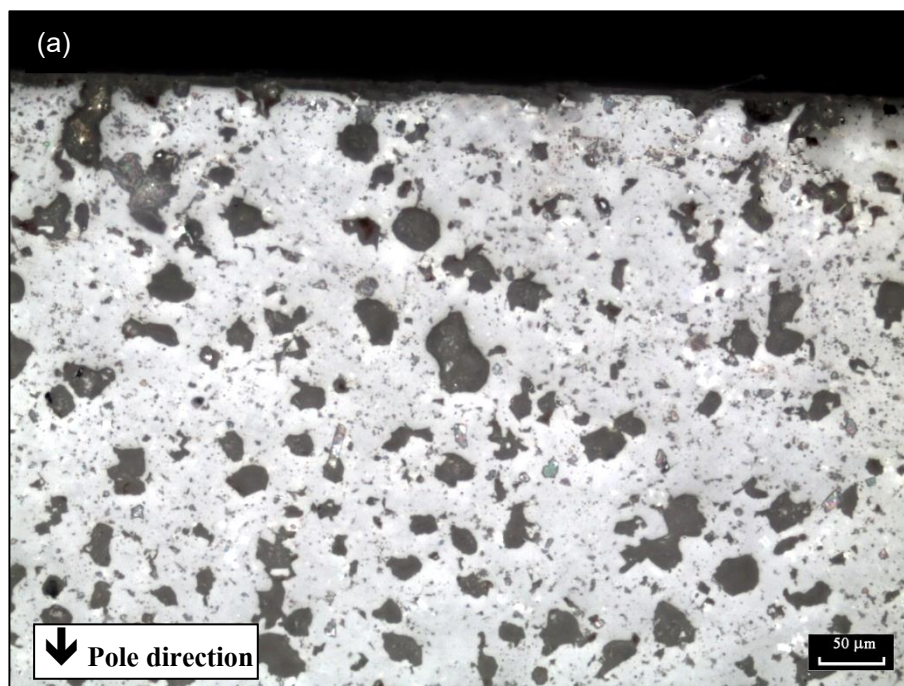
รูปที่ 4.59 วงวนปิกผีเสื้อของ KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ความถี่ 50 mHz  
 หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (a) KNN (b)  $x=0.00$  (c)  $x=0.04$   
 (d)  $x=0.08$  (e)  $x=0.12$  (ต่อ)



สำหรับการเปลี่ยนแปลงทางด้านกายภาพของชิ้นงานสามารถดูได้จากการเปรียบเทียบภาพก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ซึ่งพบรอยแตกร้าวบนพื้นผิวในทุกชิ้นตัวอย่าง ดังรูปที่ 4.45-4.47 สำหรับชิ้นตัวอย่าง KNN,  $x = 0.00$  และ  $0.04$  จะพบรอยแตกร้าวเป็นเส้นเล็ก ๆ ไปตามรูพรุน และขอบเกรน จากบริเวณขอบเข้าไปไปถึงกลางชิ้นตัวอย่าง ส่วนชิ้นตัวอย่าง  $x = 0.08$  และ  $0.12$  ดังรูปที่ 4.48-4.49 จะสามารถมองเห็นรอยแตกร้าวที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน รอยแตกที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นรอยร้าวที่กว้าง และยาว แต่มีจำนวนรอยแตกร้าวที่พบน้อยกว่า ตัวอย่าง KNN,  $x = 0.00$  และ  $0.04$  ซึ่งสังเกตได้ว่า รอยแตกร้าวลดลงตามปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้น

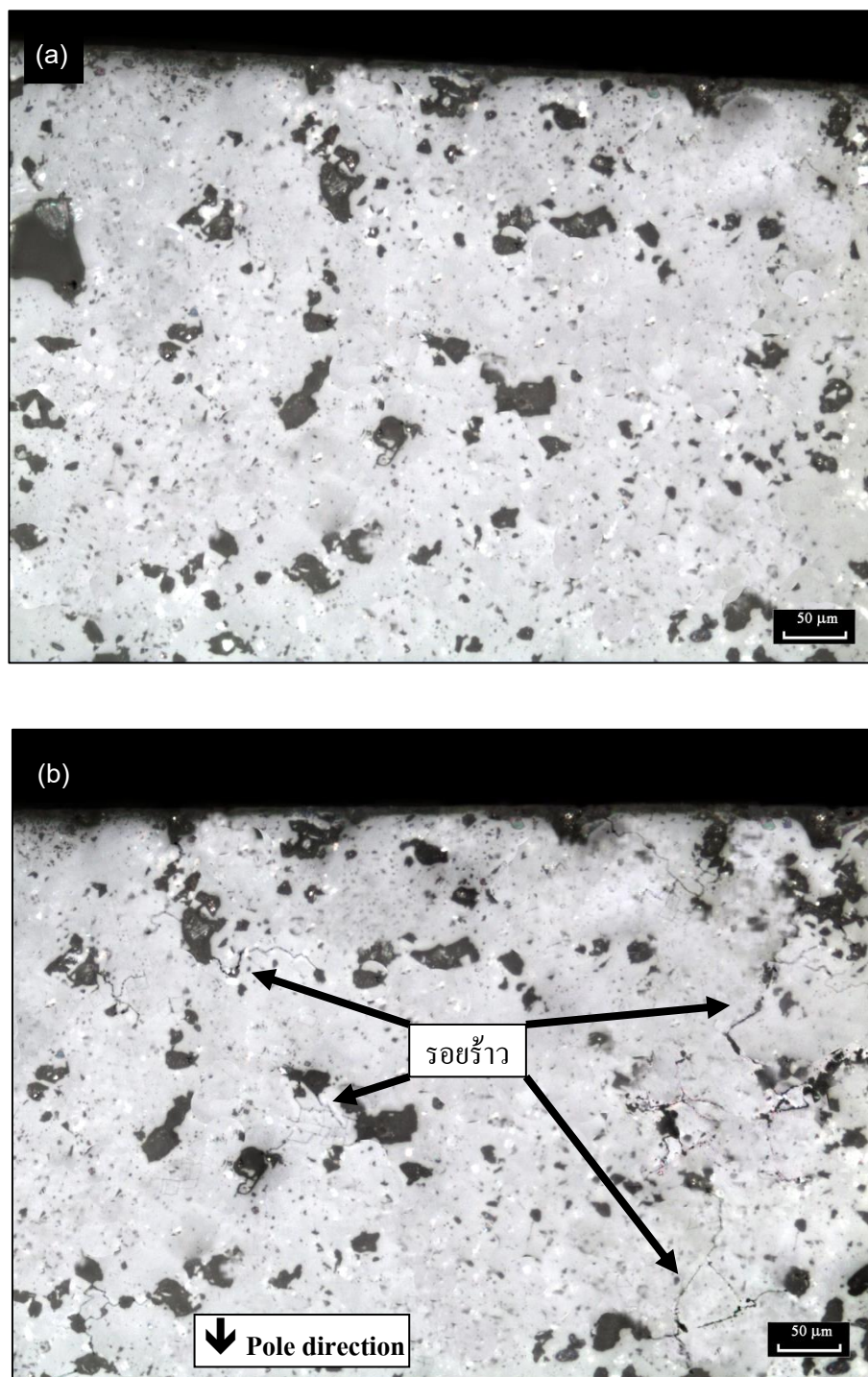


รูปที่ 4.60 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชั้นสารตัวอย่าง KNN ที่กำลังขยาย 200 เท่า  
(a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (ต่อ)

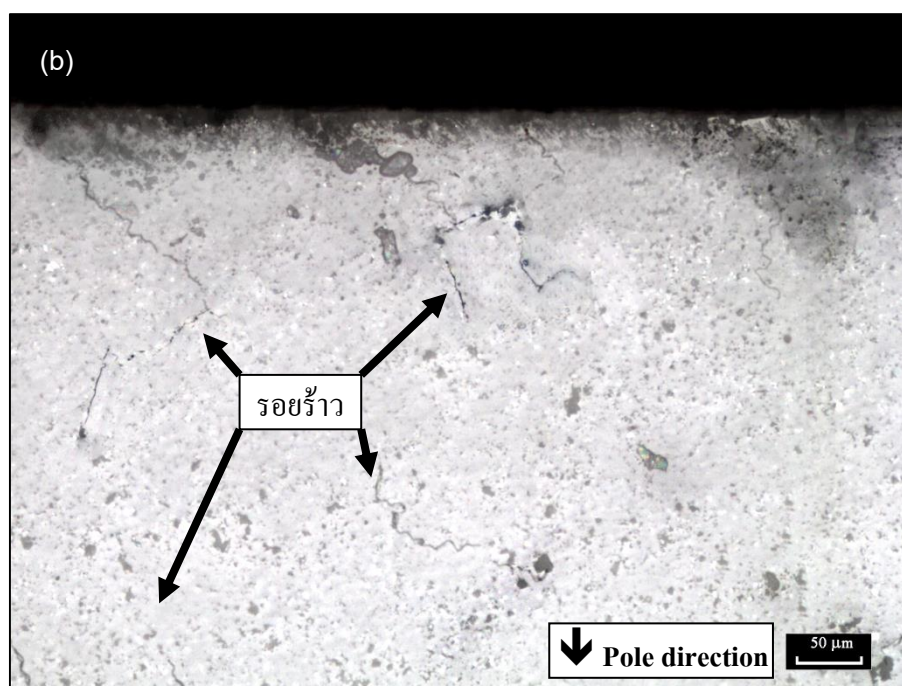
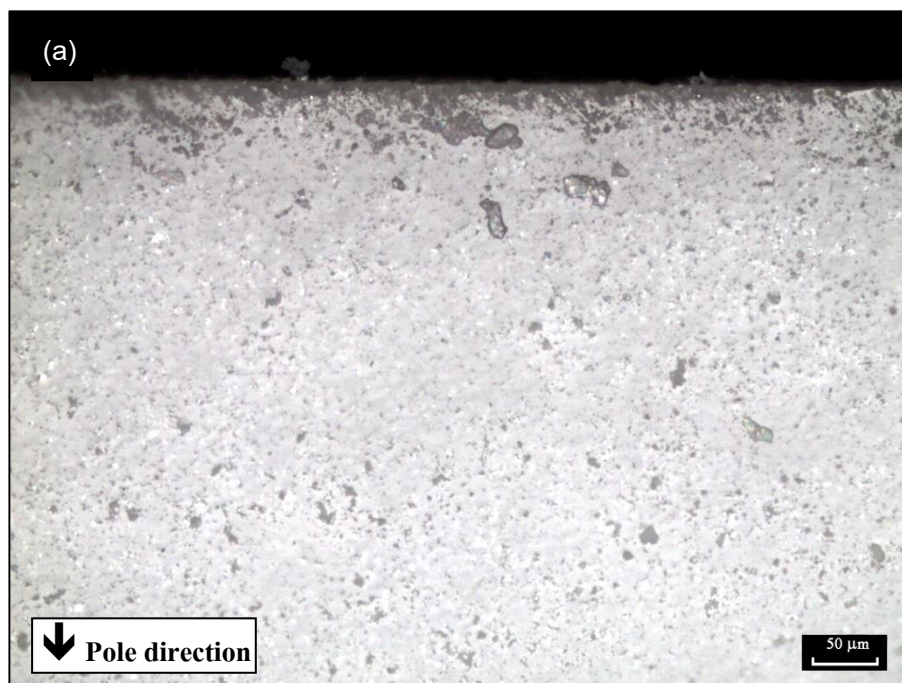


รูปที่ 4.61 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง  $x=0.00$  ที่กำลังขยาย 200 เท่า  
 (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า



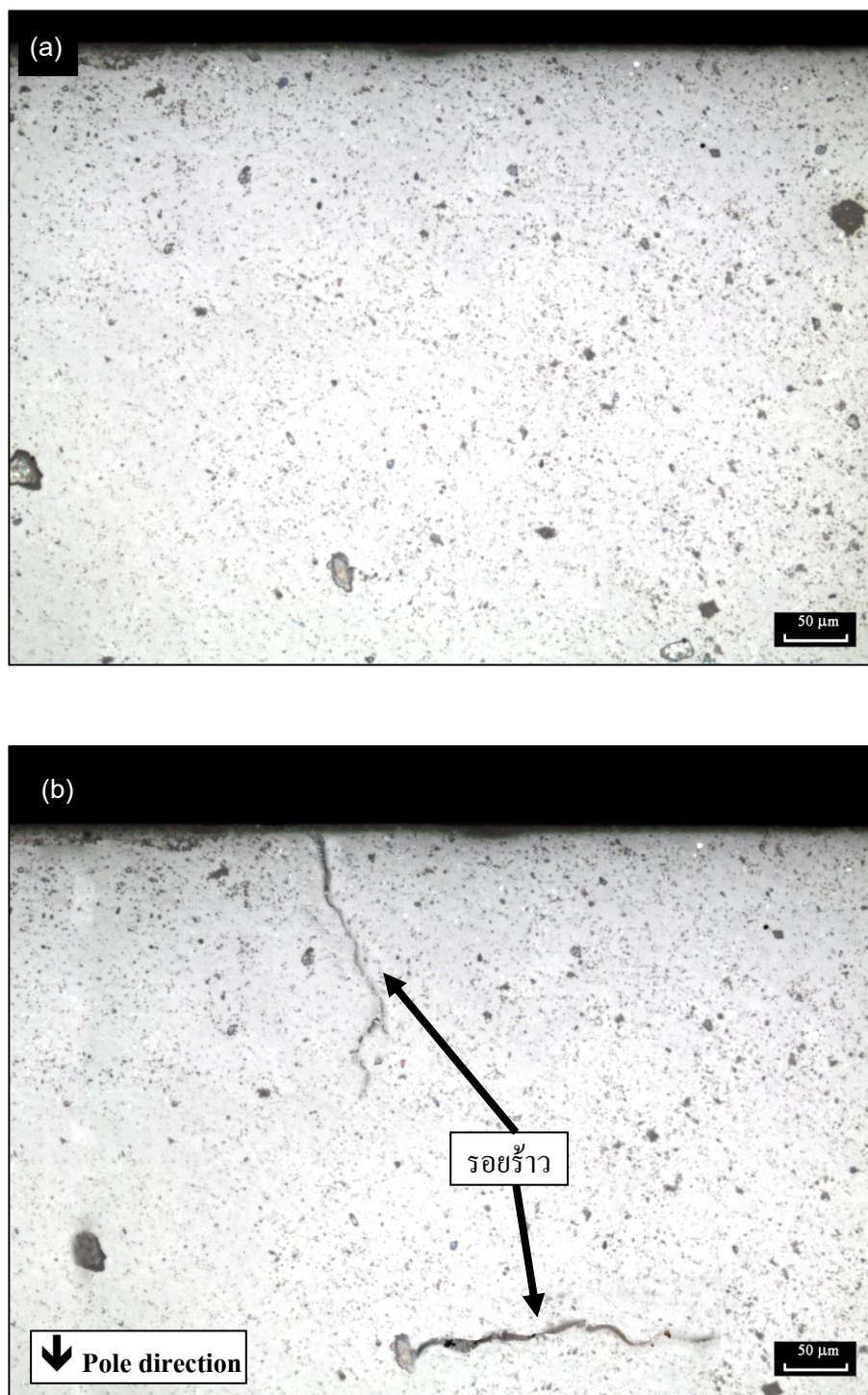


รูปที่ 4.62 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชั้นสารตัวอย่าง  $x=0.04$  ที่กำลังขยาย 200 เท่า  
 (a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.63 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง  $x=0.08$  ที่กำลังขยาย 200 เท่า  
(a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า





รูปที่ 4.64 ภาพถ่ายพื้นผิวบริเวณขอบชิ้นสารตัวอย่าง  $x=0.12$  ที่กำลังขยาย 200 เท่า  
(a) ก่อนทดสอบ (b) หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

#### 4.8 สรุป

จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ สามารถสรุปผลการเสื่อมสภาพของสารประกอบ KNN-LST ( $K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  ที่เกิดจากการทดสอบการเกิดความล้าจากการเปลี่ยนขั้วภายในสารตัวอย่าง เมื่อ  $x=0.00, 0.04, 0.08$  และ  $0.12$  ที่สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ความถี่ 50 Hz ได้ดังตารางที่ 4.9-4.11 โดยสามารถวิเคราะห์ได้จากการศึกษาขนาดของวงวนฮีสเทอรีซิส ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ค่าสนามไฟฟ้าลบหลังของวงวนฮีสเทอรีซิสที่เปลี่ยนแปลงไป ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีความเป็นไปได้ที่จะมาจากสาเหตุ 2 ประการคือ (1) เกิดจากการตรึงของผนังโดเมนซึ่งอาจสามารถวิเคราะห์ได้จากผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (2) เกิดจากความเสียหายบนผิวอิเล็กโทรดซึ่งตรวจสอบได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากผลการทดสอบพบว่าเมื่อปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เพิ่มขึ้นอัตราการเกิดความล้าจะมีค่าลดลง โดยเมื่อปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  สูงขึ้นการตรึงของผนังโดเมนเกิดได้น้อย (เกิดยาก) โดเมนสามารถเปลี่ยนทิศไปตามทิศของสนามไฟฟ้าได้ดีขึ้นส่งผลให้อัตราการลดลงของค่าโพลาริเซชันมีการลดลงน้อย แต่ก็ยังพบความเสียหายที่เกิดขึ้นบนผิวและภายในเนื้อ เนื่องจากความเครียดที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดรอยร้าวหรือรอยแตกของพื้นผิว ส่งผลให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากเกิดช่องว่างอากาศ และมลทินต่าง ๆ ที่แทรกเข้าไปในช่องว่างนั้น และยังพบว่าที่ 0.08 โมล นั้นเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับจากค่าโพลาริเซชันคงค้างหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ดังตารางที่ 4.10 เนื่องจากมีปริมาณการลดลงน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวอย่าง KNN-LST อื่น ๆ

ตารางที่ 4.9 สรุปผลการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติการเปลี่ยนทิศโดเมน

| อัตราส่วนการจัดเรียงตัวของโดเมน ( $A_1/A_2$ ) | สารตัวอย่าง |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
|                                               | KNN         | x=0.00 | x=0.04 | x=0.08 | x=0.12 |
| ก่อนทำขั้ว                                    | 3.408       | 3.208  | 3.139  | 1.891  | 1.245  |
| ก่อนทดสอบความล้า                              | 6.713       | 4.373  | 4.250  | 3.220  | 2.991  |
| หลังทดสอบความล้า                              | 2.662       | 2.919  | 2.908  | 2.085  | 1.692  |
| ค่า Pole density ก่อนทดสอบความล้า (m.r.d)     | 1.488       | 1.147  | 1.118  | 1.30   | 1.558  |
| ค่า Pole density หลังทดสอบความล้า (m.r.d)     | 0.842       | 0.937  | 0.929  | 1.066  | 1.213  |

ตารางที่ 4.10 สรุปผลการเติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

| สมบัติทางไฟฟ้า                                                | สารตัวอย่าง |         |         |        |         | เงื่อนไขการวัด                   |
|---------------------------------------------------------------|-------------|---------|---------|--------|---------|----------------------------------|
|                                                               | KNN         | x=0.00  | x=0.04  | x=0.08 | x=0.12  |                                  |
| ค่าคงที่ไพอีโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) (pC/N)                  | 81.2        | 104.6   | 150.4   | 191.6  | 249     | -                                |
| ความหนาแน่น ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )                   | 4.088       | 4.191   | 4.119   | 4.161  | 4.207   | อาร์คิมิดีส                      |
| อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) (C)                                    | 424         | 410     | 353     | 342    | 305     | 1 V 1 kHz                        |
| ค่าความจุไฟฟ้า ( $C_p$ ) (pF)                                 | 52.83       | 121.52  | 136.75  | 175.31 | 230.65  | 1 V<br>100 kHz                   |
| ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ )                         | 855.46      | 1089.26 | 1322.03 | 1659.6 | 1987.73 |                                  |
| ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (+ $P_r$ ) ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | 10.34       | 13.30   | 15.77   | 18.53  | 22.70   | $\pm 2.5 \text{ kV/mm}$<br>50 Hz |
| ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (- $P_r$ ) ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | -9.79       | -15.15  | -17.05  | -21.75 | -27.80  |                                  |
| สนามไฟฟ้าลบล้าง (+ $E_c$ ) (kV/cm)                            | 12.75       | 14.86   | 13.49   | 13.63  | 14.00   |                                  |
| สนามไฟฟ้าลบล้าง (- $E_c$ ) (kV/cm)                            | -14.83      | -20.26  | -18.04  | -19.29 | -18.92  |                                  |

หมายเหตุ จากการทดสอบที่  $\pm 2.5 \text{ kV/mm}$  50 Hz

เครื่องหมายลบ (-) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ลดลง

เครื่องหมายบวก (+) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้น



ตารางที่ 4.11 สรุปผลการเติมสารเจือ Ta<sup>5+</sup> ใน KNN-LST ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า (1,000,000 รอบ)

| สมบัติทางไฟฟ้า                                                        | ปริมาณการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า (ร้อยละ) |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                                                       | KNN                                         | x=0.00 | x=0.04 | x=0.08 | x=0.12 |
| ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) (pC/N)                            | -88.35                                      | -41.86 | -49.73 | -47.58 | -47.37 |
| ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่ 1 V<br>100 kHz              | -66.16                                      | -38.46 | -45.95 | -44.67 | -38.80 |
| ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (+P <sub>r</sub> ) ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | -94.53                                      | -85.50 | -84.65 | -77.27 | -82.73 |
| ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (-P <sub>r</sub> ) ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | -94.57                                      | -87.54 | -85.47 | -80.77 | -85.24 |
| สนามไฟฟ้าลบล้าง (+E <sub>C</sub> ) (kV/cm)                            | +38.16*                                     | -1.94  | -3.08  | -1.78  | -0.26  |
| สนามไฟฟ้าลบล้าง (-E <sub>C</sub> ) (kV/cm)                            | +32.09*                                     | -7.79  | -7.15  | -8.11  | -0.62  |

หมายเหตุ จากการทดสอบที่  $\pm 2.5$  kV/mm 50 Hz

เครื่องหมายลบ (-) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ลดลง

เครื่องหมายบวก (+) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้น

\*ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

## บทที่ 5

### สรุป และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุป

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาวัสดุโพซิโวลีกริกปลดสารตะกั่วกลุ่มอัลคาไลน์ โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต  $K_{0.52}Na_{0.48}NbO_3$  (KNN) โดยการเติมสารเจือ (dopant) ลิเทียม ( $Li^+$ ) แอนติโมนี ( $Sb^{5+}$ ) ที่อัตราส่วนคงที่ ปริมาณ 0.04 โมล เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และเติมแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ  $x=0.00, 0.04, 0.08$ , และ 0.12 โมล เข้าไปในระบบสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น มีสูตรทางเคมี คือ  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  (KNN-LST) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction เฝ้าให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีอัดแบบแห้ง (dry pressing) ด้วยแรงอัด 130 MPa จากนั้นอัดด้วยวิธีการอัดเท่ากันทุกทิศทาง (CIP) ด้วยแรงอัด 250 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1130 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อนำมาศึกษาผลของการเติมสารเจือแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ที่มีผลต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า และเพื่อศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเนื่องจากความล้าทางไฟฟ้าของสารโพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต ที่เติมสารเจือต่าง ๆ ภายใต้สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV จำนวน 1,000 – 1,000,000 รอบ ที่ความถี่ 50 Hz ซึ่งการดำเนินงานวิจัยวิทยานิพนธ์ดังกล่าวสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ โดยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

##### 1. จากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของ KNN-LST ที่เติม

สารเจือ  $Ta^{5+}$  ปริมาณ 0.00, 0.04, 0.08, และ 0.12 โมล ที่สนามไฟฟ้า  $\pm 2.5$  kV ต่อความหนา 1 มิลลิเมตร ความถี่ 50 Hz ที่จำนวน 1,000,000 รอบ ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าอัตราเสื่อมสภาพการมีขั้วลดลงตามปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากการเติมสารเจือนั้น ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นภายในโครงสร้าง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการตรึงของโดเมนไว้ตามทิศทางที่เหนี่ยวนำชั่วคราว ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงของค่า pole density และค่าคงที่โพซิโวลีกริก ผลการทดสอบสามารถอธิบายพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าได้ว่า สาเหตุการเกิดความล้าทางไฟฟ้านั้น มี 2 ประการคือ

##### 1.1 เกิดจากผลการตรึงของผนังโดเมน (Domain pinning effect) (Park et al.,

1997 ; Brennan et al., 1998) และ ความล้าจากการถูกตรึงของโดเมนจะส่งผลให้โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้เนื่องจากถูกตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ หรือ ช่องว่างออกซิเจน ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่าผลการตรึงของโดเมน ส่งผลทำให้โพลาริเซชัน หรือ โดเมนภายใน ไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์

การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจะเห็นได้จากค่าความสูงของระนาบ (002) (200) สำหรับโครงสร้าง เทตระโกนอล และ (102) ต่อ (201) สำหรับโครงสร้างออร์โธโรมบิก ที่เปลี่ยนไปและค่า pole density ที่ลดลง ส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้า ทั้งค่าคงไดอิเล็กทริกและค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริกลดลง โดยสมบัติทางไฟฟ้าจะแปรผันแบบผกผันกับจำนวนรอบสนามไฟฟ้า

1.2 เกิดจากความเสียหายบนผิวอิเล็กโทรดและภายในสารตัวอย่าง KNN-LST (Shieh et al., 2006; Westram et al., 2009) เมื่อโดเมนไม่สามารถเปลี่ยนทิศ โดเมนข้างเคียงที่สามารถเปลี่ยนได้จะเกิดการตรึงของผนังโดเมนเอาไว้ เมื่อจำนวนรอบไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้น จะเกิดความเครียดสะสมภายในชั้นสารตัวอย่าง จากนั้นจะเริ่มแตกร้าออกไปตามแนวขอบเกรน จะเห็นรอยแตกร้าได้อย่างชัดเจนทั้งที่ขอบและภายในชั้นสารตัวอย่าง ความเสียหายบนผิวอิเล็กโทรดส่งผลให้สนามไฟฟ้าที่ตกคร่อมชั้นสารตัวอย่างมีค่าลดลง โพลาริเซชันที่เกิดจากสนามไฟฟ้าง่ายๆจึงมีค่าลดลงตามไปด้วย ส่วนรอยแตกร้าเกิดขึ้นภายในชั้นสารตัวอย่าง KNN-LST จะส่งผลให้ภายในชั้นสารตัวอย่างเกิดช่องว่างอากาศ และมลทินต่าง ๆ มีมากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสารเซรามิกมีค่าลดลง โดยค่าไดอิเล็กทริกจะแปรผันตรงกับค่าโพลาริเซชันซึ่งจะส่งผลทำให้ค่าโพลาริเซชันมีค่าลดลงด้วย ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ตรวจสอบที่ขอบและภายในชั้นสารตัวอย่างสามารถพิสูจน์ และยืนยันถึงความเสียหายที่เกิดบนพื้นผิวสารตัวอย่าง KNN-LST ที่เกิดความล้าทางไฟฟ้าได้

จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถอธิบายถึงผลของการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่มีต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าได้ว่าการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  สามารถช่วยลดการเกิดความล้าทางไฟฟ้าได้เนื่องจากการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  เข้าไปในโครงสร้างของสารเซรามิก KNN-LST ทำให้สารมีสภาพแนวโน้มแสดงลักษณะฮาร์ดเซรามิก (hard ceramic) เพิ่มขึ้นคือต้องใช้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการทำให้เกิดโพลาไรเซชัน และทำให้วงวนเกิดการอิ่มตัว การเสื่อมสภาพการมีขั้ว (depolarization) ก็เกิดขึ้นได้ยากกว่าเซอร์ฟเซรามิก (Henderson, 2004) และยังพบว่าที่ 0.08 โมล นั้นเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับจากค่าโพลาริเซชันคงค้างหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าเนื่องจากที่ปริมาณการเติมนี้มีปริมาณการลดลงน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสูตรอื่น

2. จากการศึกษาผลของการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ใน KNN-LST เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) สารตัวอย่างมีแนวโน้มเปลี่ยนจากวัฏภาคออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ไปเป็นเททระโกนอล (tetragonal) โดยสารตัวอย่าง KNN จะแสดงวัฏภาคออร์โธโรมบิก สารตัวอย่างที่มีปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.00 โมล จะเริ่มเห็น peak ของระนาบ (002) และ (200) ที่แสดงถึงวัฏภาคเททระโกนอล และจะชัดเจนมากขึ้น ที่ปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.04, 0.08, และ 0.12 โมล ตามลำดับ สารตัวอย่างที่มีปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  0.00-0.12 โมล มีโดเมนที่ผสมกันอยู่ระหว่างสองวัฏภาคข้างต้นที่กล่าวมา ซึ่งบริเวณนี้มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกาคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าความจุไฟฟ้า และค่าโพลาริเซชันให้สูงขึ้นสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่เติมเข้าไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา มีข้อแนะนำในการดำเนินวิจัยดังนี้

1. ถ้าขึ้นสารตัวอย่างที่ใช้มีความหนามาก แรงดันไฟฟ้าที่ใช้จะต้องค่าสูงตามไปด้วย ระหว่างการทดลองอาจเกิดอันตรายได้ ดังนั้นจึงควรควบคุมความหนาของชั้นสารตัวอย่างไม่ให้หนาจะเกินขีดความสามารถของเครื่องจ่ายแรงดันไฟฟ้า การลดค่าแรงดันไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบการเกิดความล้าทางไฟฟ้าจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อให้การทดสอบนั้นมีความปลอดภัยมากขึ้น

2. การทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ควรทดสอบในห้องที่มีความชื้นต่ำหรือมีการควบคุมอุณหภูมิและความชื้น หากมีความชื้นมากเกินไปจะไม่สามารถทำการทดสอบได้เพราะอาจทำให้เกิดการเบรคดาวน์เร็วขึ้น และทำให้ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบเกิดการผิดเพี้ยน

## เอกสารอ้างอิง

- Arias, Irene, Serebrinsky, S, & Ortiz, Michael. (2006). A phenomenological cohesive model of ferroelectric fatigue. **Acta materialia**, 54(4), 975-984.
- Arlt, G. (1990). Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. **Journal of materials science**, 25(6), 2655-2666.
- Arlt, G., & Hennings, D. (1985). Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, 58(4), 1619-1625.
- Brennan, Ciaran. (1993). Model of ferroelectric fatigue due to defect/domain interactions. **Ferroelectrics**, 150(1), 199-208.
- Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, 61, 1267.
- Egerton, L, & Dillon, Dolores M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, 42(9), 438-442.
- Feng, Z., and Or, S.W. (2009). Phase transition-induced high electromechanical activity in  $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$  lead-free ceramic system. **Journal of Alloys and Compounds**, 480(2), L5-L8.
- Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2004). Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (NaK) NbO–LiNbO ceramics. **Applied physics letters**, 85, 4121.
- Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2005).  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -LiTaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. **Materials Letters**, 59(2-3), 241-244.
- Gusakova, LG, Ishchuk, VM, Kisel, NG, Kuzenko, DV, and Spiridonov, NA. (2010). Modified potassium sodium niobate based lead free piezoceramics. **Functional Materials**, 17(4), 528-532.
- Haertling, Gene H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, 82(4), 797-818.
- Henderson, IR. (2004). Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications. **APC international Ltd.**

- Higashide, K., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2007). Temperature dependence on the piezoelectric property of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$  ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 27(13-15), 4107-4110.
- Hollenstein, E., Damjanovic, D., and Setter, N. (2007). Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 27(13-15), 4093-4097.
- Hollenstein, E., Davis, M., Damjanovic, D., and Setter, N. (2005). Piezoelectric properties of Li-and Ta-modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics. **Applied physics letters**, 87(18), 182905-182905-182903.
- Inagaki, Y., Kakimoto, K., and Kagomiya, I. (2010). Ferroelectric Domain Characterization of Orthorhombic Sodium–Potassium Niobate Piezoelectric Crystals. **Journal of the American Ceramic Society**.
- Invictor. (2006, 2008-12-13). IP Avenger modules now RoHS compliant. Retrieved 12 มกราคม 2555, from <http://www.invictor.se/default.asp>
- Jaffe, Bernard. (1971). **Piezoelectric ceramics** (Vol. 3): Academic press.
- Jones, Jacob L, Hoffman, Mark, and Bowman, Keith J. (2005). Saturated domain switching textures and strains in ferroelastic ceramics. **Journal of applied physics**, 98(2), 024115-024115-024116.
- Juan, D., Jinfeng, W., Guozhong, Z., and Xijie, Y. (2011). Phase transition behavior and piezoelectric properties of low-Li and high-Sb modified KNN based piezoceramics. **Physica B: Condensed Matter**.
- Kakimoto, K., Akao, K., Guo, Y., and Ohsato, H. (2005). Raman scattering study of piezoelectric  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  ceramics. **Japanese journal of applied physics**, 44, 7064.
- Kakimoto, K., Hayakawa, Y., and Kagomiya, I. (2010). Low-Temperature Sintering of Dense  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  Piezoelectric Ceramics Using the Citrate Precursor Technique. **Journal of the American Ceramic Society**, 93(9), 2423-2426.
- Kakimoto, K., Imura, T., Fukui, Y., Kuno, M., Yamagiwa, K., Mitsuoka, T., and Ohbayashi, K. (2007). Processing of Piezoelectric  $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  Porous Ceramics and  $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3/\text{KNbO}_3$  Composites. **Jpn J Appl Phys**, 46(10), 7089-7093.

- Kakimoto, K., Masuda, I., and Ohsato, H. (2003). Ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{KNbO}_3$  ceramics containing small amounts of  $\text{LaFeO}_3$ . **Japanese journal of applied physics. Pt. 1, Regular papers and short notes**, 42(9), 6102-6105.
- Kakimoto, K.I., Sugiyama, K., and Kagomiya, I. (2010). Direct synthesis of platelet  $\text{KNbO}_3$  particles using  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  precursor and  $\text{KNO}_3$  self-flux. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 118(1380), 696-700.
- Lin, D., Kwok, K.W., and Chan, H.L. (2009). Effect of Alkali Elements Content on the Structure and Electrical Properties of  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.04}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 92(11), 2765-2767.
- Littlepc.com. (2003). RoHS Statement of Compliance. Retrieved 15 มกราคม 2555, from <http://www.littlepc.com/rohs.htm>
- Matsubara, M., Yamaguchi, T., Sakamoto, W., Kikuta, K., Yogo, T., and Hirano, S. (2005). Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 88(5), 1190-1196.
- Matthias, BT, and Remeika, JP. (1951). Dielectric properties of sodium and potassium niobates. **Physical Review**, 82, 727-729.
- Mgbemere, H.E., Herber, R.P., and Schneider, G.A. (2009). Investigation of the dielectric and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics close to the phase boundary at  $(\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65})\text{NbO}_3$  and partial substitutions with lithium and antimony. **Journal of the European Ceramic Society**, 29(15), 3273-3278.
- Mgbemere, Henry, Fernandes, Rodrigo P, Hinterstein, Manuel, and Schneider, Gerold A. (2011). Temperature-dependent synchrotron powder diffraction phase studies of  $(\text{K}_{0.37}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.03})(\text{Nb}_{0.87}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.03})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics. **Zeitschrift für Kristallographie**, 226(2), 138-144.
- Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Sutapun, M., Boonchom, B., and Vittayakorn, N. (2011). Phase transition behaviour and electrical properties of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3\text{-LiSbO}_3$  piezoelectric ceramics. **Current Applied Physics**, 11(3), 434-437.

- Pintilie, L, Vrejoiu, I, Hesse, D, and Alexe, M. (2006). Polarization fatigue and frequency-dependent recovery in Pb (Zr, Ti) O epitaxial thin films with SrRuO electrodes. **Applied physics letters**, 88, 102908.
- Pojprapai, Soodkhet, Russell, Jennifer, Man, Hou, Jones, Jacob L, Daniels, John E, and Hoffman, Mark. (2009). Frequency effects on fatigue crack growth and crack tip domain-switching behavior in a lead zirconate titanate ceramic. **Acta Materialia**, 57(13), 3932-3940.
- Rödel, J., Jo, W., Seifert, K.T.P., Anton, E.M., Granzow, T., and Damjanovic, D. (2009). Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 92(6), 1153-1177.
- Rödel, J., Kouna, A.B.N., Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Bierwisch, A., et al. (2009). Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025. **Journal of the European Ceramic Society**, 29(9), 1549-1560.
- Rubio-Marcos, F., Ochoa, P., and Fernandez, JF. (2007). Sintering and properties of lead-free (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb) O<sub>3</sub> ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 27(13-15), 4125-4129.
- Saito, Y., and Takao, H. (2006). High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K, Na) NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> solid solution system. **Ferroelectrics**, 338(1), 17-32.
- Shirane, G, Newnham, R, and Pepinsky, R. (1954). Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO<sub>3</sub> and (Na, K)NbO<sub>3</sub>. **Physical Review**, 96(3), 581.
- Skidmore, T.A., Comyn, T.P., and Milne, S.J. (2010). Dielectric and Piezoelectric Properties in the System:(1-x)[(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>)<sub>0.93</sub>-(LiTaO<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>]-x[BiScO<sub>3</sub>]. **Journal of the American Ceramic Society**, 93(3), 624-626.
- Storr, Wayne. (1999-2013, August 2012). Magnetic Hysteresis. **Electronics Tutorial about Magnetic Hysteresis**. Retrieved 2 September 2013, 2013, from <http://www.electronics-tutorials.ws/electromagnetism/magnetic-hysteresis.html>
- Su, L., Zhu, K., Bai, L., Qiu, J., and Ji, H. (2010). Effects of Sb-doping on the formation of (K, Na)(Nb, Sb)O<sub>3</sub> solid solution under hydrothermal conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, 493(1-2), 186-191.
- Thaieasyelec.com. (2011). RoHS มาตรฐานเพื่อสิ่งแวดล้อม. Retrieved 15 ธันวาคม 2554, from <http://www.thaieasyelec.com/index.php?lay=show=article&Ntype=1&Id=380010>



- Wang, H., Ruan, D., Dai, Y.J., and Zhang, X.W. (2011). Relationship between phase structure and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiTaO_3$  lead-free ceramics. **Current Applied Physics**.
- Wang, K., and Li, J.F. (2010). Domain Engineering of Lead-Free Li-Modified (K, Na)  $NbO_3$  Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity. **Advanced Functional Materials**, 20(12), 1924-1929.
- Wood, Elizabeth A. (1951). Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other  $ABO_3$  compounds. **Acta Crystallographica**, 4(4), 353-362.
- Yang, Z., Chang, Y., Liu, B., and Wei, L. (2006). Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiSbO_3$  ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, 432(1), 292-298.
- Yang, Z., Chang, Y., and Wei, L. (2007). Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free  $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3$  piezoelectric ceramics. **Applied physics letters**, 90(4), 042911-042911-042913.
- Yu, Li, Yu, Shou-Wen, and Feng, Xi-Qiao. (2007). Effects of electric fatigue on the butterfly curves of ferroelectric ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, 459(1), 273-277.
- Zang, G.Z., Wang, J.F., Chen, H.C., Su, W.B., Wang, C.M., Qi, P., et al. (2006). Perovskite  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O_3$  lead-free piezoceramics. **Applied physics letters**, 88(21), 212908-212908-212903.
- Zhang, Chong, Chen, Zhong, Ji, Wei-jing, Wang, Lei, Chen, YB, Yao, et al. (2011). Crystal structures and electrical properties of  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ – $xBi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$  lead-free ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 509(5), 2425-2429.
- Zhang, S., Xia, R., Hao, H., Liu, H., and Shrout, T.R. (2008). Mitigation of thermal and fatigue behavior in  $KNaNbO_3$ -based lead free piezoceramics. **Applied physics letters**, 92, 152904.
- Zhang, S., Xia, R., and Shrout, T.R. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? **Journal of Electroceramics**, 19(4), 251-257.
- Zhou, Y., Guo, M., Zhang, C., and Zhang, M. (2009). Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramic. **Ceramics International**, 35(8), 3253-3258.

Zuo, Ruzhong, Fu, Jian, and Lv, Danya. (2009). Phase Transformation and Tunable Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{Ta}_x)\text{O}_3$  System. **Journal of the American Ceramic Society**, 92(1), 283-285.

## Output จากโครงการวิจัย

### 1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

#### ฐานข้อมูล ISI

1. Chunmanus Uthaisar, Puripat Kantha, Rattikorn Yimnirun, **Soodkhet Pojprapai** (2012). Effect of Sintering Temperature of Lead-free  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  Ceramics on Piezoelectric Properties. Integrated Ferroelectrics. Vol.149: 114-120. (ภาคผนวกที่ 1: Reprint)
2. Thanakorn Iamsasri, Goknur Tutuncu, Chunmanus Uthaisar, **Soodkhet Pojprapai** and Jacob L. Jones (2013). Analysis methods for characterizing ferroelectric/ferroelastic domain reorientation in orthorhombic perovskite materials and application to Li-doped  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ . Journal Materials Science. Vol. 48: 6905-6910. (ภาคผนวกที่ 2: Reprint)

### 2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์
- เชิงนโยบาย
- เชิงสาธารณะ

#### เชิงวิชาการ

### 3. ผลงานอื่นๆ

#### สิทธิบัตร

### การเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาในระดับชาติ

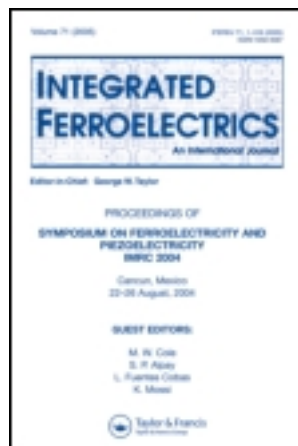
1. ชื่นมนัส อุทัยสาร, ฤดีมาศ กลอนโพธิ์, วัฒนา สารกล้า, สมฤทัย มาตเมฆ, สุปราณี สุริวงษ์, สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุดเขตต์ พจน์ประไพ, พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว (โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต, **KNN-Li**). การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36 (วทท 36). **26-28 ตุลาคม 2553**. กรุงเทพฯ, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยโปสเตอร์]
2. Chunmanus Uthaisar, Supattra Wongsanmai and Soodkhet Pojprapai. **Electrical Fatigue Behavior of Lead-Free Ferroelectric (Potassium Sodium Niobate, KNN) Ceramic**. The 4th Suranaree University of Technology Graduate Conference (SUTGrad4). July 7-8, 2011, Nakhon Ratchasima, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
3. Chunmanus Uthaisar, Puripat Kantha, Rattikorn Yimnirun, Soodkhet Pojprapai (2012). **Effect of Sintering Temperature of Lead-free ( $K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04}$ )( $Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x$ )O<sub>3</sub> Ceramics on Piezoelectric Properties**. The INAMM-Special International Workshop and Symposium on Emerging Frontiers in Multiferroics and Electronic Metamaterials. December 9-10, 2012. Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยโปสเตอร์]

**ภาคผนวก 1**

**Reprint**

**ภาคผนวก 2**

**Reprint**



## Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/ginf20>

### Effect of Sintering Temperature of Lead-free $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$ Ceramics on Piezoelectric Properties

Chunmanus Uthaisar<sup>a c</sup>, Puripat Kantha<sup>a c</sup>, Rattikorn Yimnirun<sup>b c</sup> & Soodkhet Pojprapai<sup>a c</sup>

<sup>a</sup> School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

<sup>b</sup> School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

<sup>c</sup> Smart Materials and Intelligent System Research Unit, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Published online: 07 Dec 2013.

To cite this article: Chunmanus Uthaisar, Puripat Kantha, Rattikorn Yimnirun & Soodkhet Pojprapai (2013) Effect of Sintering Temperature of Lead-free  $(K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  Ceramics on Piezoelectric Properties, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 149:1, 114-120, DOI: [10.1080/10584587.2013.853588](http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.853588)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.853588>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>



# Effect of Sintering Temperature of Lead-free $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ Ceramics on Piezoelectric Properties

CHUNMANUS UTHAISAR,<sup>1,3</sup> PURIPAT KANTHA,<sup>1,3</sup>  
RATTIKORN YIMNIRUN,<sup>2,3</sup> AND SOODKHET POJPRAPAI<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>2</sup>School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>3</sup>Smart Materials and Intelligent System Research Unit, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

*Currently, lead-free piezoelectric ceramics are being investigated to replace lead-contained piezoelectric ceramics such as PZT. In this work, the effect of sintering temperature on piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics, where  $x = 0$ , and  $0.12$ , (KNN-LST) was studied. KNN-LST ceramics were synthesized by the solid state method and sintered at different sintering temperatures ( $1000$ – $1200^\circ\text{C}$ ) for  $4$  h in a normal atmospheric pressure. It was found that there was different optimum sintering temperatures for each composition. The samples sintered at the optimum sintering temperatures exhibited relatively high density and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ).*

**Keywords** Lead-free piezoelectric; ferroelectric, KNN-LST ceramic; sintering temperature

## 1. Introduction

Lead-contained piezoelectric ceramics such as lead zirconate titanate (PZT) are the most widely used for transducer and actuator applications because they exhibit excellent piezoelectric properties [1–2]. However, these ceramics are toxic to the body and the environment. Therefore, many researchers are trying to develop lead-free piezoelectric ceramics such as BNT, NT, KNN and BT ceramics of which the piezoelectric properties are equivalent to or better than such lead-based piezoelectric ceramics. One of the most interesting lead-free piezoelectric ceramics is potassium sodium niobate ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) based ceramics. It was reported that  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  has a piezoelectric charge constant,  $d_{33}$ , of  $80$ – $120$  pC/N [4–7]. Recently, exceptionally high piezoelectric properties were reported in the  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ – $\text{LiTaO}_3$ – $\text{LiSbO}_3$  system by Y. Saito et al. [3]. They reported that such KNN based ceramics, which is prepared by a complex processing method, exhibit  $d_{33}$  values over  $400$  pC/N. Moreover, high piezoelectric charge constant  $d_{33} > 200$  pC/N has been reported

Received December 9, 2012; in final form August 25, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: soodkhet@sut.ac.th

for modified  $K_{0.5}Nb_{0.5}NbO_3$  with lithium, antimony, tantalum, barium and titanium dopant [4–12]. It was found that the substitution of such dopants at the A and B sites of the  $ABO_3$  perovskite structure can improve densification and piezoelectric properties of KNN based ceramics [4–7]. In addition to the dopants, the fabrication process such as pressing/forming, calcination, and sintering is one of the keywords to improve the piezoelectric properties of the ceramics.

The aim of this work is to study the relationship between the microstructure, crystal structure and the piezoelectric and dielectric properties as a function of the sintering temperature for modified KNN piezoelectric ceramics of the  $(Na, K, Li)(Nb, Ta, Sb)O_3$  system.

## 2. Experimental

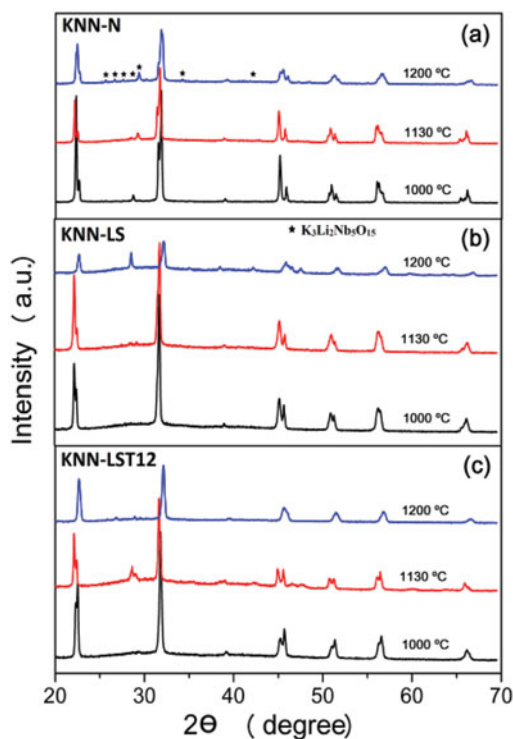
KNN-LST ( $K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  ( $x = 0, 0.12$ ) and KNN-N ( $K_{0.52}Nb_{0.46}NbO_3$ ) were synthesized by solid state reaction. They were prepared from  $Nb_2O_5$  (99.90%),  $Na_2CO_3$  (99.90%),  $K_2CO_3$  (99.00%),  $LiCO_3$  (98.50%),  $Sb_2O_5$  (99.995%) and  $Ta_2O_5$  (99.99%) respectively. To obtain the homogeneous powder particles, each oxide powder was milled 24 hr in ethanol. Then the powder was dried in an oven at  $180^\circ C$  to remove the ethanol. After drying, it was ground and sieved to obtain the finer particle. Each oxide powder was mixed by using wet milling 24 hr in ethanol. This homogeneous powder was put into a crucible and then calcined at  $850^\circ C$  for 6 h. After that, the powder was mixed with PVA 5%wt. and sieved by using a  $425\ \mu m$  (120 mesh) sieve. The powder was formed into disk shape with diameter of 12 mm and thickness of 1 mm by using a uniaxial hydraulic pressing machine (CARVER) at 130 MPa and cold isostatic pressing machine (Avure Technologies Inc. LCIP22260) at 250 MPa. The samples, then, were sintered at  $1000$ – $1200^\circ C$  at normal atmospheric pressure for 4 h. with heating/cooling rate of  $5^\circ C/min$ . For electrical properties measurement, the sintered KNN-N and KNN-LST samples were ground and polished by using 1800-grit to 2000-grit sandpaper. The polished samples with a diameter of 10 mm and thickness of 1 mm were coated by gold electrodes using a sputtering machine (JEOL-JFC-1100E). The samples sintered at  $1130^\circ C$  were poled along the thickness direction at  $200^\circ C$  in a silicon oil bath under a DC electric field of 2.5 kV/mm for 30 min while those sintered at 1000 and  $1200^\circ C$  were poled at 2.0 kV/mm. It is noted that the later samples broke down when the poling field exceeded 2.0 kV/mm.

Crystal structures of the sintered sample were characterized by X-ray diffraction technique (XRD) (BLUKER AXS-D5005). The microstructure of the sintered samples was observed by a scanning electron microscope (SEM) (JEOL-5800). The bulk density was measured by Archimedes method at room temperature. The piezoelectric constant;  $d_{33}$  was measured at room temperature using a quasi-static method by a piezo- $d_{33}$  meter (APC product inc. S5865). The room temperature dielectric constant was carried out at 100 kHz using an LCR meter (GW INSTRON LCR-821).

## 3. Result and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) KNN-N, (b) KNN-LS and (c) KNN-LST12 ceramics which are sintered at  $1000^\circ C$ ,  $1130^\circ C$  and  $1200^\circ C$ . All XRD pattern indicated that the samples show perovskite structure. The second phase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  was observed around  $2\theta \sim 26$ – $30^\circ$  and was indexed by using the JCPDS pattern (034-0122) [5].

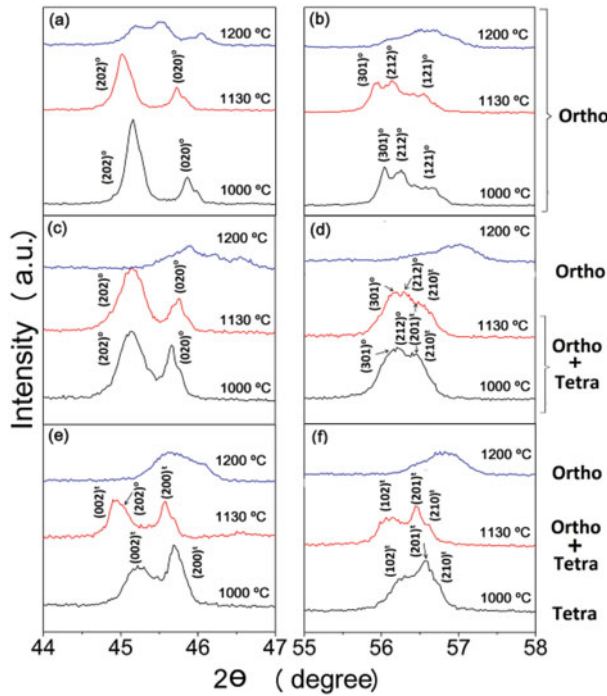
Figure 2 shows the XRD patterns in the ranges of  $44^\circ$  to  $47^\circ$  and  $55^\circ$  to  $58^\circ$ . All XRD patterns obtained from KNN-N represent orthorhombic phase as shown in



**Figure 1.** XRD patterns of (a) KNN-N, (b) KNN-LS and (c) KNN-LST12 ceramics with varying sintering temperature. (Color figure available online.)

Fig. 2(a–b). XRD of KNN-LS sintered at 1000 and 1130°C exhibits mixture of orthorhombic and tetragonal phase while those samples sintered at 1200°C shows orthorhombic phase (see Fig. 2(c–d)). XRD patterns of KNN-LST12 sintered at 1000°C, 1130°C, and 1200°C represents tetragonal, mixture of orthorhombic, and tetragonal phase, respectively (see Fig. 2(e–f)). The orthorhombic and tetragonal phase was indexed by using the JCPDS pattern 071-271 and 071-0945, respectively. It is noticed that the XRD patterns obtained from the samples sintered at 1200°C exhibits broad peak which could be attributed to the grain size effect which is evidenced by micrographs in Fig. 3.

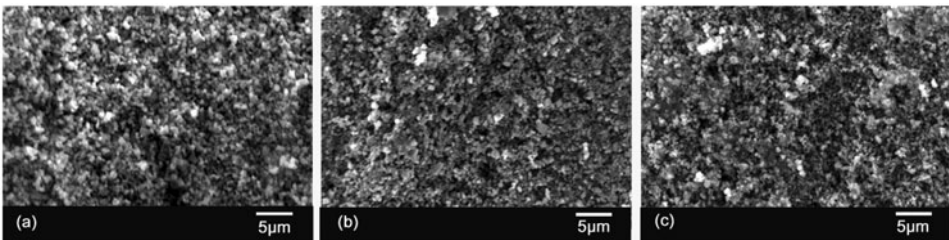
Figure 3(a–c) shows the scanning electron micrographs of ceramics sintered at 1000°C. From this figure, it can be seen that the chemical reaction may not be complete to form a crystal structure. On the other hand, the microstructure of ceramics sintered at 1130°C and 1200°C show more clear crystal structure compared to the samples sintered at 1000°C (see Fig. 4(a–f)). KNN-N sintered at 1130°C has fine grains ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) while the ceramic sintered at 1200°C has coarse grains ( $\sim 15 \mu\text{m}$ ). This can be a result of grain growth due to an increasing of sintering temperature. The KNN-LS sintered at 1130°C has fine grains ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) (see Fig. 4(c)) while the ceramic sintered at 1200°C has coarse grains ( $\sim 7 \mu\text{m}$ ) (see Fig. 4(d)). KNN-LST12 sintered at 1130°C has fine grains ( $\sim 1\text{--}3 \mu\text{m}$ ) (see Fig. 4(e)) while the ceramic sintered at 1200°C has coarse grains ( $\sim 5\text{--}6 \mu\text{m}$ ) (see Fig. 4(f)). The smallest grain size was found in the sintered KNN-LST12 samples when compared with other composition. This indicates that the addition of Li, Sb and Ta are affected on the grain size of KNN ceramics [13]. Not only that, a bimodal distribution was clearly found



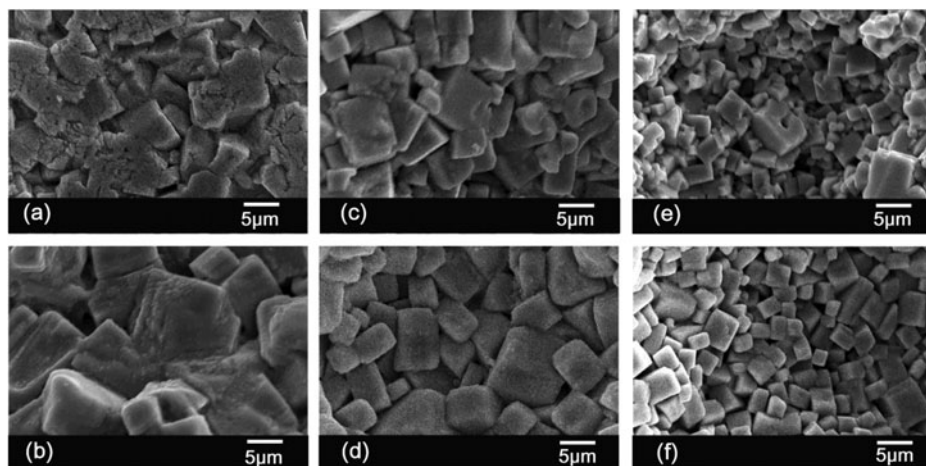
**Figure 2.** XRD patterns of (a–b) KNN-N, (c–d) KNN-LS and (e–f) KNN-LST12 ceramics showing a phase transition for  $2\theta = 44\text{--}47^\circ$  and  $55\text{--}58^\circ$ . (Color figure available online.)

continuously with increasing Ta content. It is probably due to the larger ionic radius  $\text{Ta}^{5+}$  substitute into  $\text{Nb}^{5+}$  site, leading to the distortion of crystal structure [14].

Figure 5(a) shows the bulk densities of KNN-N, KNN-LS and KNN-LST12 as a function of sintering temperature. The density of all samples increase with increasing sintering temperature up to  $1130^\circ\text{C}$ , and then decrease further temperature higher. The maximum density of KNN-N, KNN-LS and KNN-LST12 were  $3.72\text{ g/cm}^3$ ,  $4.28\text{ g/cm}^3$  and  $4.41\text{ g/cm}^3$ , respectively for sintered ceramics at  $1130^\circ\text{C}$ . From this result, it was also found that the density of all sintered KNN-LST12 samples were higher than KNN-N and KNN-LS samples. This clarifies that the Ta doping and sintering temperature can improve the density of samples.

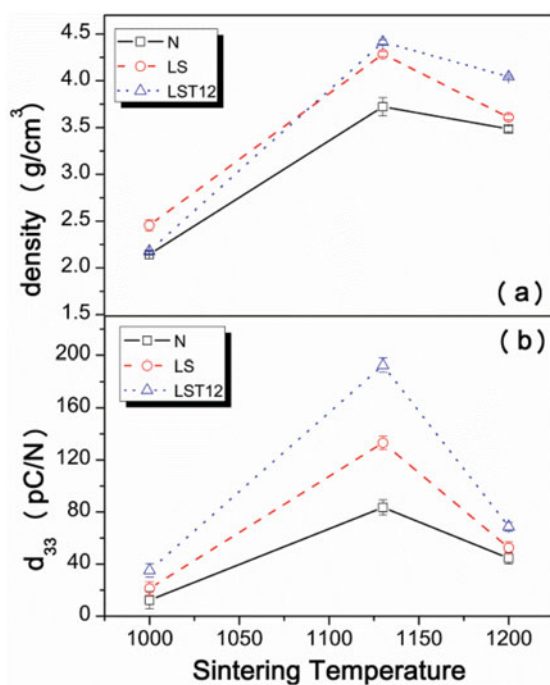


**Figure 3.** Scanning electron micrographs of (a) KNN-N, (b) KNN-LS and (c) KNN-LST12 ceramics sintered at  $1000^\circ\text{C}$ .

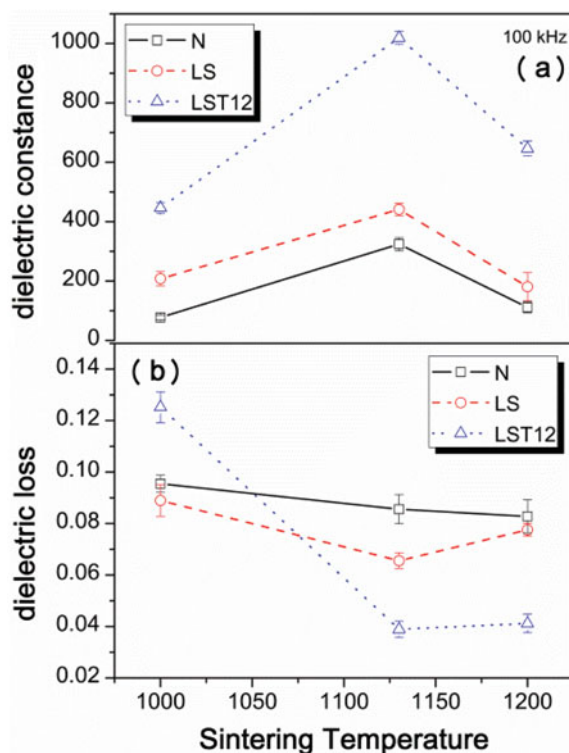


**Figure 4.** Scanning electron micrographs of (a, b) KNN-N, (c, d) KNN-LS and (e, f) KNN-LST12 ceramics sintered at 1130°C and 1200°C, respectively.

Figure 5(b) shows the piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) of all sintered samples as a function of sintering temperature. KNN-N ceramics show a maximum  $d_{33}$  of  $\sim 83$  pC/N for sintered 1130°C sample, while KNN-LS and KNN-LST12 ceramics show  $\sim 133$  and  $\sim 192$  pC/N, respectively as the same sintering temperature. The  $d_{33}$  value is related to the



**Figure 5.** (a) Bulk densities, (b)  $d_{33}$  of KNN-N, KNN-LS and KNN-LST12 as a function of sintering temperature. (Color figure available online.)



**Figure 6.** (a) Room temperature dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and (b) dielectric loss ( $\tan\delta$ ) of KNN-N, KNN-LS and KNN-LST12 as a function of sintering temperature. (Color figure available online.)

bulk density as shown in Fig. 5(a–b), which maximum value of those found at 1130°C. However, the sintering temperature increases to 1200°C,  $d_{33}$  value of all compositions decreased. The same trends was found in the room temperature dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) (see Fig. 6). A maximum value of the dielectric constant ( $\epsilon_r$ )  $\sim 1019$  with the lowest dielectric loss ( $\tan\delta$ )  $\sim 0.038$  was found for KNN-LST12 ceramics sintered at 1130°C. Therefore, the 12% Ta doped and sintered at 1130°C sample was selected as optimum composition.

#### 4. Conclusion

In this work, all ceramic samples were produced by solid-state reaction method. The optimum sintering temperature for prepare the KNN-N, KNN-LS and KNN-LST12 ceramics is 1130°C for 4 h. The crystal structure of ceramic samples was perovskite structure with different symmetry. KNN-N samples only represent orthorhombic phase while KNN-LS and KNN-LST12 ceramics represent the mixture of orthorhombic and tetragonal phase. The density of all ceramics increases with increasing sintering temperature and Ta content. The KNN-LST12 was found to be the best of all samples due to it showed maximum piezoelectric constant  $d_{33}$  ( $\sim 192$  pC/N) and dielectric constant ( $\sim 1019$ ) with low dielectric loss ( $\sim 0.038$ ). This result indicates that the optimum sintering temperature and Ta addition develops the dielectric and piezoelectric properties of KNN-based ceramics.

## Acknowledgments

This project is supported by Thai Research Fund (TRF5680095). S. Pojprapai would like to thank Associate Professor Dr. Jurassri and Dr. Veerayuth Lorprayoon for their kind support.

## References

1. Y. Chang, Z. Yang, L. Wei *et al.*, Effects of AETiO<sub>3</sub> (AE = Mg, Ca, Sr, Ba) additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics. *Materials Science and Engineering: A*. **437**, 2, 301–305, (2006).
2. F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J. Fernandez, Sintering and properties of lead-free (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb) O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **27**, 13–15, 4125–4129, (2007).
3. Y. Saito, H. Takao, T. Tani *et al.*, Lead-free piezoceramics. *Nature*. **432**, 7013, 84–87, (2004).
4. R. Muanghlua, S. Niemcharoen, M. Sutapun *et al.*, Phase transition behaviour and electrical properties of lead-free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub>-LiSbO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics*. **11**, 3, 434–437, (2011).
5. W. Liang, D. Xiao, W. Wu *et al.*, Effect of sintering temperature on phase transitions, properties and temperature stability of (K<sub>0.465</sub>Na<sub>0.465</sub>Li<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics*, 2011.
6. E. Hollenstein, D. Damjanovic, and N. Setter, Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **27**, 13–15, 4093–4097, (2007).
7. K. Higashide, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Temperature dependence on the piezoelectric property of (1-x)(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-xLiNbO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **27**, 13–15, 4107–4110, (2007).
8. J. H. Cho, Y. H. Lee, and B. I. Kim, Domain structure of orthorhombic (Li, K, Na)NbO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*. **11**, 2, 237–240, (2010).
9. H. Du, F. Tang, F. Luo *et al.*, Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Materials research bulletin*. **42**, 9, 1594–1601, (2007).
10. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (NaK)NbO-LiNbO ceramics. *Applied physics letters*. **85**, 4121, (2004).
11. G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen *et al.*, Perovskite (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>(LiSb)<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> lead-free piezoceramics. *Applied physics letters*. **88**, 21, 212908-212908-3, (2006).
12. Y. Dai, and X. Zhang, Phase transition behavior and electrical properties of lead-free (1-x)(0.98K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-0.02LiTaO<sub>3</sub>)-x (0.96Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.04BaTiO<sub>3</sub>) piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. **28**, 16, 3193–3198, (2008).
13. Z. Yang, Y. Chang, and L. Wei, Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.96-x</sub>Ta<sub>x</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. *Applied physics letters*. **90**, 4, 042911–042911–3, (2007).
14. H. Wang, D. Ruan, Y. J. Dai *et al.*, Relationship between phase structure and electrical properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Current Applied Physics*. **12**, 2, 504–508, (2012).

แบบสรุปปิดโครงการวิจัย (จัดทำแยกต่างหากจากรายงานฉบับสมบูรณ์)

สัญญาเลขที่ TRG5680095 ชื่อโครงการ การศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนเฟสโรอิเล็กทริกโดเมนของสาร Ta-Doped Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> เฟสโรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว ภายใต้สนามไฟฟ้า  
หัวหน้าโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุดเขตต์ พจน์ประไพ หน่วยงาน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
โทรศัพท์ 044224542 โทรสาร.....อีเมล soodkhet@g.sut.ac.th  
สถานะผลงาน ☐ ปกปิด ☒ ไม่ปกปิด

**ความสำคัญ / ความเป็นมา**

ปัจจุบันนี้มีการค้นคว้าวิจัยวัสดุโพซิอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่วกันมาอย่างต่อเนื่อง สารโพซิอิเล็กทริกในกลุ่มอัลคาไลน์ โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ : KNN) เป็นสารที่นักวิจัยเริ่มให้ความสนใจเนื่องจากมีความเป็นอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำอีกทั้งยังสามารถพัฒนาได้อีกมาก ด้วยการเติมสารเจือ (dopant) ลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้าง ความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าคงที่โพซิอิเล็กทริก ความสามารถในการสลับทิศทางของโดเมนเฟสโรอิเล็กทริก (ferroelectric domain switchability) และ พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า (electrical fatigue) ซึ่งแสดงถึงอายุการใช้งานของวัสดุนั้น ๆ

**วัตถุประสงค์ของโครงการ**

- 1 เพื่อศึกษาผลของการเติมแทนทาลัม ( $Ta^{5+}$ ) ต่อสมบัติเฟสโรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN-LST
- 2 เพื่อการศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนเฟสโรอิเล็กทริกโดเมนของเซรามิก KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้า
- 3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เจือด้วยลิเทียม แอนติโมนี และแทนทาลัม ตามสูตร ( $K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04}(Nb_{(0.96-x)}Sb_{0.04}Ta_x)O_3$  : KNN-LST ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ

**ผลการวิจัย (สั้น ๆ ที่บ่งชี้ประเด็นข้อค้นพบ กระบวนการ ผลผลิต และการเรียนรู้)**

จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถอธิบายถึงผลของการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  ที่มีต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าได้ว่าการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  สามารถช่วยลดการเกิดความล้าทางไฟฟ้าได้เนื่องจากการเติมสารเจือ  $Ta^{5+}$  เข้าไปในโครงสร้างของสารเซรามิก KNN-LST ทำให้สารมีสภาพแนวโน้มแสดงลักษณะฮาร์ดเซรามิก (hard ceramic) เพิ่มขึ้นคือต้องใช้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการทำให้เกิดโพลาไรเซชัน และทำให้วงวนเกิดการอ้อมตัว การเสื่อมสภาพการมีขั้ว (depolarization) ก็จะเกิดขึ้นได้ยากกว่าเซอร์พเซรามิก และยังพบว่าที่ 0.08 โมล นั้นเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับจากค่าโพลาไรเซชันคงค้างหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าเนื่องจากที่ปริมาณการเติมนี้มีปริมาณการลดลงน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสูตรอื่น

**คำสืบค้น (Keywords)**

. KNN-LST, Lead-free ferroelectric, Electrical fatigue, Domain orientation

**การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (ดูคำจำกัดความ และตัวอย่างด้านหลังแบบฟอร์ม)**

☐ ด้านนโยบาย โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง).....  
มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านสาธารณะ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)  
มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง) .....  
มีการนำไปใช้อย่างไร



.....

☐ ด้านพาณิชย์      โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง) .....

มีการนำไปใช้อย่างไร .....

.....

☒ ด้านวิชาการ      โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง) งานวิจัยของสถาบันวิจัย และมหาวิทยาลัย

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

.เป็นความรู้พื้นฐานเพื่อใช้ในการผลิตเซรามิกเพโรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว

☐ ยังไม่มีการนำไปใช้ (โปรดกรอกในกรอบถัดไป)

(กรณีที่ยังไม่มีการใช้ประโยชน์) ผลงานวิจัยมีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์

☐ ด้านนโยบาย ☐ ด้านสาธารณะ ☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ ☐ ด้านพาณิชย์ ☐ ด้านวิชาการ

ข้อเสนอแนะเพื่อให้ผลงานถูกนำไปใช้ประโยชน์

.....

.....

การเผยแพร่/ประชาสัมพันธ์ (กรุณาให้รายละเอียด พร้อมแนบหลักฐาน)

1. สิ่งพิมพ์ หรือสื่อทั่วไป

☐ หนังสือพิมพ์ ☒ วารสาร ☐ โทรศัพท์ ☐ วิทยุ ☐ เว็บไซต์ ☐ คู่มือ/แผ่นพับ ☐ จัดประชุม/อบรม ☐ อื่น ๆ

.....

.....

2. สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ (วารสาร, การประชุม ให้ระบุรายละเอียดแบบการเขียนเอกสารอ้างอิง เพื่อการค้นหาซึ่งควรประกอบด้วย ชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง แหล่งพิมพ์ ปี พ.ศ. (ค.ศ.) ฉบับที่ หน้า )

1. Chunmanus Uthaisar, Puripat Kantha, Rattikorn Yimnirun, **Soodkhet Pojprapai** (2012). Effect of Sintering Temperature of Lead-free ( $\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04}\text{(Nb}_{0.96-x}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  Ceramics on Piezoelectric Properties. Integrated Ferroelectrics. Vol.149: 114-120

2. Thanakorn Iamsasri, Goknur Tutuncu, Chunmanus Uthaisar, **Soodkhet Pojprapai** and Jacob L. Jones (2013). Analysis methods for characterizing ferroelectric/ferroelastic domain reorientation in orthorhombic perovskite materials and application to Li-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ . Journal Materials Science. Vol. 48: 6905-6910

*Analysis methods for characterizing  
ferroelectric/ferroelastic domain  
reorientation in orthorhombic perovskite  
materials and application to Li-doped  
 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$*

**Thanakorn Iamsasri, Goknur Tutuncu,  
Chunmanus Uthaisar, Soodkhet  
Pojprapai & Jacob L. Jones**

**Journal of Materials Science**

Full Set - Includes 'Journal of Materials  
Science Letters'

ISSN 0022-2461

Volume 48

Number 20

J Mater Sci (2013) 48:6905-6910

DOI 10.1007/s10853-013-7495-2



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Analysis methods for characterizing ferroelectric/ferroelastic domain reorientation in orthorhombic perovskite materials and application to Li-doped $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$

Thanakorn Iamsasri · Goknur Tutuncu ·  
Chunmanus Uthaisar · Soodkhet Pojprapai ·  
Jacob L. Jones

Received: 4 April 2013 / Accepted: 31 May 2013 / Published online: 11 June 2013  
© Springer Science+Business Media New York 2013

**Abstract** Ferroelectric and ferroelastic domains can be reoriented during the application of electric field through domain wall motion. This study develops a method to quantify the domain reorientation in perovskite ferroelectrics with orthorhombic crystal lattices. In situ, high-energy X-ray diffraction was utilized to obtain intensity ratios that are necessary for the calculation. Domain reorientation in orthorhombic Li-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  is then quantified using this method. The preference of domain orientations is explained by considering the angle between spontaneous polarization of the respective domains and the applied electric field direction. The extent of domain reorientation increases as the Li substitution increases which additionally correlates to increased piezoelectric coefficient  $d_{33}$  and field-induced strain. Increased domain wall motion is further proposed to originate due to the increased compositional proximity to the morphotropic phase boundary, a proposed universal behavior in ferroelectric compositions-containing phase boundaries.

## Introduction

Ferroelectrics are used in many applications and devices ranging from ferroelectric memories to high-strain actuators [1, 2]. In situ measurements of domain wall motion in ferroelectric materials have been provided by electro-optic imaging microscopy, X-ray microdiffraction, and X-ray diffraction from polycrystalline materials [3–7]. One benefit of X-ray diffraction is that intensities can be used to quantify the degree of preferred domain orientation and is thus able to measure changes in non-180° domain volume fractions during and after applied fields [4, 8–10]. Methods have been developed for transforming intensities of ferroelastic degenerate peaks into domain volume fractions in tetragonal and rhombohedral perovskites [4, 8–10]. Though domain wall motion in orthorhombic perovskite materials (i.e., space group *Amm*2) has been described qualitatively, however, quantitative relationships between intensities and domain volume fractions have not yet been developed for these materials [11]. Materials that exhibit this space group, such as  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  (NKN), have been rigorously investigated in a resurgence of research on lead-free materials and quantitative methods to describe domain wall motion are needed [12, 13].

The piezoelectric properties of  $\text{Na}_y\text{K}_{1-y}\text{NbO}_3$  are maximum at approximately  $y = 0.5$  [14]. In 2004, Saito et al. [15] highlighted the abilities of NKN solid solutions to achieve high-piezoelectric properties relative to lead-based ferroelectrics. The properties of unmodified NKN typically include a piezoelectric coefficient,  $d_{33}$ , of approximately 160 pC/N and a planar coupling coefficient,  $k_p$ , of 0.45 [14]. By doping with a certain amount of Li, the structure can be transformed from orthorhombic to tetragonal at room temperature, and the piezoelectric properties are enhanced near the morphotropic phase boundary

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s10853-013-7495-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

T. Iamsasri · G. Tutuncu · J. L. Jones (✉)  
Department of Materials Science and Engineering, University  
of Florida, Gainesville, FL 32611, USA  
e-mail: jjones@mse.ufl.edu

C. Uthaisar · S. Pojprapai  
School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering,  
Suranaree University of Technology, Nakorn Ratchasima 30000,  
Thailand

(MPB) [16]. The MPB of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{LiNbO}_3$  ( $100x\text{LNKN}$ ) occurs between  $x = 0.05$ – $0.07$  [17]. The phase diagram of LNKN has been reported by Klein et al. [18].

This study develops a method to quantify the domain wall motion for orthorhombic ferroelectrics and applies the method to LNKN with compositions  $x = 0.03$ – $0.05$ . Due to the proximity of these compositions to the MPB, a significant amount of domain wall motion is expected. The amount of domain wall motion as a function of Li content supports a hypothesis that Li enhances properties of NKN such as  $d_{33}$  through an increase in domain wall motion. This suggests that domain wall motion strongly affects the electromechanical behavior of LNKN.

## Experiment

LNKN samples were prepared by a conventional mixed oxide method. The starting substances were powders of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich Co. 99.9 % purity),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich Co. 99.9 % purity),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99 % purity), and  $\text{LiCO}_3$  (Merck, 98.5 % purity). The powders were mixed with zirconia ball-milling media in ethanol for 24 h. The mixture was dried at  $180^\circ\text{C}$  for 2 h. The dried mixture was ground and sieved to reduce the mixture particle size and screen the rough particles. The powder was calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 24 h. To prepare the green body, the powder was mixed with polyvinyl alcohol 5 vol% aqueous solution as an organic binder. After mixing, the rough particles of powder were screened again by using a 120 mesh sieve. Then, the fine powder was formed into a disk by using a uniaxial hydraulic pressing machine at 130 MPa and cold isostatic pressing machine at 250 MPa. The samples were sintered at  $1190^\circ\text{C}$  with the heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  in air for 2 h. The sintered LNKN specimens were successively polished using 800, 1200, 1800, and 2000 grit size SiC grinding papers. The samples were cut to approximate dimensions of  $1.21 \times 1 \times 0.8 \text{ mm}^3$ , and after annealing at  $600^\circ\text{C}$  for 4 h, they were gold sputtered and coated with silver electrode on opposing parallel surfaces. The density of all samples is more than 90 % of the theoretical density. The average grain size is about 1–2  $\mu\text{m}$ . The phase purity of samples is confirmed by X-ray diffraction.

Diffraction patterns were measured during the application of electric fields using high-energy X-rays at beamline 11-ID-C of the Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory. The X-ray beam had a wavelength of 0.10798 Å and size of  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ . The diffraction patterns were measured in forward scattering geometry using a Perkin Elmer area detector at a distance of approximately 2250 mm. The samples were subjected to an

electric field amplitude of 2 kV/mm utilizing a triangular bipolar waveform with a frequency of 0.125 Hz. The amplitude of electric field was increased to 2.5 kV/mm for a second cycle. The field amplitudes of both cycles are above the coercive field of LNKN.

## Results and discussion

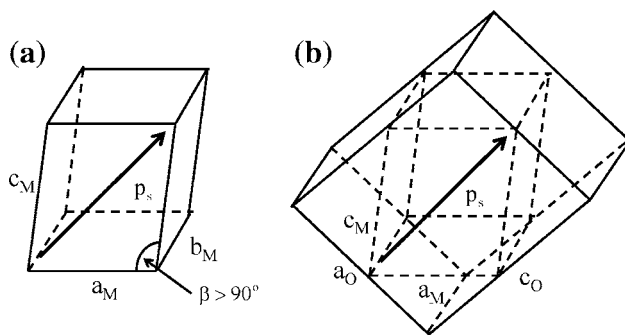
The structure of  $100x\text{LNKN}$ , where  $0 < x < 5$ , can be described by using an orthorhombic or pseudo-monoclinic reference frame (the latter of which involves lattice parameters  $a_M = c_M$ ). The equivalent plane indices for certain reflections of these two reference frames are listed in Table 1. The possible polarization axes in orthorhombic perovskite materials are in the  $\langle 110 \rangle_M$  directions, where M indicates the pseudo-monoclinic cell, as shown in Fig. 1, [19]. Recently, Ge et al. [20] have shown that  $5\text{LNKN}$  may have a monoclinic structure which is different from the pseudo-monoclinic structure that equally describes the orthorhombic phase. The structure reported by Ge et al. includes an additional lattice distortion of the perovskite structure involving the expansion of lattice parameter  $a_M$  and the contraction of lattice parameter  $c_M$  so that  $a_M \neq c_M$ . Reference to the pseudo-monoclinic unit cell (M) in this study hereafter refers to the former definition, in which  $a_M = c_M$ . The quantification and analysis of the degree of domain reorientation in monoclinic crystal structures are complicated since the monoclinic unit cell has an infinite number of possible polarization directions. For simplicity, therefore, we develop equations in this study for the orthorhombic case which may, in certain instances, apply equally to pseudo-monoclinic unit cells. To confirm the different levels of Li substitution, the lattice parameters of relevant LNKN compositions with respect to the orthorhombic reference frame are calculated from the X-ray diffraction patterns and are shown in Table 2.

For orthorhombic LNKN, the spontaneous polarization vector is parallel to the  $c$ -direction of the unit cell. The diffracting planes reported in this study are approximately perpendicular to the applied electric field. When the electric field is applied, the domains reorient such that the domain orientations with polarization vectors most closely parallel to the electric field are preferred relative to the

**Table 1** Indices for  $\{220\}_M$  reflections with respect to pseudo-monoclinic and orthorhombic reference frame

| Pseudo-monoclinic | Orthorhombic | $2\theta$ (degrees) | d-Spacing (Å) |
|-------------------|--------------|---------------------|---------------|
| $(202)_M$         | $(004)_O$    | 4.36                | 1.42          |
| $(022)_M$         | $(400)_O$    | 4.39                | 1.41          |
| $(220)_M$         | $(222)_O$    | 4.41                | 1.40          |





**Fig. 1** Spontaneous polarization direction in orthorhombic LNKN with respect to **a** pseudo-monoclinic cell and **b** orthorhombic unit cell

**Table 2** Lattice parameters of LNKN with respect to orthorhombic reference frame

| Composition | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-------------|-------|-------|-------|
| 3LNKN       | 5.644 | 3.945 | 5.679 |
| 4LNKN       | 5.644 | 3.942 | 5.680 |
| 5LNKN       | 5.640 | 3.941 | 5.679 |

other domain orientations. Domain reorientation is therefore expected to be measurable in the  $\{hh0\}_M$  reflections because they correspond to domains with polarization axes parallel and perpendicular to the electric field direction. However, for orthorhombic LNKN, the  $\{110\}_M$  reflections are only clearly split into two measurable peaks which are insufficient to quantify the degree of domain reorientation between three variants. The  $\{220\}_M$  reflections, which are parallel to the  $\{110\}_M$  reflections, split into three resolved peaks because of larger peak splitting at higher  $2\theta$  angles. Thus, the  $\{220\}_M$  reflections are used to quantify the domain reorientation in this study.

The vertical sector of two-dimensional X-ray diffraction patterns, which measures scattering vectors approximately parallel to the electric field direction, was integrated by Fit2d software using  $\pm 7.5^\circ$  azimuthal angles [3, 4]. Figure 2 shows the  $\{220\}_M$  reflections with crystallographic poles parallel to the electric field direction during the application of triangular bipolar waveform with amplitude 2 kV/mm and time period 80 s on unpoled 3LNKN, 4LNKN, and 5LNKN. The intensity change in the  $\{220\}_M$  reflections with applied electric field indicates the changes in non- $180^\circ$  domain volume fractions. At an electric field amplitude of approximately 1.5 kV/mm, the intensity of the  $(202)_M$  reflection increases while the intensity of the  $(220)_M$  reflection decreases significantly. The integrated intensity of individual  $\{220\}_M$  reflections was obtained by fitting the measured intensity profile to three symmetric Gaussian functions with a constraint that the  $(022)_M$  reflection and the  $(220)_M$  reflection have the same full width at half maximum. This constraint was

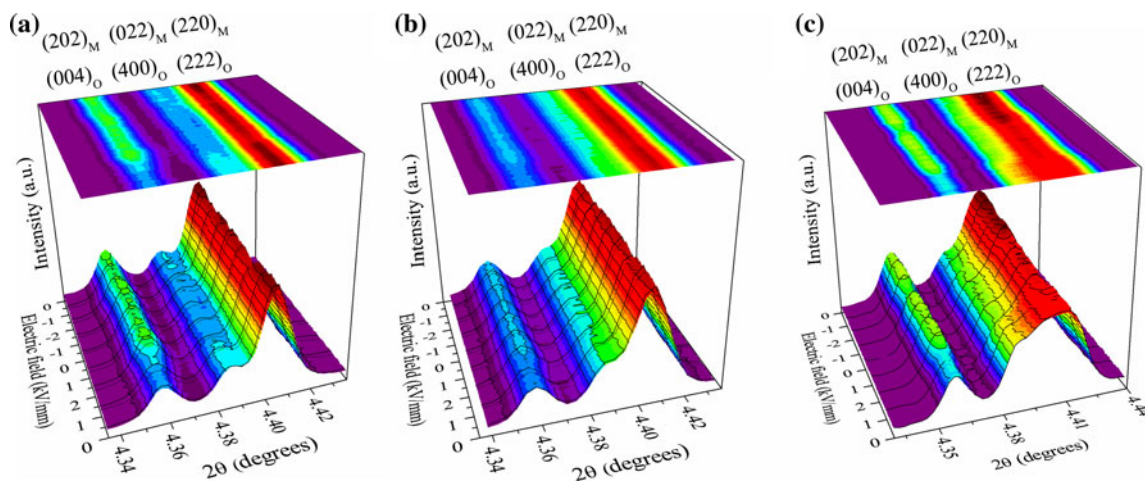
found to be necessary to enable reliable convergence of the fit and is justified on the basis that microstructural and instrumental broadening should not be significantly different for these diffraction peaks. Figure 3 shows representative data measured at a field amplitude of 2 kV/mm, including the measured intensity, the component Gaussian profile fits, the overall fit, and the difference between the measured and overall fit.

In 1957, Subbarao et al. [8] developed an equation to quantify the reorientation of domains in tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  under applied stress, and several authors have since quantified the domain switching in tetragonal and rhombohedral structures under applied electric field using similar formulae [4, 9, 10]. However, quantification methods of domain reorientation for orthorhombic perovskite materials have not been developed. This study presents a quantification method leading to a value called the *fraction of domain interchange*, the detailed derivation of which can be found in the supplementary material. The intensity from domain orientations corresponding to any of the diffraction peaks can change to other peaks during the application of electric field. The intensity changes can be used to determine the fraction of domain interchange from peak  $i$  to peak  $j$  ( $n_{i-j}$ ). For orthorhombic perovskite materials,  $n_{i-j}$  for the  $\{220\}_M$  reflections is defined as

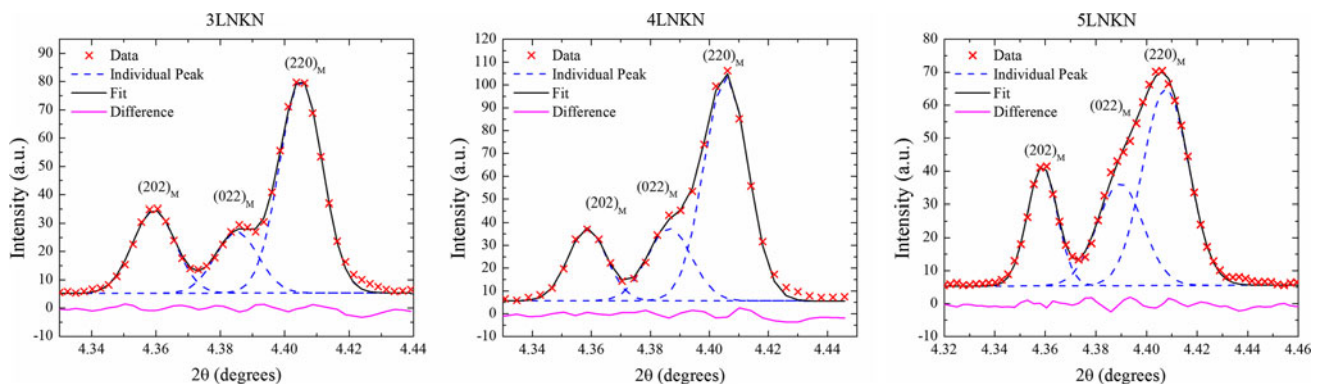
$$n_{i-j} = \frac{-R_i + R_j}{R_{202} + R_{022} + R_{220}}, \quad (1)$$

where  $i, j = 202, 022, \text{ or } 220$ ,  $i \neq j$ , and  $R_i$  is the ratio of integrated intensity during application of electric field to integrated intensity of the peak  $i$  from the unpoled sample. The fraction of domain interchange scales from  $-1$  to  $1$ , and  $n_{i-j}$  is equal to  $-n_{j-i}$ . If the value of  $n_{i-j}$  is positive, the domains corresponding to peak  $i$  reorient to domains corresponding to peak  $j$ .

Using this method, Fig. 4 shows the fraction of domain interchange for 3LNKN, 4LNKN, and 5LNKN during the application of a triangular bipolar waveform of amplitude 2.5 kV/mm and time period 80 s. The fraction of domain interchange is hysteretic because of the irreversible motion of domain walls. From Fig. 4,  $n_{022-202}$  and  $n_{220-202}$  values are positive while  $n_{220-022}$  is negative. These results indicate that the domains corresponding to the  $(022)_M$  reflection reorient to the domains corresponding to the  $(202)_M$  reflection and the  $(220)_M$  reflection, while domains corresponding to the  $(220)_M$  reflection reorient to the domains corresponding to the  $(202)_M$  reflection. These results agree qualitatively with the diffraction patterns shown in Fig. 2, which show that the intensity of  $(202)_M$  increases and the intensity of  $(022)_M$  decreases after application of electric field. After the electric field is applied, the domains can be listed from the most to the least preferred orientation as follows:  $(202)_M$ ,  $(220)_M$ , and  $(022)_M$ .



**Fig. 2** The  $\{220\}_M$  reflections with crystallographic poles parallel to the electric field direction during the first application of triangular bipolar waveform on unpoled **a** 3LNKN, **b** 4LNKN, and **c** 5LNKN samples

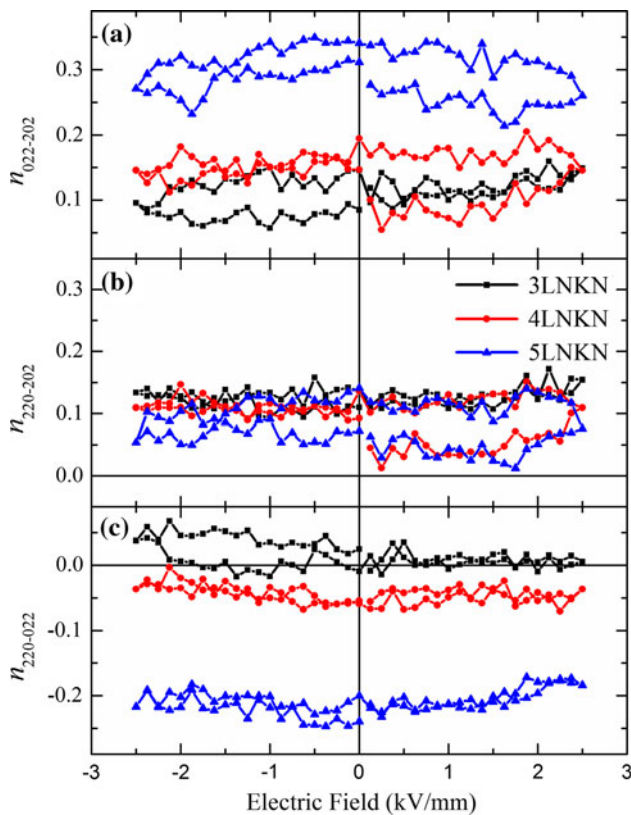


**Fig. 3** Measured intensity, Gaussian profile fits, the overall fit, and difference between the measured and overall fit of  $\{220\}_M$  reflections of 3LNKN, 4LNKN, and 5LNKN at 2 kV/mm

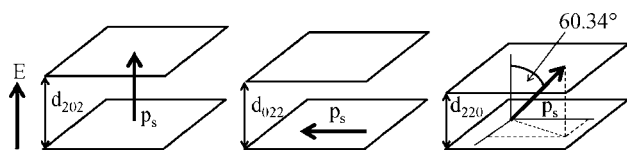
The lattice parameters of orthorhombic NKN have been reported as  $a_O = 5.6395 \text{ \AA}$ ,  $b_O = 3.9399 \text{ \AA}$ , and  $c_O = 5.6725 \text{ \AA}$  and are nearly constant in the range  $x = 0\text{--}0.05$  [17, 21]. The lattice parameters of the corresponding pseudo-monoclinic cell are  $a_M = c_M = 4.000 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 3.940 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 90.34^\circ$ . The possible polarization axes are in the  $\langle 110 \rangle_M$  directions of a pseudo-monoclinic cell where the spontaneous polarization vector is parallel to  $c_O$  as shown in Fig. 1. Figure 5 shows the spontaneous polarization vectors for each plane of the  $\{220\}_M$  reflections. In this study, the applied electric field is always approximately perpendicular to the diffracting planes, but the spontaneous polarization directions are different for each domain. The spontaneous polarization vector and the applied electric field are parallel in the domains corresponding to the  $(202)_M$  plane, perpendicular in the domains corresponding to the  $(022)_M$  plane, and at a  $60.34^\circ$  angle in the domains corresponding to the  $(220)_M$  plane. After the electric field is applied, the domains reorient to have polarization vector as closely as possible to the electric

field. This means that the domains corresponding to the  $(202)_M$  reflection are the most preferred, the  $(220)_M$  reflection are the second most preferred, and the  $(002)_M$  reflection are the least preferred. The measured intensities correspond to this expectation based on the angle between the polarization direction and the applied electric field direction.

Results from Lai et al. and Wang et al. [13, 22] showed that  $d_{33}$  and field-induced strain of LNKN increase as Li content increases for  $x = 0\text{--}0.06$ . From Fig. 4, it can be seen that the values of fraction of domain interchange ( $n_{i-j}$ ) also increase as Li content increases. Thus, domain wall motion can be considered as one of the possible mechanisms, which enhances the field-induced strain of LNKN. It should be noted that the domain wall motion during application of low-frequency or static electric fields of strong amplitude is strictly a distinctly different loading scenario from domain wall motion during application of cyclic, weak-electric field amplitudes such as those applied during measurement of piezoelectric properties. However,



**Fig. 4** Fraction of domain interchange of 3LNKN, 4LNKN, and 5LNKN during the application of triangular bipolar waveform with amplitude 2.5 kV/mm and time period 80 s



**Fig. 5** Schematic of spontaneous polarization vectors in the  $\{220\}_M$  planes

a high degree of domain wall motion during application of strong-electric fields is typically related to high mobility of domain walls during subcoercive field application, e.g., as observed in donor-modified lead zirconate titanate in which a large contribution of domain wall displacement to field-induced strain and piezoelectric coefficients is observed [23]. Thus, the increase in domain wall motion observed during application of high-electric fields in this study may be correlated with an equivalent enhancement in domain wall contributions to the piezoelectric coefficients. The degree of domain wall motion during electrical poling has also been previously correlated with enhanced piezoelectric coefficients in other ferroelectric ceramic materials, e.g., as has reported in orthorhombic-structured Aurivillius phases [24]. In this study, the substantial increase of domain wall motion seen with Li substitution may be

considered to be due to either a fundamental change in the way in which the substituent (i.e., Li) interacts with domain walls, or the movement of the composition closer to the MPB. In considering the first possibility (substituents interacting with domain walls), we note that Li substitution in NKN is isovalent and it is not expected to generate other point defects to compensate for charge. Thus, Li substitution is dissimilar to acceptor and donor doping which are common approaches to modify domain wall mobility and generate hard and soft ferroelectric behavior in Pb-based perovskites. It is therefore unlikely that Li or any other newly generated defect substantially affects the mobility or pinning of domain walls. We therefore return to the possibility that Li substitution enhances domain wall motion by changing the compositional proximity to the phase boundary. In  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT), it has been shown that domain wall motion increases as the MPB is approached [23]. Thus, the enhancement in domain reorientation that is observed in LNKN with increasing Li concentration may also be considered to be due to increased compositional proximity to the phase boundary. This result provides additional evidence for an emerging universality in perovskite ferroelectric materials that domain wall motion increases with increasing proximity to phase boundaries.

## Conclusions

This study presents a method to quantify domain switching in orthorhombic structured materials that lead to a value called fraction of domain interchange. The method is applied to several orthorhombic compositions of Li-substituted NKN ferroelectric materials. The domains corresponding to the  $(202)_M$  reflections were found to be the most preferred during electric field application, the domains corresponding to the  $(220)_M$  reflections were found to be the second most preferred, and the domains corresponding to the  $(022)_M$  reflections were found to be the least preferred. The preference of domain orientations is explained by the angle between the spontaneous polarization in each domain and the electric field direction. The fraction of domain interchange increases as Li content increases, which corresponds to higher  $d_{33}$  and field-induced strain. The fact that domain wall motion increases significantly by Li substitution is attributed to the increasing compositional proximity to the phase boundary with increasing Li concentration.

**Acknowledgements** JJ acknowledges support for this study from the Army Research Office through W911NF-09-1-0435. TI acknowledges support from the Development and Promotion of Science and Technology Talents Project, Royal Thai Government. SP would like to acknowledge the Thai Research Fund (TRF) MRG56 and Synchrotron Light Research Institute (Public Organization),



Thailand for support of this project. Use of the Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the US Department of Energy (DOE) Office of Science by Argonne National Laboratory, was supported by the US DOE under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

## References

1. Scott JF, Paz de Araujo CA (1989) *Science* 246:1400
2. Park SE, Shrout TR (1997) *J Appl Phys* 82:1804
3. Tutuncu G, Damjanovic D, Chen J, Jones JL (2012) *Phys Rev Lett* 108:177601
4. Pramanick A, Daniels JE, Jones JL (2009) *J Am Ceram Soc* 92:2300
5. Gopalan V, Mitchell TE (1999) *J Appl Phys* 85:2304
6. Grigoriev A, Do DH, Kim DM, Eom CB, Adams B, Dufresne EM, Evans PG (2006) *Phys Rev Lett* 96:187601
7. Pojprapai S, Russell J, Man H, Jones JL, Daniels JE, Hoffman M (2009) *Acta Mater* 57:3932
8. Subbarao EC, McQuarrie MC, Buessem WR (1957) *J Appl Phys* 28:1194
9. Bedoya C, Muller C, Baudour JL, Madigou V, Anne M, Roubin M (2000) *Mater Sci Eng B* 75:43
10. Jones JL, Slamovich EB, Bowman KJ (2005) *J Appl Phys* 97:034113
11. Hall DA, Azough F, Middleton-Stewart N, Cernik RJ, Freer R, Mori T, Kungl H, Curfs C (2010) *Funct Mater Lett* 03:31
12. Tutuncu G, Chang Y, Poterala S, Messing GL, Jones JL (2012) *J Am Ceram Soc* 95:2653
13. Lai F, Li JF, Zhu ZX, Xu Y (2009) *J Appl Phys* 106:064101
14. Jaeger RE, Egerton L (1962) *J Am Ceram Soc* 45:209
15. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M (2004) *Nature* 432:84
16. Guo Y, Kakimoto KI, Ohsato H (2004) *Appl Phys Lett* 85:4121
17. Sun X, Deng J, Chen J, Sun C, Xing X (2009) *J Am Ceram Soc* 92:3033
18. Klein N, Hollenstein E, Damjanovic D, Trodahl HJ, Setter N, Kuball M (2007) *J Appl Phys* 102:014112
19. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H (1971) *Piezoelectric Ceramics*. Academic, New York
20. Ge W, Ren Y, Zhang J, Devreugd CP, Li J, Viehland D (2012) *J Appl Phys* 111:103503
21. Wu L, Zhang JL, Wang CL, Li JC (2008) *J Appl Phys* 103:084116
22. Wang K, Li JF (2007) *Appl Phys Lett* 91:262902
23. Pramanick A, Damjanovic D, Daniels JE, Nino JC, Jones JL (2011) *J Am Ceram Soc* 94:293
24. Jones JL, Slamovich EB, Bowman KJ, Lupascu DC (2005) *J Appl Phys* 98:104102