บทที่ 1
บทนำ

1.1 บทนำ

ในปัจจุบันสาร เพียโซอิเล็กทริกเซรามิก (piezoelectric ceramics) เป็นสารที่มีความสำคัญและได้ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมหลายประเภท ได้แก่ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยานยนต์ ใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องมือทางด้านการแพทย์ เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดต่าง ๆ ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectrics) สมบัติดังกล่าวเกิดจากการที่สารสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานจากไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ [1] ตัวอย่างสารเพียโซอิเล็กทริกที่รู้จักกันดี คือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate ; PZT) ซึ่งในสารเพียโซอิเล็กทริกอาจแสดงสมบัติอื่นๆเช่นสมบบัติเฟร์โรอิเล็กทริกโดย สารเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics) เป็นสารกลุ่มพิเศษซึ่งอยู่ในตระกูล ไพโรอิเล็กตริก (pyroelectrics) และมีสมบัติพิเศษคือมันสามารถเกิดขั้วแบบถาวร (permanent dipole) ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างของมันสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงจนเกิดสมดุลขึ้นอีกครั้งภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอกที่กระทำต่อมัน และเมื่อพิจารณาการแบ่งชนิดสมมาตรของผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม หรือ 32 สมมาตรจุด (point group) พบว่ามีสารที่มีหน่วยเซลล์ไม่สมมาตรกับจุดศูนย์กลางเซลล์ (non-centrosymmetric) อยู่ 21 กลุ่ม และใน 21 กลุ่มนี้จะมีเพียง 20 กลุ่มที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ส่วนอีก 1 กลุ่มที่เหลือจะไม่สามารถแสดงสมบัติทางพิโซอิเล็กทริก ซึ่งเป็นผลมาจากมีสมมาตรอย่างอื่นมาเกี่ยวข้อง ทำให้ปริมาณการขจัดทางไฟฟ้าหักล้างกันหมด

สำหรับโครงสร้าง ในสารเฟร์โรอิเล็กทริก นั้นพบว่าจะมีโดเมน (domain) ที่มีขั้วอยู่และจะวางตัวในทิศทางเป็นแบบสุ่ม แต่เมื่อใดที่มีสนามไฟฟ้าภายนอกที่มีความแรงมากพอ มากระทำกับสารจะทำให้โดเมนเหล่านั้นตอบสนองไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งจะมีการใช้พลังงานที่จะนำมาใช้ในการเปลี่ยนทิศทางหรือการหมุนของโดเมน

ในการศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกจะทำโดยการศึกษา วงฮิสเทอรีซีส (hysteresis loop) และปริมาณที่สำคัญใน วงฮิสเทอรีซีส ได้แก่ ค่าสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชัน (remanent

polarization ; P_r) ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก ของสารนั้นๆ นอกจากนั้นแล้วค่าค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field ; E_c) จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนได้ และยังเกี่ยวข้องกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับสารที่เป็นเซรามิกอีกด้วย ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการหมุนทิศทางของโดเมนจะหาได้จากพื้นที่ของวงฮิสเทอรีซีส

โดยทั่วไปแล้วในเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกจะให้ลักษณะของวงฮิสเทอรีซีส ที่มีลักษณะโค้งมากกว่าผลึกเชิงเดี่ยว ทั้งนี้เพราะผลึกเชิงเดี่ยวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ในทันทีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกเข้าไป เนื่องจากมีโดเมนจำนวนน้อย และโดเมนมีขนาดใหญ่ จึงเกิดการเรียงตัวได้เร็วกว่าโดเมนที่มีขนาดเล็ก และมีจำนวนมากอย่างในเซรามิก ซึ่งทำให้รูปร่างของวงฮิสเทอรีซีส ของผลึกเดี่ยวออกมาเป็นสี่เหลี่ยมมากกว่า

สมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญต่อการศึกษาสารเฟร์โรอิเล็กทริกคือ อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารสภาวะที่ไม่มีขั้วหรือพาราอิเล็กทริก (paraelectrics) มาเป็นสภาวะเฟร์โรอิเล็กทริกซึ่งอุณหภูมิ ณ จุดเปลี่ยนเฟสนี้เรียกว่า จุดคูรี (Curie point ; T_C) สำหรับในสารพวกเฟร์โรอิเล็กทริกธรรมดาจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ พีค (peak) ที่ได้เป็นลักษณะยอดแหลม ซึ่งจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่า สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับค่าอุณหภูมิของสารเฟร์โรอิเล็กทริก พบว่า ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดคูรี สารจะมีสภาพที่ไม่มีขั้วโดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_C จะเกิดสภาพ เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเป็นไปตามกฎสมการของคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังนี้

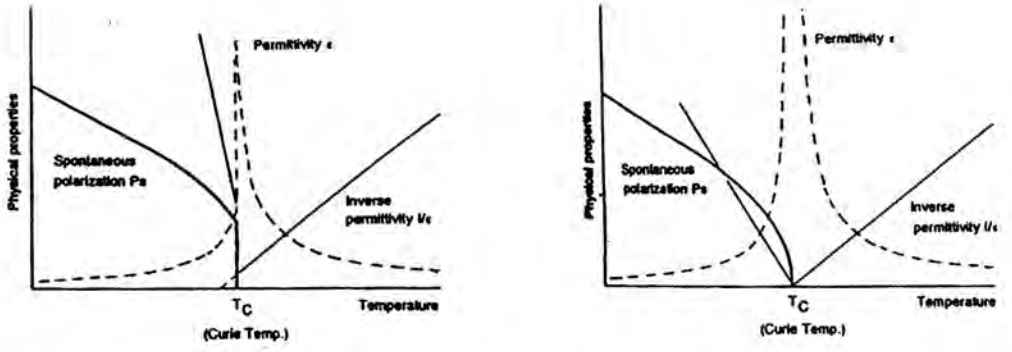
$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{(T - T_C)}{C} \qquad (1)$$

เมื่อ C คือค่าคงตัวของคูรี-ไวส์ (Curie- Weiss constant)

T_C คือ จุดคูรี

T คือ อุณหภูมิคูรี-ไวส์ (Curie- Weiss temperature)

ε คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก



(ก) (ข)

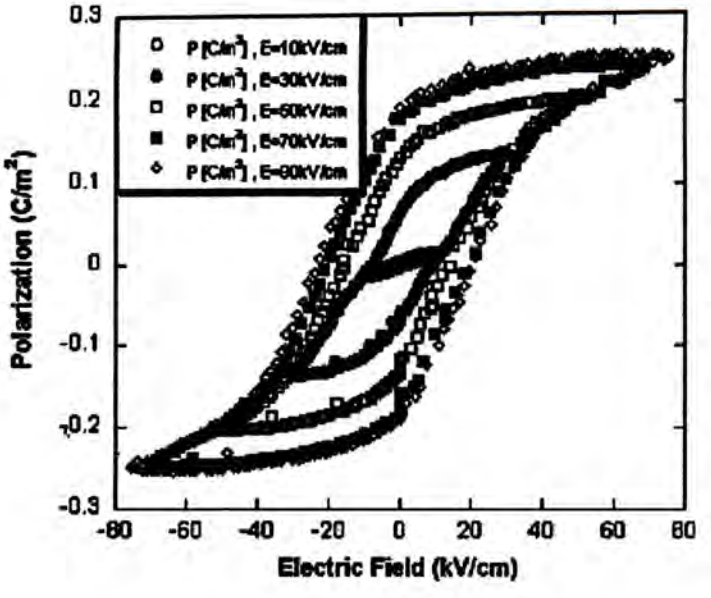
รูปที่ 1.1 แสดงการเปลี่ยนเฟสในสารเฟร์โรอิเล็กทริก (ก) การเปลี่ยนเฟสอันดับ 1 (ข) อันดับ 2

โดยอุณหภูมิคูรีเป็นอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริง ส่วนอุณหภูมิ คูรี-ไวส์ (Curie- Weiss) ได้จากการเขียนกราฟดังรูปที่ 1.1 และจะมีค่าน้อยกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริงหรืออุณหภูมิคูรี โดยในการเปลี่ยนแปลงลำดับที่หนึ่ง (first-order) จะให้ค่าน้อยกว่าประมาณ 10 เท่า และจะเท่ากันในลำดับที่สอง (second-order) ซึ่งการศึกษาการเปลี่ยนเฟสถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างหนึ่งในสารเฟร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 1.1)

อย่างไรก็ตามวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ใช้อย่างแพร่หลายมักจะมีสารตะกั่วเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ เช่น เลดเซอร์โคเนตไททาเนต แต่เนื่องจากตะกั่วจะถูกใช้เป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุประเภทนี้และออกไซด์ของตะกั่วมีอุณหภูมิระเหยที่ต่ำ (ประมาณ 800 °C) จึงก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมระหว่างกระบวนการผลิต นอกจากนี้ออกไซด์ของตะกั่วมีพิษทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศ จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาสารประกอบที่สามารถนำมาใช้ทดแทนและเป็นสารปลอดจากตะกั่ว เพื่อที่สามารถนำวัสดุประเภทนี้ไปใช้งานด้านอุตสาหกรรมต่างๆ

จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต (Sodium potassium niobate ; NKN) เป็นสารประกอบหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้เป็นสารทดแทนสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากมันมีสมบัติความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดี และมีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) [2] ที่มีสูตรทั่วไป คือ ABO_3 สารประกอบ KNN เป็นสารประกอบโซลิดโซลูชัน (solid solution) ระหว่าง โพแทสเซียมไนโอเบต ที่มีสมบัติเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) และโซเดียมไนโอเบต ที่มีสมบัติเป็นแอนไทเฟร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) [3] โดยสารแอนไทเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีโครงสร้างโมเลกุลที่มีการเรียงตัวของทิศทางโพลาร์ไรเซชั่นในทางตรงข้ามกันซึ่งพบว่า สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตจะมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิก (orthorhombic) ที่อุณหภูมิห้องและจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมี

อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยมีการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างจาก ออร์โทรอมบิกไปเป็น เตตระโกนอล (tetragonal) และผลึกลูกบาศก์ (cubic) ตามลำดับ [4] ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างนี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าเช่นกัน นอกจากนั้นแล้วพบว่าสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) ที่สูงประมาณ 420 °C [5] จึงทำให้สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้สารนี้ยังสามารถจัดเรียงขั้วทางไฟฟ้า ได้ง่ายภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำที่ประมาณไม่เกิน 5 kV/cm และพบว่าให้ค่าสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชัน มีการเปลี่ยนแปลงไปตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปในรูปแบบของเฟร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิสดังแสดงในรูปที่ 1.2 สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนั้น สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตจะให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient, d_{33}) ที่สูงประมาณ 80 pC/N ภายหลังจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความเข้มต่ำ จึงมีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านเพียโซอิเล็กทริก ทรานสดิวเซอร์ที่อุณหภูมิสูง อัลตราโซนิกทรานสดิวเซอร์ [6] แต่อย่างไรก็ตาม สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตนี้ มีปัญหาที่สำคัญในกระบวนการผลิต อันเนื่องมาจากโซเดียมออกไซด์ และโพแทสเซียมออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบนั้นง่ายต่อการระเหยที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งยังมีอุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่ำ โดยมีอุณหภูมิของการหลอมเหลวที่ประมาณ 1140 °C เมื่อเทียบกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น จึงเป็นการยากที่จะทำการเตรียม ด้วยการเผาผนึกตามปรกติ [7] อย่างไรก็ตามการที่จะทำให้ได้คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียร์โซอิเล็กทริกในเซรามิกที่สูง จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเตรียมวัสดุดังกล่าวจากผงสารตั้งต้นที่มีคุณภาพสูงเป็นหลัก ซึ่งพบว่ามีกระบวนการหลายแบบที่ใช้ในการเตรียมผงของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต โดยพบว่ากระบวนการมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดาได้ถูกนำมาใช้บ่อยๆในการสังเคราะห์ผงของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต และพบว่ากระบวนการนี้ยังต้องการอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงอยู่ซึ่งทำให้อนุภาคของผงที่ได้รับหยาบและมีปัญหาเกี่ยวกับการเกาะตัวของอนุภาค นอกจากนี้ยังมีกระบวนการทางเคมีอื่นๆที่ได้ถูกเสนอขึ้นเพื่อสังเคราะห์สารนี้อีกเช่น กระบวนการโซลเจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [28,29] แต่ขบวนการเหล่านี้มีต้นทุนของวัตถุดิบในกระบวนผลิตสูง นอกจากนั้นแล้ว ผลลัพธ์ที่ผลิตได้จากการผลิตด้วยกระบวนการเหล่านี้มีปริมาณที่น้อยมาก เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการนำเสนอการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลว ซึ่งพบว่าเป็นเทคนิคที่สะดวก เป็นการเตรียมที่ดี ใช้ต้นทุนต่ำ และสามารถได้ผลลัพธ์ตามสัดส่วนที่ต้องการ อีกทั้งยังใช้เตรียมเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าสูงอีกด้วย



รูปที่ 1.2 แสดงวงฮิสเทอรีซีสของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตที่อุณหภูมิห้อง [21]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงประยุกต์ใช้กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt process) ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต (KNN) เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน อาทิ โซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต (KNN-LS) ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่สูง โดยจะดำเนินการศึกษาสมบัติในด้านต่างๆ ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่อาจส่งผลกระทบต่อสมบัติของวัสดุ เช่น ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบออกไซด์ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ การเปลี่ยนแปลงของระบบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction technique ; XRD) ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopic technique ; SEM) วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยสเปกโทรสโกปีรามาน (Raman spectroscopy) พร้อมทั้งการวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ผลิตได้ และศึกษาในรายละเอียดถึงผลกระทบอันเนื่องมาจากอุณหภูมิ และความถี่ ที่อาจมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงและการนำไปใช้งานได้จริงของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก

1.2 จุดประสงค์ของการศึกษาวิจัย

1. เพื่อพัฒนาสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต จากการเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ที่เตรียมได้ อาทิ เฟสองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ หมู่ฟังก์ชั่นและองค์ประกอบทางเคมีพร้อมทั้งสมบัติทางไฟฟ้า
3. เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส ในโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต
4. เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในการใช้งาน

1.3 แผนดำเนินการ ขอบเขต และวิธีการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี
3. ศึกษาเทคนิคและวิธีการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอลิเทียมแอนติโมเนต โดยกระบวนการเกลือหลอมเหลว
4. ศึกษาถึงวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิกจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาผนึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
5. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก เช่น ค่าความหนาแน่น ค่าการหดตัว และค่าการสูญเสียของน้ำหนักหลังเผา เป็นต้น
6. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
7. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้
8. ศึกษาถึงผลกระทบอันเนื่องมาจากอุณหภูมิ ความถี่ต่อสมบัติไดอิเล็กทริก และพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส
9. รวบรวมข้อมูล อภิปรายและสรุปผลการทดลอง

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษา เชิงทฤษฎีและ/หรือเชิงประยุกต์

1. เพื่อให้ความเข้าใจเกี่ยวกับการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ลิเทียมแอนติโมเนต โดยกระบวนการเกลือหลอมเหลว
2. เพื่อทราบเฟสองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพหมู่ฟังก์ชั่นและองค์ประกอบทางเคมีพร้อมทั้งสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ที่เตรียมได้
3. เพื่อทราบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส ในโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต
4. เพื่อทราบถึงผลกระทบของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในการใช้งาน