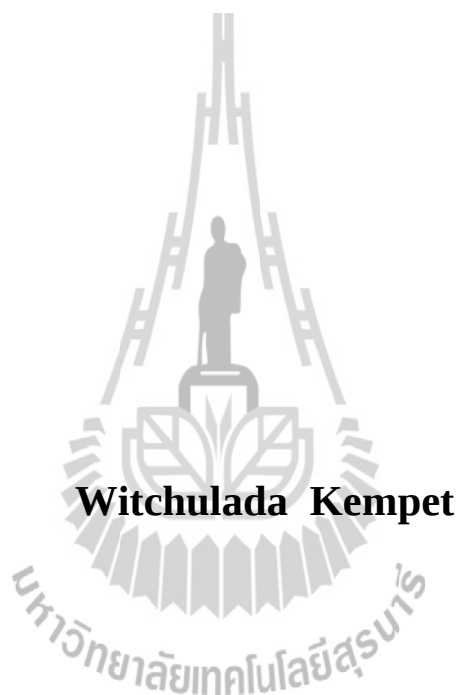


การศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของเลเซอร์โคเนตไททานเตภายใต้
สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2557

**STUDY OF POLARIZATION SWITCHING OF LEAD
ZIRCONATE TITANATE UNDER ELECTRIC FIELD
BY X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY
TECHNIQUE**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Electrical Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2014

วิชชุดา เข้มเพ็ชร : การศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของเลดเซอร์โคเนตไททานเตภายใต้สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (STUDY OF POLARIZATION SWITCHING OF LEAD ZIRCONATE TITANATE UNDER ELECTRIC FIELD BY X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY TECHNIQUE)
อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญเรือง มะรังศรี, 155 หน้า

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเต โดยจ่ายสนามไฟฟ้ากระแสตรงค่าต่าง ๆ ให้กับวัสดุ พร้อมกับตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงในระดับโครงสร้างยูนิตเซลล์ของอะตอมไทเทเนียมที่อยู่ใกล้กึ่งกลางของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ซึ่งการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียมสะท้อนให้เห็นถึงพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของวัสดุ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งอะตอมไทเทเนียมมีพลังงานขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของชั้น K ที่ 4966 eV โดยทำการศึกษาตั้งแต่ช่วงพลังงาน 4946 eV จนถึง 5026 eV จากนั้นวิเคราะห์สเปกตรัมการทดลองที่ได้โดยโปรแกรม Athena จากการศึกษาพบว่าค่าขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ช่วงพลังงาน pre-edge fine structure มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสนามไฟฟ้ากระแสตรงที่จ่ายให้แก่วัสดุมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมจากการจำลองผลการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมด้วยโปรแกรม ATOMS ร่วมกับ FEFF8 พบว่าสเปกตรัมจากการทดลองและสเปกตรัมจากการจำลองผลมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน จากผลการศึกษาสามารถยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของความสูงของค่าขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์แสดงถึงพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเต

สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า
ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

WITCHULADA KEMPET : STUDY OF POLARIZATION SWITCHING OF
LEAD ZIRCONATE TITANATE UNDER ELECTRIC FIELD BY X-RAY
ABSORPTION SPECTROSCOPY TECHNIQUE. THESIS ADVISOR : ASST.
PROF. BOONRUANG MARUNGSRI, D.Eng., 155 PP.

LEAD ZIRCONATE TITANATE (PZT)/IN-SITU X-RAY ABSORPTION/XANES

This thesis aims to investigate polarization switching of lead zirconate titanate ceramic subjected to a DC electric field with different amplitudes. The movement of the titanium atoms near the body center of the perovskite unit cell, which reflects polarization switching behavior, was measured by using synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy technique. The excitation energy of the titanium K-edge is 4966 eV and the spectra were recorded over the region of 4960 eV to 5020 eV. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra of Ti K-edge were analyzed by using Athena software. We found that the peak intensity of pre-edge fine structure of XANES increased with increasing the amplitude of applied field. In addition, the simulation of XANES spectra is calculated by using ATOM and FEFF software to compare with the experiment results. The result shows that the simulation results are overall in good agreement with the experiment results. From the results, it can be confirmed that the change of peak intensity can be used to indicate polarization switching behavior.

School of Electrical Engineering

Academic Year 2014

Student's Signature_____

Advisor's Signature_____

Co-Advisor's Signature_____

Co-Advisor's Signature_____

การศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของเลเซอร์โคเนตไททานเตภายใต้
สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(รศ. ดร.กิตติ อัครกิจมงคล)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.บุญเรือง มะรังศรี)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร.สุเชตต์ พจน์ประไพ)

กรรมการ

(ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ)

กรรมการ

(รศ. ดร.รัตติกกร ยืนนิรัญ)

กรรมการ

(ผศ. ดร.เผด็จ เผ่าละออ)

กรรมการ

(อ. ดร.นิมิต ชมนาวัง)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญเรือง มะรังศรี อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษาทางด้านวิชาการ และช่วยแก้ปัญหา รวมทั้งช่วยตรวจทานวิทยานิพนธ์เล่มนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุทธเขตต์ พจน์ประไพ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา คำปรึกษาทางด้านวิชาการ และช่วยแก้ปัญหา รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุม วิชาการระดับนานาชาติและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตติกร ยี่มนิรันธ อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ และให้ความรู้ทางด้านวิชาการอย่างดียิ่ง

อาจารย์ ดร.วันทนา กล้ายสุบรรณ์ ผู้จัดการระบบลำเลียงแสงที่ 8 ฝ่ายวิจัยและวิชาการ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์แสงซินโครตรอน และให้โอกาสในการขอใช้แสงซินโครตรอนมาโดยตลอด

อาจารย์ ดร.อิทธิพงศ์ งามจารุโรจน์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์-วัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้คำแนะนำ ปรึกษา และช่วยเหลือผู้วิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้มอบทุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งได้มอบโอกาสทางการศึกษา และทำให้การวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ พร้อมทั้งขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตทุกท่านที่ให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา จนทำให้ประสบความสำเร็จในชีวิต

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.6 การจัดรูปแบบวิทยานิพนธ์	3
2 ปรัชญาและวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 บทนำ.....	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.3 สรุป	8
3 ทฤษฎีและสมมติฐานที่เกี่ยวข้อง.....	10
3.1 บทนำ.....	10
3.2 วัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก	10
3.2.1 การค้นพบเซรามิกชนิดเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก	12
3.2.2 คุณสมบัติของวัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก.....	12

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.3 คุณสมบัติของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์วัสดุเซรามิก PZT	13
3.2.4 การทำให้เกิดโพลาไรเซชัน	17
3.2.5 โดเมนเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์	19
3.2.6 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทรอนิกส์ในเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์	22
3.2.7 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทรอนิกส์	25
3.2.8 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์	26
3.2.9 วงจร Sawyer-Tower	29
3.3 รังสีเอ็กซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน	32
3.4 เทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	37
3.4.1 โครงสร้าง XANES	40
3.4.2 โครงสร้าง EXAFS	41
3.5 สมมติฐาน	42
3.6 สรุป	42
4 วิธีการดำเนินการวิจัย	44
4.1 บทนำ	44
4.2 การเตรียมชิ้นงานสำหรับการทำการทดสอบ	45
4.3 การสร้างชุดทดสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้า	
กระแสดร่ง	49
4.3.1 การป้อนสนามไฟฟ้า และการแสดงผลค่าสนามไฟฟ้า	50
4.3.2 อุปกรณ์จับชิ้นงาน	50
4.3.3 หัวตรวจวัด ณ ระบบลำเลียงแสงสถานีทดลองที่ 8	55
4.4 ชุดวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT	58
4.4.1 ส่วนการป้อนสนามไฟฟ้า และการแสดงผลการทดลอง	59
4.4.2 ภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ	59
4.4.3 ชุดตัวเก็บประจุ	61

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.5 สรุป	63
5 ผลการวิจัย	64
5.1 บทนำ.....	64
5.2 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง.....	64
5.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction หรือ XRD).....	64
5.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนเฉพาะด้านลบ	67
5.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนทั้งด้านบวก และลบ	87
5.3 สรุป	98
6 สรุป และข้อเสนอแนะ.....	99
6.1 สรุป	99
6.2 ข้อเสนอแนะ	100
6.3 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป.....	100
รายการอ้างอิง	102
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. โปรแกรม Ifeffit 1.2.11	106
ภาคผนวก ข. โปรแกรม ATOMS และ FEFF8	115
ภาคผนวก ค. การหาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 8	122
ภาคผนวก ง. การหาสมการที่เหมาะสมกับผลการจำลองการปรับตำแหน่งของอะตอม ไทเทเนียมด้วยโปรแกรม Originpro 8.....	135
ภาคผนวก จ. บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา	146
ประวัติผู้เขียน	155

สารบัญตาราง

ตารางที่

หน้า

3.1 ข้อมูลทางเทคนิคของสถานีทดลองที่ 8 และสถานีทดลองเทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	37
5.1 ผลของขนาดของพื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่อค่าสนามไฟฟ้า ที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8)	80
5.2 ผลของขนาดของพื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่อการปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียมที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ...	81
5.3 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge	83
5.4 ผลของขนาดของพื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่อการปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียมที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ...	84
5.5 ผลการคำนวณระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตรด้วยสมการที่ 5.1	86
5.6 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาดพื้นที่ได้กราฟ และความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ..	95

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

χ	=	ความหนาของตัวอย่าง
θ	=	มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
ϵ_0	=	สภาพสมยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} F/m
ϵ_r	=	สภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์
μ	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์
d	=	ความหนาของชั้นตัวอย่าง
d_{33}	=	สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก
E_c	=	สนามไฟฟ้าลบถ่วง
I	=	ความเข้มรังสีเอ็กซ์หลังการดูดกลืน
I_0	=	ความเข้มรังสีเอ็กซ์ก่อนการดูดกลืน
EXAFS	=	Extended X-ray Absorption Fine Structure
P_r	=	โพลาริเซชันคงค้าง
PZT	=	Lead zirconate titanate
PEFS	=	Pre-edge fine structure
T_c	=	อุณหภูมิคูรี
Ti K-edge	=	การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอมไททาเนียม
XAS	=	X-ray absorption spectroscopy
XANES	=	X-ray Absorption Near Edge Structure

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

วัสดุเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเนต (Lead zirconate titanate: PZT) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า และเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกล ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวเรียกว่า ปรากฏการณ์ เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) วัสดุเซรามิก PZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงถึงประมาณ 1,300 และมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 490 °C อีกทั้งยังมีความแข็งแรง ทนทานในอุณหภูมิสูง และมีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควมสูงมาก ทำให้มีความเหมาะสมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจวัด ตัวขับเคลื่อน ทรานสดิวเซอร์ และตัวกรอง ความถี่ในเครื่องใช้ไฟฟ้า เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุเซรามิก PZT มีข้อด้อยคือความล้าทางไฟฟ้า หรือความล้าจากการสลับเปลี่ยนของโพลาไรเซชัน (Polarization fatigue) ทำให้ไม่สะดวกต่อการประยุกต์ใช้งานมากนัก เพื่อเป็นการรวบรวมข้อดี และข้อเสียของวัสดุเซรามิก PZT จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ในการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งส่งผลอย่างยิ่งต่อประสิทธิภาพ และอายุการใช้งานของวัสดุเซรามิก PZT

งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการสลับ เปลี่ยน ของโพ ลาร์เซชัน ภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสตรง ร่วมกับเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy: XAS) ที่สามารถบอกรายละเอียดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างใน ยูนิตเซลล์ โดยใช้โครงสร้าง X-ray absorption Near Edge Structure (XANES) จากนั้นนำผลที่ได้มาประมวลด้วย โปรแกรม Athena ในขณะที่เดียวกันก็ จำลอง การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม โดยใช้โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 สำหรับเปรียบเทียบผลจากการวัด เพื่อใช้ในการยืนยันผลการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างใน ยูนิตเซลล์ โดย ผลสรุปที่ได้นั้นจะนำไปสู่ การค้นหาความสัมพันธ์ระหว่าง การเปลี่ยนแปลง โครงสร้าง ในระดับอะตอม เมื่อวัสดุเซรามิก PZT เกิด การสลับเปลี่ยน โพลาไรเซชัน อันเนื่องมาจากการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อประยุกต์ใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถานีทดลอง 8 (Beam line 8) ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) สำหรับศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูง
2. เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชัน ของวัสดุเซรามิก PZT กับสนามไฟฟ้าแรงสูง

1.3 ข้อตกลงเบื้องต้น

1. ในการทดสอบจะใช้น้ำมันซิลิโคน เป็นสารฉนวนทางไฟฟ้า
2. ชุดทดสอบที่สร้างขึ้นมีพิสัย คือ
 - แรงดันทดสอบ 0 - 3 kV/mm
3. ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบมีพิสัย คือ
 - มีความกว้าง และยาวไม่น้อยกว่า 8 mm แต่ไม่เกิน 15 mm
 - มีความหนาสูงสุด 1 mm

1.4 ขอบเขตการวิจัย

1. ออกแบบ และสร้างชุดทดสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างอะตอมของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง
2. วิเคราะห์ผลการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของ วัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้า 1 กระแสตรง โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ชุดทดสอบคุณสมบัติการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันภายในวัสดุเซรามิก PZT
2. สามารถทำการทดสอบ และวิเคราะห์การเกิดการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชัน เพื่อหา ลักษณะ โครงสร้างภายในของวัสดุเซรามิก PZT
3. ได้ผลงานวิจัยที่สามารถนำไปพัฒนาต่อยอดการใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถานีทดลอง 8 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน)

1.6 การจัดรูปเล่มวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย 6 บท

บทที่ 1 เป็นบทนำกล่าวถึงความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการวิจัย สมมติฐาน ข้อตกลงเบื้องต้น ขอบเขตของการวิจัย ขั้นตอนการดำเนินงาน และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย รวมทั้งแนะนำเนื้อหาพอสังเขยที่เป็นองค์ประกอบของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

บทที่ 2 กล่าวถึงปรัทศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์

บทที่ 3 กล่าวถึงประวัติความเป็นมา รวมไปถึงคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริก เช่น การค้นพบเซรามิกชนิดเฟอร์ไรต์เล็กทริก ประวัติโดยสังเขปของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริก คุณลักษณะของวัสดุเฟอร์ไรต์เล็กทริกชนิดเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต การทำให้เกิดโพลาริเซชัน โดเมนเฟอร์ไรต์เล็กทริก วงวนฮีสเทอรีซิสเฟอร์ไรต์เล็กทริก วงจร Sawyer-Tower ความล้าและเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

บทที่ 4 กล่าวถึงการสร้างระบบทดสอบผลการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย การสร้างอุปกรณ์จับชิ้นงาน การเตรียมชิ้นงานสำหรับทำการทดสอบ และการทดสอบการทำงานของทดสอบผล การสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูง

บทที่ 5 กล่าวถึงผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงของวัสดุเซรามิก PZT ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT สามารถวิเคราะห์จาก ลักษณะสเปกตรัม ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ขนาดของพื้นที่ใต้กราฟขอ ดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge และขนาดความสูงของยอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

บทที่ 6 กล่าวถึงบทสรุป ข้อเสนอแนะ และข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป

บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 ว่า งานวิจัยนี้ ทำการศึกษาคุณสมบัติการสลับเปลี่ยน ของ โพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นต้องสำรวจปรัทัศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยใช้ฐานข้อมูลที่เป็นแหล่งสะสม รายงานวิจัย และวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี เพื่อเป็นองค์ความรู้ พื้นฐาน และแนวทางสำหรับการวิจัย

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

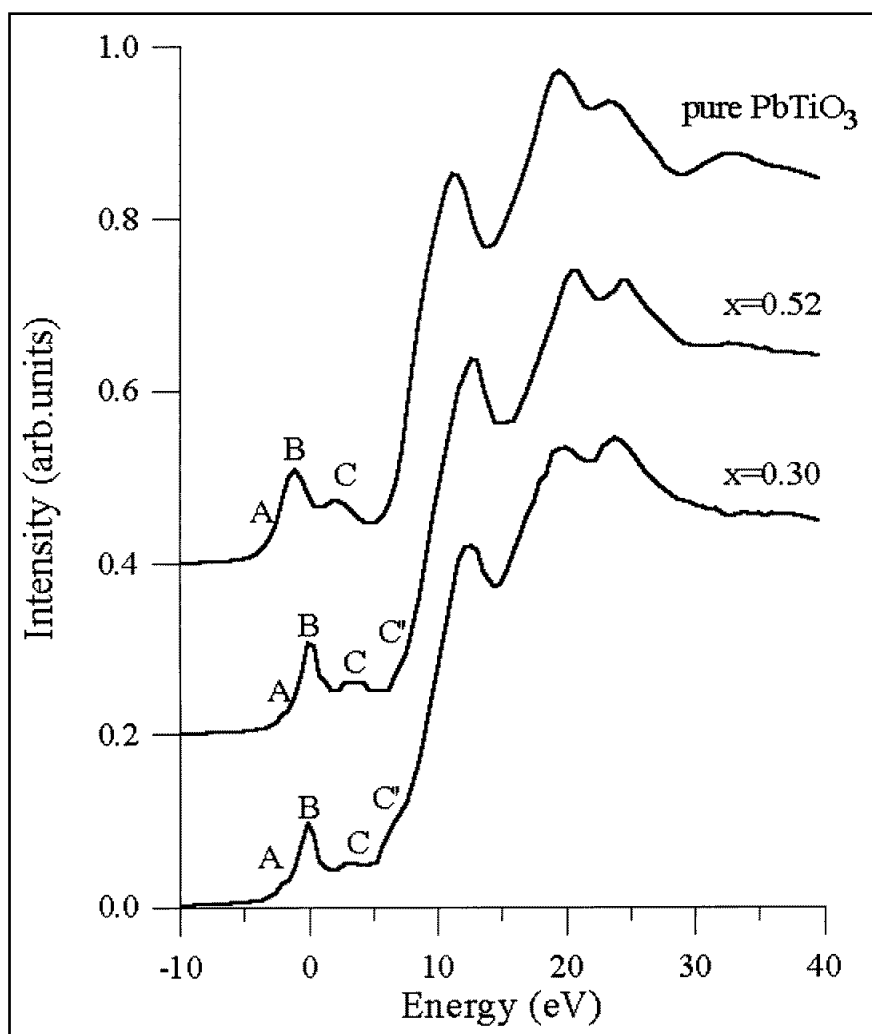
การนำเสนอปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมการเกิดความล้าจากการเปลี่ยนขั้วของวัสดุ เฟร์โรอิเล็กทริก และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ โดยมีรายละเอียด ดังนี้

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ นั้น มีนักวิจัยกลุ่มต่าง ๆ นำเสนอผลงานวิจัยดังนี้

Ravel and Stern (1995) ใช้เทคนิค XAS แบบ X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) ศึกษาตำแหน่งของอะตอม ไทเทเนียม ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) ของ $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 1.0, 0.52 และ 0.3 ตามลำดับ ผลการวิจัยพบว่าปริมาณของ อะตอมไทเทเนียมส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง pre-edge ซึ่งเป็นการเปลี่ยน สถานะ อิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จาก 1s ไปเป็น 3d

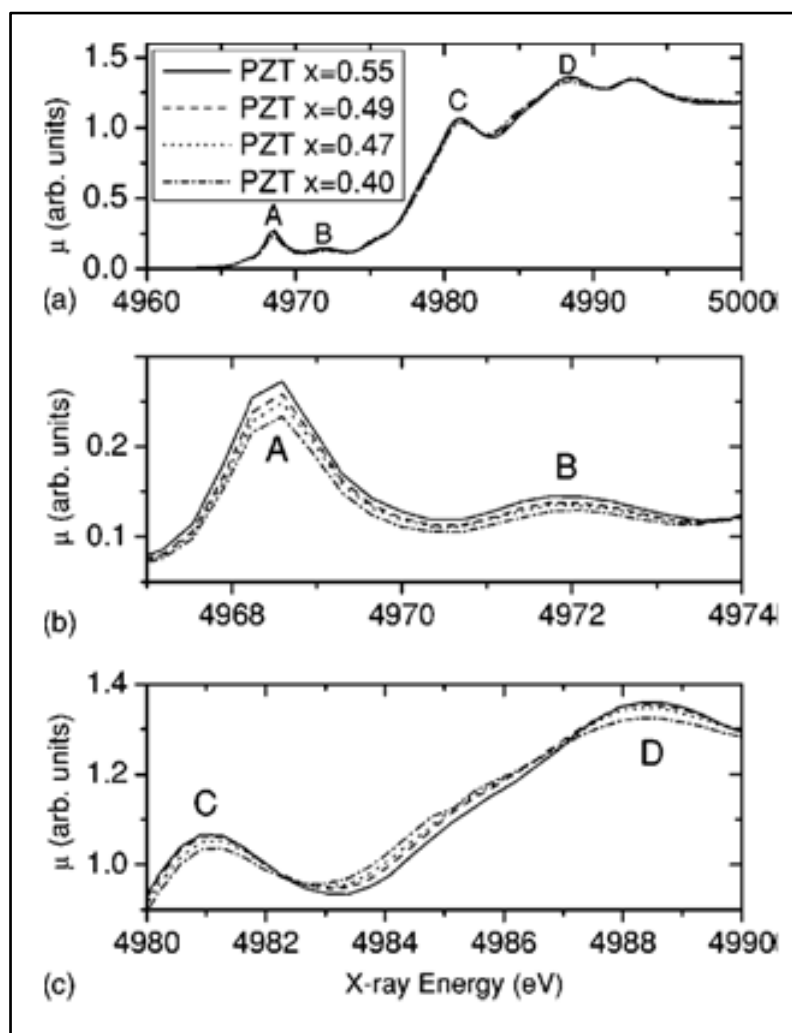
Vedrinskii et al. (1998) ใช้เทคนิค XAS ในการศึกษาสเปกตรัมของอะตอม Ti K-edge ที่มี โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ผลการวิจัยพบว่าค่ายอด A และค่ายอด C ในช่วงพลังงาน PEFS ของ สเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT แสดงถึงการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนอะตอม ไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย 3d ส่วนค่ายอด C' แสดงการเปลี่ยน สถานะอิเล็กตรอนอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย 4d และค่า

ยอด B อยู่ถัดจากค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ A ประมาณ 3 eV จะปรากฏให้เห็นเด่นชัด เมื่อ วัสดุ นั้นมีคุณสมบัติวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.1 ลักษณะสเปกตรัม XANES ที่ได้จากการทดลอง ของอะตอมไทเทเนียม ในสารประกอบ $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ เมื่อ $x=0, 0.52$ และ 0.30 (Vedrinskii et al., 1998)

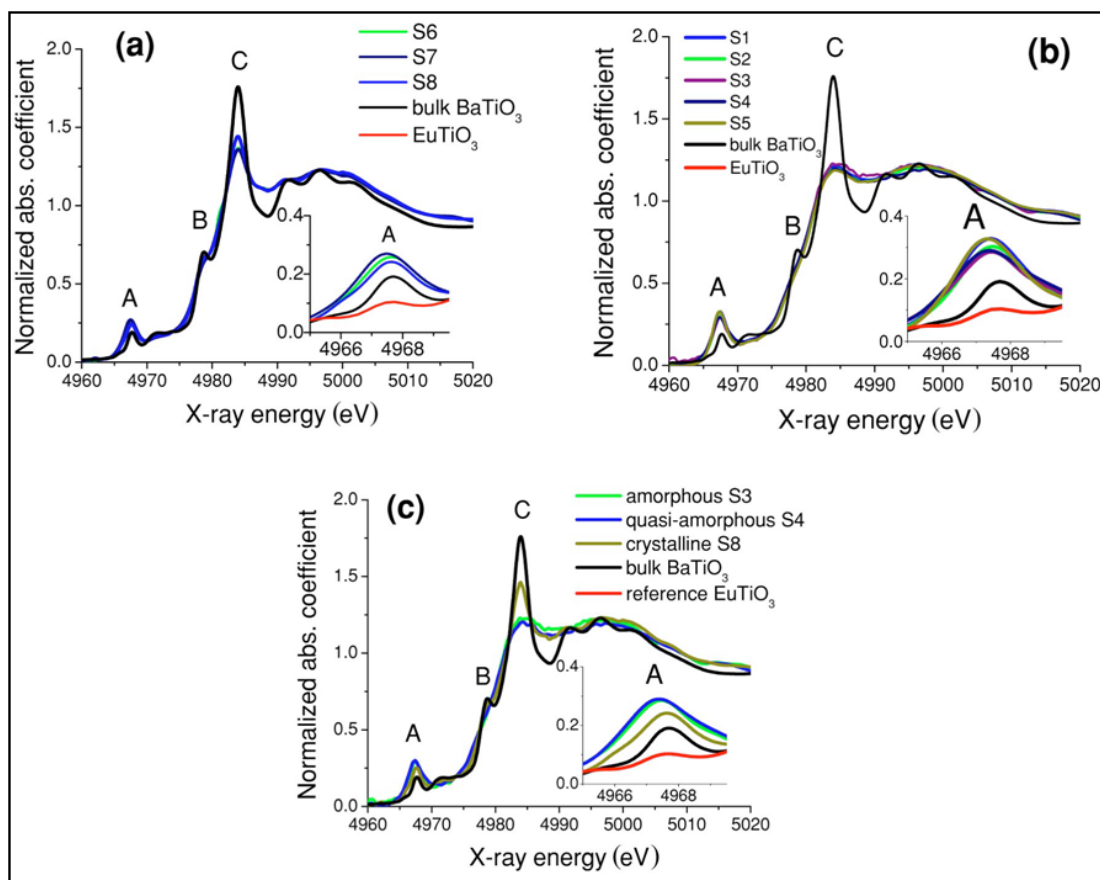
Cao et al. (2004) ได้ศึกษา XANES ของ Ti K-edge ในสารประกอบ $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 0.40, 0.47, 0.49 และ 0.55 ตามลำดับ ผลการวิจัย พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง pre-edge ขึ้นอยู่กับปริมาณของอะตอมไทเทเนียม และข้อมูลจากเทคนิค XAFS แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอลของ ZrO_6 มีขนาดใหญ่กว่าของ TiO_6



รูปที่ 2.2 ลักษณะสเปกตรัม XANES ของอะตอม Ti ที่ค่า x เท่ากับ 0.40, 0.47, 0.49 และ 0.55

(Cao et al. 2004)

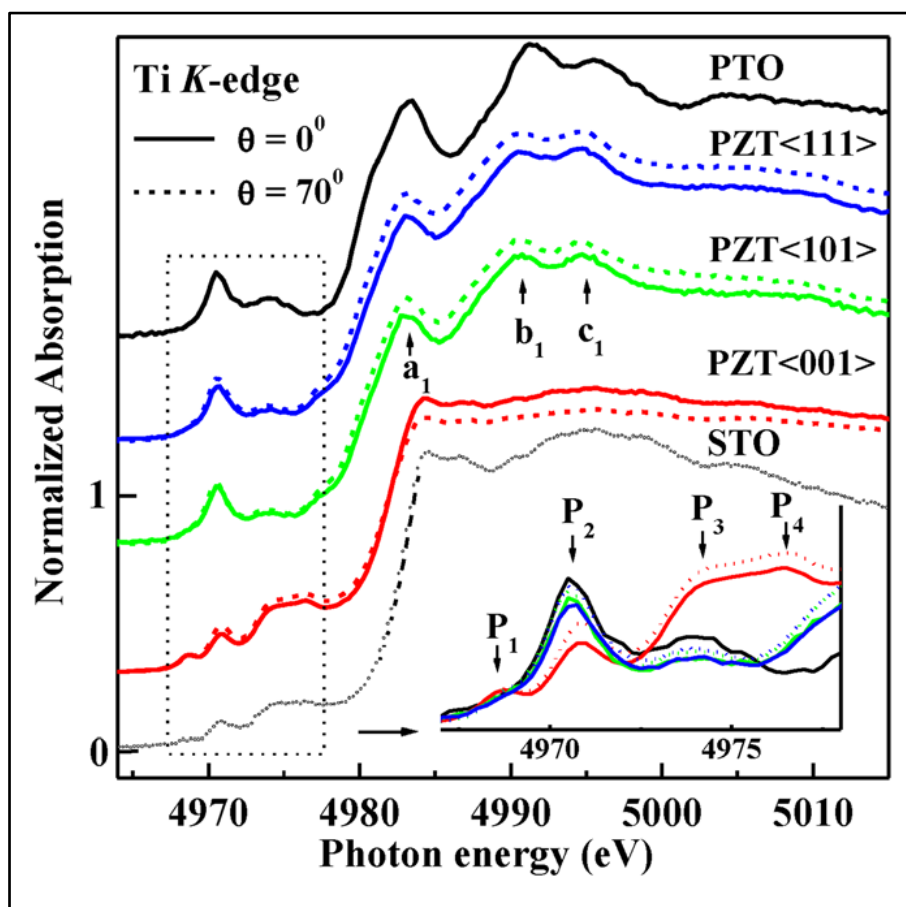
Frenkel et al. (2005) ศึกษาแผ่นฟิล์มบาง ของ BaTiO_3 เปรียบเทียบกับโครงสร้าง โครงสร้างออสทราไนต์หรือวัสดุที่มีโครงสร้างไม่แน่นอน (S1-S5) และโครงสร้างที่มีผลึกเห็นได้ไม่ ชัดหรือไม่สมบูรณ์ (S6-S8) ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 2.3 พบว่าการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัม Ti K-edge เมื่อมีการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอล ของ TiO_6



รูปที่ 2.3 ลักษณะสเปกตรัม XANES ของอะตอม Ti ในโครงสร้างต่าง ๆ (Frenkel et al. 2005)

Yoon et al. (2008) ศึกษาลักษณะโครงสร้างของ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ภายใต้สนามไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ *in-situ* ซึ่งเก็บข้อมูลสเปกตรัม X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และสเปกตรัม Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ผลการศึกษาพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงใน โครงสร้าง และเลขออกซิเดชัน ของอะตอม ลิเทียม

Ray et al. (2011) ศึกษา ลักษณะ สเปกตรัม XANES ของอะตอม ไทเทเนียมของ $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) ที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อมุมของเครื่องมือวัดสเปกตรัมเปลี่ยนจาก 0 องศา เป็น 70 องศา โดยเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมกับ $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (STO) และ PbTiO_3 (PTO) พบว่ามุมของเครื่องมือวัดมีผลต่อค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะสเปกตรัม XANES ของอะตอม Ti ใน $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ เปรียบเทียบกับ STO และ PTO (Ray et al. 2011)

จากการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์นั้น พบว่ามุมของเครื่องมือวัดสเปกตรัม และ ตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ในโครงสร้างเพรอฟสไกต์ของ $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ ที่เปลี่ยนแปลงไปสัมพันธ์กับ โครงสร้าง XANES ที่ตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัม Ti K-edge

2.3 สรุป

ในบทที่ 2 นี้ได้นำเสนอวรรณกรรม และการวิจัยในรูปแบบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยที่จะดำเนินการ ทำให้ทราบถึงผล การดำเนินงานวิจัย จุดประสงค์ แนวทางการวิจัยของผู้วิจัย ท่านอื่น ซึ่งจะถูกใช้เป็นข้อมูลอ้างอิง และเป็นแนวทางสำหรับการดำเนินงานวิจัยต่อไป จากการสืบค้นปริทัศน์ และวรรณกรรมเห็นได้ชัดว่า วัสดุเซรามิก PZT กำลังเป็นที่สนใจในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ

การวิเคราะห์โครงสร้างอะตอม โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นงานวิจัย
วิทยานิพนธ์นี้ได้เริ่มทำการวิจัยขึ้น โดยการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุเซรามิก PZT ที่เปลี่ยนแปลงไป
ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง โดยสร้างชุดอุปกรณ์ที่สามารถจ่ายสนามไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง
พร้อมกับตรวจวัดลักษณะโครงสร้างอะตอมด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ใน
เวลาเดียวกัน ซึ่งจะอธิบายในรายละเอียดต่าง ๆ ในบทต่อไป



บทที่ 3

ทฤษฎีและสมมติฐานที่เกี่ยวข้อง

3.1 บทนำ

งานวิจัยวิทยานิพนธ์ นี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต หรือ วัสดุเซรามิก PZT ซึ่งเป็นสารที่มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric constant: d_{33}) และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r) สูง โดยมีค่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_c) ประมาณ 390 °C ซึ่งทำให้สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง วัสดุเซรามิก PZT มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ ABO_3 โดยมีตะกั่ว (Pb) อยู่ตรงตำแหน่ง A มุมของรูปลูกบาศก์มีเซอร์โคเนียม (Zr) หรือไทเทเนียม (Ti) อยู่ตรงตำแหน่ง B กึ่งกลางของรูปลูกบาศก์ และมีออกซิเจน (O) อยู่ตรงตำแหน่งกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะ โครงสร้างยูนิเซลล์ของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงให้กับวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมตำแหน่ง B ที่อยู่กึ่งกลางของโครงสร้างยูนิเซลล์ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในการตรวจวัดลักษณะโครงสร้าง

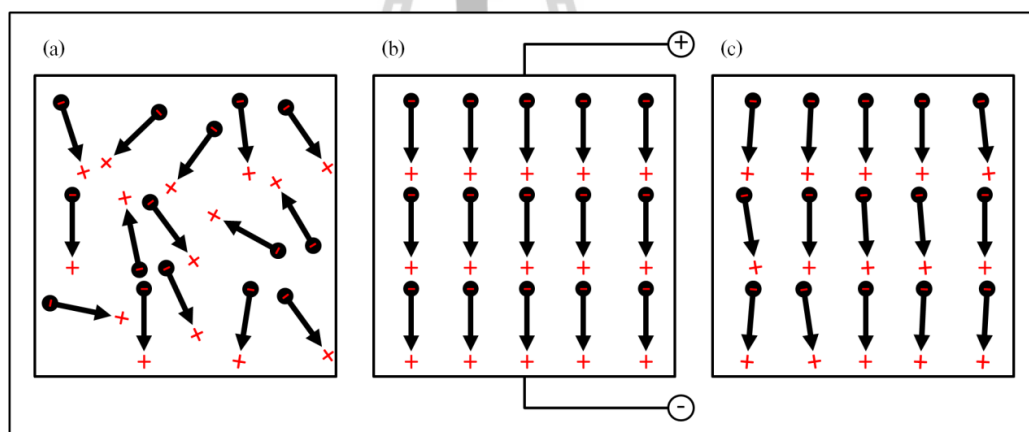
เนื้อหา ในบทนี้กล่าวถึง วัสดุ เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก และคุณสมบัติต่าง ๆ ประกอบด้วย คุณสมบัติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิด เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต การทำให้เกิดโพลาไรเซชัน โดเมน เฟอร์โรอิเล็กทริก วงวนฮิสเทอรีซิส วงจร Sawyer-Tower รายละเอียดสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) และเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ รวมทั้งนำเสนอสมมติฐานของการทดลองการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโพลาไรเซชัน โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

3.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นวัสดุที่สามารถเกิดสภาพการมีขั้วขึ้นเอง (Spontaneous polarization) และสภาพการมีขั้วดังกล่าว สามารถสลับทิศทางได้โดยการใช้สนามไฟฟ้า อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนสถานะจากพาราอิเล็กทริก (สภาพการไม่มีขั้ว) ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (และในทางกลับกัน) เรียกว่า “ อุณหภูมิคูรี” ความแตกต่างของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นก็คือ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อได้รับแรงทาง

กลต่อผลึกเท่านั้น ในปัจจุบันวัสดุเซรามิกเพอโรอิเล็กทริกไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) เป็นวัสดุที่มีสภาพสมยอมสูง และมีสมบัติเพโรอิเล็กทริกที่มีการนำมาประยุกต์ใช้งานมากที่สุด การให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกสามารถจัดเรียงโดเมนในเกรน (Grain) ให้ได้วัสดุ สามารถแสดงคุณสมบัติทั้งเพโรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกได้ การจัดเรียงตัวด้วยกระแสไฟฟ้า หรือเรียกว่า การสร้างขั้ว (Poling) นั้นเป็นกุญแจสำคัญที่เปลี่ยนวัสดุที่เฉื่อย ให้เปลี่ยน เป็นวัสดุที่ตอบสนองเชิงกลไฟฟ้า (Electromechanical response)

วัสดุเพโรอิเล็กทริกพหุผลึกสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพการมีขั้วได้ โดยใช้สนามไฟฟ้าสูง (10-100 kV/cm) และที่อุณหภูมิสูงพร้อมกัน กระบวนการเช่นนี้เรียกว่า “การทำให้เกิดสภาพขั้ว” หรือ “การสร้างขั้ว” แสดงในรูปที่ 3.1 กระบวนการดังกล่าวไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางของเกรนได้ แต่สามารถเปลี่ยนทิศทางของโดเมนในแต่ละเกรนให้อยู่ในทิศทางของสนามไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ วัสดุเพโรอิเล็กทริกพหุผลึกที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพขั้วแล้ว จะแสดงสมบัติเพโรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก ถึงแม้ว่าจะยังคงมีผนังโดเมนจำนวนมาก



รูปที่ 3.1 ทิศทางการเรียงตัวของวัสดุเพโรอิเล็กทริก (a) ก่อน (b) ระหว่าง และ(c) หลังการทำให้เกิดสภาพขั้ว (ดัดแปลงจาก http://www.physikinstrumente.com/tutorial/4_15.html)

อย่างไรก็ตาม การทำให้เกิดสภาพขั้ว (หรือการกลับทิศของสภาพการมีขั้ว (Polarization reversal)) โดยสนามไฟฟ้านั้นจะเป็นไปได้เฉพาะวัสดุเพโรอิเล็กทริกเท่านั้น สภาพการมีขั้วหลังจากสนามไฟฟ้าถูกนำออกไปแล้ว เรียกว่า “สภาพการมีขั้วคงค้าง”

3.2.1 การค้นพบเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 (กลางทศวรรษ 1940) มีความต้องการใช้งานตัวเก็บประจุที่มีสภาพสมยอม ทางไฟฟ้าสัมพัทธ์สูงกว่าที่มีใช้กันอยู่ในขณะนั้น ได้แก่ วัสดุประเภทสเตียไทต์ (Steatite) ไมก้า (Mica) ไททานี (TiO₂) แมกนีเซียมไทเทเนต (MgTiO₃) และแคลเซียมไทเทเนต (CaTiO₃) ซึ่งมีสภาพสมยอมสัมพัทธ์ ประมาณ 100 จากการศึกษาของ Thurnauer Wainer and Solomon (Coffeen, 1975) พบว่าแบเรียมไทเทเนต (BaTiO₃) มีค่าสภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์สูงมากกว่า 1100 ดังนั้นในช่วงปลายสงครามโลกครั้งที่ 2 จึงมีการตีพิมพ์การวิจัยในเรื่องเหล่านี้ออกสู่สาธารณะมากขึ้น และหลายหน่วยงานในประเทศต่าง ๆ ให้ความสนใจศึกษา เช่น ในสหรัฐอเมริกา อังกฤษ รัสเซีย และญี่ปุ่น

จากนั้นไม่นานมีรายงานการศึกษาของ Wul จากรัสเซีย (Wul and Goldman, 1945) และกลุ่มของ Hipple (Chesley et al., 1946) จาก Massachusetts Institute of Technology พบว่าแบเรียมไทเทเนตมีสภาพสมยอมทางไฟฟ้าสูง เพราะมีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วน Gray (Gray, 1949) พบว่าการให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกสามารถจัดเรียงโดเมนในเกรนทำให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกได้ งานวิจัยเหล่านี้เป็นการค้นพบที่มีคุณค่ามาก เพราะเปลี่ยนแนวความคิดที่ว่าเซรามิกไม่สามารถเป็นเพียโซอิเล็กทริกเนื่องจากผลึกที่ผ่านการเผาอบผลึกมักมีการจัดเรียงตัวแบบไม่มีทิศทาง และมีผลให้เกิด โพลาริเซชัน โดยรวมมีค่าเป็นศูนย์ เพราะหากเป็นวัสดุที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดการจัดเรียงตัวใหม่เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า เช่นเดียวกับการจัดเรียงตัวของแม่เหล็กในวัสดุแม่เหล็กถาวร

อาจกล่าวได้ว่ามีเหตุการณ์พื้นฐานสามขั้นตอนที่ทำให้เกิดความรู้ และความเข้าใจปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกคือ

- การค้นพบว่าแบเรียมไทเทเนตมีสภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์สูง
- การค้นพบว่าแบเรียมไทเทเนตมีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก
- การค้นพบการให้กระแสไฟฟ้า ที่ใช้ในการสร้างขั้วทำให้สามารถจัดเรียงโดเมนของผลึกหรือโดเมนภายในเซรามิก และทำให้มีคุณสมบัติคล้ายผลึกเดี่ยว

3.2.2 คุณลักษณะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มี โพลาริเซชัน ที่เกิดขึ้นเองในช่วงเวลาของการเปลี่ยนเฟสทำให้วัสดุมีขั้วอยู่ในตัวเอง โดยโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองนี้สามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางได้ตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วสดุได้ เรียกการเปลี่ยนทิศทางของ โพลาริเซชัน ว่าการสลับเปลี่ยนขั้ว (Switching) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มย่อยของวัสดุกลุ่มเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งเป็นวัสดุ

ทำให้แรงดันไฟฟ้าออกมาเมื่อได้รับแรงเชิงกล หรือ สามารถเปลี่ยนขนาดเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอก ตัวอย่างวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น แบเรียมไทเทเนต เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต เลดแมกนีเซียมไนโอเบต เป็นต้น (Xu,1991) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนมากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากสภาพไม่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (หรือพาราอิเล็กทริก) คือสมบัติของสารไดอิเล็กทริกแบบปรกติที่อุณหภูมิสูง ไปสู่สภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้ สมมาตรของโครงสร้างในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกต่ำกว่าสมมาตรของสถานะพาราอิเล็กทริกเสมอ

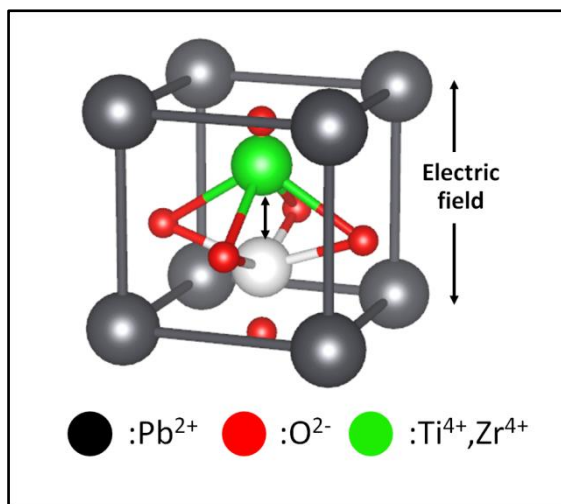
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก มีสภาพสมยอม ทางไฟฟ้า สัมพัทธ์ สูงมาก แต่สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามค่าของอุณหภูมิ และความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ สภาพสมยอมสัมพัทธ์มีค่าสูงสุดอยู่ที่จุดคูรี และจากนั้นก็ลดลงเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิให้ เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎคูรี-ไวสส์ (Curie-weiss law)

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - \theta_c} \quad (3.1)$$

โดยที่ A คือ ค่าคงตัวของวัสดุที่พิจารณา
 θ_c คือ เป็นอุณหภูมิที่อยู่ใกล้ ๆ กับจุดคูรี T_c

3.2.3 คุณสมบัติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ชนิดวัสดุเซรามิก PZT

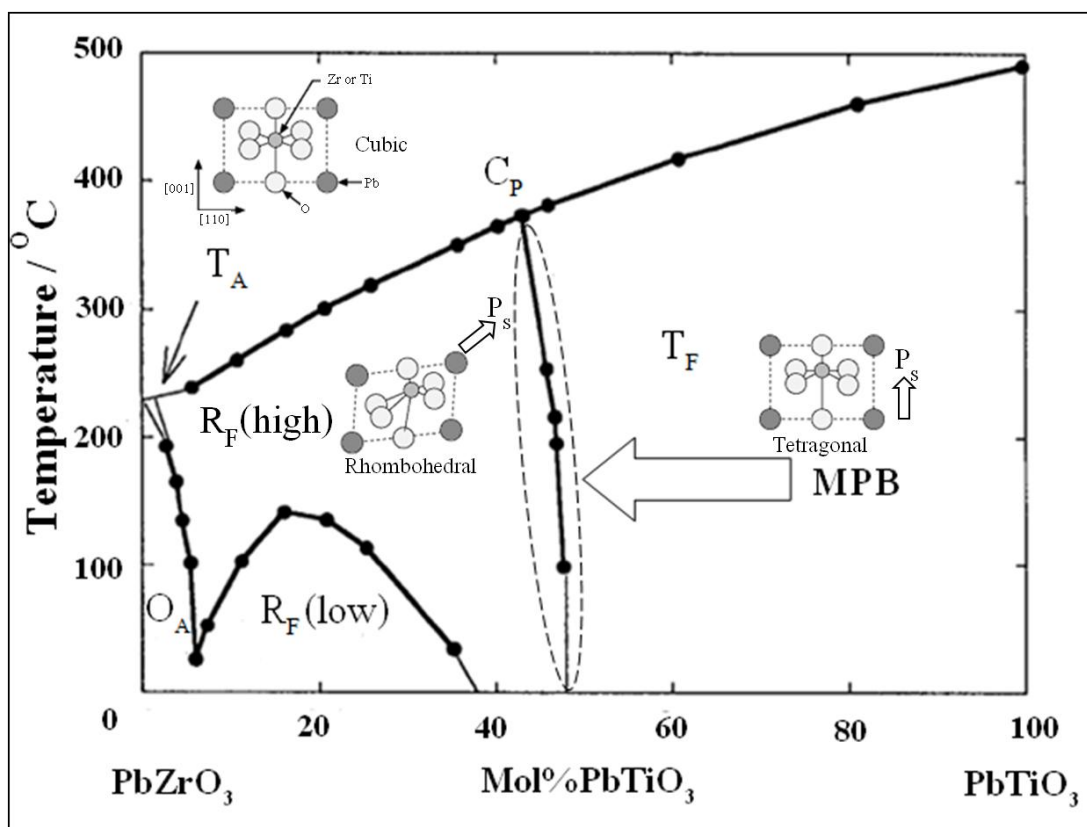
วัสดุเซรามิก PZT เป็นสารละลายของ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) กับ เลดไทเทเนต (PbTiO_3) โดยเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric) ในกรณีที่อัตราส่วน $\text{Zr}:\text{Ti} = 0.52:0.48$ จะมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 390°C มีโครงสร้างเป็นแบบ เพอโรฟสไกต์ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_3 เป็นวัสดุที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม A และอะตอม B แบบออกไซด์ที่เชิงซ้อน (Complex oxides) โดยเป็นการรวมกันระหว่างแคตไอออน (Cation) และแอนไอออน (Anion) มีโครงสร้างลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่งไอออน Ti^{4+} และ Zr^{4+} จะแบ่งกันอยู่ ณ ตำแหน่ง B-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยที่ B-site อยู่ตรงกลางหน่วยเซลล์ A-site เป็นตำแหน่งที่อยู่มุมของหน่วยเซลล์ดังรูปที่ 3.2 วัสดุเซรามิก PZT มีอะตอมของตะกั่วอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์ อะตอมของออกซิเจนอยู่กึ่งกลางของแต่ละหน้าทั้ง 6 ด้าน และมีอะตอมของไทเทเนียม และเซอร์โคเนียมอยู่กลางลูกบาศก์โดยเกาะกันกับออกซิเจนรอบ ๆ แบบออกตะฮีดรอลของ TiO_6 หรือ ZrO_6



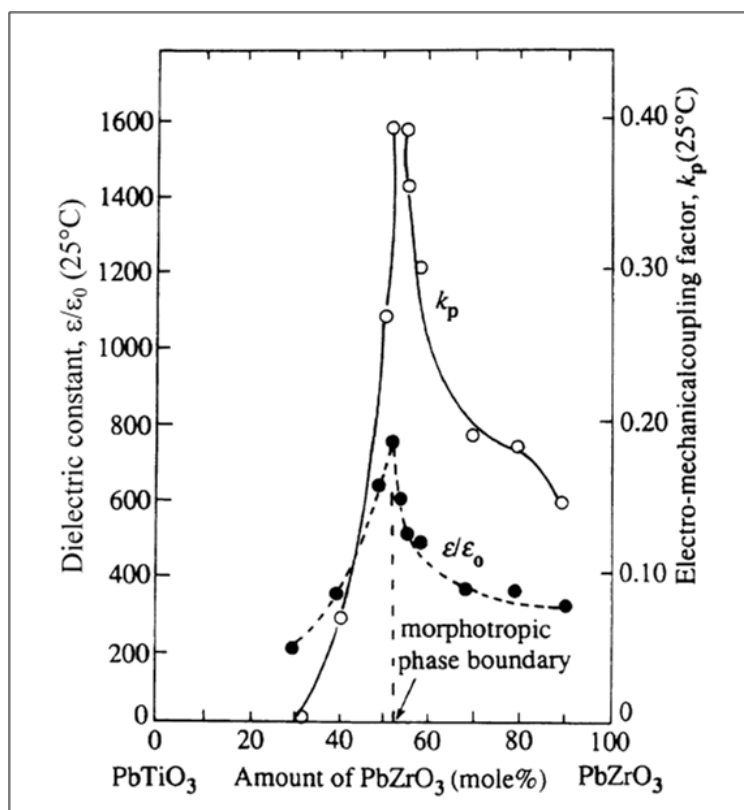
รูปที่ 3.2 ยูนิตเซลล์ของโครงสร้างเพอโรฟสไก ที่ ABO_3 ของวัสดุเซรามิก PZT (ดัดแปลงจาก <http://electronicstructure.wikidot.com/first-principles-study-of-piezoelectricity-in-pzt>)

ที่ อุณหภูมิสูงวัสดุเซรามิก PZT มีโครงสร้างเพอโรฟสไก ที่แบบลูกบาศก์ ซึ่งเป็นเฟสของพาราอิเล็กทริก โดยเฟสดังกล่าวไม่มีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิคูรีโครงสร้างแบบ ลูกบาศก์ เปลี่ยนไปเป็นเทตระโกนอลหรือออโทรอมบิก ส่งผลให้เปลี่ยนจากเฟสพาราอิเล็กทริกให้เป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อพิจารณาทิศทางของโพลาริเซชันในยูนิตเซลล์เทตระโกนอลจะเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง $[100]$ และสำหรับยูนิตเซลล์รอมโบฮีดรอลจะเกิดโพลาริเซชันไปในทิศ $[111]$ จากเฟสไดอะแกรมดังแสดงในรูปที่ 3.3 เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วน Zr/Ti เท่ากับ 52/48 จะเกิดขึ้นใกล้กับบริเวณ Morphotropic phase boundary (MPB) ซึ่งสารที่บริเวณนี้มีสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เด่นชัดที่สุด เนื่องจากมีโครงสร้าง 2 ชนิดในสารคือ เทตระโกนอลและรอมโบฮีดรอลที่ตำแหน่งอุณหภูมิห้อง ณ บริเวณขอบเขต MPB มีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก รอมโบฮีดรอล ที่อุณหภูมิสูง (Ferroelectric rhombohedral structure, FR(HT)) ไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก รอมโบฮีดรอล ที่อุณหภูมิต่ำ (Ferroelectric rhombohedral structure, FR(LT)) โดยทั้ง 2 เฟสนี้มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองตามทิศ $[111]$ ส่งผลให้วัสดุเซรามิก PZT ณ ส่วนผสม MPB จะแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และค่าสภาพสมยอมทางไฟฟ้า สัมพัทธ์ที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยอาจเนื่องมาจาก (1) การเกิดส่วนผสมของสองเฟส (2) ค่าสภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์มีค่าสูงสุดตรง MPB (3) ทิศทางของโพลาริเซชันที่มีปริมาณมากในบริเวณ MPB (4)

ค่าอนุโลมทางกล (Mechanical compliance) สูงสุดตรงบริเวณขอบเขต MPB จึงมีการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนได้มากที่สุดโดยไม่เกิดรอยแตกร้าว (Crack) (Cao and Cross, 1993)



รูปที่ 3.3 เฟสไดอะแกรมของระบบ PbZrO_3 - PbTiO_3 (ดัดแปลงจาก Jaffe et al., 1971)



รูปที่ 3.4 สภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกบริเวณ MPB

(Jaffe et al., 1971)

เนื่องจากวัสดุเซรามิก PZT เป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก และอุณหภูมิคูรีสูงจึงสามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ๆ ได้ดี สามารถจัดเรียงขั้วทางไฟฟ้าได้ง่าย และมีโพลาไรเซชันคงค้างสูงอีกด้วย เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างจึงทำให้วัสดุเซรามิก PZT นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ

สมบัติเพียโซอิเล็กทริก ของวัสดุเซรามิก PZT ที่ใกล้เคียงเขต ระหว่างเฟสเทอร์โกโนลและเฟสโรมโบอีดรอล สามารถปรับปรุงให้เหมาะสมในการประยุกต์ ใช้งาน ด้วยการปรับปรุงส่วนผสม เซรามิก PZT สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ แบบ Soft และแบบ Hard เซรามิก โดยแบบ Soft เซรามิกเกิดจากการแทนที่อะตอมบางอะตอมในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วย อะตอมจำพวกที่ให้อะตอมหรือสารเจือที่มีจำนวนประจุมากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ ซึ่งจะต้องมี การชดเชยด้วยตำแหน่งว่างของ แคตไอออน ส่วนแบบ Hard เซรามิกเกิดจากการแทนที่อะตอมในสารตั้งต้นด้วยอะตอมจำพวกที่รับ หรือการแทนที่ด้วยสารเจือที่มีประจุน้อยกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ และการชดเชย

ประจุด้วยการใช้ช่องว่างออกซิเจน เช่น การแทนที่อะตอมของ Zr^{4+} หรือ Ti^{4+} ใน $Pb(Zr^{4+}Ti^{4+})O_3$ ด้วย Nb^{5+} จะได้แบบ Soft เซรามิก หรือ การแทนที่อะตอม Zr^{4+} หรือ Ti^{4+} ใน $Pb(Zr^{4+}Ti^{4+})O_3$ ด้วย Mn^{2+} จะได้แบบ Hard เซรามิก โดยทั่วไปแล้วการเคลื่อนที่ของตำแหน่งว่างของ O_2 จะเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่าตำแหน่งของ แคตไอออน เนื่องจากไอออนของออกซิเจนมีตำแหน่งใน โครงผลึกที่ต่อเนื่องทำให้การเปลี่ยนตำแหน่งระหว่างไอออนกับตำแหน่งว่างง่ายขึ้นซึ่งเปรียบเสมือนว่าตำแหน่งว่างของออกซิเจนนั้นเคลื่อนที่ได้ง่าย (สุธรรม ศรีหล่มสัก, 2551) มีผลทำให้เกิดการตรึงของโดเมน (Domain pinning) ได้ง่ายกว่า วัสดุเซรามิก PZT แบบ Hard จึงเกิดการสลับเปลี่ยน ขั้วของโดเมนได้ง่ายกว่าวัสดุเซรามิก PZT แบบ Soft

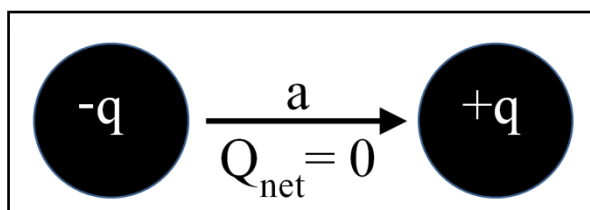
การเติมสารเจือตัวให้ลงใน วัสดุเซรามิก PZT ทำให้เกิดสถานะที่มีประจุบวกเกิน วัสดุเกิดสมดุลประจุ ขึ้นโดยการเกิดแคตไอออน ซึ่งส่งผลให้ผนังโดเมนเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น โดเมนเกิดการจัดเรียงตัวได้ดียิ่งขึ้นเมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก ดังนั้น วัสดุเซรามิก PZT แบบ Soft จึงมักจะมีค่าสัมประสิทธิ์ เพียโซอิเล็กทริก สภาพสมยอมทางไฟฟ้า ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric dissipation factor : $\tan \delta$) ค่าความยืดหยุ่น และค่าสัมประสิทธิ์การคู่ควบ (Coefficient coupling factor: k) สูง ทำให้เหมาะสมที่จะในการใช้แปลงการสั่นทางกลไปเป็นการสั่นทางไฟฟ้า แต่วัสดุพวกนี้มักจะถูกทำลายขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีการนำไฟฟ้าและ ค่าตัวประกอบคุณภาพ (Quality factors : Q_c) ที่ต่ำ เนื่องจากวัสดุเซรามิก PZT แบบ Soft มีตัวแปรการสูญเสียมากกว่า (วงวนฮิสเทอรีซิสใหญ่) จึงไม่ค่อยถูกนำไปใช้งานที่ต้องใช้ความถี่ และสนามไฟฟ้าค่าสูง เช่น ตัวกรองคลื่น (Wave filters) เพราะจะทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน และมีความร้อนสูง ดังนั้นวัสดุเซรามิก PZT แบบ Soft จึงมักนำไปใช้งานเป็นเซนเซอร์

การเติมสารเจือตัวรับเข้าไปในเนื้อของ วัสดุเซรามิก PZT ทำให้เกิดสภาพขาดบวก ดังนั้นจึงต้องสมดุลประจุโดยเกิดช่องว่างออกซิเจน ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนถูกจำกัด ทำให้สภาพสมยอมทางไฟฟ้า ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า และทางกลลดลง ส่วนค่าสนามไฟฟ้าลบสูง (Coercive field: E_c) และค่าตัวประกอบคุณภาพเชิงกล (Mechanical Quality Factors: Q_m) มีค่าสูงขึ้น การเจือด้วยตัวรับนั้นมีผลทำให้การนำไฟฟ้าของ วัสดุเซรามิก PZT เพิ่มขึ้น การทำให้มีขั้วและทำลายขั้ว (Depoling) ทำได้ยากกว่าวัสดุเซรามิก PZT แบบ Soft ส่วนใหญ่วัสดุเซรามิก PZT แบบ Hard ถูกนำไปใช้งานในด้านที่ต้องใช้แรงดันไฟฟ้า และแรงทางกลที่สูง (Xu, 1991)

3.2.4 การทำให้เกิดโพลาริเซชัน

การที่ผลึกสามารถแสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้นั้น เกิดจากผลึกเหล่านั้น มีการเปลี่ยนแปลงค่าโพลาริเซชัน เนื่องจากแรงเค้นเชิง กลจากภายนอกมากระทำ เพื่อให้เข้าใจถึง

การเกิดโพลาริเซชัน เริ่มต้นกันที่เข้าใจ การเกิดไดโพลโมเมนต์เสียก่อน ซึ่งเป็นค่าเวกเตอร์บอกถึงขนาดของขั้วทางไฟฟ้า (Polarity) ที่เกิดขึ้นจากคู่ของประจุบวก (ขนาด $+q$) และประจุลบ (ขนาด $-q$) ที่ถูกแยกออกจากกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ไดโพลโมเมนต์

ค่าไดโพลโมเมนต์ของคู่ของประจุบวก ($+q$) และลบ ($-q$) ที่มีระยะห่างเท่ากับ a สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

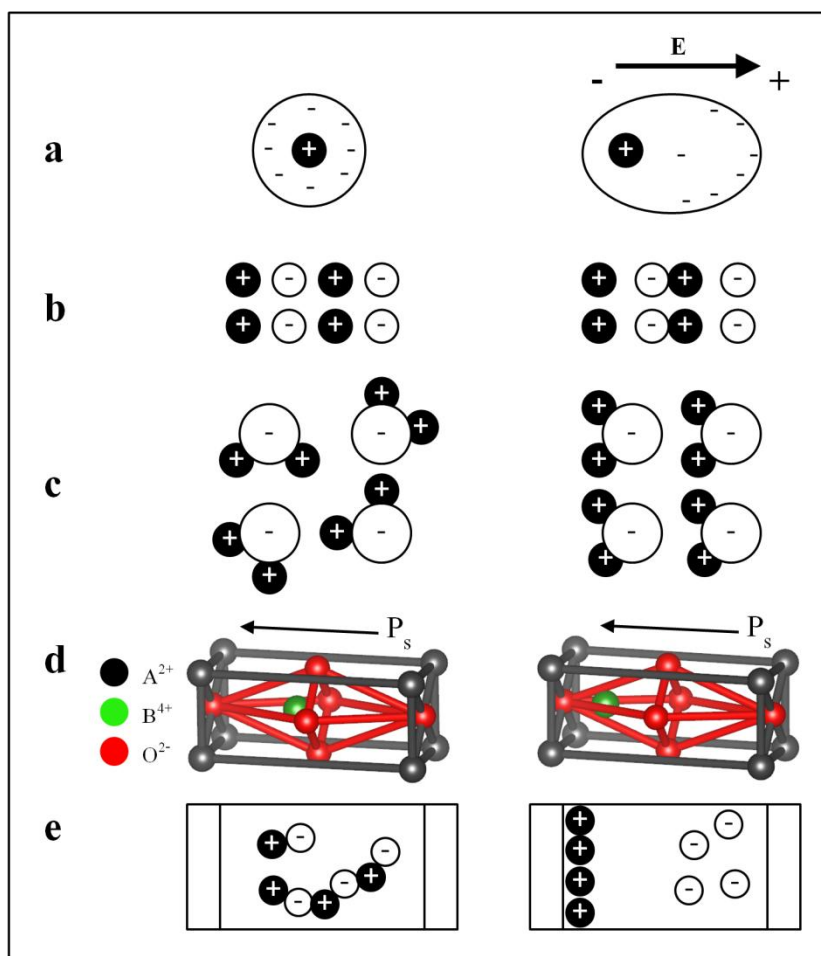
$$P = qa \quad (3.2)$$

โดยที่ P คือ ค่าเวกเตอร์ของไดโพลโมเมนต์
 q คือ ขนาดของประจุ
 a คือ ระยะห่างระหว่างประจุ
 โดยพื้นฐานแล้วการเกิดโพลาริเซชันมีอยู่ 5 แบบได้แก่

1. อิเล็กทรอนิกส์โพลาริเซชัน (Electronic polarization)
2. อะตอมิก หรือ ไอออนิก โพลาริเซชัน (Atomic or ionic polarization)
3. ไดโพล หรือ โพลาริเซชัน จากการจัดเรียงตัว (Dipolar or orientation polarization)
4. โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization)
5. อินเตอร์เฟซ หรือ โพลาริเซชันจากประจุค้าง (Interface or space charge polarization)

รูปแบบของโพลาริเซชันแบบต่าง ๆ แสดงได้ในรูปที่ 3.6 โดยปกติแล้วในธรรมชาติอะตอมหนึ่งอะตอมมีค่าไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ เนื่องจากจุดศูนย์กลางของประจุบวกและลบอยู่ตำแหน่งเดียวกัน จึงหักล้างกันเป็นศูนย์ แต่ถ้าอะตอมตัวนี้ถูก นำไปวางไว้ในสนามไฟฟ้า

ส่งผลให้จุดศูนย์กลางของประจุบวก และลบแยกออกจากกันและทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ ลักษณะการเกิดไดโพลโมเมนต์ภายในอะตอมเนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอกเรียกว่า อิเล็กทรอนิกส์โพลาไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.6(a) โพลาไรเซชันชนิดนี้เกิดขึ้นกับทุกสารเนื่องจากเป็นโพลาไรเซชันระดับอะตอมและจะเกิดขึ้นต่อเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้ากับสารเท่านั้น อย่างไรก็ตามค่าโพลาไรเซชันชนิดดังกล่าวนี้มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับโพลาไรเซชันชนิดอื่น ๆ โพลาไรเซชันชนิดต่อมาคือ อะตอมมิก หรือ ไอออนิกโพลาไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.6(b) เกิดขึ้นเฉพาะสารที่มีพันธะไอออนิก (เช่น NaCl KCl และ LiBr เป็นต้น) และเกิดขึ้นเมื่อจุดศูนย์กลางของไอออนบวกกับไอออนลบแยกจากกัน ขณะมีการป้อนสนามไฟฟ้า เมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้ลงเป็นศูนย์ไอออนิกโพลาไรเซชันก็หายไป สำหรับไดโพล หรือโพลาไรเซชัน จากการจัดเรียงตัว เป็นโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบไม่สมมาตร เช่น H_2O และ HCl ดังแสดงในรูปที่ 3.6(c) โมเลกุลของน้ำมีเวกเตอร์รวมของโพลาไรเซชันที่เกิดจาก H^+ (2 ตัว) และ O^{2-} (1 ตัว) มีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแต่ค่าเวกเตอร์รวมของโพลาไรเซชันมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ดังนั้นโพลาไรเซชัน จากการจัดเรียงตัว จึงเป็นโพลาไรเซชันชนิดถาวร อย่างไรก็ตามเมื่อโมเลกุลเหล่านี้มารวมตัวกันเป็นสาร เช่น น้ำ (H_2O) แต่ละโมเลกุล จัดเรียงตัวกันอย่างสุ่ม (Random orientation) ดังนั้นค่าโพลาไรเซชันรวม จึงเป็นศูนย์ เมื่อให้ที่ตามทีสารเหล่านี้ถูกวางไว้ภายใต้สนามไฟฟ้าโพลาไรเซชันของแต่ละโมเลกุลมีทิศทางในแนวเดียวกับสนามไฟฟ้า ค่าโพลาไรเซชันรวมจึงมากกว่าศูนย์ โพลาไรเซชันตัวต่อมามีความสำคัญมากต่อวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง ดังแสดงในรูปที่ 3.6(d) โพลาไรเซชันดังกล่าวนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึก เมื่ออุณหภูมิลดลงผ่านอุณหภูมิคูรีโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองนี้มีเฉพาะในผลึกแบบสมมาตรบางประเภทเท่านั้น โพลาไรเซชันดังกล่าวนี้มีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุโพลาไรเซชัน แบบเกิดขึ้นเองจะเกิดขึ้นในแต่ละเซลล์ แต่เมื่อรวมตัวกันเป็นผลึกโพลาไรเซชันเหล่านี้ก็จะมิติศทางแบบสุ่มจึงทำให้โพลาไรเซชันหักล้างกันเป็นศูนย์ แต่ป้อนสนามไฟฟ้าให้แก่ผลึกเหล่านี้ก็จะทำให้เกิดการเรียงตัวของโพลาไรเซชัน ในแต่ละเซลล์ในแนวเดียวกับสนามไฟฟ้า ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันรวมมีค่าไม่เป็นศูนย์ สิ่งที่น่าสนใจของโพลาไรเซชัน แบบเกิดขึ้นเองนี้คือเมื่อป้อนสนามไฟฟ้าให้สูงถึงระดับหนึ่งแล้วลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันรวมจะไม่ลดลงจนเป็นศูนย์ เนื่องจากมีโพลาไรเซชันคงค้าง คุณสมบัตินี้เองทำให้วัสดุเพียโซอิเล็กทริก แสดงคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ทั้งที่เป็นผลึกเชิงเดี่ยว และ พหุผลึก) เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์มาใช้งานได้ โพลาไรเซชันชนิดสุดท้ายที่จะกล่าวถึงในที่นี้คือ อินเตอร์เฟส หรือ โพลาไรเซชันจากประจุค้าง ดังแสดงในรูปที่ 3.6(e) ค่าโพลาไรเซชันชนิดนี้มีค่าน้อย และเกิดจากประจุบวก และลบที่สะสมกัน ณ บริเวณรอยต่อของสารต่างชนิดในวัสดุ หรือเกิดขึ้นบริเวณขอบเกรน

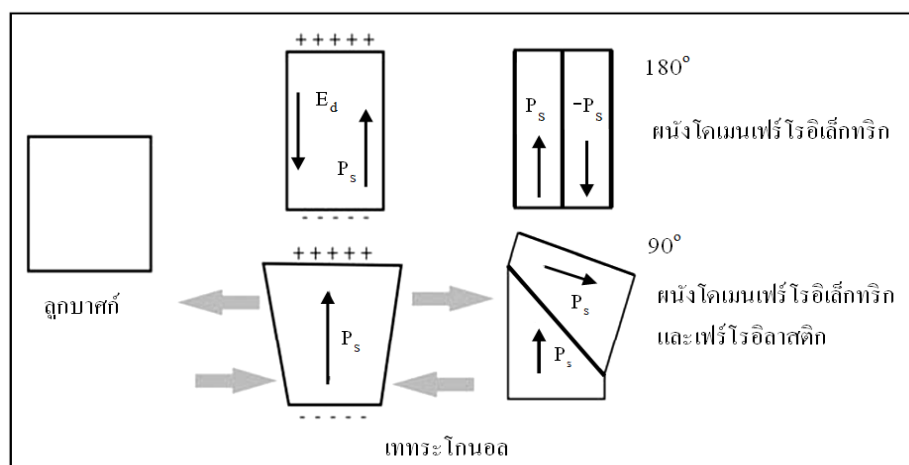


รูปที่ 3.6 การเกิดโดเมนทั้ง 5 แบบ (a) อิเล็กทรอนิกส์โพลาไรเซชัน (b) อะตอมมิก หรือ ไอออนิกโพลาไรเซชัน (c) ไดโพล หรือโพลาไรเซชันจากการจัดเรียงตัว (d) โพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (e) อินเตอร์เฟส หรือ โพลาไรเซชันจากประจุค้าง (ดัดแปลงจาก William et al., 2006)

3.2.5 โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก

ทิศทางของโพลาไรเซชันขึ้นอยู่กับเงื่อนไขขอบเขตทางกล และทางไฟฟ้าที่กระทำกับโครงสร้าง บริเวณที่มีการเรียงตัวของ โพลาไรเซชัน (P_s) อย่างสม่ำเสมอ เรียกว่าโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก และรอยต่อระหว่างโดเมนเรียกว่าผนังโดเมน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ผนังกั้นระหว่างโดเมนที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของ โพลาไรเซชัน ตรงกันข้ามกัน เรียกว่าผนัง 180° ในขณะที่ผนังกั้นระหว่างโดเมนที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของ โพลาไรเซชัน ตั้งฉากกันเรียกว่า ผนัง 90° การเกิดโพลาไรเซชัน ที่อุณหภูมิเปลี่ยนเฟสจะนำไปสู่การเกิดของประจุพื้นผิว ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า ที่มีการ

ทำลายข้อ (E_d) มีทิศทางตรงกันข้ามกับ P_s ซึ่งสนาม E_d นี้เกิดขึ้นเมื่อมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของ P_s ถึงแม้ว่าทั้งผนัง 90° และ 180° นั้นอาจสามารถลดขนาดของ E_d แต่การเกิดขึ้นของผนัง 90° เท่านั้นที่ทำให้พลังงานยืดหยุ่นมีค่าต่ำที่สุดได้ ดังนั้น ผลของเงื่อนไขขอบเขตทางไฟฟ้าและทางกลที่เกิดขึ้นกับผลระหว่างการลดอุณหภูมิผ่านอุณหภูมิคูรีมักจะนำไปสู่โครงสร้างโดเมนที่ซับซ้อนอันประกอบไปด้วยผนัง 90° และ 180° จำนวนมาก (Damjanovic, 1998)



รูปที่ 3.7 การเกิดของผนังโดเมนเฟร์โรอิเล็กทริกแบบ 90° และ 180° (Damjanovic, 1998)

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างโดยรวมของเซรามิกที่เกิดขึ้นนั้นประกอบไปด้วยการขยายตัวออกในทิศทางของสนามไฟฟ้า และการหดตัวเข้ามาในทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศทางของสนามไฟฟ้า เมื่อเอาสนามไฟฟ้าที่ให้ออกไปความเครียดภายในบางบริเวณจะทำให้เกิดการจัดวางทิศทางเชิงขั้วขึ้นมาเพื่อพยายามทำให้ระบบมีการกลับคืนไปสู่สภาพของการจัดวางทิศทางแบบเดิมให้ได้ แต่การจัดวางทิศทางใหม่ ๆ นั้นส่วนใหญ่เป็นแบบถาวร การให้ความเค้นจากภายนอกเข้าไปมีผลต่อความเครียดภายในตัวเซรามิก และโครงสร้างของโดเมนก็ตอบสนองต่อความเครียดดังกล่าวด้วย กระบวนการเช่นนี้เรียกว่าปรากฏการณ์เฟร์โรลาสติก (Ferroelastic effect) การกดอัดวัสดุทำให้มีการวางทิศทางเชิงขั้วในแนวตั้งฉากกับความเค้น ในขณะที่การดึงวัสดุจะทำให้มีการวางทิศทางเชิงขั้วที่ขนานไปกับแนวของแรงดึง ดังนั้น โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมาจากสนามไฟฟ้าที่ผ่านการเปลี่ยนแปลงของโดเมนแบบ 90° จึงสามารถทำให้กลับคืนไปสู่สภาพเดิมด้วยการให้ความเค้นอัดเข้าไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าแทน ซึ่งความเค้นไม่มีผลต่อการเกิดโดเมนแบบ 180° ยกเว้นเสียแต่ว่าพฤติกรรมของโดเมนเหล่านี้จะมีการเชื่อมโยงต่อกันกับการเปลี่ยนแปลงของโดเมนแบบอื่น ๆ ได้ กระแสเป็นตัวจำกัดค่าอุณหภูมิ และสามารถทำให้อุณหภูมิภายในตัววัสดุเพิ่มขึ้น

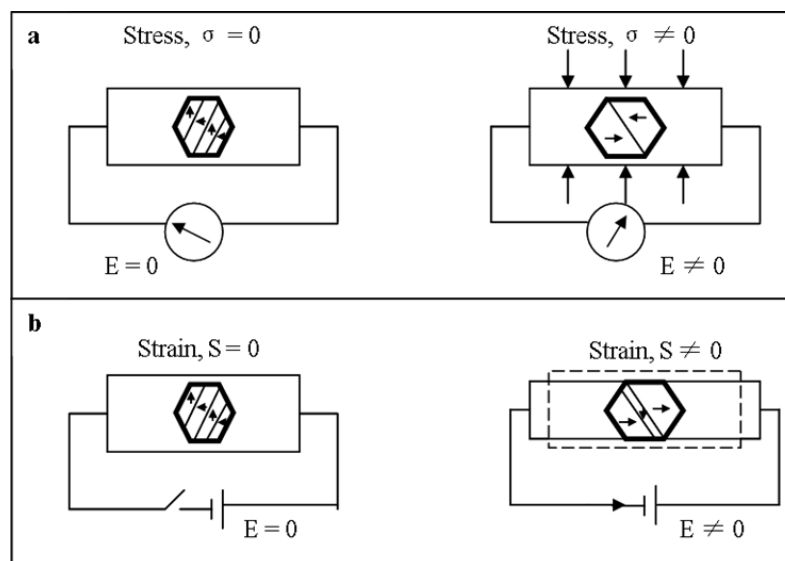
จนเกิดการเบรกดาวน์จากความร้อนได้ ดังนั้น ค่าความคงทนต่อความเครียดสนามไฟฟ้า จึงเป็นตัวแปรที่จำกัดค่าของสนามไฟฟ้า ถ้าความต่างศักย์ที่ให้เข้าไบนั้นมีขนาดเกินกว่า 1 kV ขึ้นไปก็จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการตรวจสอบเพื่อให้แน่ใจว่าพื้นที่ผิวที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้ามีความสะอาดมากพอ และต้องจุ่มตัววัสดุที่ต้องการทำขั้วนั้นลงไปในน้ำมันจนวนด้วย เพราะ ค่าความคงทนต่อความเครียดสนามไฟฟ้า ที่พื้นผิวระหว่างขั้วทางไฟฟ้าที่อยู่บนผิวของวัสดุที่มีค่าสภาพสมยอมทางไฟฟ้าสูงนั้นสามารถจะเกิดขึ้นได้ง่ายมากเมื่อวางวัสดุไว้ในอากาศ

การทำลายขั้วนั้นสามารถทำได้โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามที่ใช้ในการทำให้มีขั้ว หรือในบางกรณีก็ใช้วิธีการให้สนามไฟฟ้ากระแสสลับค่าสูงเข้าไปแล้วค่อย ๆ ลดลงให้กลายเป็นศูนย์ แต่ก็มีอันตรายในเรื่องของความร้อนสูงเนื่องจากที่สนามค่าสูงนั้นจะมีการสูญเสียเป็นความร้อนของไดอิเล็กทริกที่สูงเป็นผลสืบเนื่องตามมาด้วย สารเซรามิกในบางองค์ประกอบนั้นสามารถจะทำให้ โพลาริเซชันมีค่าลดลงเป็นศูนย์ได้โดยการให้ความเย็นอัดเข้าไป การทำลายขั้วอย่างสมบูรณ์นั้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงจนเกินจุดคูรีของวัสดุ แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงมาโดยปราศจากสนามไฟฟ้าภายนอก

3.2.6 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก

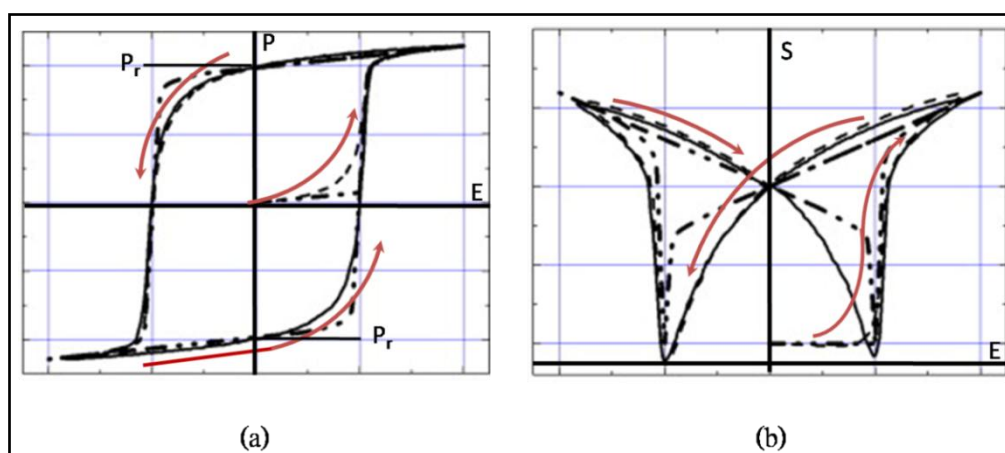
การสร้างขั้วเป็นกระบวนการสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุ เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ก่อนนำไปใช้งาน หากไม่มีการ สร้างขั้ว วัสดุเซรามิกก็ไม่สามารถเปลี่ยนสภาพขั้ว ถึงแม้ว่าเป็นผลึกเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม วัสดุเซรามิกที่ผ่านการ สร้างขั้วสามารถใช้งานได้ไม่เกินอุณหภูมิคูรี เพราะโพลาริเซชันที่เกิดจากการ สร้างขั้วจะเสียดสภาพ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี

กลไกการทำงานที่นำมาใช้อธิบายผลึกเพียโซอิเล็กทริก มีสองรูปแบบคือผลทางตรง (direct effect) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 เป็นปรากฏการณ์เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล และผลย้อนกลับ (converse effect) เป็นการเคลื่อนที่หรือการทำงานทางกลเกิดจากการให้สนามไฟฟ้า คุณสมบัติดังกล่าว พบได้ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการ สร้างขั้ว ซึ่งในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะขยายตัวตามแนวแกนการ สร้างขั้วเล็กน้อยและหดตัวในทิศทางตั้งฉากเล็กน้อยเช่นกัน ขนาดของสนาม ไฟฟ้าที่ใช้ในการ สร้างขั้ว และอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและคุณสมบัติที่ได้ของวัสดุ



รูปที่ 3.8 (a) ปฏิกิริยาตรง และ (b) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (ดัดแปลงจาก Moulson, 1990)

ถ้าป้อนสนามไฟฟ้ากระแสสลับค่าสูง ๆ ให้กับวัสดุเซรามิก PZT จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชัน หากนำค่าโพลาไรเซชันที่เปลี่ยนแปลงไปพล็อตร่วมกับสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ จะได้วงวนเส้นทางการเปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 3.9 (a) เรียกว่า วงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loops) นอกจากนี้แล้วการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกในทิศเดียวกับการเกิด โพลาไรเซชัน ได้วงวนเปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 3.9(b) ซึ่งเรียกว่า วงวนคล้ายปีกผีเสื้อ (Butterfly loop)



รูปที่ 3.9 (a) วงวนฮิสเทอรีซิส (b) วงวนคล้ายปีกผีเสื้อ (ดัดแปลงจาก Grunbichle, 2010)

ปรากฏการณ์ เพียโซอิเล็กทริก ทั้งแบบปรากฏการณ์ตรง และย้อนกลับ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติยืดหยุ่น (Elastic property) ของวัสดุดังนี้

$$D = \varepsilon^T E + dT \quad (\text{ปรากฏการณ์การตรง}) \quad (3.3)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{ปรากฏการณ์การย้อนกลับ}) \quad (3.4)$$

โดยที่	D	คือ	ค่าการขจัดทางไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
	T	คือ	ความเค้น (Stress)
	E	คือ	สนามไฟฟ้า
	S	คือ	ความเครียด (Strain)
	d	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก
	s	คือ	ค่าการยอมตาม (Compliance) ซึ่งเป็นส่วนกลับของค่ายังมอดูลัส
	ε	คือ	สภาพสมยอมทางไฟฟ้า

โดยตัวอักษรที่เป็นตัวก้นนั้นจะเป็นสัญลักษณ์ที่บอกถึงเงื่อนไขที่ถูกกำหนดให้มีค่าคงที่ เช่น ในกรณีของ ε^T จะหมายถึง สภาพสมยอมของวัสดุเมื่อแรงเค้นมีค่าคงที่ นั่นคือ กรณีไม่มีแรงเค้นมากระทำต่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั่นเอง ส่วนในกรณีของ s^E จะหมายถึง ค่าการยอมตามของวัสดุเมื่อค่าสนามนั้นคงที่ แต่เนื่องจากสมบัติความเป็น เพียโซอิเล็กทริก ของวัสดุขึ้นอยู่กับทิศทางที่ให้แรงหรือสนามไฟฟ้า จึงได้มีการเขียนตัวเลขซึ่งเป็นตัวห้อยเพื่อบอกทิศทาง โดยสามารถเขียนเป็นสมการอย่างง่ายได้ดังนี้

$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์ตรง}); \text{เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าป้อนให้กับวัสดุ} \quad (3.5)$$

$$S_3 = d_{33}E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์ย้อนกลับ}); \text{เมื่อไม่มีแรงเชิงกลกระทำต่อวัสดุ} \quad (3.6)$$

โดย d มีค่าอยู่ในช่วง $\times 10^{-12}$ C/N สำหรับปรากฏการณ์ตรง และมีค่าอยู่ในช่วง $\times 10^{-12}$ m/V สำหรับปรากฏการณ์ย้อนกลับ วัสดุที่มีค่า d สูง มักนิยมนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการสั่น หรือ เคลื่อนที่ เช่น โซนาร์ และเครื่องบันทึกเสียง เป็นต้น

สำหรับในกรณีของวงจรเปิดนั้นต้องพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ แรงดัน (Voltage coefficient: g) ด้วย g (มีหน่วยเป็น Vm/N) โดยค่าดังกล่าวนี้แสดง ถึงความสามารถของวัสดุในการสร้างศักย์ไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยความเค้นที่ให้ ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ g และ d แสดงในสมการที่ 3.7

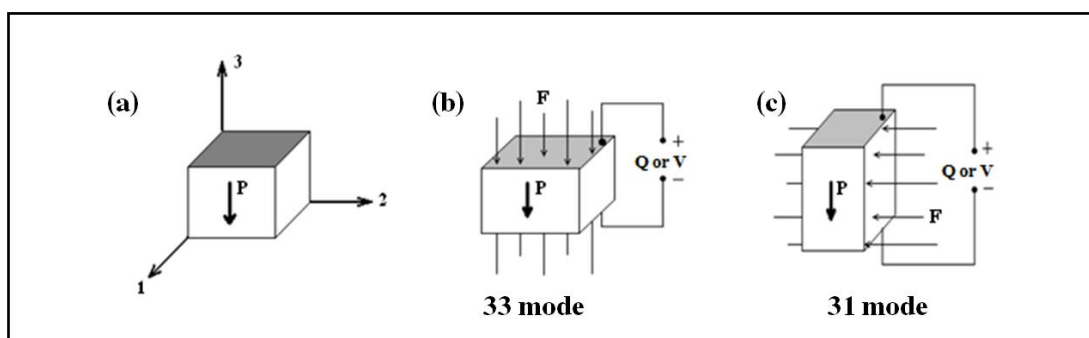
$$g = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.7)$$

โดยที่ ϵ_r คือ สภาพสมยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์ของวัสดุ

ϵ_0 คือ สภาพสมยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} F/m

3.2.7 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก

สัมประสิทธิ์ เพียโซอิเล็กทริก เป็นการเกิด โพลาริเซชัน ต่อหน่วย เมื่อให้แรงเชิงกลแก่วัสดุเซรามิก หรือการเปลี่ยนแปลงความยาวเมื่อให้แรงทางไฟฟ้า ต่อหน่วยแก่วัสดุเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (a) ทิศทางของโครงผลึกใน 3 แกน ประกอบด้วย ทิศทางหมายเลข 1 เป็นแกน x ทิศทางหมายเลข 2 เป็นแกน y และทิศทางหมายเลข 3 เป็นแกน z โพลาริเซชันเกิดขึ้นในแนวทิศทาง 3 เมื่อให้แรงกลกระทำในแนวทิศทาง 3 จึงเรียกว่า โหมด 33 ซึ่งเป็นโหมดที่แรงกระทำขนานกับโพลาริเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (b) ส่วนการให้แรงกลในแนวทิศทาง 1 เรียกว่า โหมด 31 ซึ่งเป็นโหมดที่แรงกลตั้งฉากกับโพลาริเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (c) ถ้ากำหนด d คือ สัมประสิทธิ์ เพียโซอิเล็กทริก ดังนั้น



รูปที่ 3.10 ทิศทางของแรงกระทำที่มีผลต่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (ดัดแปลงจาก

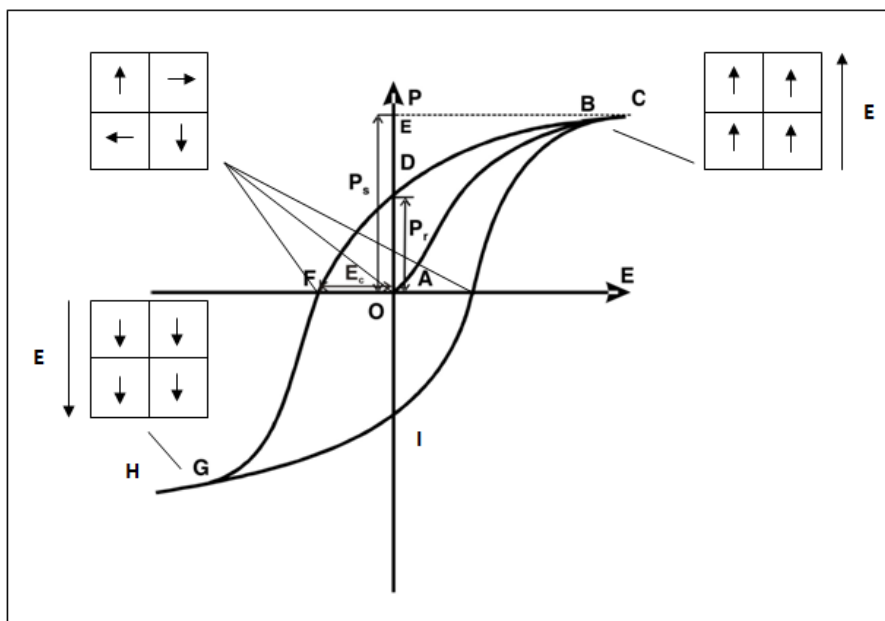
<http://www.piezo.com/tech2intropiezotrans.html>)

d_{33} หมายถึง สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่วัดได้จากโพลาริเซชันในทิศของการทำซ้ำ เมื่อให้ความเค้นแก่เซรามิกในทิศเดียวกันกับทิศของการทำซ้ำ ดังแสดงในรูปที่ 3.10(b)

d_{31} หมายถึง สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่วัดได้จากโพลาริเซชันในทิศของการทำซ้ำ เมื่อให้ความเค้นแก่เซรามิกในทิศตั้งฉากกับทิศของการทำซ้ำ ดังแสดงในรูปที่ 3.10(c)

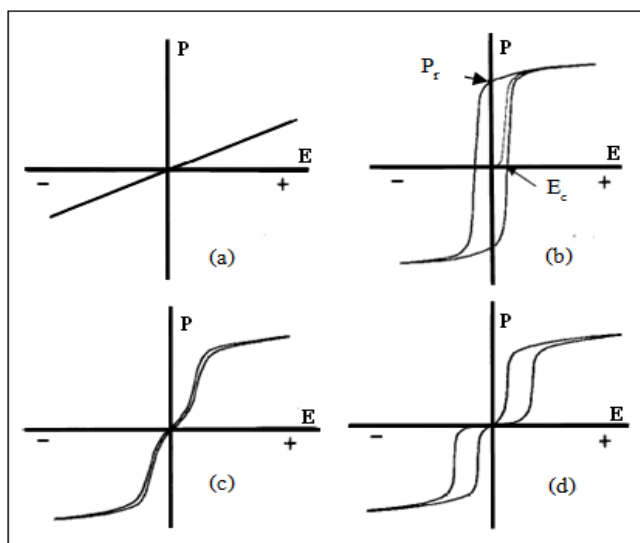
3.2.8 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก

โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนของโดเมนในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ภายใต้สนามไฟฟ้าสามารถแสดงโดยวงวนฮิสเทอรีซิส ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้า ในสถานะอุดมคติเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ในบริเวณที่มีค่าสนามไฟฟ้าต่ำ (เส้นทาง 0-A) มีลักษณะทิศทางของโดเมนโพลาริเซชันอย่างไม่เจาะจง เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้นไป (เส้นทาง A-B) ลักษณะทิศทางโดยส่วนใหญ่ของโดเมนโพลาริเซชันมีทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า จากนั้นให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีก จนโดเมนไปถึงจุดอิ่มตัว และทิศทางโพลาริเซชันทั้งหมดมีทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าที่บริเวณจุดที่ B โดยที่จากจุดที่ B เป็นต้นไปจนถึงจุด C พบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสนามไฟฟ้าและค่าโพลาริเซชัน ซึ่งความสัมพันธ์นี้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโดเมน โดยในทางกลับกัน เมื่อไม่ให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันมีค่าลดลง แต่พฤติกรรมการสลับเปลี่ยนของค่าโพลาริเซชันไม่ได้เดินทางตามเส้นทางเริ่มต้นที่ B-A-0 จากนั้นลดค่าสนามไฟฟ้าลงจนมีค่าเป็นศูนย์ แต่ค่าโพลาริเซชันมีค่าไม่เป็นศูนย์ ซึ่งตำแหน่งที่ค่าโพลาริเซชันไม่เป็นศูนย์นั้น เรียกว่า “สภาพการมีขั้วคงค้าง” ที่บริเวณจุดที่ D เมื่อทำการลดค่า โพลาริเซชันจนมีค่าเป็นศูนย์ ต้องให้สนามไฟฟ้าลบลง ในทิศทางที่ตรงข้ามกับทิศทางเริ่มต้น หรือเรียกว่า สนามไฟฟ้าลบลง เมื่อลดค่าสนามไฟฟ้าในทิศลบลงเรื่อยๆ ลักษณะทิศทางโดยส่วนใหญ่ของโดเมนโพลาริเซชันมีทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า จากนั้นให้สนามไฟฟ้าลดลงอีก จนโดเมนไปถึงจุดอิ่มตัวอีกครั้งที่จุดที่ G โดยที่ พบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสนามไฟฟ้าและค่าโพลาริเซชันอีกครั้งในบริเวณ G-H พฤติกรรมของเส้น G-I มีลักษณะเดียวกับเส้น B-C โดยค่าสนามไฟฟ้าลดลงเป็นศูนย์ และวงวนฮิสเทอรีซิสจบลงที่จุดที่ B ผ่านทางเส้นทาง G-H-C



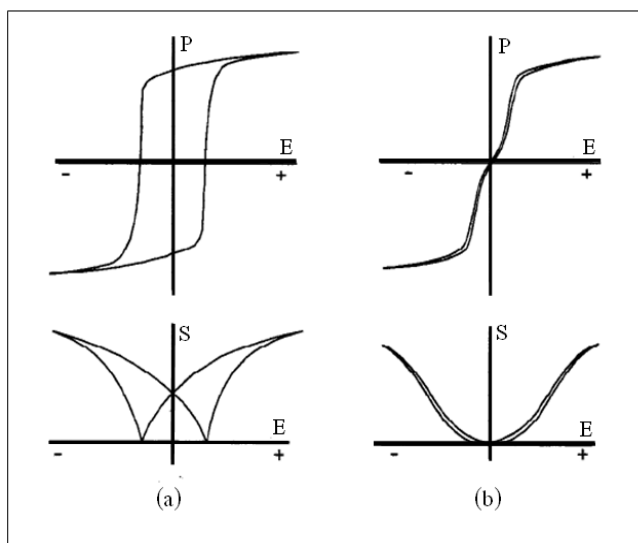
รูปที่ 3.11 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงทิศทางการเกิดโพลาไรเซชันของวัสดุเซรามิก PZT (Damjanovic, 1998)

วงวนฮิสเทอรีซิสมีขนาดและรูปร่าง หลายแบบ โดยในช่วงแรกการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส จะใช้วงจร Sawyer-Tower (Sawyer and Tower, 1930) โดยทำการวัด ณ ความถี่ 60 Hz แล้วอ่านผลในออสซิลโลสโคป ต่อมามีการใช้ซิงเกิลพัลส์ (Single-pulse) หรือวงจร Sawyer-Tower แบบไฟกระชากตรง (dc) ณ ความถี่ 0.1 Hz วัดออกมาแล้วพล็อตเตอร์แกน xy หรือ แสดงผลในคอมพิวเตอร์ รูปแบบของวงวนฮิสเทอรีซิสแสดงได้ในรูปที่ 3.12 โดยรูปที่ 3.12(a) เป็นวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้จากตัวเก็บประจุชนิด BaTiO_3 ส่วนรูปที่ 3.12(b) เป็นวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเมมโมรีเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมักพบในสารประกอบเซรามิก PZT ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล ส่วนรูปที่ 3.12(c) เป็นวงวนแคบที่ได้จากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบางที่มีสภาพการคลายตัวแบบควอดราติก (Quadratic relaxor) ของระบบ PLZT และรูปที่ 3.12(d) เป็นวงวนคู่ ซึ่งได้จากวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบนอนเมมโมรีในระบบ PLZT



รูปที่ 3.12 ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดต่าง ๆ โดย (a) ตัวเก็บประจุ BaTiO_3 (b) วัสดุ PLZT แบบอ่อน (สามารถสวิตช์ตัวได้ง่าย) (c) รีแลกเซอร์ PLZT (d) วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก PLZT (Haertling, 1999)

นอกจากวงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้าแล้ว การป้อนสนามไฟฟ้าให้กับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกยังทำให้เกิดความเครียด และเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสที่มีรูปร่างคล้ายปีกผีเสื้อ รูปแบบวงวนฮิสเทอรีซิสของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์ SFE (Slim-loop ferroelectric) แสดงในรูปที่ 3.13 ในกรณีของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกผลการกลับทิศของความเครียดทำให้ได้วงวนคล้ายปีกผีเสื้อ ซึ่งมีสถานะของความเครียดคงค้าง (Remanent strain) เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ ความต่างศักย์ที่เป็นค่าบวกแสดงให้เห็นถึงการขยายตัวตามแนวยาว (Longitudinal expansion) ของเซรามิก และค่าความต่างศักย์ที่เป็นลบแสดงผลในการหดตัวตามแนวยาว (Longitudinal contraction) เป็นที่ทราบกันอยู่ว่าสิ่งนี้คือผลของความเครียดเชิงเส้นในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่รวมถึงผลการเปลี่ยนทิศทางของโดเมน ในกรณีของวัสดุรีแลกเซอร์ SFE จะไม่มีค่าความเครียดคงค้างเมื่อไม่ให้สนามไฟฟ้าเข้าไป อย่างไรก็ตาม เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปการเคลื่อนที่ของโพลาริเซชัน และความเครียดเกิดขึ้นตามค่าความเข้มของสนามไฟฟ้า



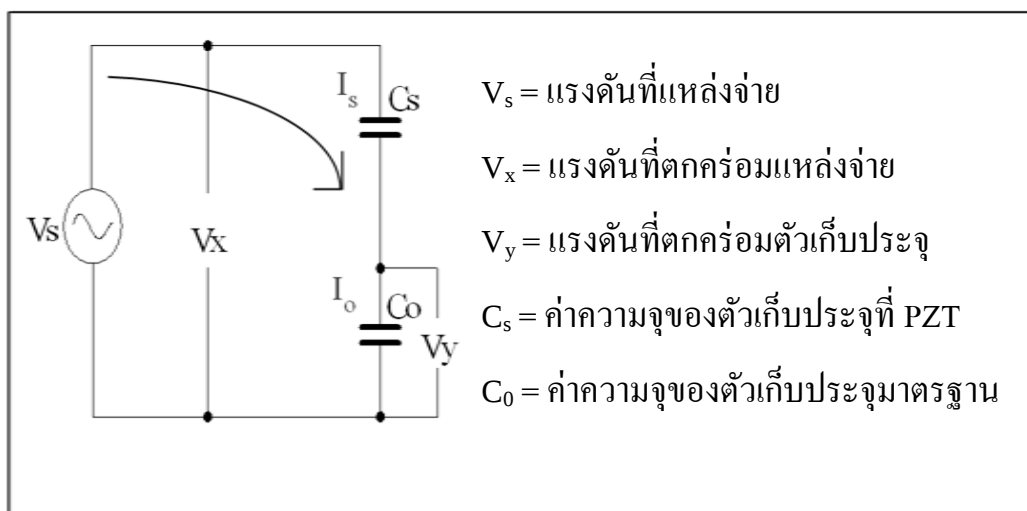
รูปที่ 3.13 วงวนฮีสเทรีซิส และความเครียดตามยาวของวัสดุ (a) เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก
(b) เซรามิกรีแลกเซอร์ SFE ชนิดนอนเมมโมรี (Nonmemory) (Haertling, 1999)

3.2.9 วงจร Sawyer-Tower

วงจร Sawyer-Tower ใช้สำหรับวัดวงวนฮีสเทรีซิสของเซรามิก PZT ดังแสดงในรูปที่ 3.14 โดยที่ V_x และ V_y คือ สัญญาณที่ป้อนเข้าคิวดอลอสซิลโลสโคปในแนวนอน และแนวตั้ง โดยที่แกนของวงวนฮีสเทรีซิสบนหน้าจอแทนค่าแรงดันที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย และแกนตั้งของวงวนฮีสเทรีซิสบนหน้าจอแทนค่าแรงดันที่ตกคร่อมตัวเก็บประจุมาตรฐาน (C_0) ซึ่งแปรผันโดยตรงกับประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิก PZT (C_s) การเกิดโพลาริเซชันคือจำนวนประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ โดยการเกิดโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิก PZT สามารถเขียนได้ดังนี้

$$P_{sample} = \frac{Q_s}{A} \quad (3.8)$$

โดยที่ P_{sample} คือ การเกิดโพลาริเซชันของเซรามิก PZT
 Q_s คือ จำนวนประจุสะสมของเซรามิก PZT
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของเซรามิก PZT



รูปที่ 3.14 วงจร Sawyer – Tower ($C_0 = 1 \mu F$, $C_s = \text{sample}$, $C_0 \gg C_s$)

ในทำนองเดียวกันการเกิดโพลาริเซชันสามารถเขียนเป็น

$$P_{\text{sample}} = \frac{C_0 V_y}{A} \quad (3.9)$$

โดยที่ V_y คือ แรงดันที่ตกคร่อมตัวเก็บประจุมาตรฐาน
 C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุมาตรฐาน

ค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซรามิก PZT สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E = \frac{V_x}{d} \quad (3.10)$$

โดยที่ E คือ สนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซรามิก PZT
 V_x คือ แรงดันที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย
 d คือ ความหนาของชั้นเซรามิก PZT

ความสัมพันธ์ระหว่างประจุที่สะสมบนเซรามิก PZT กับประจุที่สะสมบนตัวเก็บประจุมาตรฐานสามารถหาได้จาก

จากรูปที่ 3.14

$$I_s = \omega C_{(total)} V_x$$

$$= \frac{\omega C_s C_o}{C_s + C_o} V_x$$

และ

$$I_o = \omega C_o V_y$$

$$= I_s$$

ดังนั้น

$$\omega C_o V_y = \frac{\omega C_s C_o}{C_s + C_o} V_x$$

จะได้

$$V_x = \frac{C_s + C_o}{C_s} V_y$$

โดยที่ $C_o \geq C_s$

$$V_x \approx \frac{C_o}{C_s} V_y$$

ดังนั้น

$$Q_s \approx Q_o$$

(3.14)

โดยที่ Q_o คือ จำนวนประจุที่สะสมบนตัวเก็บประจุมาตรฐาน

Q_s คือ จำนวนประจุที่สะสมบนเซรามิก PZT

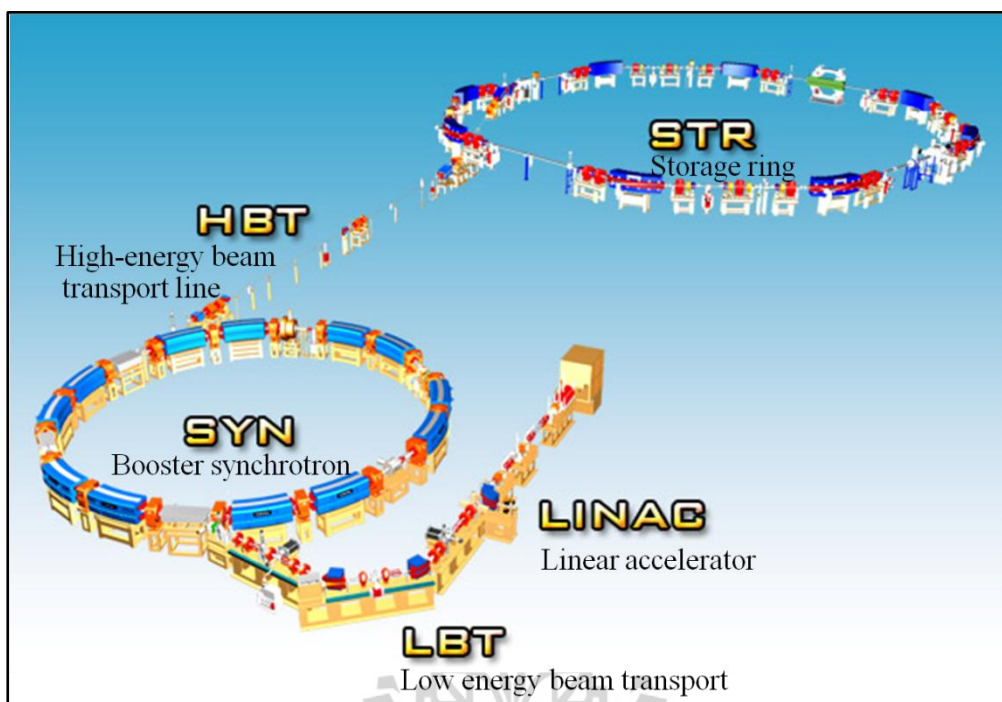
3.3 รังสีเอกซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองโดยใช้รังสีเอกซ์จาก เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) (Synchrotron Light Research Institute (Public Organization))

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) เป็นองค์การมหาชน ภายใต้การกำกับดูแลของกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สืบทอดจาก “ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ ” ก่อตั้งขึ้นเมื่อวันที่ 5 มีนาคม พ.ศ. 2539 ตั้งอยู่ที่อาคารสิรินธรวิชัยทัตภายในบริเวณพื้นที่ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย เครื่องกำเนิดแสงสยาม (Siam Photon Source) เป็นเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน ประกอบด้วยระบบเครื่องเร่งอนุภาคและวงกักเก็บอิเล็กตรอน ซึ่งดัดแปลงจากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนที่ได้รับบริจาคจากกลุ่มบริษัทซอร์เทค (SORTEC Corporation) ประเทศญี่ปุ่นให้เป็นเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนที่สามารถให้บริการแสงซินโครตรอนความ สว่าง จ้าสูง (High brilliant light source) สำหรับงานวิจัยด้านต่าง ๆ ทั้งทางวิทยาศาสตร์พื้นฐานและวิทยาศาสตร์ประยุกต์

เครื่องกำเนิดแสงสยาม มีช่องเปิด (Beam channel) สำหรับการนำแสงไปใช้ประโยชน์จำนวน 8 ช่อง จึงสามารถรองรับระบบลำเลียงแสง (Beam line) ได้จำนวน 8 สถานี หลักการผลิตแสงซินโครตรอนจากเครื่องกำเนิดแสงสยาม เริ่มต้นจากอิเล็กตรอนจากปืนยิงอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งโดยเครื่องเร่งอนุภาคแนวตรง (Linear accelerator) ขึ้นไปถึงพลังงาน 40 เมกะอิเล็กตรอนโวลต์ (MeV) เครื่องเร่งอนุภาคแนวตรงนี้ทำหน้าที่เป็นทั้งแหล่งกำเนิด (Electron source) และตัวยิงอิเล็กตรอน (Injector) ก่อนที่จะถูกยิงเข้าไปใน ระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม (Booster synchrotron: SYN) ซึ่งทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงขึ้นถึง 1.0 จิกะอิเล็กตรอนโวลต์ (GeV) โดยระบบเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (Linear accelerator: LINAC), ระบบนำส่งอนุภาคพลังงานต่ำ (Low energy beam transport: LBT) และระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม ได้ถูกติดตั้งอยู่ในชั้นใต้ดินซึ่งอยู่ในระดับที่ต่ำกว่าระดับวงกักเก็บอิเล็กตรอน (Storage ring: STR) โดยระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม จะยิงอิเล็กตรอนผ่านระบบนำส่งอิเล็กตรอนพลังงานสูง (High-energy beam transport line: HBT) เพื่อส่งเข้าวงกักเก็บอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นที่ 1 ของตัวอาคาร และวิ่งวนรอบวงกักเก็บอิเล็กตรอนในทิศทางตามเข็มนาฬิกา อิเล็กตรอนพลังงาน 1 GeV ถูกนำส่งโดยระบบนำส่งอนุภาคพลังงานสูงเข้าสู่วงกักเก็บอิเล็กตรอน จากนั้นจึงถูกเร่งพลังงานอีกครั้งจนถึงค่าพลังงาน 1.2 GeV และกักเก็บไว้ภายในท่อสุญญากาศของวงกักเก็บอิเล็กตรอนที่มีขนาดเส้นรอบวง 81.3 เมตร เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงเลี้ยวโค้งในสนามแม่เหล็ก

ของแม่เหล็กบังคับลำตัวของวงกักเก็บอิเล็กตรอน จะปลดปล่อยแสงซินโครตรอน ดังแสดงในรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.15 เครื่องกำเนิดแสงสยาม (คัดแปลงจาก http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=27&Itemid=77)

แสงซินโครตรอน เป็นแสงที่เกิดจากอนุภาคอิเล็กตรอนหรืออนุภาคโพสิตรอนซึ่งเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเข้าใกล้ความเร็วของแสงจะมีการปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาขณะที่มีการเลี้ยวโค้ง จึงเป็นแสงที่มีคุณสมบัติพิเศษหลายประการ ทำให้กลายเป็นส่วนสำคัญที่สามารถนำไปใช้ในงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์อย่างกว้างขวาง คุณสมบัติเหล่านี้คือ

1. มีสเปกตรัมที่ต่อเนื่อง (Continuous spectrum) แสงซินโครตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะมีสเปกตรัมต่อเนื่องตั้งแต่ย่านอินฟราเรด จนถึงเอกซ์เรย์ จากการที่อนุภาคที่มีประจุเคลื่อนที่ผ่านสนามแม่เหล็ก บังคับเลี้ยว หรือแม่เหล็กสองขั้ว (Bending magnet) แถบแสงซินโครตรอนจะเปลี่ยนแปลงเมื่อพลังของอนุภาค หรือสนามแม่เหล็กมีค่าเปลี่ยนไป หรืออาจกล่าวได้ว่าพลังงานของอนุภาคและสนามแม่เหล็กเป็นปัจจัยที่กำหนดคุณลักษณะของสเปกตรัมแสงซินโครตรอนที่ปลดปล่อยออกมา

2. มีความเข้มสูงมาก (High intensity) แสงซินโครตรอนที่ปลดปล่อยออกมาสนามแม่เหล็ก บังคับเลี้ยว เป็นแสงที่มีความเข้มข้นสูง ตั้งแต่ย่านอัลตราไวโอเล็ตจนถึงรังสีเอกซ์

3. มีความคมสูง (High collimated) แสงซินโครตรอนจะถูกปลดปล่อยออกมาเป็นลำกรวย เล็ก ๆ ในแนวสัมผัสกับทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาค โดยการที่มีขนาดของลำแสงเล็กประกอบกับการมีความเข้มสูง ส่งผลให้แสงซินโครตรอนมีความสว่างจ้า (Brilliance) สูงมาก

4. มีลักษณะเป็นห้วง (Pulse) แสงซินโครตรอนถูกปลดปล่อยออกมาในลักษณะเป็นห้วงสั้น ๆ น้อยกว่าหนึ่งในล้านล้านของวินาที ดังนั้นแสงซินโครตรอนจึงถูกนำมาใช้ในการทดลองที่ระบบการตรวจวัดมีความละเอียด หรือความสามารถในการแยกแยะในการวัดช่วงเวลาแคบ ๆ (Time – resolved measurement) ได้

5. เป็นแสงที่รู้คุณสมบัติเชิงปริมาณ ความส่องสว่างของสเปกตรัมแสงซินโครตรอนนั้นสามารถรู้ค่าได้แน่นอน โดยการคำนวณทางทฤษฎี แสงซินโครตรอนจึงสามารถนำมาใช้ในการทดลองโดยมีความเข้มแสงเป็นมาตรฐานตลอดย่านพลังงานที่ได้

6. เป็นแสงที่โพลาไรซ์ (Polarized light) เมื่อแสงซินโครตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากสนามแม่เหล็ก บังคับเลี้ยว เป็นแสงโพลาไรซ์แบบระนาบที่มีทิศทางของสนามไฟฟ้าขนานกับระนาบของแนวการเคลื่อนที่ของอนุภาค

7. เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่สะอาด (Clean light source) ในขณะที่เกิดแสงซินโครตรอนไม่ได้ก่อให้เกิดแก๊สที่จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อการศึกษาทางด้าน Surface sciences ที่มีความไวต่อการปนเปื้อนของพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยที่แสงซินโครตรอนจึงจัดได้ว่าเป็นแสงที่สะอาด เมื่อเปรียบเทียบกับแสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดแสงที่อยู่ในห้องปฏิบัติการทั่วไป เช่น UV-discharged lamp หรือหลอดเอกซ์เรย์

ระบบลำเลียงแสง (Beamline หรือ BL) เป็นกลุ่มอุปกรณ์ที่นำส่งแสงซินโครตรอนจากวงกักเก็บอิเล็กตรอนไปยังสถานีทดลอง ระบบลำเลียงแสงประกอบด้วยท่อสุญญากาศ (Vacuum tube) กระจกรวมแสง (Collimating mirror) ระบบคัดเลือกพลังงานแสง (Monochromator) กระจกโฟกัสแสง (focusing mirror) ระบบสลิต (slit system) และอุปกรณ์อื่น ๆ สำหรับการปรับแต่งลักษณะแสงให้ได้ตามความต้องการ ที่ปลายระบบลำเลียงแสงมีสถานีทดลองซึ่งมีระบบวัดสำหรับเทคนิคการทดลองเฉพาะด้าน

ปัจจุบันห้องปฏิบัติการแสงสยามมีระบบลำเลียงแสง 7 ระบบ ซึ่งมีการติดตั้งสถานีทดลอง 10 สถานี ทั้งที่เปิดให้บริการแล้ว ที่อยู่ระหว่างการทดสอบใช้งาน และที่อยู่ระหว่างการก่อสร้าง ดังนี้

-BL1.2: SAXS สำหรับการศึกษาคโครงสร้างระดับนาโนเมตรโดยเทคนิค Small Angle X-ray Scattering (เปิดให้บริการ)

-BL2.2):Time-resolved XAS (Bonn-SUT-SLRI) สำหรับการศึกษาคโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (เปิดให้บริการ)

-BL3.2a: PES สำหรับการศึกษาคโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์บริเวณพื้นผิวโดยเทคนิค Photoelectron Emission Spectroscopy (เปิดให้บริการ)

-BL3.2b: PEEM สำหรับการถ่ายภาพพื้นผิวโดยเทคนิค Photoemission Electron Microscopy (เปิดให้บริการ)

-BL4.1: IR Spectroscopy and Imaging สำหรับการศึกษาคองค์ประกอบของสารโดยเทคนิค Infra Red Spectroscopy และ Infra Red Microimaging (ระบบลำเลียงแสงอยู่ระหว่างการก่อสร้าง สถานีทดลองเปิดให้บริการโดยใช้หลอดรังสีอินฟราเรด)

-BL5: XAS (SUT-NANOTEC-SLRI) สำหรับการศึกษาคโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (เปิดให้บริการ)

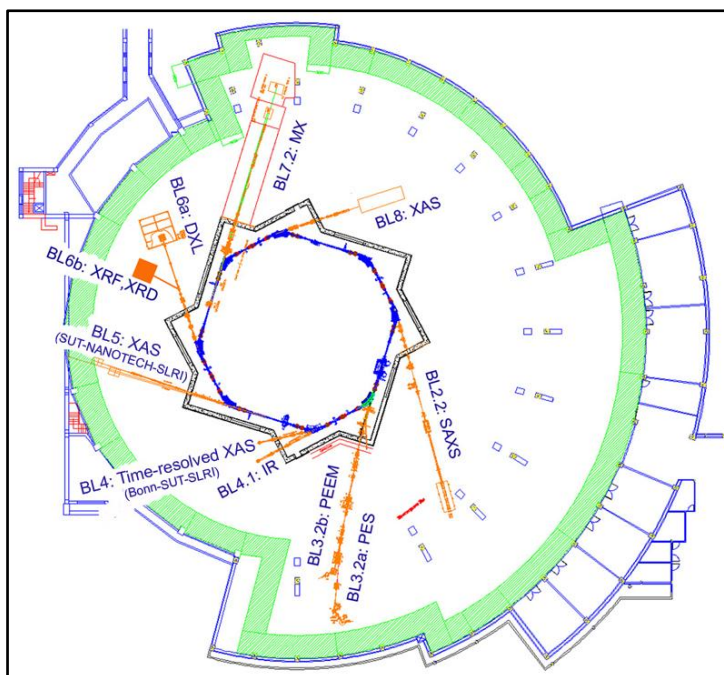
-BL6a: DXL สำหรับการผลิตชิ้นส่วนเชิงกลขนาดจิ๋วโดยเทคนิค Deep X-ray Lithography (เปิดให้บริการ)

-BL6b: micro-XRF สำหรับการศึกษาคชนิดและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างโดยเทคนิค micro-X-ray Fluorescence (เปิดให้บริการ)

-BL7.2: MX สำหรับการศึกษาคโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่โดยเทคนิค Macromolecular Crystallography (ระบบลำเลียงแสงอยู่ระหว่างการก่อสร้าง สถานีทดลองเปิดให้บริการโดยใช้หลอดรังสีเอกซ์)

-BL8: XAS สำหรับการศึกษาคโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (เปิดให้บริการ)

ภาพรวม ของ ระบบลำเลียงแสงและสถานีทดลอง ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) แสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.16 ระบบลำเลียงแสงและสถานีทดลอง (ศุภกร รักใหม่, 2556)

สถานที่ทำการวิจัยคือ ระบบลำเลียงแสง ณ สถานีทดลอง 8 (Beam line 8: BL8) ทำหน้าที่ลำเลียงแสงซินโครตรอน จากวงแหวนกักเก็บอิเล็กตรอนขนาด 1.2 GeV ไปยังสถานีทดลองเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ถูกใช้สำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่าง โดยให้บริการแสงซินโครตรอนในย่านพลังงานโฟตอน (Photon Energy) ตั้งแต่ 1250 eV ถึง 10000 eV หรือช่วงความยาวคลื่นแสงระหว่าง 1.4 อังสตรอม (Å) ถึง 6.8 อังสตรอม โดยใช้เครื่องคัดเลือกพลังงานแสงแบบผลึกคู่ (Double Crystal Monochromator: DCM) โดยช่วงพลังงานโฟตอน ในช่วงดังกล่าวสามารถกระตุ้นอะตอมหลายชนิดให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ เช่น การกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น K ของธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ $Z = 14$ ถึง $Z = 25$ เช่น ซิลิกอน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และอิเล็กตรอนในชั้น L และชั้น M ของธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ระบบลำเลียงแสง ณ สถานีทดลอง 8 ใช้ประโยชน์ในงานวิจัยด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เพื่อตรวจสอบพันธะเคมี สถานะออกซิเดชัน และโครงสร้างอะตอมโดยรอบของธาตุที่สนใจศึกษาได้ ซึ่งจะมีประโยชน์สำหรับงานวิจัยทางด้านเคมีวิเคราะห์ วัสดุศาสตร์ วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมชีววิทยาและอุตสาหกรรม ข้อมูลทางเทคนิคของ BL 8 และสถานีทดลอง XAS แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลทางเทคนิคของสถานีทดลองที่ 8 และสถานีทดลองเทคนิคสเปกโทรสโกปี
การดูดกลืนรังสีเอกซ์

เทคนิคการวัด	เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์
สาขาการวิจัย	การวิเคราะห์โครงสร้างระดับอะตอม
ช่วงพลังงานแสงซินโครตรอนที่สามารถปรับค่าได้	1250 eV – 10000 eV
ความยาวคลื่น	1.4 Å – 6.8 Å
เครื่องคัดเลือกแสง	Bonn monochromator
ผลึกคัดเลือกพลังงานแสง	InSb(111), Si(111) และ Ge(220)
ขนาดลำแสงที่ใช้วิเคราะห์ตัวอย่าง	13 mm (กว้าง) × 1 mm (สูง)
ความเข้มแสง	$10^8 - 10^{11}$ photons/sec/100 mA
ความกว้างของแถบพลังงาน	$\sim 1 - 3 \times 10^{-4}$ ส่วนของค่าพลังงานแสง
วิธีการวัด XAS	การวัดแบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS) และการวัดแบบเรืองแสง (Fluorescence-mode XAS)
เครื่องวัดรังสีเอกซ์	Ion chamber ขนาด 10 cm และ 40 cm, 13 – element Germanium detector, Silicon drift detector และ Lytle detector
ความเข้มข้นของธาตุต่ำสุดในตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์ได้	~ 50 ppm
แก๊สที่มีให้บริการ	N ₂ , Ar และ He

3.4 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับอันตรกิริยาของแสงหรือรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) กับสสาร (matter) ที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic) การเปลี่ยนระดับพลังงานการหมุน (rotation) และการสั่นสะเทือน (vibration) ของโมเลกุล จากสเปกตรัมของโมเลกุลจะทำให้ทราบข้อมูล เกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสสารและสมบัติทางเคมี เช่น สมมาตรของโมเลกุล (symmetry), ความยาวพันธะ (bond length) และการเปลี่ยนแปลงภายในและระหว่างโมเลกุล เป็นต้น โดย เมื่อแสงผ่านสสาร จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างแสงกับสสาร ดังนี้

- การสะท้อน (Reflection) คือ กระบวนการที่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ตกกระทบถูกสะท้อนออกจากพื้นผิวของวัตถุ
- การดูดกลืน (Absorption) คือ กระบวนการที่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าถูกอนุภาคหรือโมเลกุลดูดกลืนและเปลี่ยนเป็นพลังงานรูปอื่น
- การกระเจิง (Scattering) คือ กระบวนการที่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าถูกอนุภาคหรือโมเลกุลดูดกลืนและถูกเปล่งออกมาอย่างรวดเร็ว

ผลจากอันตรกิริยาของแสงกับสสารสามารถให้ข้อมูลในรูปของสเปกตรัมที่สามารถนำไปใช้ในการระบุโครงสร้างของโมเลกุลได้ โดยการวัดความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกสสารดูดกลืน เปล่งออกมา หรือกระเจิงออกมา เทียบเคียง กับรูปแบบของพลังงานจากการดูดกลืนหรือการเปล่งออกมากับรายละเอียดโครงสร้างของโมเลกุล

เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการศึกษาลักษณะโครงสร้างอะตอมของสารตัวอย่าง โดยสาร ตัวอย่างสามารถอยู่ใน รูปของแก๊ส สารละลาย และของแข็งได้ เทคนิคเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ นี้ สามารถทำการตรวจวัดได้ 3 วิธี คือ

1. การวัดแบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS) แสดงดังรูปที่ 3.18 (ก) เป็นการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีที่ลดลงหลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มรังสีก่อนและหลัง สารตัวอย่าง โดยการวัด แบบทะลุผ่าน เหมาะกับสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นสูง มีความหนาที่สม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกันจนไม่มีช่องว่าง โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3.15

$$\ln(I_0/I) = \mu \chi \quad (3.15)$$

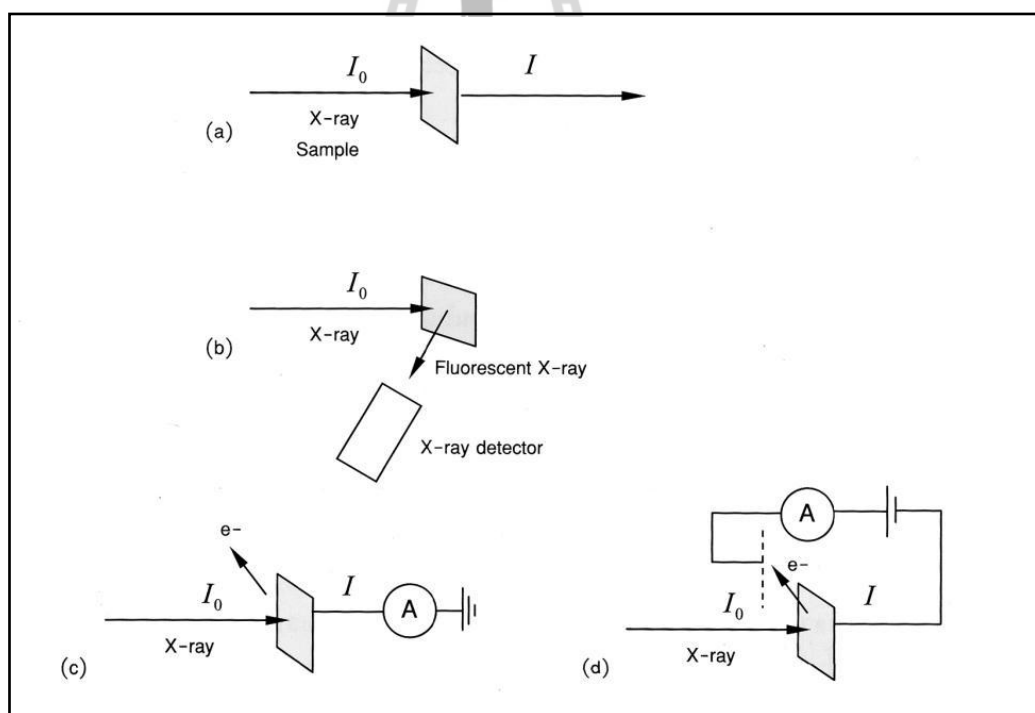
โดยที่	I_0	คือ	ความเข้มรังสีก่อนผ่านสารตัวอย่าง
	I	คือ	ความเข้มรังสีหลังผ่านสารตัวอย่าง
	μ	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์
	χ	คือ	ความหนาของสารตัวอย่าง

2. การวัดแบบเรืองแสง (Fluorescence-mode XAS) แสดงดังรูปที่ 3.18 (ข) เป็นการวัดความเข้มรังสี เรืองแสงจากสารตัวอย่าง อาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic x-ray) ของแต่ละธาตุ โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3.16 คือ

$$I_{f,e} = \mu I_0 \quad (3.16)$$

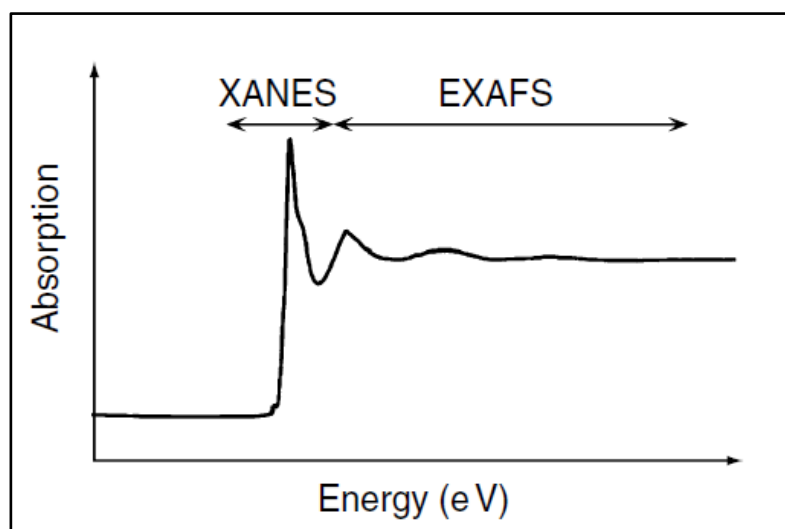
โดยที่ $I_{f,e}$ คือ ความเข้มรังสีเรืองแสง
 μ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์
 I_0 คือ ความเข้มรังสีก่อนผ่านสารตัวอย่าง

3. การวัดแบบกระแสนิอิเล็กตรอน (Electron-yield XAS) แสดงดังรูปที่ 3.17 (ค และ ง) เกิดจากรังสีเอกซ์เรย์อาจจะไปกระทบหรือชน เข้ากับอิเล็กตรอนในวงชั้นนอกถัดออกไปหลุดออกมา โดยอิเล็กตรอนจะมีค่าพลังงานจำเพาะสำหรับอะตอมแต่ละชนิด แต่เนื่องจาก เป็นพลังงานที่มีค่าต่ำ จึงมีเพียงแต่เฉพาะอิเล็กตรอนที่อยู่บริเวณใกล้ ๆ ผิวของสารตัวอย่าง (ระดับนาโนเมตร) เท่านั้นที่จะสามารถเดินทางหลุดออกมาจากผิวและเข้าสู่ หัวตรวจวัดได้ ดังนั้นจึง เหมาะกับการหาองค์ประกอบทางเคมีที่อยู่ผิวของสารตัวอย่าง และการวิเคราะห์โครงสร้างผิวของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.17 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (ก) Transmission mode (ข) Fluorescent-yield mode และ (ค) กับ (ง) Electron-yield mode (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2552)

โดยที่ไม่ว่าวัด เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ด้วยวิธีใดก็ตาม ผลของสเปกตรัมที่ได้ควรมีลักษณะที่เหมือนกัน ซึ่งสเปกตรัมประกอบไปด้วยโครงสร้างหลักสองชนิด คือ โครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure หรือ XANES) (คำย่ออ่านว่าแซน ส) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) (คำย่ออ่านว่าเอกซาฟส์) ซึ่งมีลักษณะสเปกตรัมแสดงในรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.18 ลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์

3.4.1 โครงสร้าง XANES

โครงสร้าง XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอม ซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบด้วยสถานะพลังงานเดี่ยว และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โดย โครงสร้าง XANES จะปรากฏขึ้นในสเปกตรัมตั้งแต่ขอบการดูดกลืนของอะตอมจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนเหนือขอบการดูดกลืนไปประมาณ 40 – 50 eV ส่วนค่าพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าขอบการดูดกลืนจนถึงค่าพลังงานเริ่มต้นของสเปกตรัม จะถูกเรียกว่า pre-edge ซึ่งจะปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัดในสเปกตรัม เมื่อทำการวัดอะตอมของธาตุในกลุ่มธาตุทรานซิชัน อาทิเช่น ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรัทเทอร์ฟอร์เดียม เป็นต้น

นอกจากนี้โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เนื่องจากค่าพลังงานนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่น ทำให้เกิดการ

กระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้าง XANES เป็นการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) ที่มีความรุนแรง เพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอม หรือความยาวพันธะ การกระเจิงแบบซ้อนยังขึ้นอยู่กับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วย ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล การแยกองค์ประกอบทางเคมี และวิเคราะห์ชนิดของอะตอม

ความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน (λ_e) สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.17

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (3.17)$$

โดยที่ k คือ เลขคลื่น (Wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน
 ทั้งนี้เลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอน (E) ของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน ตามสมการ 3.18

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.18)$$

โดยที่ m คือ มวลอิเล็กตรอน มีค่า $0.510998928 \text{ MeV}/c^2$
 $\hbar$ คือ ค่าคงตัวของพลังค์แบบลดค่า (Reduced Planck constant)

มีค่า $6.58211925 \times 10^{-16} \text{ eV s}$

E_0 คือ พลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่อง ในกรณีอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีเลขออกซิเดชัน

เท่ากับศูนย์ ตัวแปร E_0 จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2552)

3.4.2 โครงสร้าง EXAFS

โครงสร้าง EXAFS คือ บริเวณที่ถัดจากโครงสร้าง XANES ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมตั้งแต่ประมาณ 50 eV จนถึงประมาณ 1000 eV มีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่มีขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น โครงสร้าง EXAFS เกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพุดตัวแบบคลื่น โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้าง ทำให้สะท้อนกลับมาแทรกสอดของรังสีเอกซ์ที่เพิ่มขึ้น ทำ

ให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างสลับกันดังปรากฏให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS โดยที่โครงสร้าง EXAFS ถูกนิยามโดยสมการที่ 3.19

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.19)$$

โดยที่ $\mu(E)$ คือ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง

$\mu_0(E)$ คือ การดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption)

โครงสร้างของอะตอมที่อยู่ข้างเคียงอะตอม

โครงสร้าง EXAFS ถูกใช้ในการค้นหา จำนวนโดยเฉลี่ยของอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Coordination number) และความยาวพันธะเฉลี่ยระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์กับอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง (Interatomic distance)

3.5 สมมติฐาน

ในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจผลกระทบของสนามไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุเซรามิก PZT ที่มีต่อการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนทิศทางของโพลาริเซชัน และการสลับเปลี่ยนของโดเมนแบบ 180 องศา จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังที่นำเสนอแล้วในบทที่ 2 พบว่าการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง เพอร์อฟสไกต์ โดยเฉพาะอะตอมที่อยู่ ณ ตำแหน่ง B มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้ตั้งสมมติฐานว่า การเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอม ไทเทเนียม ในสาร PZT ซึ่งส่งผลไปสู่การเปลี่ยนทิศทางของโพลาริเซชันและการสลับเปลี่ยนของโดเมนในที่สุด อาจวัดได้จากการเปลี่ยนแปลงความสูงและขนาดของยอดกราฟของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยสามารถพิสูจน์ได้จากการวัดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในขณะที่ให้สนามไฟฟ้า

3.6 สรุป

ในบทที่ 3 ทฤษฎีและสมมติฐานที่เกี่ยวข้อง กล่าวถึงวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นเซรามิกที่สามารถแสดงสมบัติทางกล และทางไฟฟ้า ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวัสดุเซรามิก PZT ต่อมาได้กล่าวถึงประวัติความเป็นมารวมไปถึงคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น การค้นพบ

เซรามิกชนิดเพอร์โรอิเล็กทริก ประวัติโดยสังเขปของวัสดุเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริก คุณลักษณะของ วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกชนิด PZT การทำให้เกิดโพลาไรเซชันของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก โดเมนของ วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก วงวนฮีสเทอรีซิส เพอร์โรอิเล็กทริก วงจร Sawyer-Tower นอกจากนี้ ยังได้ กล่าวถึงการศึกษาลักษณะโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ซึ่ง ทำการศึกษาจากเทคนิค สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่มีความสามารถในการวิเคราะห์ชนิดทางเคมีของอะตอม แยกแยะองค์ประกอบ เคมีในตัวอย่าง และการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล ซึ่งเนื้อหาที่กล่าวในบทที่ 3 นี้ ทำให้เข้าใจถึง วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกชนิดเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต วงจรและเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัด ได้ดียิ่งขึ้น จนนำไปสู่ การสร้างชุดทดสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนาม ไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงต่อไป โดยอธิบายรายละเอียดของชุดทดสอบในบทที่ 4



บทที่ 4

วิธีการดำเนินการวิจัย

4.1 บทนำ

จากที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ปัจจัยที่มีผลต่อความถี่จากการเปลี่ยนขั้ว ได้แก่ ความถี่ ขนาดของสนามไฟฟ้า อุณหภูมิ ระยะเวลา และจำนวนรอบในการทดสอบ ซึ่งงานวิจัยนี้ศึกษา ลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอะตอมของวัสดุเซรามิก PZT 2 กรณี โดยกรณีแรก เป็นการจ่าย สนามไฟฟ้าแรงสูงกระแสสลับ เมื่อวัสดุเซรามิก PZT เกิดความถี่ ส่วนกรณีที่สองเป็นการสนาม ไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง เพื่อทำขั้ว หรือการโพลให้กับวัสดุเซรามิก PZT ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งทั้งสอง กรณี ศึกษาเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม โทเทเนียมที่อยู่กึ่งกลางใน โครงสร้างอะตอมของวัสดุเซรามิก PZT งานวิจัยนี้ใช้วงจร Sawyer-Tower สำหรับ วัดวงวน ฮีสเทอรีซิส เพื่อนำมาตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดความถี่ และใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการ ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของยูนิตเซลล์

วิธีดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 3 หัวข้อหลัก คือ

- การเตรียมชิ้นงานสำหรับการทำการทดสอบ
- การสร้างชุดทดสอบการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสตรง
- ชุดวัดวงวนฮีสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT

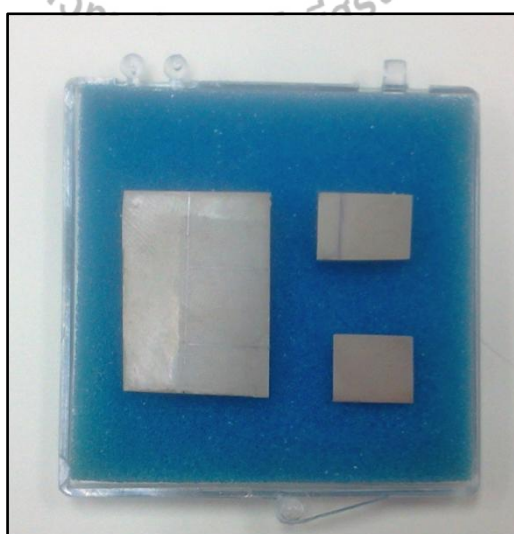
4.2 การเตรียมวัสดุทดสอบ

วัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการวิจัยทุกชิ้นผ่านการเตรียมให้มีลักษณะพื้นผิว ขนาด และความหนาใกล้เคียงกัน เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนจากความไม่สม่ำเสมอ รอยร้าว และสิ่งปนเปื้อนที่ผิวหน้าของชิ้นงาน ขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

1) การตัดชิ้นงานขนาด $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ โดยใช้เครื่องตัดชิ้นงาน (Buehler, Isomet 1000) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และชิ้นงานสำเร็จ แสดงในรูปที่ 4.2

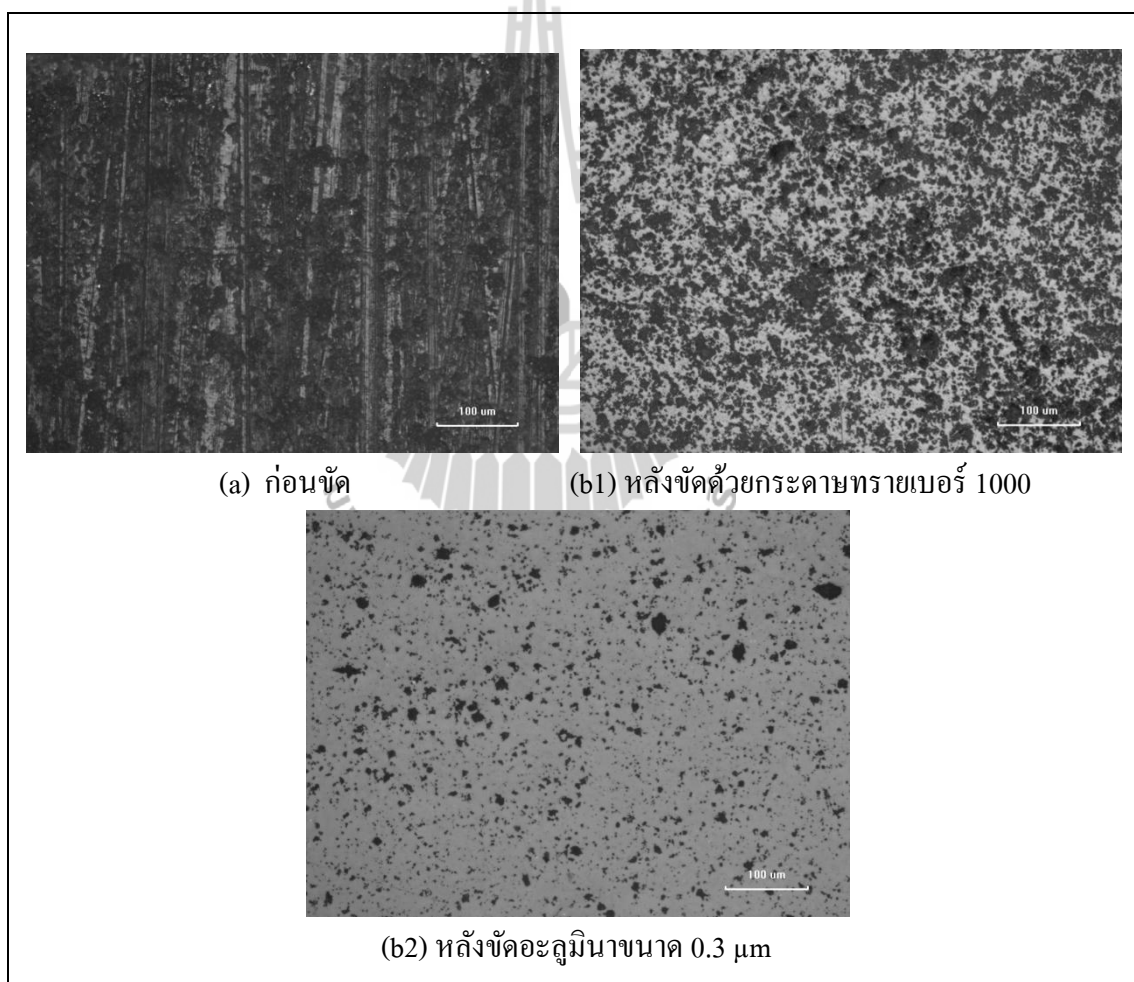


รูปที่ 4.1 เครื่องตัดชิ้นงาน



รูปที่ 4.2 วัสดุเซรามิก PZT สำหรับทดสอบ

2) ขัดผิวหน้าชิ้นงานให้เรียบเนียนเสมอกัน ด้วยเครื่องขัดงานละเอียด (Buehler, Phoenix Beta) จนมีความหนาไม่เกิน 1 mm เนื่องจากการเปลี่ยนขั้วโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิก PZT ต้องให้สนามไฟฟ้ามีค่ามากกว่าหรือเท่ากับสนามไฟฟ้าลบถ่างของวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งมีค่าประมาณ 3 kV/mm ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยใน ระหว่างทดลอง และไม่ทำให้เครื่องจ่ายแรงดันไฟฟ้าทำงานเกินพิกัดแรงดัน ชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบจึง ถูกตัดให้มีลักษณะแผ่นบางจากนั้นจึงขัดผิวชิ้นงานทั้ง 8 ด้านถูกขัด โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 800 และ 1000 ตามลำดับ สำหรับพื้นผิวนาบยกเว้นขอบข้างของชิ้นงานขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 , 1000, 1500, 4000 และขัดเงาด้วยผงอะลูมินาขนาด 0.3 μm ตามลำดับ ใช้น้ำเป็นตัวหล่อลื่นในระหว่างการขัด



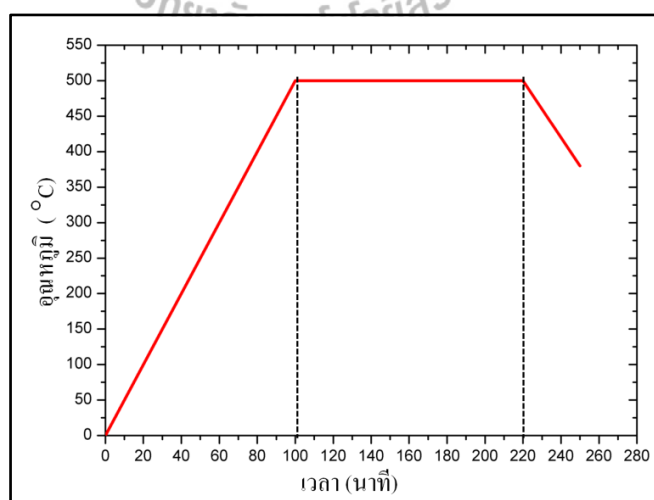
รูปที่ 4.3 พื้นผิวเซรามิก PZT (a) ก่อนขัด และ (b) หลังขัด

3) ทำความสะอาดชิ้นงานที่ขัดผิวเรียบร้อยแล้วด้วยเครื่องล้างทำความสะอาดระบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 เพื่อกำจัดคราบน้ำมัน ฝุ่นละออง และสิ่งสกปรกต่าง ๆ โดยนำปิกเกอร์ที่ใส่วัสดุเซรามิก PZT และอะซิโตน ใส่ลงในถังอัลตราโซนิกที่ใส่น้ำสูงประมาณ ครึ่งหนึ่งของความสูงของปิกเกอร์ จากนั้นเปิดเครื่องทำความสะอาดชิ้นงานเป็นเวลา 20 นาที



รูปที่ 4.4 เครื่องล้างทำความสะอาดระบบอัลตราโซนิก

4) เมื่อผ่านการทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างระบบอัลตราโซนิกแล้ว นำวัสดุเซรามิก PZT อบอบอ่อน (annealing) เพื่อให้วัสดุคืนสู่สถานะเริ่มต้น โดยตั้งอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 อุณหภูมิสำหรับอบอ่อน

5) ทำอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าให้กับชั้นเซรามิก PZT เริ่มจากนำแคปตอนเทป (Kapton (polyimide) tape) ติดผิวด้านข้างทุกด้าน แล้วจึงนำชิ้นงานไป ฉาบผิวหน้าทั้งสองด้วยทอง โดยเครื่องเคลือบโลหะ ดังแสดงใน รูปที่ 4. 6 หลังจากนั้นจึงวัด การลัดวงจร ด้วยมัลติมิเตอร์ เพื่อตรวจสอบความสมบูรณ์ของการทำขั้วไฟฟ้า ชิ้นงานที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าแล้ว แสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 เครื่องเคลือบโลหะ ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 4.7 วัสดุเซรามิก PZT ก่อนและหลังทำอิเล็กโทรด

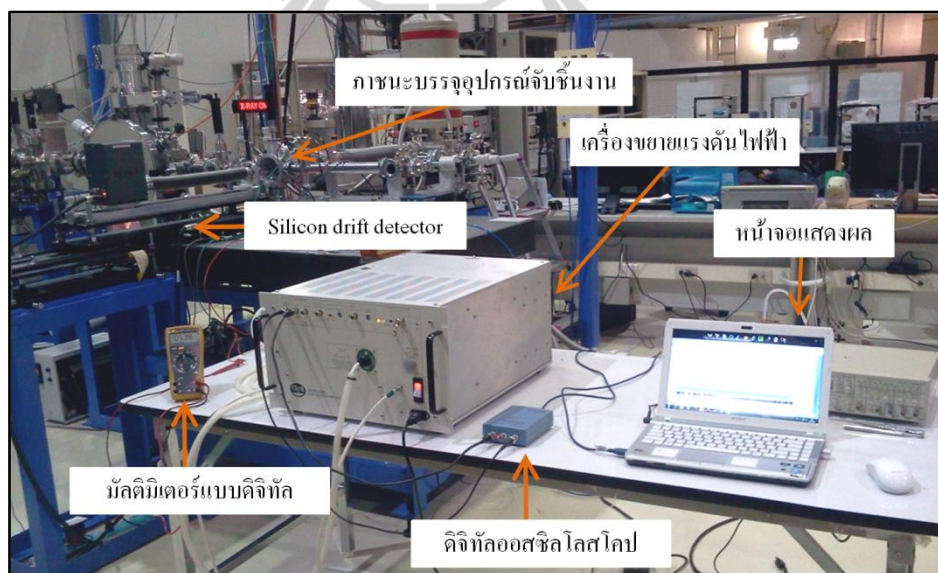
4.3 การสร้างชุดทดสอบ เพื่อศึกษาโครงสร้าง อะตอมของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง

เนื่องจากงานวิจัยวิทยานิพนธ์นี้ เป็นการประยุกต์ใช้ระบบลำเลียงแสงสถานีทดลองที่ 8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จึงจำเป็นต้องออกแบบอุปกรณ์ที่ใช้ประโยชน์แสงซินโครตรอนได้ ชุดทดสอบสำหรับศึกษาโครงสร้าง อะตอมของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง โดยเก็บข้อมูลด้วยเทคนิคระบบการวัดแบบวิธีสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์นั้น ประกอบด้วย อุปกรณ์จับชิ้นงาน (Sample holder) ที่เชื่อมต่อกับระบบไฟฟ้าแรงสูง ภาชนะบรรจุชิ้นงานที่ออกแบบให้มีทางเข้าและทางออกสำหรับสายไฟฟ้า เครื่องขยายแรงดันไฟฟ้า (High Voltage Amplifier, Trek 20/20C, Trek, Inc., USA) ดิจิทัลออสซิลโลสโคป (Picoscope, 2204) และระบบลำเลียงแสง สถานีทดลองที่ 8 โดยใช้หัวตรวจแบบ Silicon Drift Detector รายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อที่ 4.3.3 รายละเอียดของชุดทดสอบแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ได้แก่

4.3.1 ชุดป้อนสนามไฟฟ้า และแสดงผลสนามไฟฟ้า

4.3.2 อุปกรณ์จับชิ้นงาน

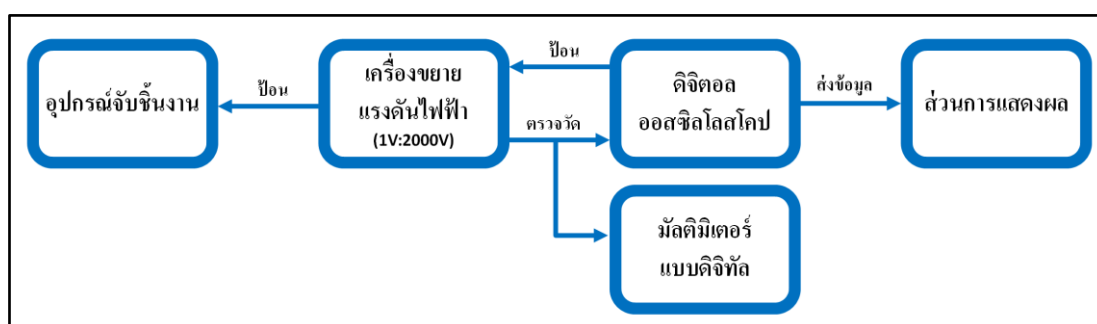
4.3.3 หัวตรวจวัด ณ ระบบลำเลียงแสงสถานีทดลองที่ 8



รูปที่ 4.8 ระบบทดสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง

4.3.1 ชุดป้อนสนามไฟฟ้า และแสดงผลสนามไฟฟ้า

แผนผัง การป้อนสนามไฟฟ้า และแสดงผลสนามไฟฟ้า แสดงในรูปที่ 4.9 ประกอบด้วยดิจิทัลออสซิลโลสโคป สำหรับแสดงผลสนามไฟฟ้า แล้วยังสามารถ ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดสัญญาณไฟฟ้ากระแสตรง ส่งไปยังเครื่องขยายแรงดันไฟฟ้าได้อีกด้วย มัลติมิเตอร์แบบดิจิทัล และเครื่องขยายแรงดันไฟฟ้า



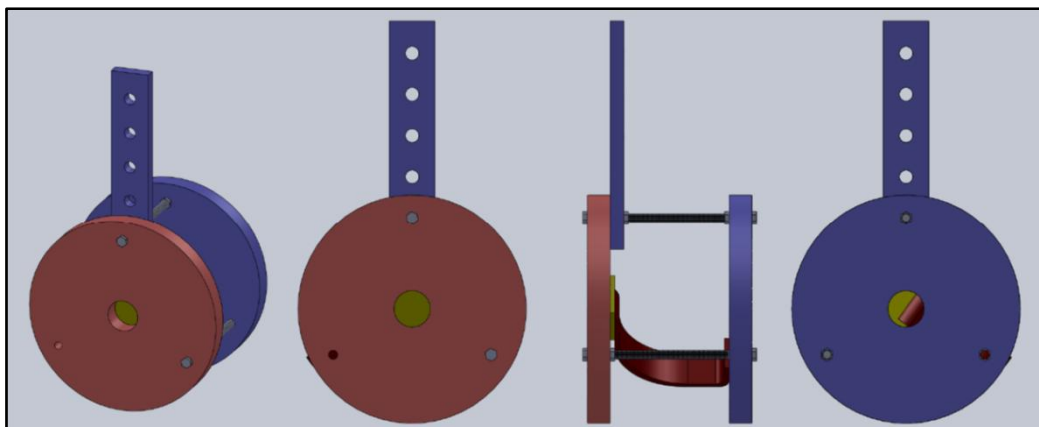
รูปที่ 4.9 การป้อนสนามไฟฟ้า และการแสดงผลค่าสนามไฟฟ้า

4.3.2 อุปกรณ์จับสัญญาณ

อุปกรณ์จับสัญญาณที่สร้างขึ้นมาเป็นพิเศษ เพื่อใช้ในการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงโดยเก็บข้อมูลด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ใช้กับโหมดการวัดแบบเวกเตอร์แอมพลิจูด มีการสร้างและปรับปรุงอุปกรณ์จับสัญญาณเป็นลำดับดังนี้

4.3.2.1 อุปกรณ์จับสัญญาณแบบที่ 1

อุปกรณ์จับสัญญาณแบบที่ 1 ใช้อากาศเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เพื่อให้แสงซินโครตรอนตกกระทบบนชิ้นงานได้อย่างเต็มที่ เพื่อประสิทธิภาพในการวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ โดย ส่วนประกอบของอุปกรณ์จับสัญญาณนั้น แสดงในรูปที่ 4.10 โดยสามารถจ่ายแรงดันไฟฟ้าได้สูงสุดที่ 1 kV หรือ 0.54 kV/mm โดยคิดจากความหนาของวัสดุเซรามิก PZT

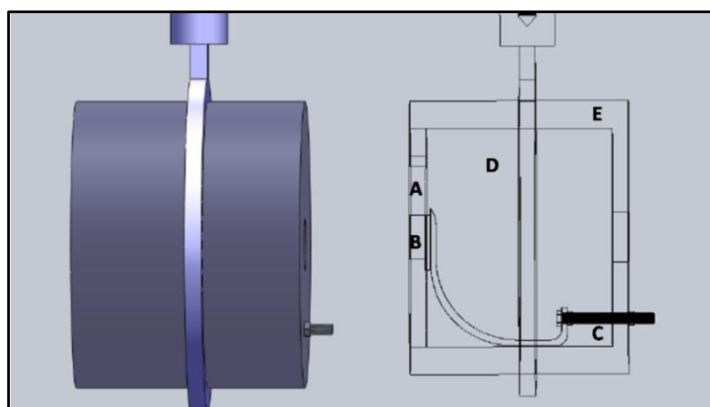


รูปที่ 4.10 อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 1

ปัญหาจากอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 1 นั้น พบว่าเนื่องจากวัสดุเซรามิก PZT มีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยม จึงเกิดความเครียด สนามไฟฟ้าสูง ที่บริเวณมุมแหลมทั้งสี่ เป็นสาเหตุให้เกิดควาไฟฟ้าสถิตที่บริเวณดังกล่าว ส่งผลให้ไม่สามารถจ่ายสนามไฟฟ้าได้สูงเพียงพอทำให้วัสดุเซรามิก PZT เกิดการเปลี่ยนแปลง ในระดับที่เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ตรวจวัดได้

4.3.2.2 อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2

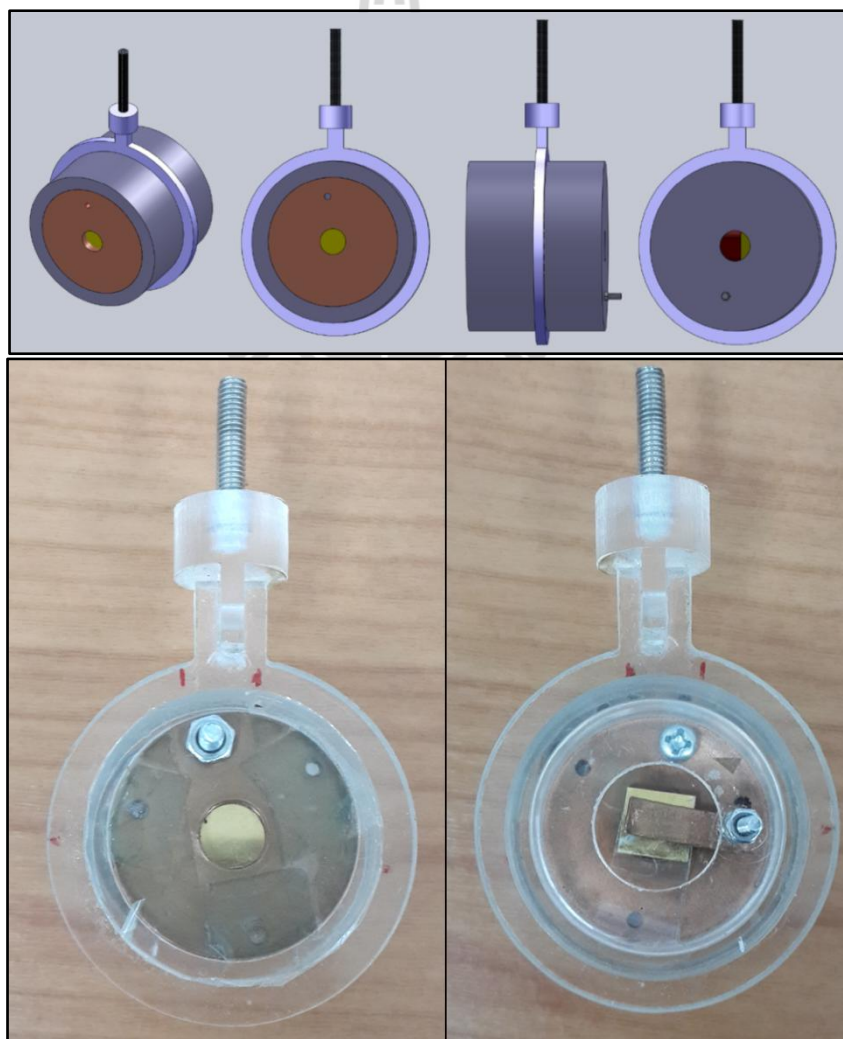
อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 เป็นการปรับปรุงมาจากอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 1 โดยใช้น้ำมันซิลิโคน เป็นฉนวนทางไฟฟ้าแทนอากาศ เพื่อ ป้องกันการเกิดควาไฟฟ้าสถิตตามผิวดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 โครงสร้างภายในของอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2

ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ส่วนประกอบของอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 ประกอบด้วย

- A คือ แผ่นทองแดงทรงกระบอก ที่มีความหนา 3 mm ใช้เป็นขั้วป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านลบ
- B คือ วัสดุเซรามิก PZT
- C คือ ขั้วป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านบวก ส่วนที่สัมผัสกับ วัสดุเซรามิก PZT ทำจากแผ่นทองแดง และยึดติดกับท่ออะคริลิกด้วยน็อตสแตนเลส
- D คือ บริเวณที่บรรจุน้ำมันซิลิโคน
- E คือ ท่ออะคริลิก ที่ขึ้นรูปโดยใช้เครื่องแกะสลักขนาดเล็ก (mini CNC)



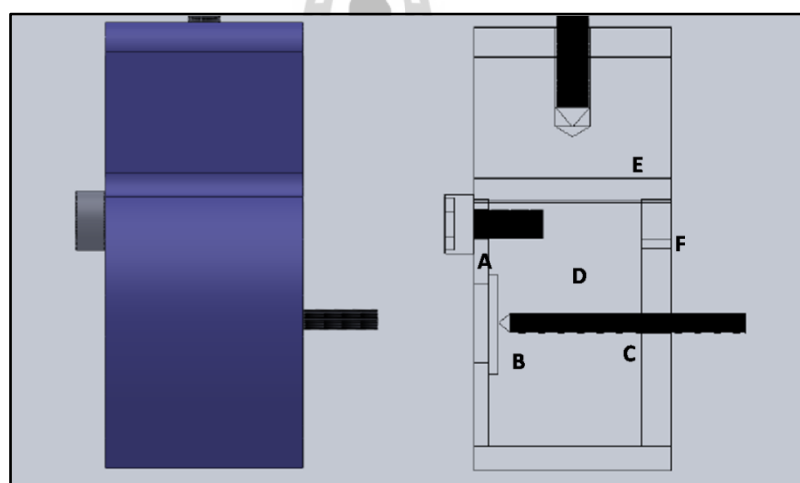
รูปที่ 4.12 อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2

อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4.12 สามารถ ทน แรงดันไฟฟ้าได้สูงสุด 3 kV/mm แต่เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ไม่สามารถ ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลง ได้ทัน จึงลดค่าสนามไฟฟ้า จนสามารถตรวจวัดได้ที่ค่าสนามไฟฟ้า 1.4 kV/mm

ปัญหาจากอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 ก็คือบริเวณหน้า สัมผัสระหว่าง วัสดุเซรามิก PZT กับแผ่นทองแดง เนื่องจากเป็นบริเวณที่จ่ายสนามไฟฟ้า จึงทำให้เกิดความร้อน สะสม ส่งผลให้ผิวของวัสดุเซรามิก PZT ในบริเวณดังกล่าว เกิดรอยไหม้กระจายเป็นแถบกว้าง แต่ ก็ไม่ได้ส่งผลต่อลักษณะสเปกตรัมที่วัดได้

4.3.2.3 อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 3

ปรับปรุงมาจากอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 โดยใช้น้ำมันซิลิโคน เป็น ฉนวนไฟฟ้า ส่วนประกอบของอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 3 แสดงในรูปที่ 4.13 มีรายละเอียดดังนี้

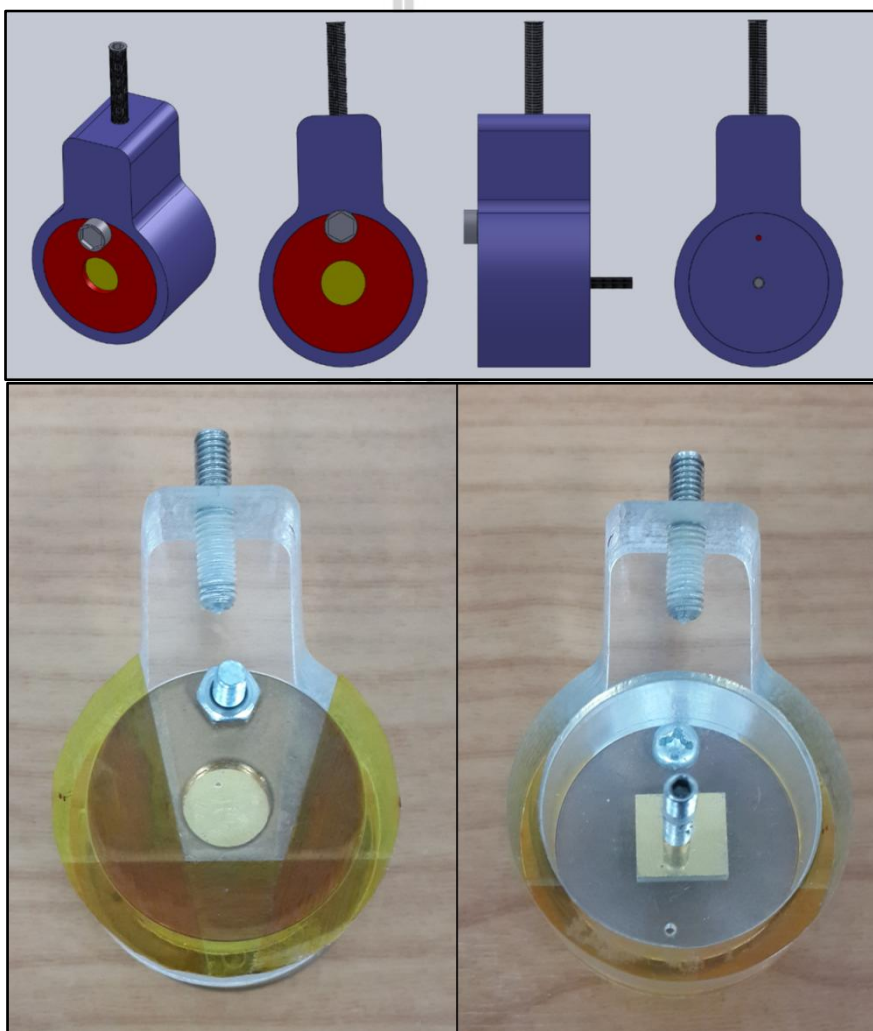


รูปที่ 4.13 โครงสร้างภายในของอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 3

- | | | |
|---|-----|---|
| A | คือ | แผ่นทองแดงทรงกระบอก ที่มีความหนา 2 mm ใช้เป็นขั้วป้อน แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านลบ |
| B | คือ | วัสดุเซรามิก PZT |
| C | คือ | ขั้วป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านบวก ส่วนที่สัมผัสกับ วัสดุเซรามิก PZT ทำจากน็อตสแตนเลส |
| D | คือ | บริเวณที่บรรจุน้ำมันซิลิโคน |

- E คือ ท่ออะคริลิก ที่ขึ้นรูปโดยใช้เครื่องแกะสลักขนาดเล็ก
 F คือ รูขนาดเล็ก มีไว้เพื่อเพิ่มน้ำมันซิลิโคน ในกรณีที่มีช่องว่างอากาศภายในท่ออะคริลิก

อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 3 สามารถทนแรงดันไฟฟ้าได้สูงสุด 3 kV/mm เช่นเดียวกับอุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 2 แต่ปรับปรุงบริเวณหน้าสัมผัสระหว่างวัสดุเซรามิก PZT กับขั้วป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านบวก ให้มีขนาดเล็ก เพื่อลดความร้อนสะสมในบริเวณดังกล่าว ดังแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 อุปกรณ์จับชิ้นงานแบบที่ 3

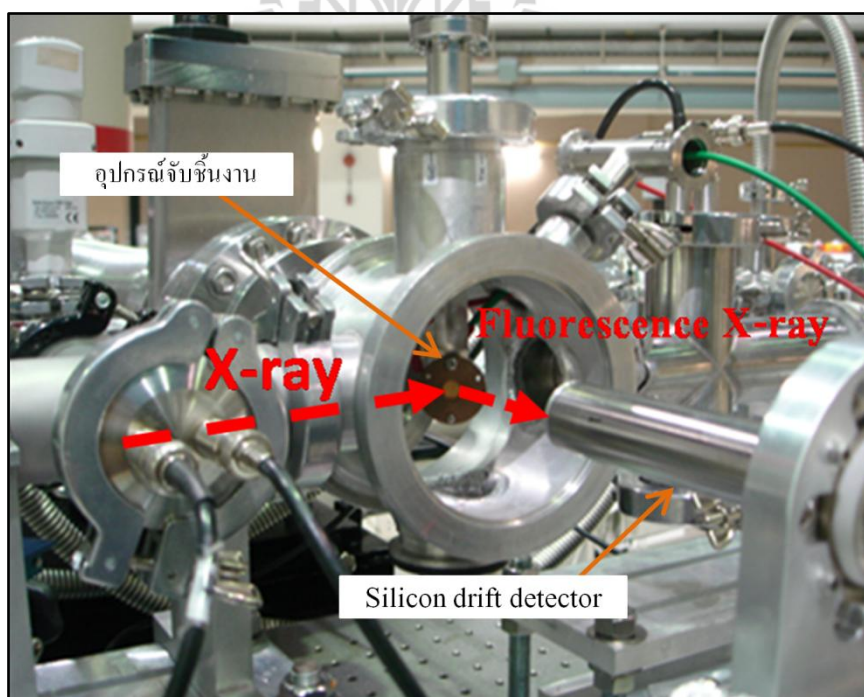
4.3.3 หัวตรวจวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

หัวตรวจวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ด้วยวิธีการวัดแบบเรืองแสง ที่ใช้ใน ระบบลำเลียงแสง สถานีทดลองที่ 8 มีด้วยกันสองชนิดคือ 13-element Ultra LGe Detector (GeD) และ Silicon Drift Detector (SDD) ซึ่งทั้งคู่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เมื่อใช้ตรวจวัดสเปกตรัม ของธาตุที่มีค่าพลังงานขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สูงกว่า 4000 eV อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ เลือกใช้ Silicon Drift Detector เนื่องจาก

ประสิทธิภาพการตรวจวัดใกล้เคียงกัน เมื่อใช้ตรวจวัดสเปกตรัมของธาตุ ไทเทเนียมที่มีค่าพลังงานขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของชั้น K (K-edge energy) อยู่ที่ 4966 eV

วัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการศึกษามีขนาดเล็ก จึงใช้ Silicon Drift Detector เป็น หัวตรวจวัด เนื่องจากมีขนาดเล็กกว่า 13-element Ultra LGe Detector และสามารถเลื่อนเข้าใกล้ วัสดุเซรามิก PZT ได้มากกว่า

มี Silicon Drift Detector สำรอง หากเกิดปัญหาขึ้นกับหัวตรวจในขณะทดสอบ ก็ ยังสามารถนำตัวตรวจวัดสำรองมาใช้แทนได้ แตกต่างกับ 13-element Ultra LGe Detector ที่มี เพียงตัวเดียวเท่านั้น หากเกิดปัญหาใด ๆ ขึ้น ต้องยกเลิกการทดสอบครั้งนั้นทั้งหมดทันที



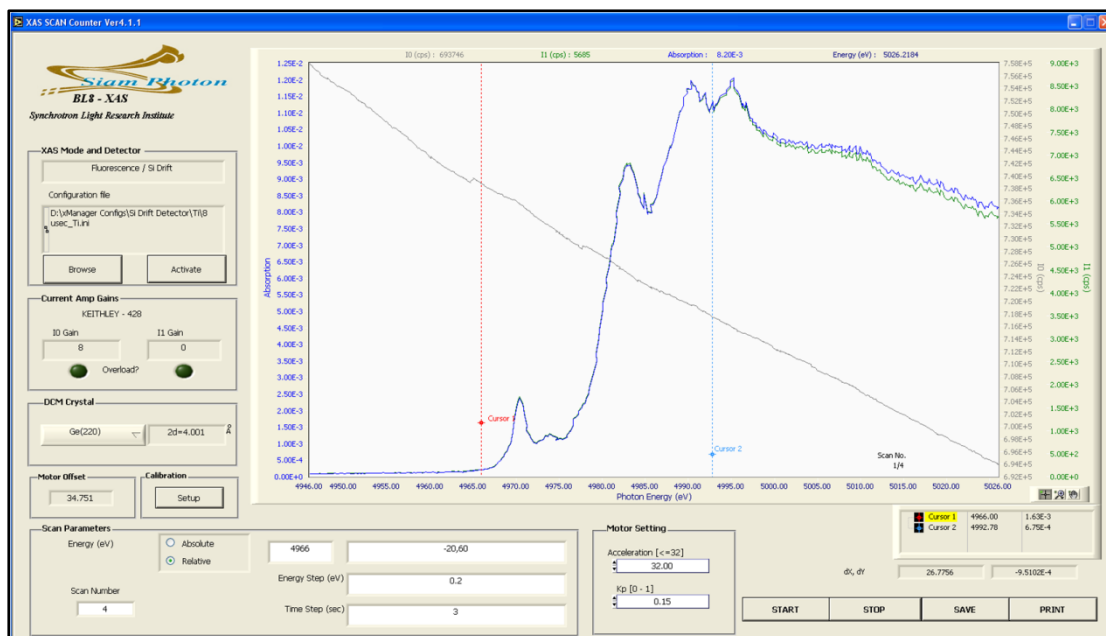
รูปที่

4.15 การติดตั้งการทดลองสำหรับการวัดสเปกตรัมด้วย Silicon Drift Detector

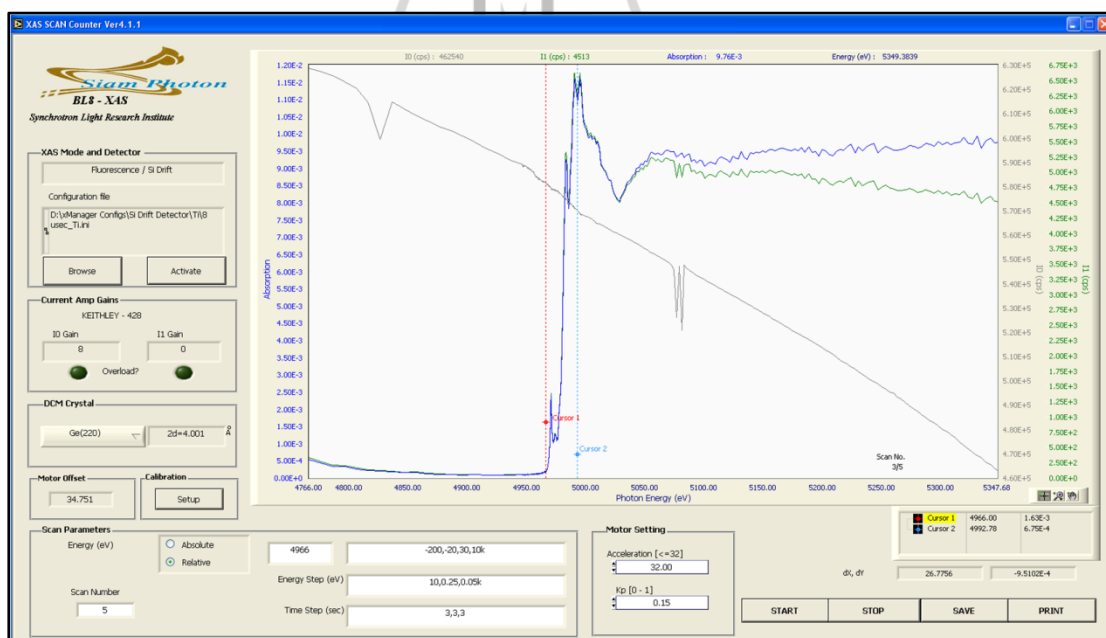
สเปกตรัมที่วัดได้จากเทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ถูกบันทึก ข้อมูลด้วยโปรแกรม XAS SCAN Counter Ver 4.1.1 โดยสเปกตรัมที่ได้มี 2 แบบ ประกอบด้วย แบบแรก สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของอะตอมไทเทเนียม วัดค่าพลังงานการดูดกลืน ตั้งแต่ช่วงก่อนถึงค่าพลังงานเริ่มต้น (E_0) 20 eV จนผ่านพลังงานเริ่มต้น ไป 60 eV โดยแบ่ง ออกเป็นช่วงย่อยช่วงละ 0.2 eV และสะสมเวลาช่วงย่อยละ 3 วินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ส่วนแบบ ที่สองคือ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ EXAFS ของอะตอม ไทเทเนียม สเปกตรัมแบบนี้ แบ่งออกออกเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงแรกวัดค่าพลังงานการดูดกลืน ตั้งแต่ช่วงก่อนถึงค่าพลังงานเริ่มต้น 200 eV จนก่อนถึงพลังงานเริ่มต้น ไป 20 eV แบ่งช่วงย่อยออกเป็นช่วงละ 10 eV ต่อมาคือช่วงที่ สองวัดค่าพลังงานการดูดกลืน ตั้งแต่ช่วงก่อนถึงค่าพลังงานเริ่มต้น 20 eV จนผ่านพลังงานเริ่มต้น ไป 30 eV แบ่งช่วงย่อยออกเป็นช่วงละ 0.25 eV และช่วงสุดท้ายวัดค่าพลังงานการดูดกลืน ตั้งแต่ ช่วงผ่านค่าพลังงานเริ่มต้นแล้ว 30 eV จนผ่านพลังงานเริ่มต้น ไป 10 k หรือประมาณ 370 eV สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (k) ที่เปลี่ยนแปลงไปตามพลังงานโฟตอนของรังสี เอ็กซ์ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน ดังแสดงในในสมการที่ 4.1 จากนั้นแบ่งช่วงย่อย ออกเป็นช่วงละ 0.05k โดยที่แต่ละช่วงสะสมเวลาช่วงย่อยละ 3 วินาที แสดงในรูปที่ 4.17 จากนั้นนำ ข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม IFEFIT version 1.2.11 (Ravel and Newville, 2005) เพื่อ วิเคราะห์โครงสร้าง ดังแสดงในภาคผนวก ก. และจำลองผลการทดลองด้วย โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 โดยอ้างอิงโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT จากผลงานวิจัยเรื่อง A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (Noheda, 2008) ดังแสดงในภาคผนวก ข.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (4.1)$$

โดยที่ k คือ เลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน
 m คือ มวลของอิเล็กตรอนมีค่า 9.1×10^{-31} kg
 $\hbar$ คือ ค่าคงตัวของพลังค์แบบลดค่า (Reduced Planck constant) มีค่า $6.58211928(15) \times 10^{-16}$ eV·s
 E คือ ค่าพลังงานคลื่น ของโฟโตอิเล็กตรอน
 E_0 คือ พลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่อง



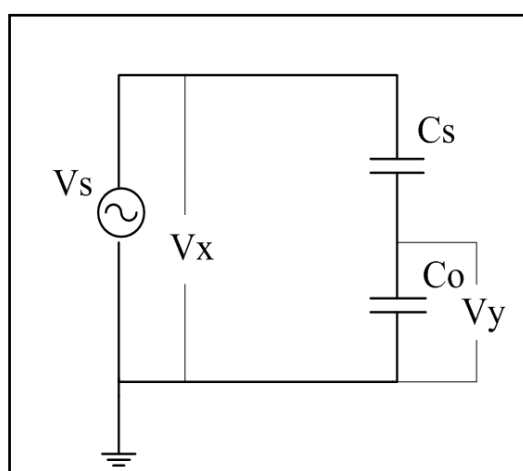
รูปที่ 4.16 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของอะตอม Ti ภายในวัสดุเซรามิก PZT



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ EXAFS ของอะตอม Ti ภายในวัสดุเซรามิก PZT

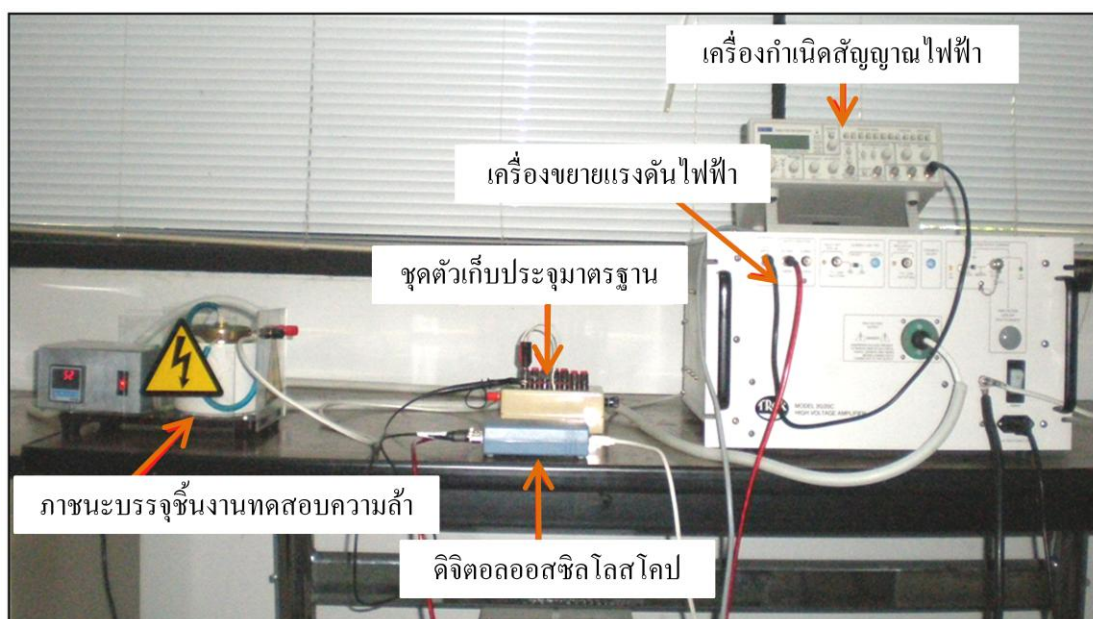
4.4 ชุดวัดวงวนฮีสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT

การศึกษการเปลี่ยนขั้วของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น สามารถศึกษาจากวงวนฮีสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งวัดได้โดยใช้วงจร Sawyer-Tower ดังแสดงในรูปที่ 4.18 และใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม IFFEFIT version 1.2 11 เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าสนามไฟฟ้า (รายละเอียดการคำนวณแสดงไว้ในบทที่ 3)



รูปที่ 4.18 แผนผังวงจร Sawyer-Tower

ชุดวัดวงวนฮีสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT ที่สร้างขึ้น แสดงในรูปที่ 4.19 ประกอบด้วยภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ โดยมีชุดอิเล็กทรอนิกส์เชื่อมต่อกับระบบไฟฟ้าแรงสูง เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า (Thurlby Thandar Instruments, TG 550) เครื่องขยายแรงดันไฟฟ้า (High Voltage Amplifier, Trek 20/20C, Trek, Inc., USA) วงจร Sawyer-Tower และคิทัตลออสซิลโลสโคป (Picoscope, 2203) ระบบดังกล่าวสามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วน ดังนี้



รูปที่ 4.19 ระบบทดสอบความถี่เพโรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT

4.4.1 ส่วนป้อนสนามไฟฟ้า และแสดงผล

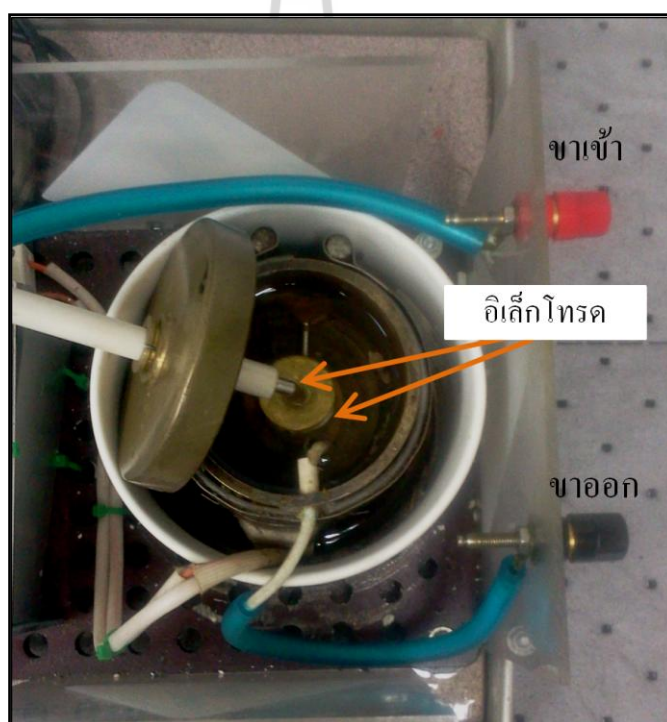
ส่วน ป้อนสนามไฟฟ้า แทนด้วยสัญลักษณ์ V_s ในแผนผังวงจร Sawyer-Tower ประกอบด้วยฟังก์ชันเจนเนอเรเตอร์ และเครื่องขยายแรงดันไฟฟ้า

ส่วนแสดงผล ประกอบด้วย ดิจิตอลออสซิลโลสโคป และคอมพิวเตอร์ ทำหน้าที่แสดงค่าแรงดันจากแหล่งจ่ายสนามไฟฟ้า แทนด้วยสัญลักษณ์ V_x และแสดงค่าแรงดันตกคร่อมตัวเก็บประจุมาตรฐาน แทนด้วยสัญลักษณ์ V_y ในแผนผังวงจร Sawyer-Tower

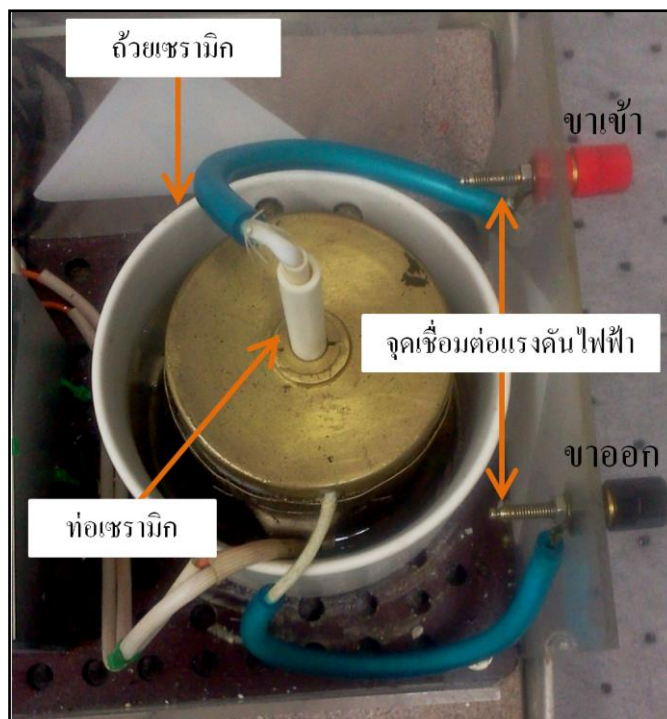
4.4.2 ภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ

ภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ ใช้ภาชนะเดียวกันกับที่สร้างขึ้นในงานวิจัยเรื่อง ผลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมความถี่ทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเตด (ศิริรัตน์ กำภูศิริ, 2555) ภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ ทำจากท่อทองเหลือง มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 100 mm สูง 85 mm สามารถเชื่อมต่อกับระบบแรงดันไฟฟ้าแรงสูง โดยท่อทองเหลืองนี้มีลักษณะรูปทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 85 mm เพื่อให้ชิ้นเซรามิก PZT และน้ำมันซิลิโคน มีระบบการตรวจวัดแรงดันเบรคดาวน์ โดยใช้ไอเล็กโตรดในลักษณะรูปแบบของระนาบแบน – ปลายแหลม ลักษณะของภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ แสดงในรูปที่ 4.20 ภายในตัวท่อทองเหลือง มีแท่นทองเหลือง

ทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 mm เพื่อจำลองอิเล็กโตรดรูประนาบแบนรวมทั้งเป็นฐานวางชั้นเซรามิก PZT เชื่อมต่อกับเทอร์มินอลด้าน ขาออก ส่วนด้านบนของตัวท่อมีฝาปิดทองเหลืองทำหน้าที่ป้องกันสิ่งสกปรกลงไปในท่อทองเหลือง ด้วยฝาปิดที่มีการเจาะรูเพื่อใส่ท่อเซรามิกทนความร้อน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12.5 mm สูง 50 mm ภายในท่อเซรามิกมีแท่งอลูมิเนียมปลายแหลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm และความสูง 45 mm เชื่อมต่อกับแรงดันไฟฟ้าแรงสูงที่จุดเทอร์มินอลด้าน ขาเข้า เพื่อจำลองอิเล็กโตรดปลายแหลมในการส่งผ่านค่าความเครียดทางไฟฟ้าให้แก่ตัวชั้นเซรามิก PZT โดยถ้วยเซรามิกนี้จะวางบนฐานไม้ที่เจาะรูไว้เพื่อระบายความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 ด้านในของภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ

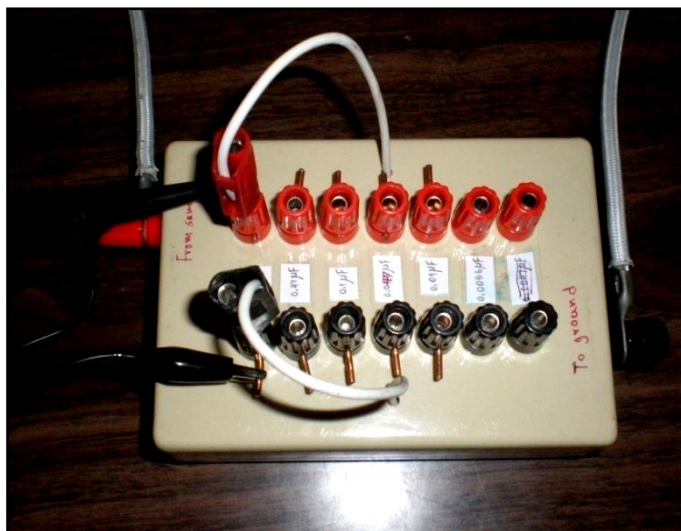


รูปที่ 4.21 ด้านนอกของภาชนะบรรจุชิ้นงานทดสอบ

4.4.3 ชุดตัวเก็บประจุ

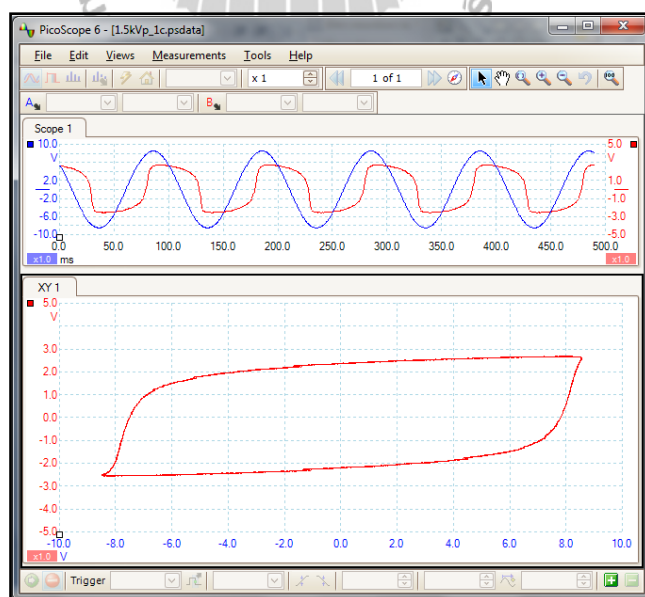
วงวนฮิสเทอรีซิสที่วัดได้จากตัวเก็บประจุ มาตรฐาน ค่าต่างกัน มีรูปร่างต่างกัน (ศิริรัตน์ กำภูศิริ, 2555) เนื่องจากเมื่อ เมื่อตัวเก็บประจุมีค่าเพิ่มขึ้น โพลาริเซชัน มีค่าลดลง เพราะว่าแรงดันตกคร่อมวัสดุเซรามิก PZT ลดลง ส่งผลต่อการจัดทิศทางโพลาริเซชันใน วัสดุเซรามิก PZT ให้ลดลงด้วย จากการศึกษาพบว่าค่าตัวเก็บประจุ $1\ \mu\text{F}$ สำหรับตัวอย่างที่เป็นวัสดุเซรามิก PZT ที่มีพื้นที่ผิวขนาด $0.793\ \text{cm}^2$ และความหนา $1\ \text{mm}$ ทำให้ได้วงวนฮิสเทอรีซิสมีขนาดสมมาตร และ เกิดการอิ่มตัวของโพลาริเซชันมากที่สุด ดังนั้นในการศึกษาความล้าจากการเปลี่ยนขั้วของวัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทริก จึงใช้ตัวเก็บประจุมาตรฐานที่ $1\ \mu\text{F}$ ซึ่งคิดเป็นค่าประมาณ 2,257 เท่าของค่าตัวเก็บประจุของชิ้นวัสดุเซรามิก PZT แสดงการคำนวณได้ดังนี้

$$\frac{\text{ความจุของตัวเก็บประจุมาตรฐานความถี่ } 1 \times 10^6\ \text{Hz}}{\text{PZT}} = \frac{1 \times 10^6\ \text{F}}{442.97 \times 10^{-12}\ \text{F}} = 2,257.49\ \text{เท่า}$$

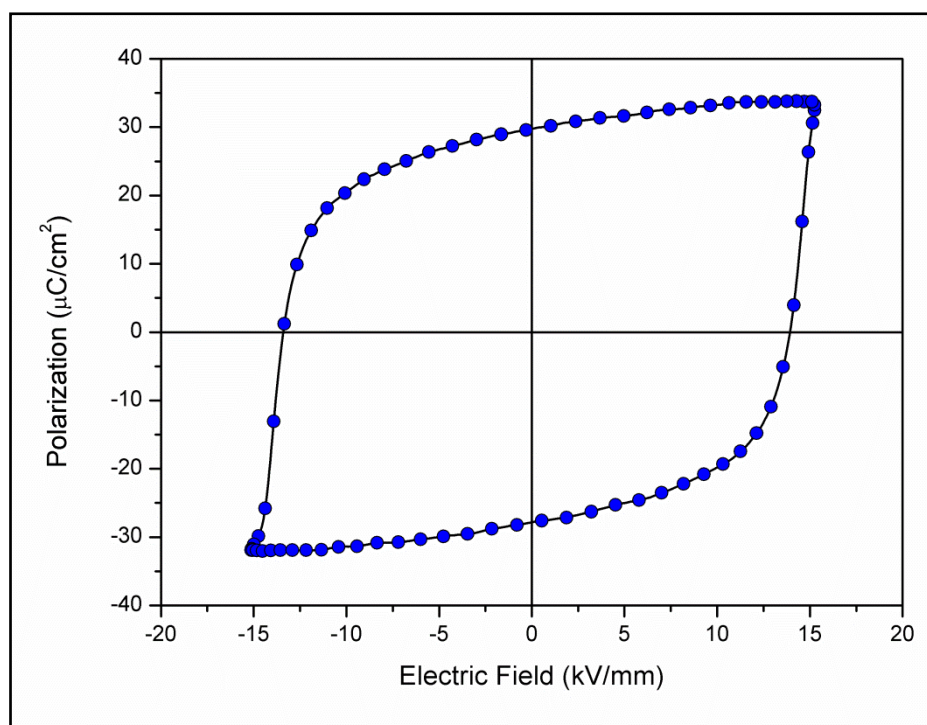


รูปที่ 4.22 ชุดตัวเก็บประจุ

วงวนฮิสเทอรีซิส ที่แสดงผลบนหน้าจอคอมพิวเตอร์ เป็น ข้อมูลที่ได้จากคิจิ ทัล ออสซิลโลสโคป ดังแสดงในรูปที่ 4.23 ข้อมูลดังกล่าว นำมาคำนวณหาค่า โพลาริเซชัน และ สนามไฟฟ้าที่ป้อนให้วัสดุทดสอบ เป็นวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้ใช้ตัวเก็บประจุ ขนาด $1\ \mu\text{F}$ ความถี่ $10\ \text{Hz}$ สนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบ $1.5\ \text{kV/mm}$ แสดงในรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.23 ตัวอย่างวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้จากออสซิลโลสโคป



รูปที่ 4.24 วงวนฮิสเทอรีซิสเมื่อคำนวณสนามไฟฟ้า และค่าโพลาริเซชัน

4.5 สรุป

ในบทที่ 4 ได้แสดงรายละเอียดของการเตรียมวัสดุทดสอบ และชุดทดสอบ ที่ใช้ในงานวิจัย คือ ชุดทดสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างอะตอมของวัสดุเซรามิก PZT นั้น ได้สร้างและปรับปรุงอุปกรณ์ จับชิ้นงานจนสามารถทนแรงดันไฟฟ้าได้สูงสุด 3 kV/mm และออกแบบบริเวณหน้าสัมผัสระหว่าง วัสดุเซรามิก PZT กับขั้วป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้านบวกให้มีขนาดเล็ก เพื่อลดความร้อน สะสมในบริเวณดังกล่าว และได้สร้าง ชุดวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุเซรามิก PZT ในการศึกษา การเปลี่ยนขั้วของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าสนามไฟฟ้า ซึ่งใช้ตัวเก็บประจุ มาตรฐานที่ 1 μF ซึ่งคิดเป็นค่าประมาณ 2,257 เท่าของค่าตัวเก็บประจุของชิ้นวัสดุเซรามิก PZT ทำให้ได้วงวนฮิสเทอรีซิสมีขนาดสมมาตร และมีการอ้อมตัวของโพลาริเซชันที่ดี

บทที่ 5

ผลการวิจัย

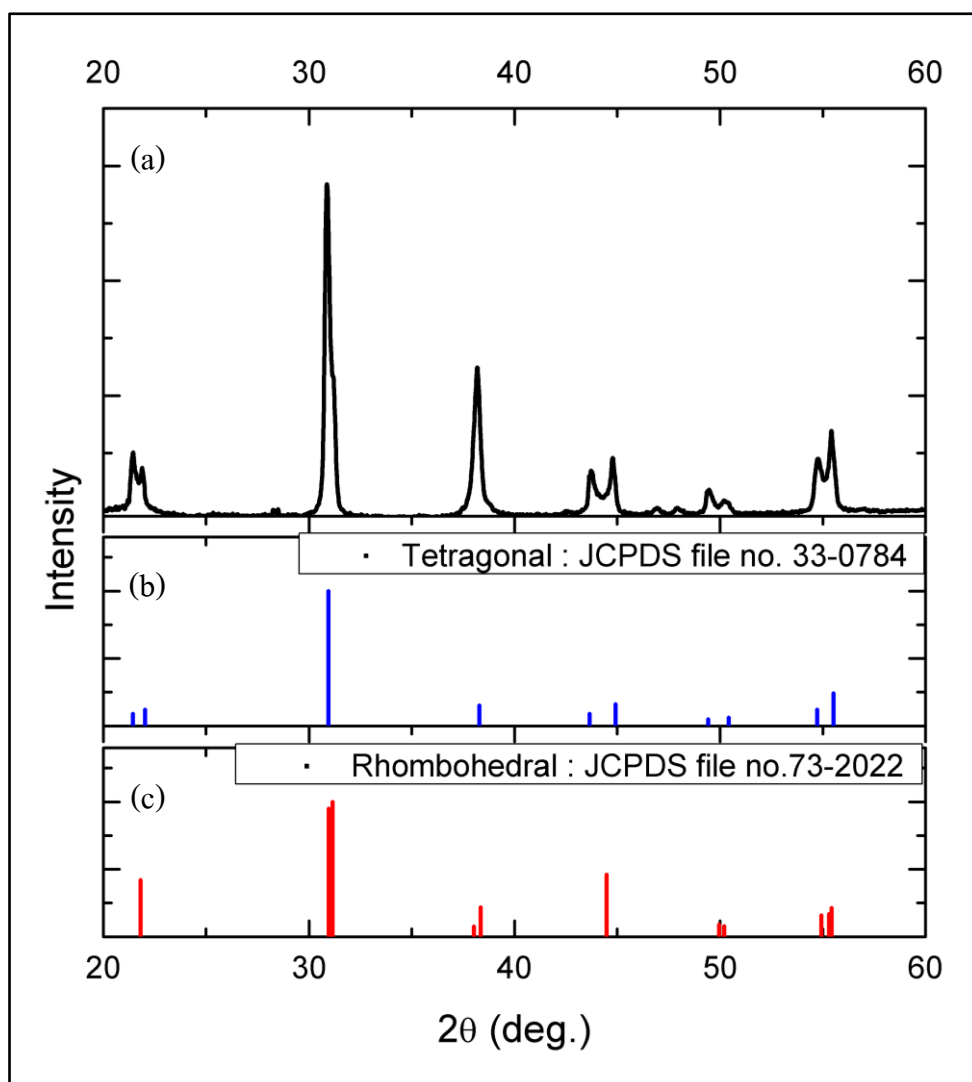
5.1 บทนำ

ในบทนี้เป็นส่วนของ ผลวิจัย การวิเคราะห์และอภิปรายผล การศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง 2 กรณี ประกอบด้วย กรณีที่หนึ่งคือการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนเฉพาะด้านลบ คือตั้งแต่ในขณะที่ไม่ได้ป้อนสนามไฟฟ้า ขณะป้อนสนามไฟฟ้าตั้งแต่ -0.7 kVdc/mm จนถึงขณะป้อนสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm และในกรณีที่สองคือสนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนทั้งด้านลบและบวกตั้งแต่ -1.4 kVdc/mm จนถึงขณะป้อนสนามไฟฟ้า 1.4 kVdc/mm จากนั้นนำผลที่ได้เปรียบเทียบกับ ผลจากการจำลอง เปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม โดยใช้โปรแกรม ATOMS ร่วมกับโปรแกรม FEFF8 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในวัสดุเซรามิก PZT สามารถวิเคราะห์ได้จากผลของเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

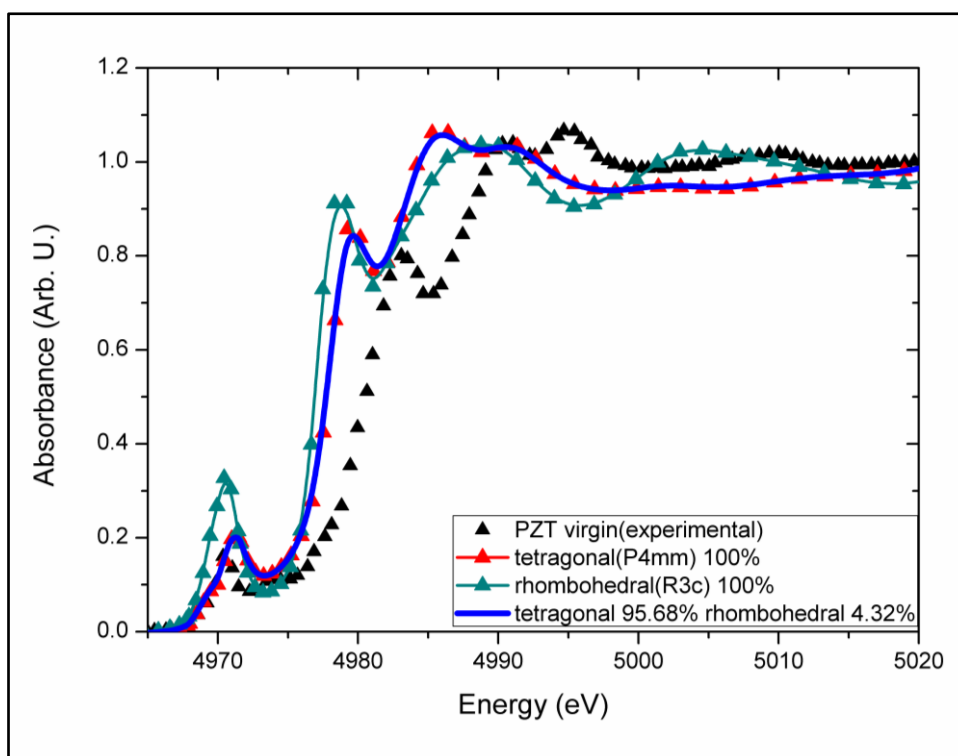
5.2 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง

5.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

จากการนำวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในงานวิจัย ไปตรวจวิเคราะห์ เพื่อหาอัตราส่วนของโครงสร้างอะตอมแบบเทอร์โกนอลและแบบรอมโบฮีดรอล ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 5.1 นำข้อมูลตำแหน่ง และค่าความสูงค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ คำนวณหาอัตราส่วนของโครงสร้าง อะตอม โดยใช้โปรแกรม DIFFRAC.EVA V2.1 พบว่าวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการทดลอง ประกอบด้วยโครงสร้างเทอร์โกนอลประมาณ 95.68 % และโครงสร้างรอมโบฮีดรอลประมาณ 4.32 % ดังนั้นผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงสรุปได้ว่าวัสดุเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วน $Zr:Ti = 0.52:0.48$ นั้น มีโครงสร้างเทอร์โกนอลเป็นโครงสร้างหลัก และมีโครงสร้างรอมโบฮีดรอลเพียงเล็กน้อย(Piticescu, 2005) ลักษณะสเปกตรัม XANES ของอะตอมไทเทเนียม มีโครงสร้างผสม กันระหว่าง เทอร์โกนอล และโครงสร้างรอมโบฮีดรอล แสดงไว้ในรูปที่ 5.2

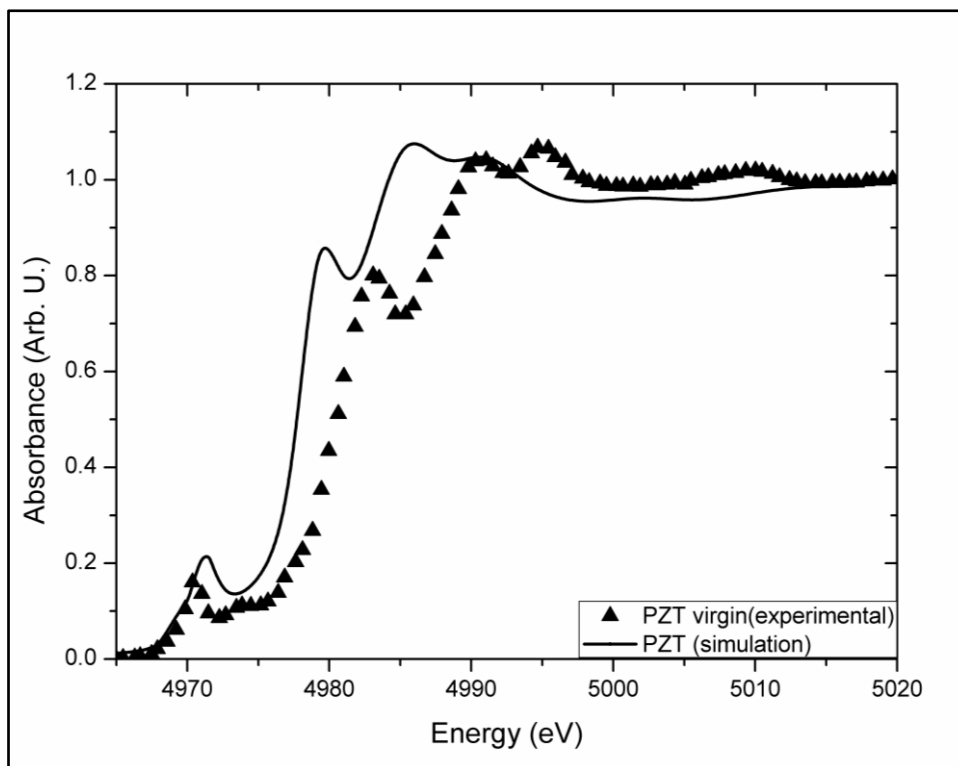


รูปที่ 5.1 (a) ผลการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของวัสดุเซรามิก PZT ที่มีโครงสร้างอะตอม (b) แบบเพระโกนอล และ (c) แบบรอมโบฮีดรอล



รูปที่ 5.2 ผลการจำลองสเปกตรัม XANES (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8) ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอม ไทเทเนียม ที่มีโครงสร้าง อะตอมผสมกัน ระหว่างแบบ เทตระโกนอล และบริเวณแบบรอมโบฮีดรอลเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

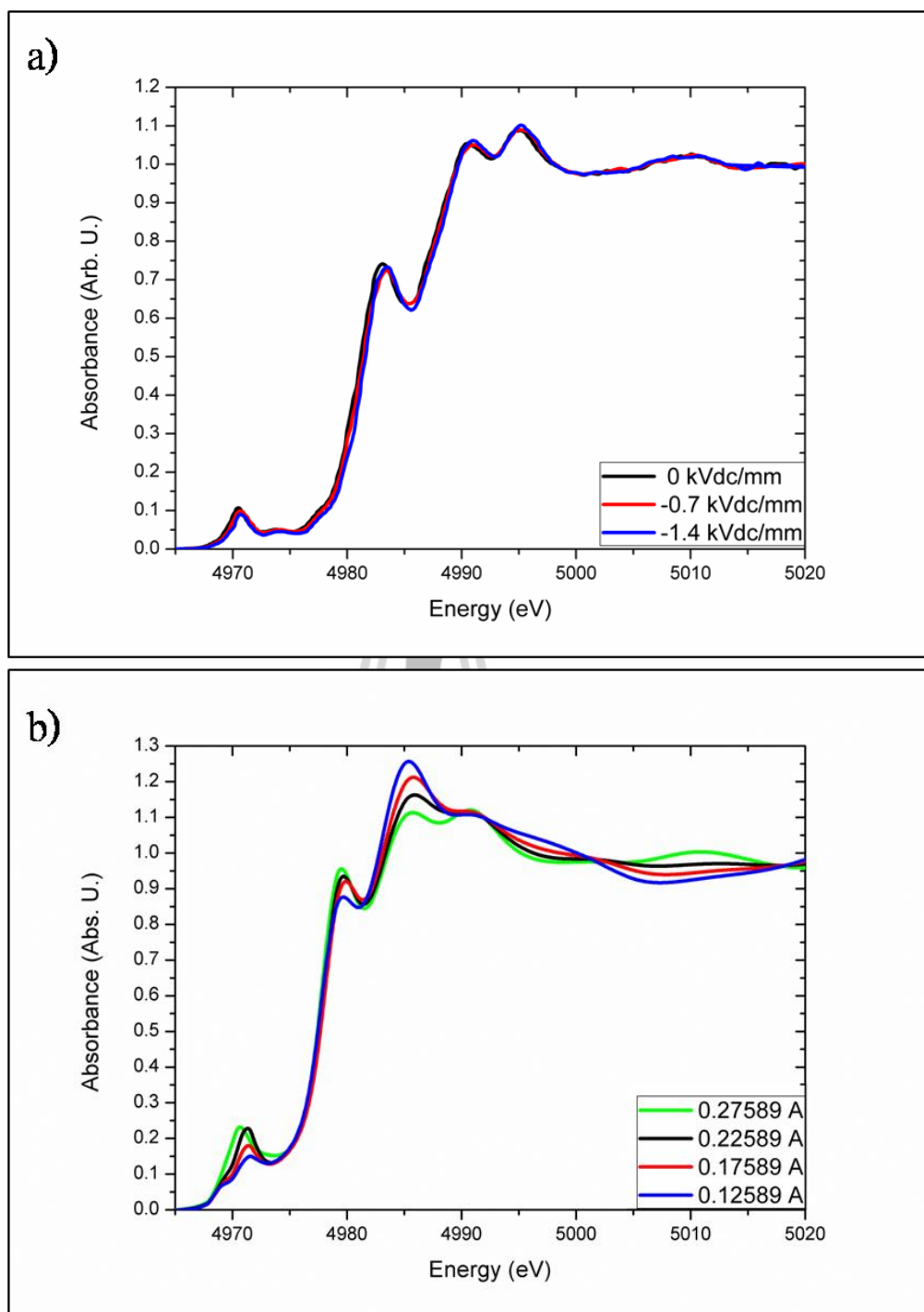
ดังแสดงใน รูปที่ 5.2 พบว่าลักษณะสเปกตรัมที่ได้จาก การจำลอง ยังไม่ตรงกับสเปกตรัมที่ได้ จากผลการทดลองทั้งหมด แต่ก็มีความโน้มในลักษณะเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่า โครงสร้างอะตอมแบบรอมโบฮีดรอลที่ผสมเข้าไป 4.32% ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ของผลการจำลองสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียม ใช้โครงสร้างเทตระโกนอลเพียงอย่างเดียว (เปรียบเทียบกับได้จากสเปกตรัมเส้นสีน้ำเงินและสีแดง) ดังนั้นการจำลองสเปกตรัม โดยใช้โครงสร้าง อะตอมแบบ เทตระโกนอลเป็นโครงสร้างหลักเพียงอย่างเดียวก็มีความแม่นยำเพียงพอ สำหรับใช้อธิบายผลการทดลองที่เกิดขึ้น (Cao, 2004 ; Mesquita, 2009) ดังแสดงในรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 ผลการจำลองสเปกตรัม XANES (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8) ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอะตอมแบบเทอร์โกนอลเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

5.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนเฉพาะด้านลบ

จาก การศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง ด้วยเทคนิค สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบ *in-situ* นั้น จำเป็นต้องกำหนดทิศทางของสนามไฟฟ้าโดยใช้ชนิดของขั้วไฟฟ้าด้านที่หันเข้าหาแสงซินโครตรอน เป็นหลักในการกำหนดทิศทาง กล่าวคือถ้าหากขั้วของวัสดุเซรามิก PZT ต่อเข้ากับขั้วลบของสนามไฟฟ้ากระแสตรงแล้วหันด้านที่ต่อขั้วลบนั้นเข้าหาแสงซินโครตรอน จะถือว่าเป็นการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงด้านลบ แต่ถ้าหากขั้วของวัสดุเซรามิก PZT ต่อเข้ากับขั้วบวกของสนามไฟฟ้ากระแสตรงแล้วหันด้านที่ต่อขั้วบวกนั้นเข้าหาแสงซินโครตรอน จะถือว่าเป็นการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงด้านบวก จากผลการทดลองพบว่าลักษณะโครงสร้าง อะตอมเปลี่ยนแปลงไปตามค่าสนามไฟฟ้า นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบ สเปกตรัมที่ได้จากการทดลองกับ ผลการจำลอง โดยใช้โปรแกรม ด้วย โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 พบว่ามีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.4



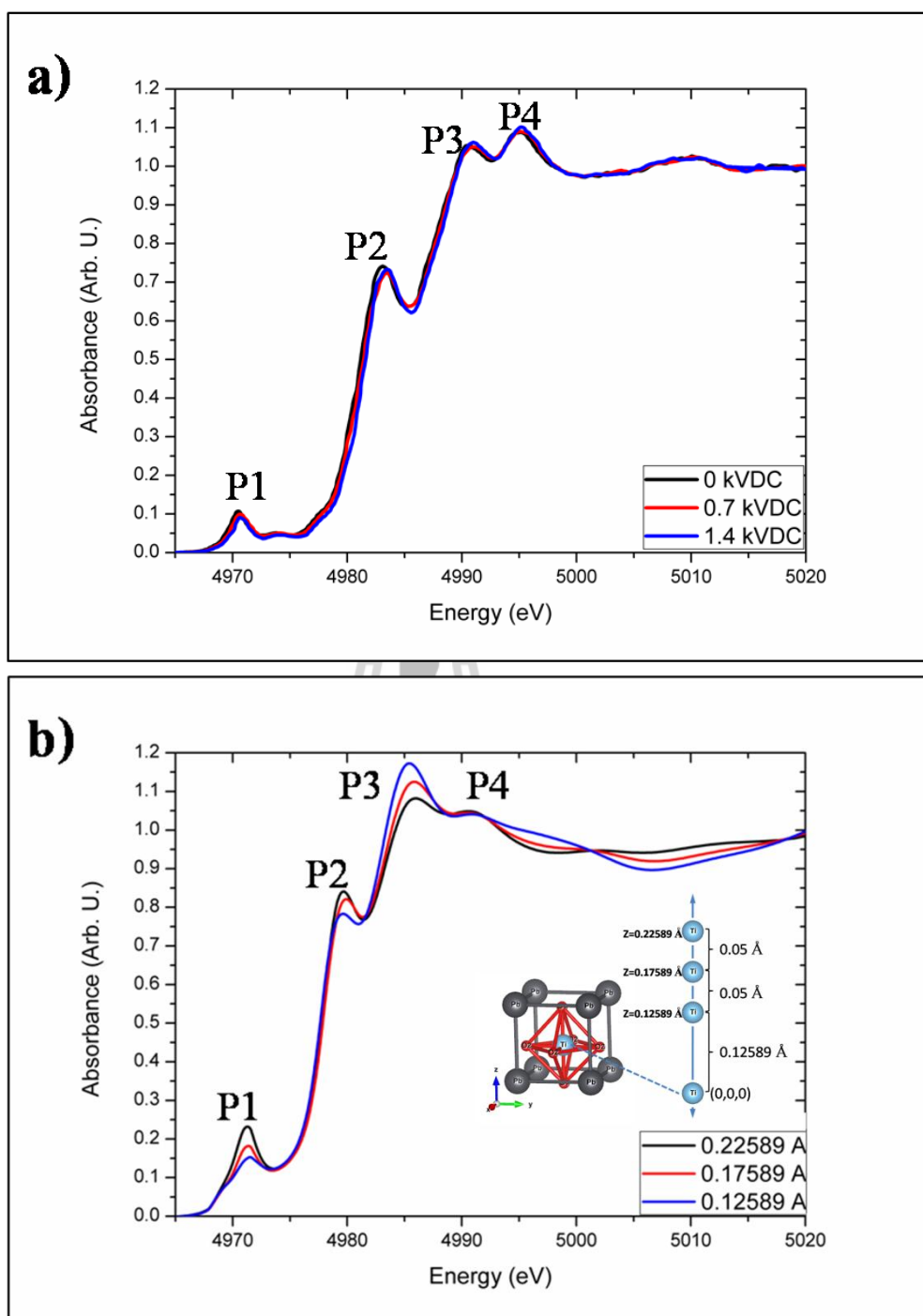
รูปที่ 5. 4 (a) ลักษณะสเปกตรัม K-XANES ของอะตอมไทเทเนียม ภายใต้สนามไฟฟ้า
 กระแสตรง (b) ผลการจำลองสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน
 K-edge ของอะตอมไทเทเนียมที่มีการปรับตำแหน่ง (ด้วยโปรแกรม ATOMS
 และ FEFF8)

อย่างไรก็ตามผลการทดลองและ ผลการจำลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมไทเทเนียมยังมีบางส่วนที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจเกิดจาก ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้าง ของวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการจำลองผลยังไม่ตรงกับลักษณะโครงสร้างอะตอมของวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการทดลอง และการจัดเรียงตัวของแต่ละยูนิตเซลล์ของวัสดุเซรามิก PZT ในการจำลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมไทเทเนียมนั้น ทุกยูนิตเซลล์มีการจัดเรียงตัวในลักษณะเดียวกัน และมีการจัดเข้าไปในทิศทางเดียวกันทั้งหมด แต่ในความเป็นจริงแล้ววัสดุเซรามิก PZT นั้น ประกอบขึ้นจากหลาย ๆ โดเมน ที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างอิสระ โดยแต่ละโดเมนประกอบด้วยยูนิตเซลล์ จำนวนมากมาอยู่ชิดกัน โดยที่แต่ละยูนิตเซลล์ที่มีการจัดตัวคล้ายคลึงกัน จะถูกแยกจากโดเมนอื่นด้วยผนังโดเมน

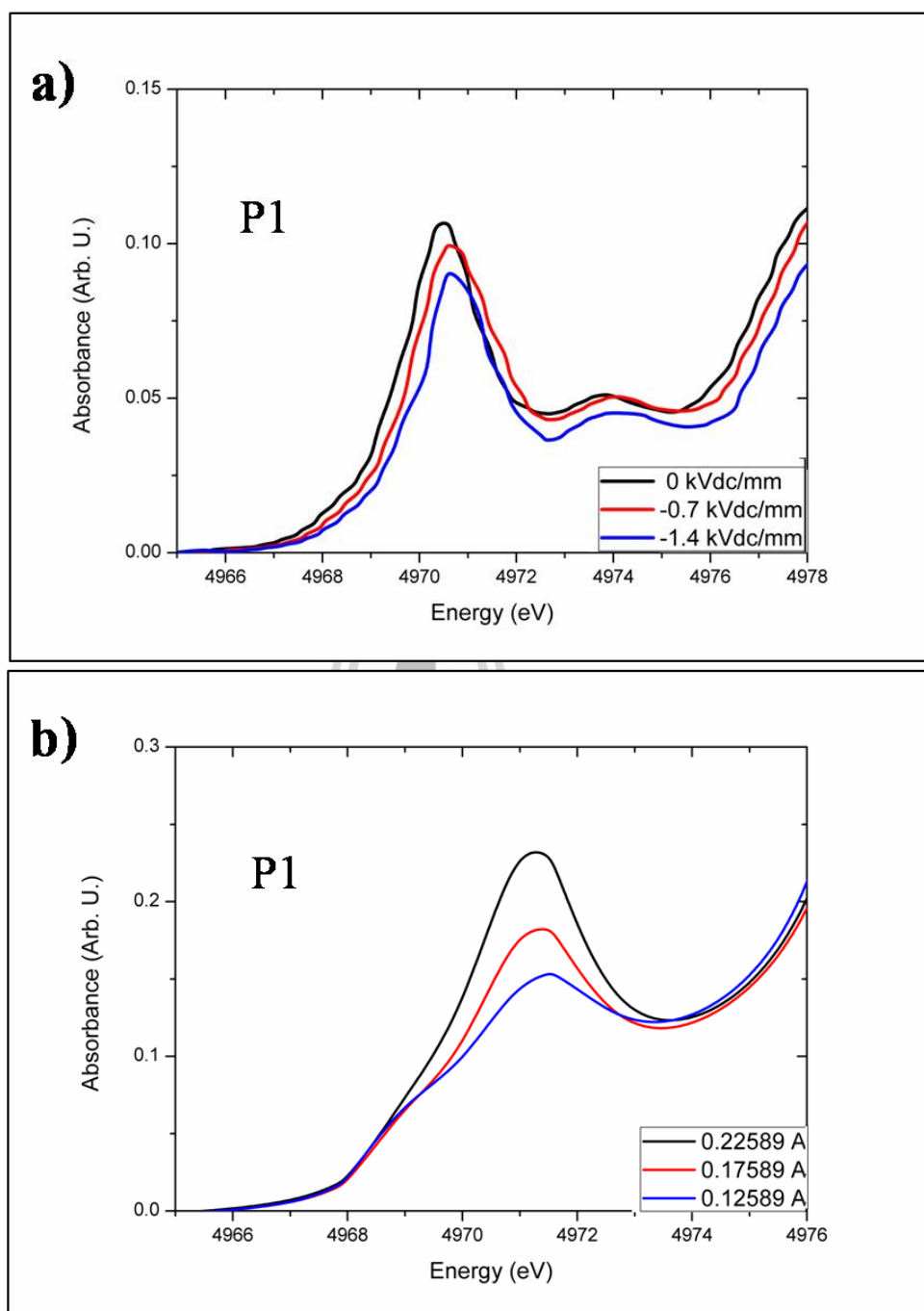
ในการจำลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมไทเทเนียมนั้น เริ่มต้นการจำลองผลตั้งแต่ตำแหน่งของอะตอมของไทเทเนียม ในขณะที่ไม่มีการป้อนสนามไฟฟ้า ซึ่งคือตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่อยู่ห่างจากจุดสมมาตรเป็นระยะทาง $0.22589 \text{ \AA}$ ไปจนถึงอะตอมของไทเทเนียมอยู่ ณ ตำแหน่งที่อยู่ห่างจากจุดสมมาตรเป็นระยะทาง $0.17589 \text{ \AA}$ และ $0.12589 \text{ \AA}$ ซึ่งคาดว่าในช่วงระยะทางจากจุดสมมาตรที่แสดงให้เห็นแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงได้อย่างเด่นชัด

ผลการจำลองสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียม เมื่อปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม พบว่าลักษณะสเปกตรัมมีความเปลี่ยนแปลงไป เมื่อมีการปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม ให้เคลื่อนเข้าสู่จุดสมมาตรมากขึ้น จะส่งผลให้การจำลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมไทเทเนียม เป็นไปในแนวทางเดียวกันกับผลการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 5.5 อย่างไรก็ตามลักษณะสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียม ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงค่าต่าง ๆ ที่ได้ ยังไม่เห็นความแตกต่างอย่างเด่นชัด ทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ผล จึงได้แบ่งพลังงานเป็น 3 ช่วงสำหรับการใช้ในการวิเคราะห์ ดังนี้

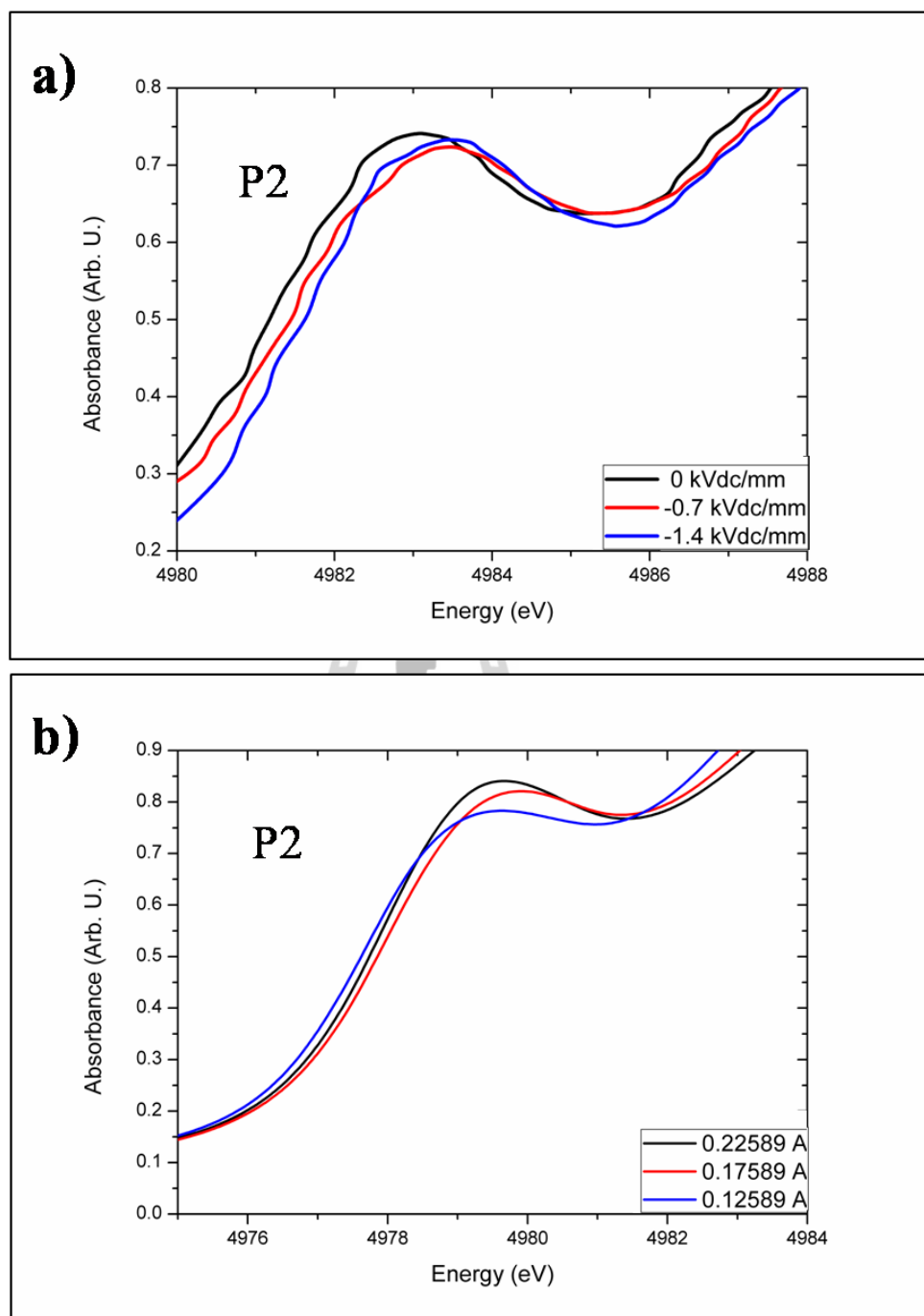
1. ช่วงพลังงานที่ $4965 \text{ eV} - 4976 \text{ eV}$ แสดงในรูปที่ 5.6
2. ช่วงพลังงานที่ $4976 \text{ eV} - 4988 \text{ eV}$ แสดงในรูปที่ 5.7
3. ช่วงพลังงานที่ $4985 \text{ eV} - 5000 \text{ eV}$ แสดงในรูปที่ 5.8



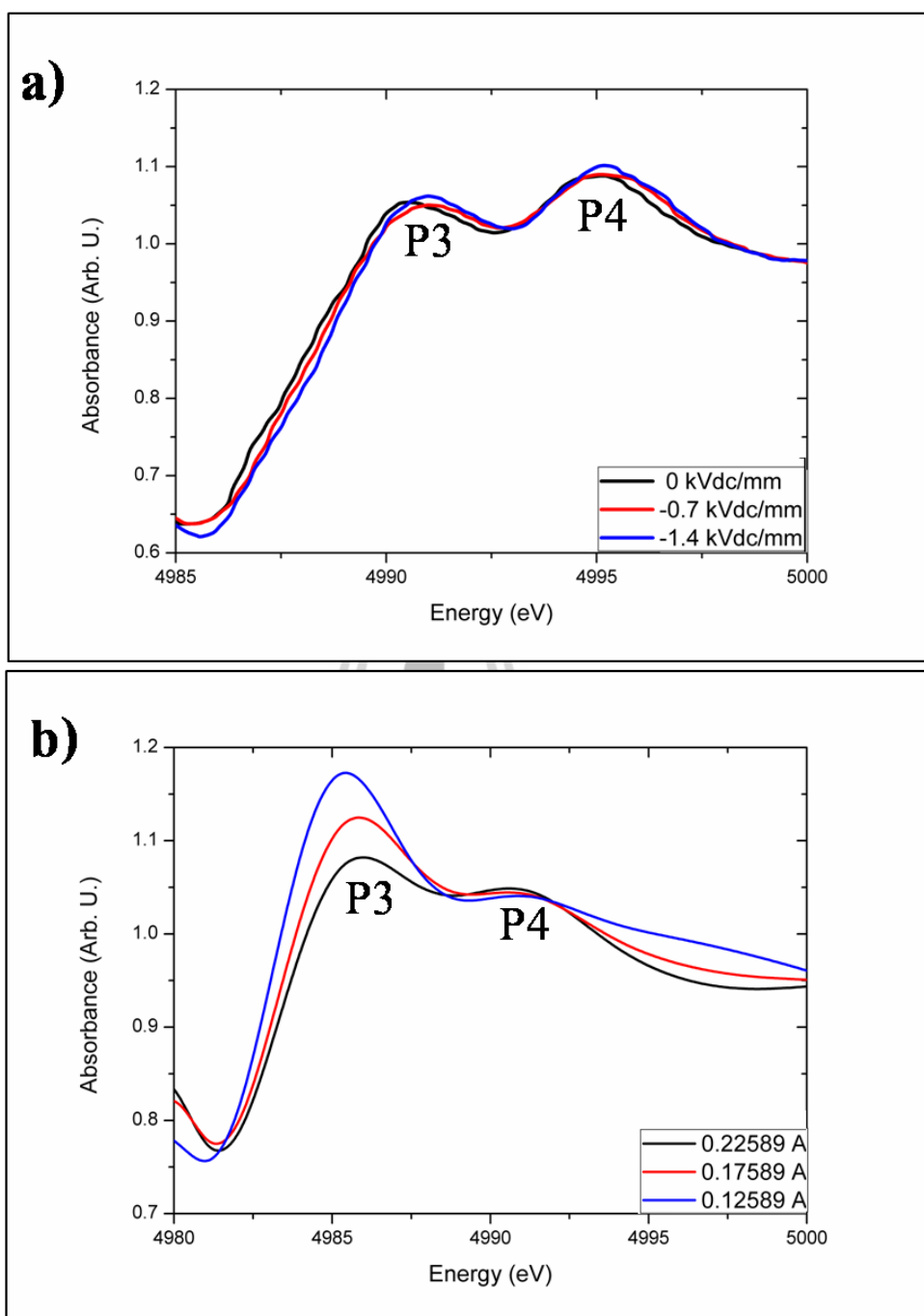
รูปที่ 5.5 (a) ลักษณะสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียม ในขณะที่ป้อน สนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) ผลการจำลองสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียม ที่มีโครงสร้างเพระโกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอม (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8)



รูปที่ 5.6 ลักษณะสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียมช่วงพลังงานที่ 4965 eV – 4976 eV (a) ในขณะที่ป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) ผลการจำลองในโครงสร้างแบบเทอร์โกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8)



รูปที่ 5.7 ลักษณะสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียมช่วงพลังงานที่ 4976 eV – 4988 eV (a) ในขณะป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) ผลการจำลองใน โครงสร้างแบบเทอร์โกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8)



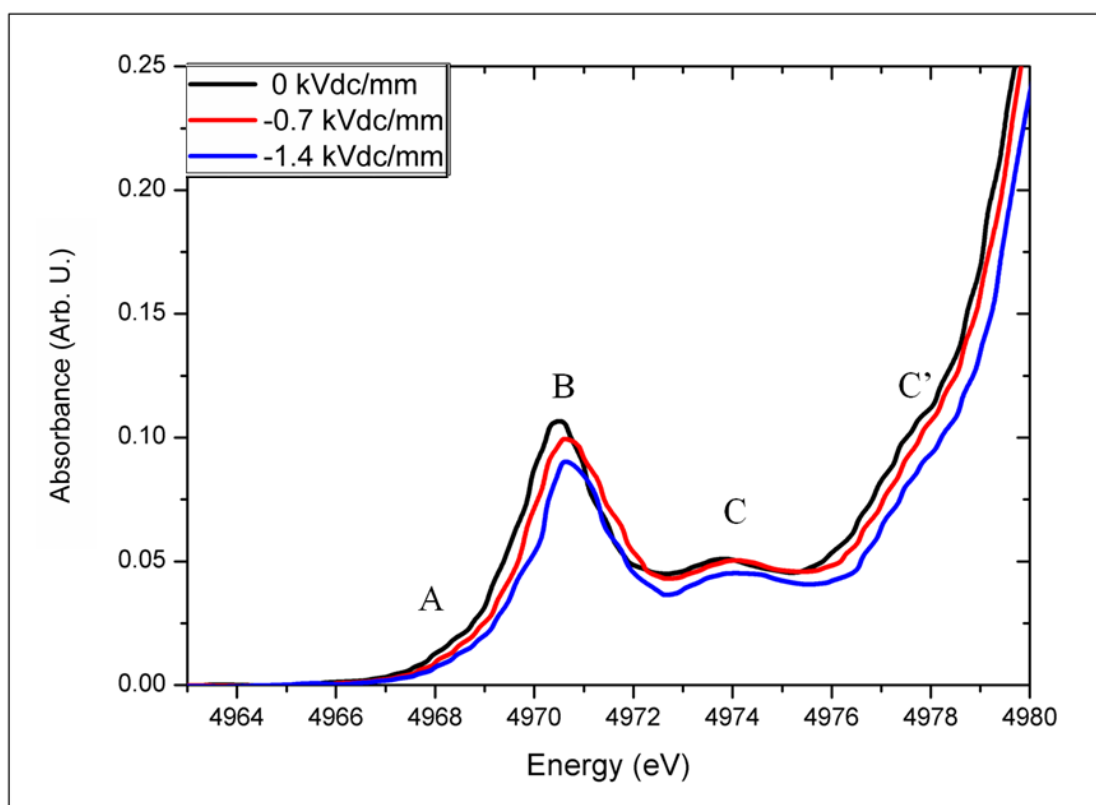
รูปที่ 5.8 ลักษณะสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมไทเทเนียมช่วงพลังงานที่ 4985 eV – 5000 eV (a) ในขณะที่ป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) ผลการจำลองในโครงสร้างแบบเทอร์โกนอล เมื่อการตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8)

ดังแสดงในรูปที่ 5.6 (a) บริเวณช่วงพลังงานที่ 496.5 eV – 497.6 eV เมื่อเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัม ที่วัดได้ ในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า กับในขณะที่ มีสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ -1.4 kVdc/mm พบว่าค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงตามค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ ค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ลดลงตามขนาดของสนามไฟฟ้าที่ลดลง สอดคล้องกับค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการจำลอง ดังแสดงในรูปที่ 5.6 (b) ซึ่งมีแนวโน้มลดลง เมื่อปรับการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียมเข้าใกล้จุดสมมาตรมากขึ้น

ดังแสดงในรูปที่ 5.7 (a) บริเวณช่วงพลังงานที่ 497.6 eV – 498.8 eV เมื่อเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัม ที่วัดได้ ในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า กับในขณะที่ มีสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ -1.4 kVdc/mm พบว่าความสูงของค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงตามค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ โดย พบว่าค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ลดลงตามขนาดของสนามไฟฟ้าที่ลดลงแบบเดียวกันกับในช่วงพลังงาน 496.5 eV – 497.6 eV สอดคล้องกับค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการจำลอง ดังแสดงในรูปที่ 5.7 (b) ซึ่งมีแนวโน้มลดลง เมื่อปรับการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียมเข้าใกล้จุดสมมาตรมากขึ้น

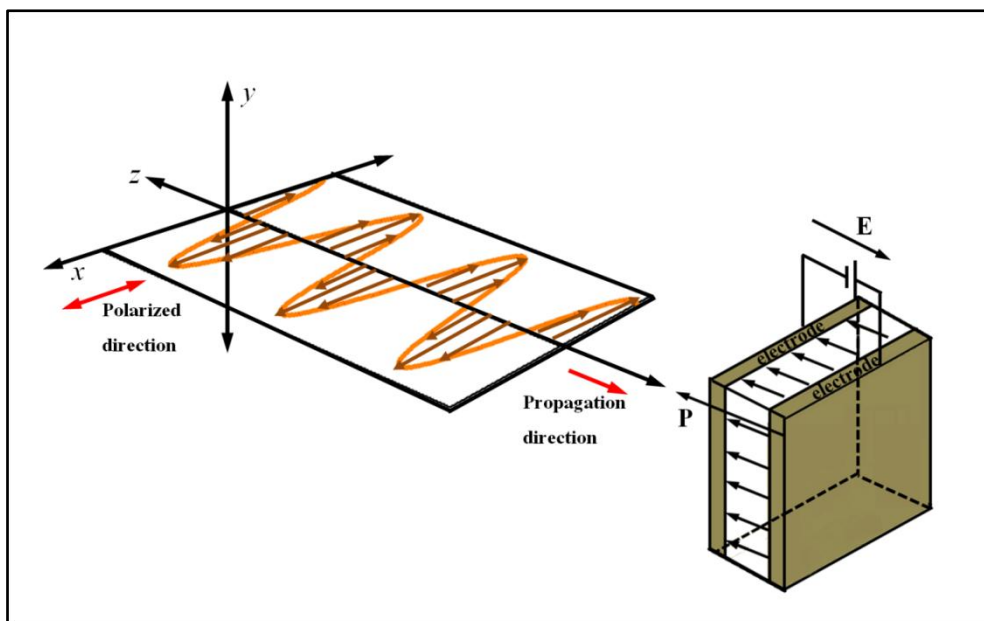
บริเวณช่วงพลังงานที่ 498.5 eV – 500.0 eV เมื่อเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า กับในขณะที่ มีสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ -1.4 kVdc/mm พบว่าค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงตามค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ โดยความสูงของค่าของการดูดกลืน รังสีเอกซ์เรียง ลำดับจากมากไปน้อย คือ ในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า ขณะ มีสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ -1.4 kVdc/mm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการจำลอง พบว่ามีความแตกต่างกัน โดยความสูงของค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองนั้น ที่ตำแหน่ง P3 ต่ำกว่าที่ตำแหน่ง P4 ซึ่งตรงข้ามกับความสูงของค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการจำลองผล โดยที่ตำแหน่ง P3 สูงกว่าที่ตำแหน่ง P4 ดังแสดงในรูปที่ 5.8

Vedrinskii et al. (1998) อธิบายว่าบริเวณช่วงพลังงานที่ 496.5 – 497.7 eV คือ ช่วงพลังงานที่เรียกว่า Pre-Edge Fine Structure (PEFS) ซึ่งบริเวณดังกล่าว เกิดการเปลี่ยนแปลงเด่นชัดที่สุด และสามารถแบ่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์ออกเป็น 4 ค่ายอด คือ ค่ายอด A, ค่ายอด B, ค่ายอด C และค่ายอด C' ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 5.5 โดยแต่ละค่ายอด สามารถบ่งบอกได้ถึงสิ่งต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ทั้งทิศทางการโพลาไรซ์ของแสงที่มีผลต่อทิศทางการสร้างขั้วของวัสดุเซรามิก PZT และทิศทางการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียม ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง



รูปที่ 5.9 ค่าขอย่อยของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงพลังงาน PEFS (4963 – 4980 eV)

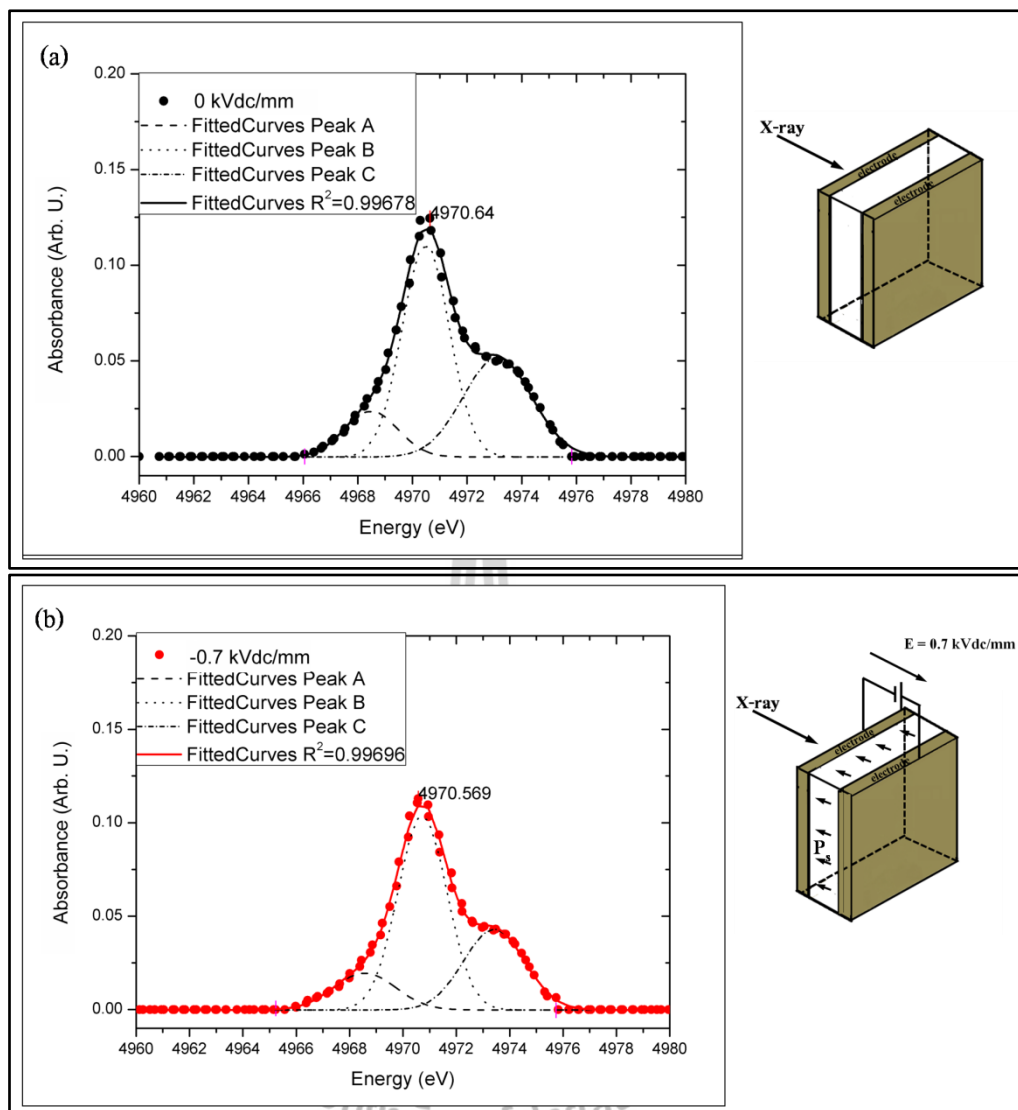
ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น แสงซินโครตรอนเป็นแสงโพลาไรซ์แบบระนาบที่ทิศทางของสนามไฟฟ้าขนานกับระนาบแนวการเคลื่อนที่ของอนุภาค ฉะนั้นเพื่อความสะดวกในการอธิบายทิศทาง จึงได้กำหนดให้ทิศทางโพลาไรซ์ของแสงซินโครตรอน เป็นไปตามแนวแกน x กำหนดทิศทางการสร้างขั้วของวัสดุเซรามิก PZT มีทิศไปตามแนวแกน z ดังนั้นทิศทางโพลาไรซ์ของแสงและทิศทางการสร้างขั้วของวัสดุเซรามิก PZT จึงมีทิศทางตั้งฉากกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.10 ซึ่งการตั้งฉากกันดังกล่าว ส่งผลให้ช่วงพลังงาน PEFS ของสเปกตรัม K-edge ของอะตอมไทเทเนียม ปรากฏค่าขอย่อยการดูดกลืนรังสีเอกซ์ขึ้น 3 ตำแหน่ง คือค่าขอย่อย A ค่าขอย่อย B และค่าขอย่อย C (Vedrinskii et al., 1998)



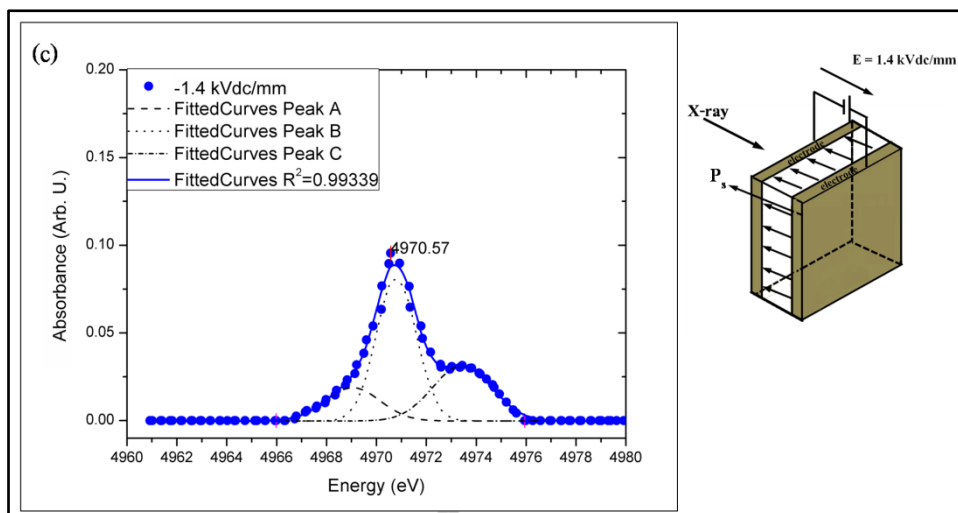
รูปที่ 5.10 ทิศทางการโพลาไรซ์ของแสงและทิศทางการสร้างขั้วของวัสดุเซรามิก PZT

(ดัดแปลงจาก http://jolisfukyu.tokai-sc.jaea.go.jp/fukyu/mirai-en/2011/4_5.html)

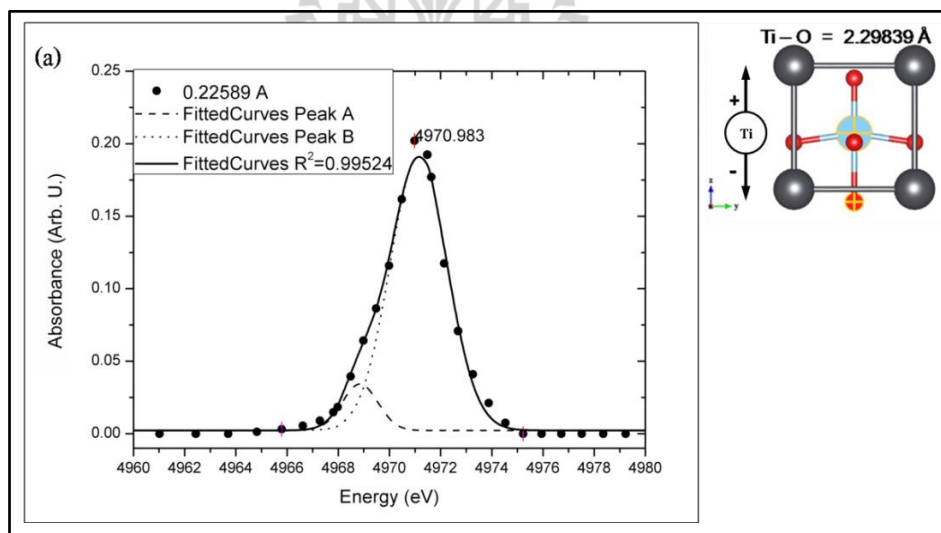
ค่ายอด A และค่ายอด C ในช่วงพลังงาน PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT แสดงถึงการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย 3d ส่วนค่ายอด C' แสดงการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย 4d และค่ายอด B อยู่ถัดจากค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของค่ายอด A ประมาณ 3 eV จะปรากฏให้เห็นอย่างเด่นชัดเมื่อวัสดุนั้นมีคุณสมบัติวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้แล้วพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดยังสัมพันธ์กับระยะการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียม (TiO_6) ณ ตำแหน่งออกตะฮีดรอล เมื่อเคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร โดยพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอด B เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏ ณ ตำแหน่งอื่น ในช่วงพลังงาน PEFS (Vedrinskii et al., 1998) เพื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์แต่ละค่ายอด และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ใต้กราฟ จึงใช้โปรแกรม Originpro 8 (รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ก.) หาพื้นที่ใต้กราฟด้วยหลักการ curve fitting รูปที่ 5.11 เป็นผลจากการทำ curve fitting ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง และรูปที่ 5.13 เป็นผลการทำ curve fitting ข้อมูลที่ได้จากการจำลองปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม



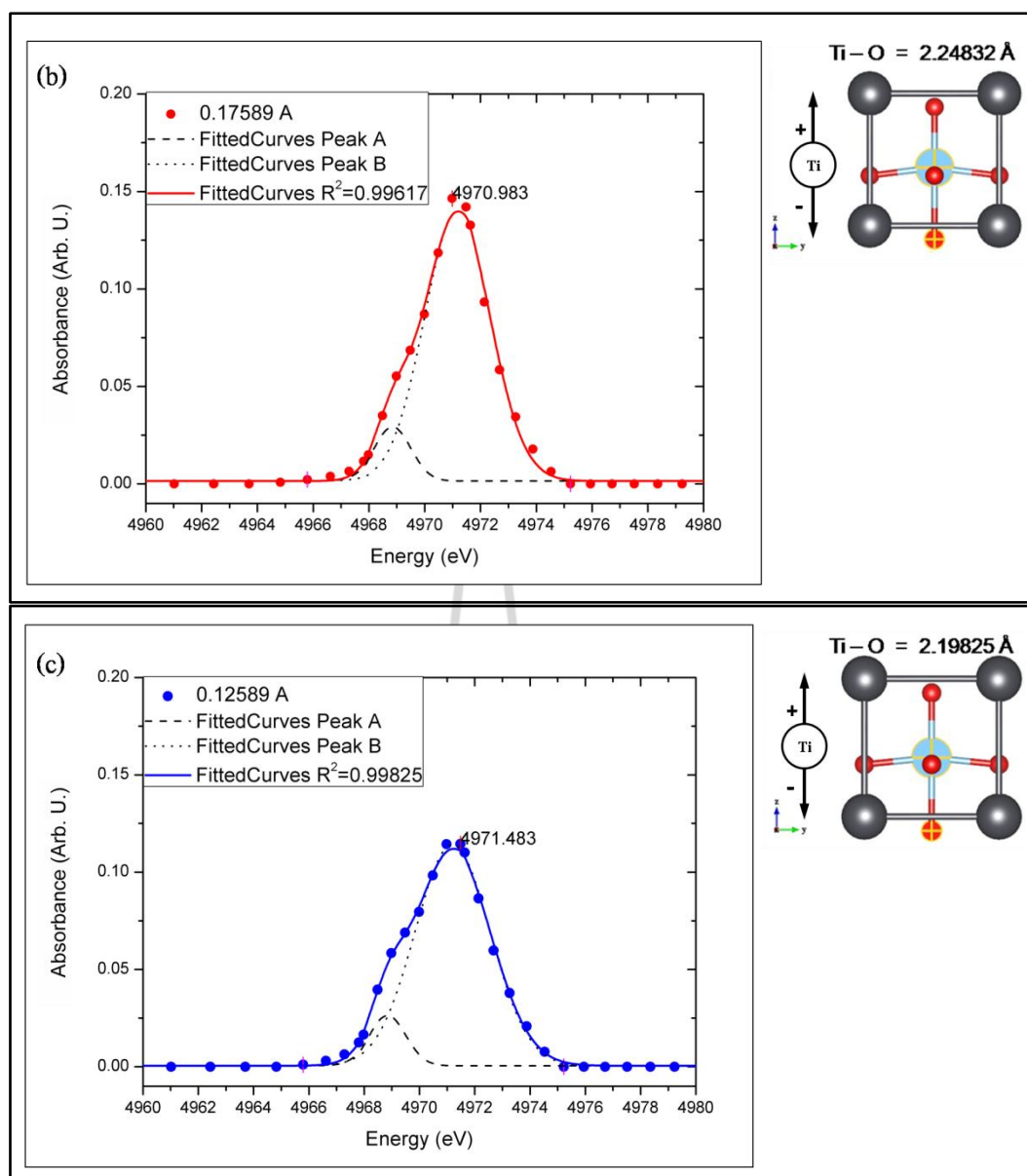
รูปที่ 5.11 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม Originpro 8) ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ (a) ไม่ได้ป้อนสนามไฟฟ้า, (b) ป้อนสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ(c) ป้อนสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm



รูปที่ 5.11 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม Originpro 8) ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ (a) ไม่ได้ป้อนสนามไฟฟ้า, (b) ป้อนสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ(c) ป้อนสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm (ต่อ)



รูปที่ 5.12 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม Originpro 8) ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT มีโครงสร้างอะตอมแบบเตตระโกนอล (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8) (a) ไม่ได้ปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียม, (b) ปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมเข้าหาจุดสมมาตร 0.05 Å และ(c) ปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียมเข้าหาจุดสมมาตร 0.10 Å

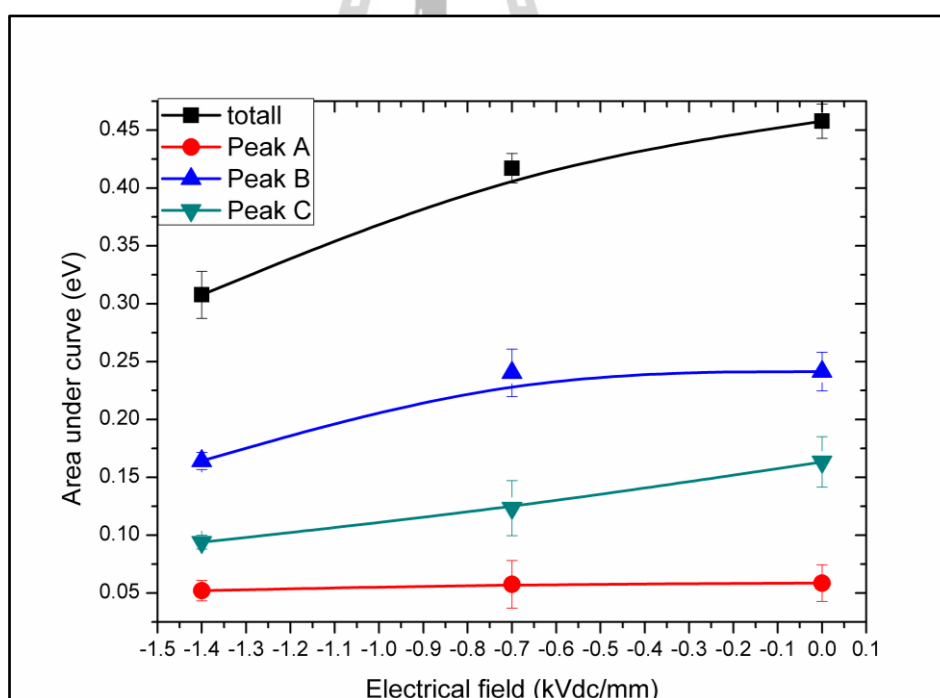


รูปที่ 5.12 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม Originpro 8) ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT มีโครงสร้างอะตอมแบบ เทตระโกนอล (ด้วยโปรแกรม ATOMS และ FEFF8) (a) ไม่ได้ปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม, (b) ปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมเข้าหาจุดสมมาตร 0.05 Å และ(c) ปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียมเข้าหาจุดสมมาตร 0.10 Å (ต่อ)

จากรูปที่ 5.11 หา พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ในกรณีที่ไม่มีสนามไฟฟ้า และมีสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm และ และมีสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm แสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ผลของขนาดของ พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ต่อค่าสนามไฟฟ้า ที่ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8)

สนามไฟฟ้า (kVdc/mm)	พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์					
	ยอด A (eV)	ลดลง (%)	ยอด B (eV)	ลดลง (%)	ยอด C (eV)	ลดลง (%)
0	0.0586	-	0.2414	-	0.1633	-
-0.7	0.0575	1.84	0.2404	0.43	0.1234	24.44
-1.4	0.0521	11.11	0.1642	31.98	0.0939	42.52



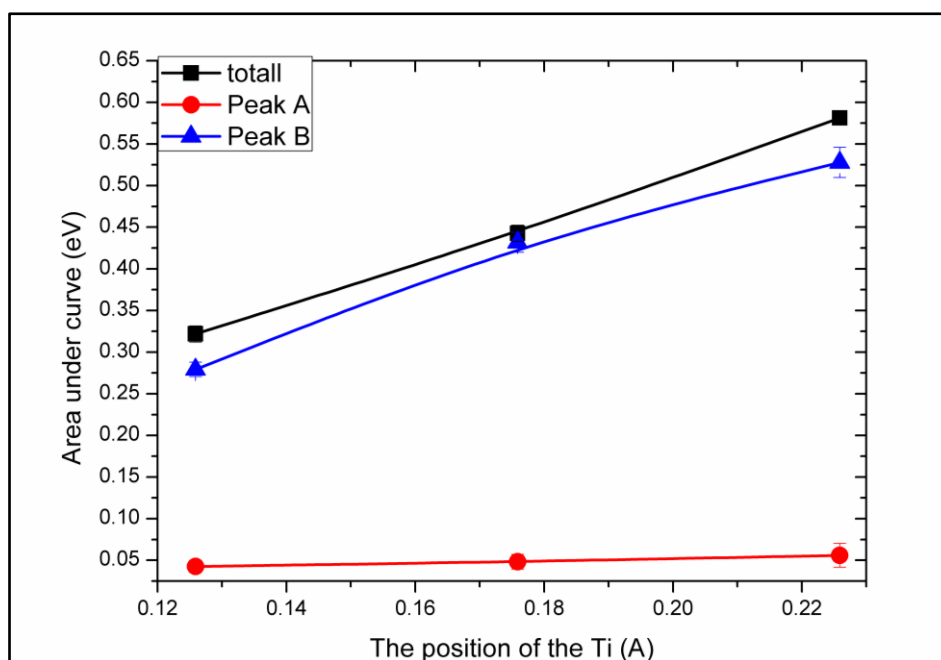
รูปที่ 5.13 ขนาดพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ต่อค่าสนามไฟฟ้า

จากข้อมูลในตารางที่ 5.1 และรูปที่ 5.13 ขนาด พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge มีค่าลดลงเมื่อสนามไฟฟ้าลดลงเช่นกัน โดยบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงของ พื้นที่ใต้กราฟมากที่สุดคือ ค่ายอด C รองลงมาคือ ค่ายอด B ส่วนค่ายอด A ของเกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ใต้กราฟน้อยที่สุด

จากผลการจำลองในรูปที่ 5.13 การเปลี่ยนแปลงขนาด พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ในขณะไม่ได้ปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ขณะปรับตำแหน่งของ อะตอมไทเทเนียมเข้าสู่จุดสมมาตรมากขึ้น แสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 ผลของขนาดของ พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8)

ตำแหน่งของTi จากจุดสมมาตร (Å)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์			
	ยอด A (eV)	ลดลง (%)	ยอด B (eV)	ลดลง (%)
0.22589	0.0560	-	0.5279	-
0.17589	0.0483	13.75	0.4319	18.19
0.12589	0.0426	23.92	0.2793	47.09



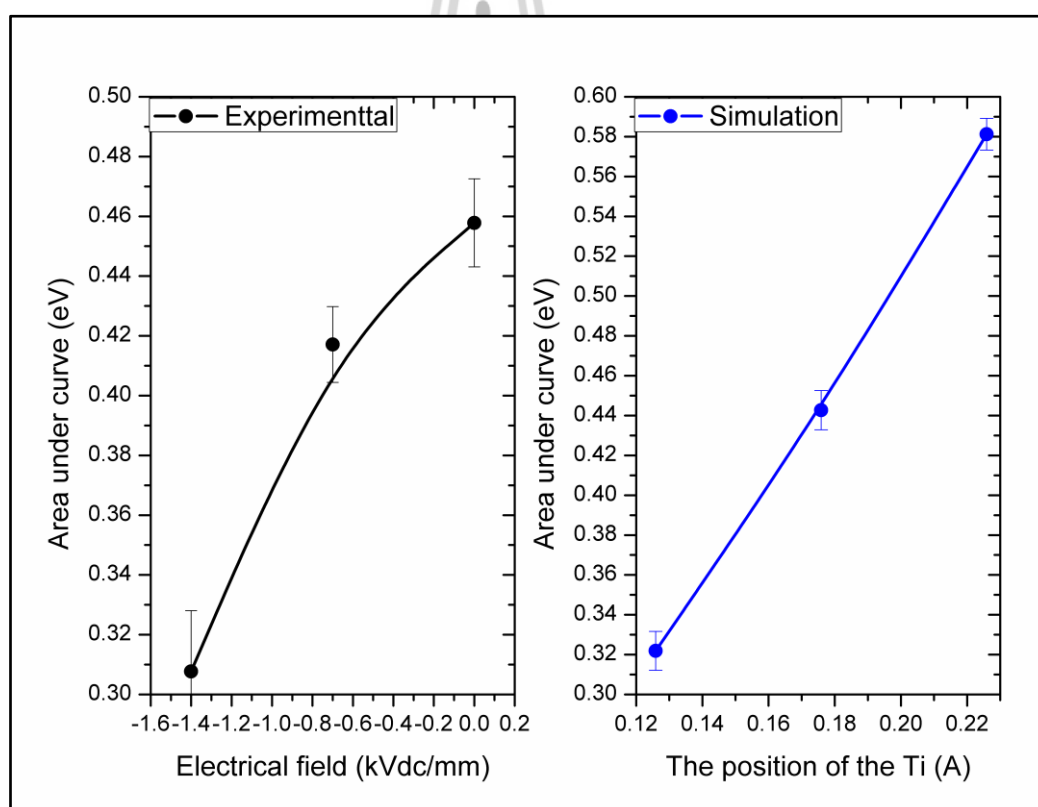
รูปที่ 5.14 ขนาดพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม

จากตารางที่ 5.2 และรูปที่ 5.14 พบว่าขนาดของพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS มีค่าลดลง เมื่อปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมให้กับวัสดุเซรามิก PZT ไปในทิศลบมากขึ้น ซึ่งเป็นปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมเข้าหาจุดสมมาตรมากขึ้น โดยค่ายอดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของ พื้นที่ใต้กราฟมากที่สุดคือ ค่ายอด B รองลงมาคือค่ายอด A

การเปลี่ยนแปลงขนาด พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge เปรียบเทียบกันระหว่างผลการทดลองกับผลการจำลอง แสดงในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge

ผลการทดลอง			ผลการจำลอง		
สนามไฟฟ้า (kVdc/mm)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์		ตำแหน่งของ Ti จากจุด สมมาตร(Å)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์	
	ทั้งหมด (eV)	ลดลง (%)		ทั้งหมด (eV)	ลดลง (%)
0	0.4578	-	0.22589	0.5812	-
-0.7	0.4171	8.88	0.17589	0.4427	23.83
-1.4	0.3077	32.79	0.12589	0.3219	44.61

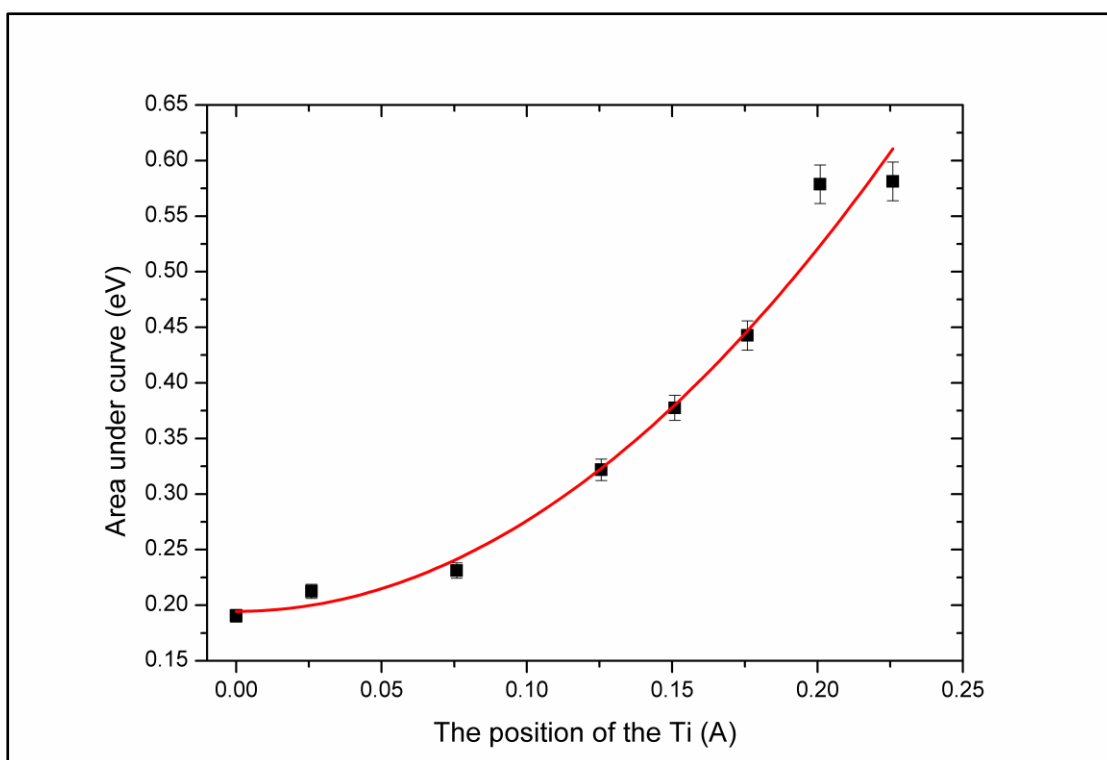


รูปที่ 5.15 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ต่อค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ และการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม

จากข้อมูลในตารางที่ 5.3 และรูปที่ 5.15 เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge จากผลการทดลอง และจากผลการจำลองปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมมีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับวัสดุเซรามิก PZT ส่งผลต่อตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามไฟฟ้า กระแสตรงที่ป้อนให้กับวัสดุเซรามิก PZT กับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม โดยผ่านตัวเชื่อมความสัมพันธ์คือ ขนาดของ พื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s สู่อะตอมพลังงานย่อย 3 d จึงได้ทำในการจำลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมไทเทเนียม เพิ่มเติมเพื่อค้นหาสมการในการทำนายผลการทดลอง โดย เริ่มต้นการจำลองผลตั้งแต่ตำแหน่งของอะตอมของไทเทเนียมในขณะที่ไม่มีการป้อนสนามไฟฟ้า ซึ่งคือตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่อยู่ห่างจากจุดสมมาตรเป็นระยะทาง 0.22589 Å ไปจนถึงอะตอมของไทเทเนียมอยู่ ณ จุดสมมาตร นั่นคือที่ตำแหน่ง 0 Å ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขนาดพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge แสดงในตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ผลของขนาดของ พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8)

ผลการจำลอง		
การปรับตำแหน่งของ Ti (Å)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	
	ทั้งหมด (eV)	ลดลง (%)
0.22589	0.58123	-
0.20089	0.57873	0.43
0.17589	0.44267	23.84
0.15089	0.37753	35.05
0.12559	0.32187	44.62
0.07589	0.23126	60.21
0.02589	0.21248	63.44
0.00000	0.19053	67.22



รูปที่ 5.16 ขนาดพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการจำลอง โดยใช้โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 ของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม

จากข้อมูลในตารางที่ 5.4 สามารถทำการ ค้นหาสมการที่เหมาะสมกับ ผลการจำลองการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมด้วยโปรแกรม Originpro 8 (รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ง.) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมกับพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งสมการที่ทำให้ ค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจ (R Square: R^2) มีค่าถึง 0.98 นั่นคือ สมการพาราโบลา (Parabola) ซึ่งเขียนได้ดังนี้

$$A = 8.15482d^2 + 0.19454 \quad (5.1)$$

โดยที่ A คือ พื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงาน

ย่อย 1 s ระดับพลังงานย่อย 3d (eV)

d คือ ระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร (Å)

จากสมการที่ 5.1 พบว่าพื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (A) แปรผันตรงกับระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร (d) กล่าวคือเมื่อพื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s สู่อะตอมพลังงานย่อย 3d มีค่าลดลง ระยะการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียมที่ออกจากจุดสมมาตรก็มีค่าลดลงด้วย และในทางกลับกัน เมื่อปริมาณพื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น ระยะห่างระหว่างอะตอมไทเทเนียมกับจุดสมมาตรก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน จากนั้นนำขนาดของ พื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1s สู่อะตอมพลังงานย่อย 3d ที่ได้จากการเปลี่ยนค่าสนามไฟฟ้ากระแสตรง มาคำนวณหา ระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตรด้วยสมการที่ 5.1 แสดงผลการคำนวณในตารางที่ 5.5

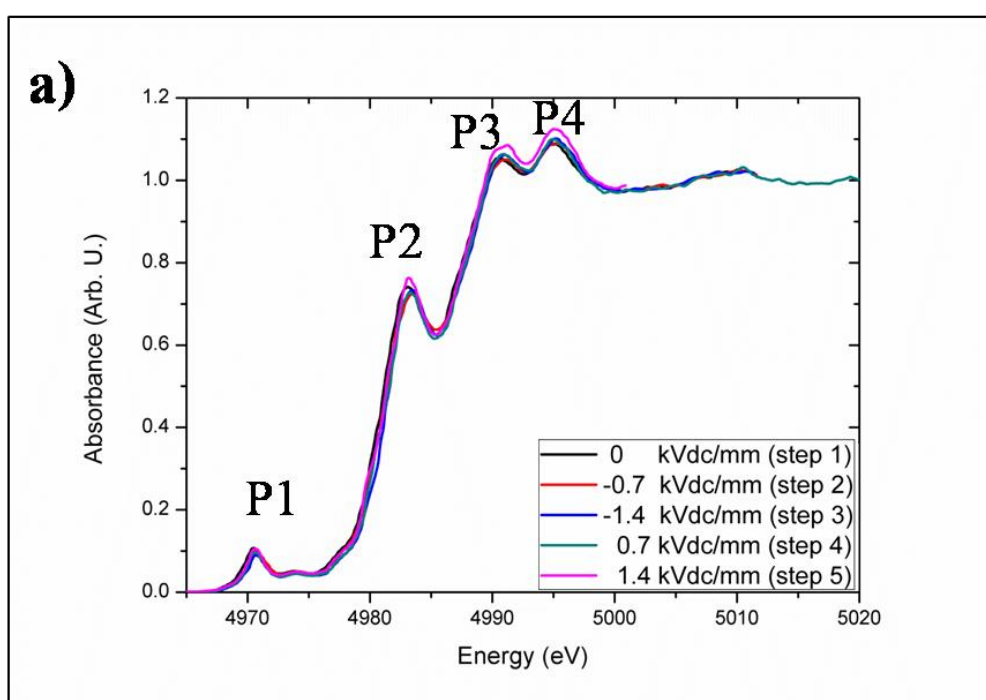
ตารางที่ 5.5 ผลการคำนวณระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร ด้วยสมการที่ 5.1

สนามไฟฟ้า (kVdc/mm)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง PEFS (eV)	ระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร (Å)
0	0.4578	0.17968
-0.7	0.4171	0.16521
-1.4	0.3077	0.11780

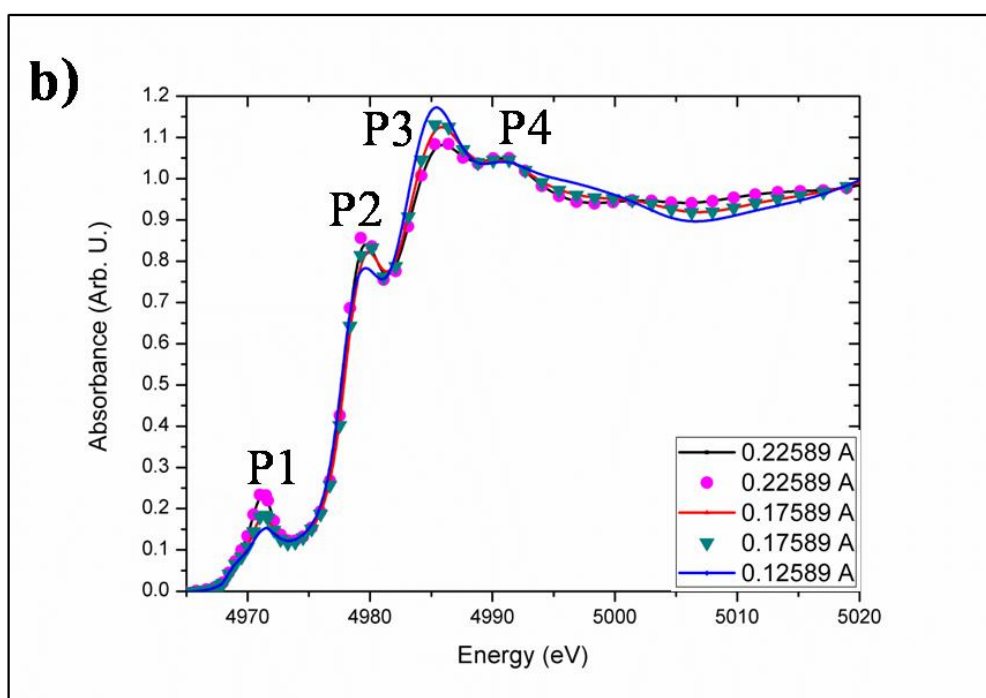
จากตารางที่ 5.5 พบว่า สนามไฟฟ้าที่ ลดลงมากขึ้น ส่งผลให้อะตอมไทเทเนียมเคลื่อนที่เข้าใกล้จุดสมมาตรของยูนิเซลล์มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าค่าสนามไฟฟ้าแปรผันตรงกับระยะของอะตอมไทเทเนียม และเมื่อใช้สมการ ที่ 5.1 ในการคำนวณ พบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อน 20.46 % แต่อย่างไรก็ตามสมการดังกล่าว ก็เพียงพอที่จะสามารถทำนายแนวโน้มของค่าสนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ส่งผลต่อตำแหน่งอะตอมไทเทเนียมภายในวัสดุเซรามิก PZT ได้

5.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนทั้งด้านบวกและลบ

การศึกษาโครงสร้างของ PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงโดยเก็บข้อมูลด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบ *in situ* พบว่าตำแหน่งของอะตอมของไทเทเนียมภายในโครงสร้างอะตอมเปลี่ยนแปลงไปตามค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ โดยในการศึกษาในหัวข้อนี้ได้ทำการป้อนค่าสนามไฟฟ้าด้านบวกและลบ ดังแสดงในรูปที่ 5.17



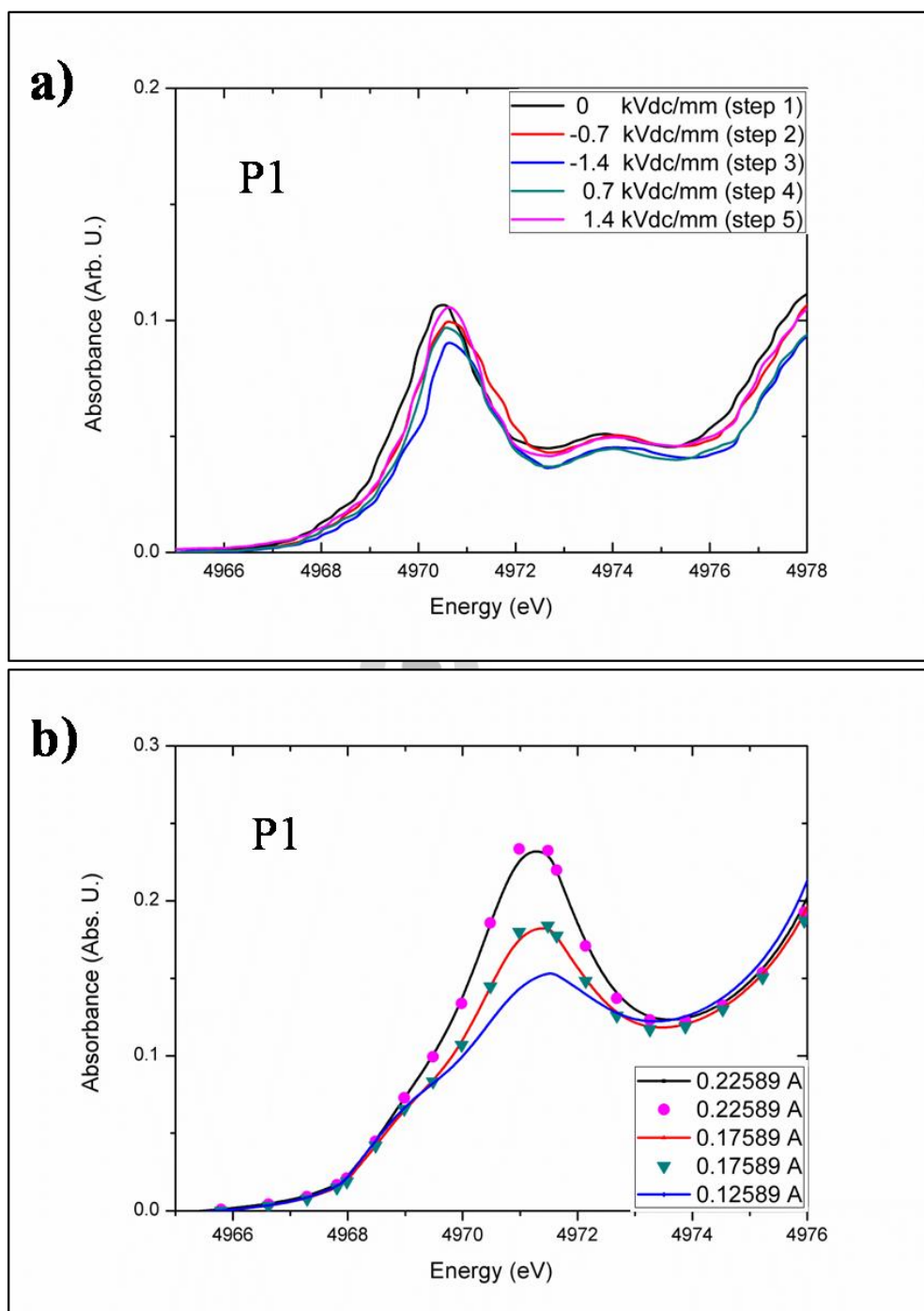
รูปที่ 5.17 (a) ลักษณะสเปกตรัม XANES ของอะตอมไทเทเนียมเมื่อป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) ผลสเปกตรัม XANES ของอะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างเทอร์โกนอล ปรับตำแหน่งอะตอม



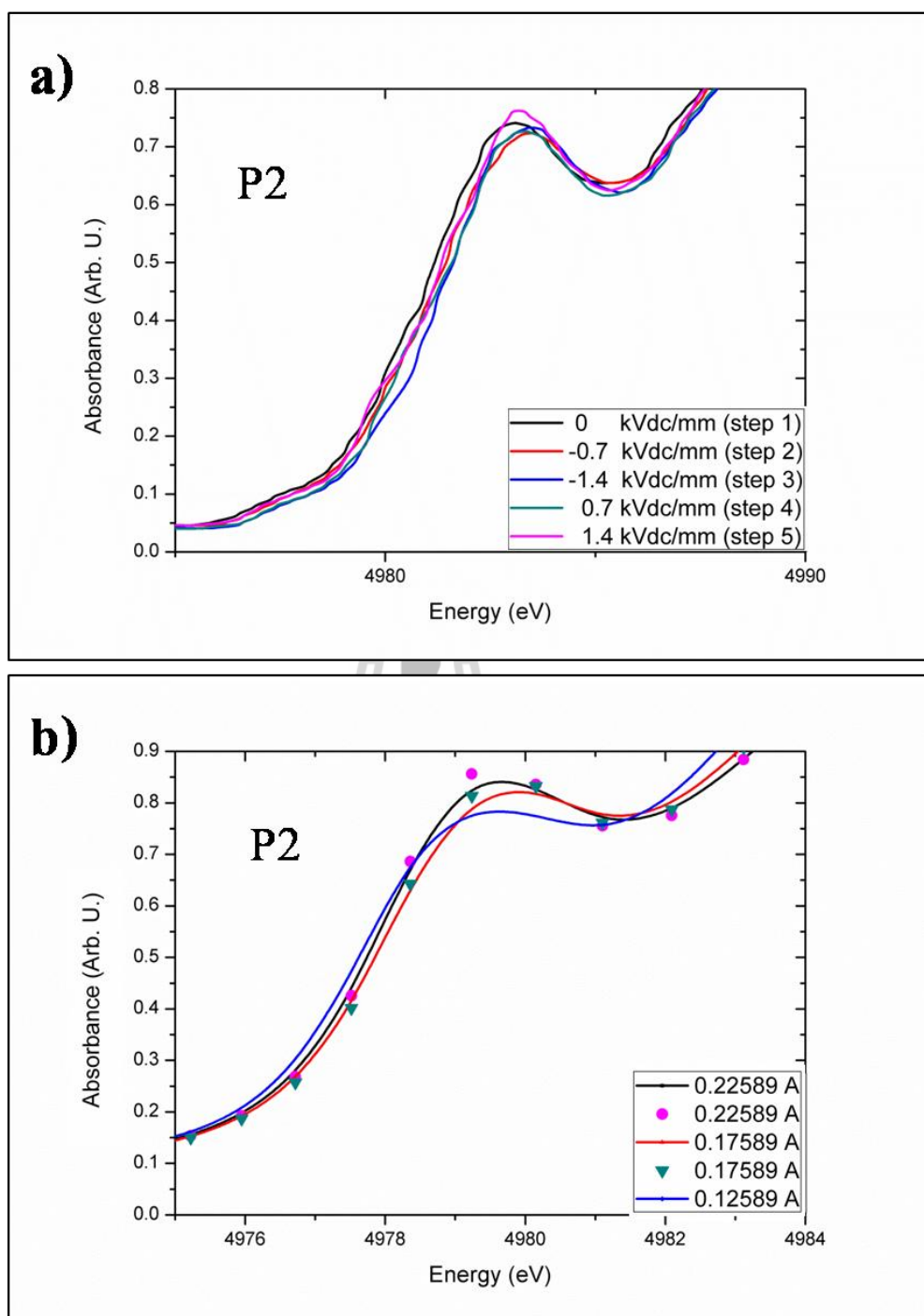
รูปที่ 5.17 (a) ลักษณะสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมเมื่อป้อนสนามไฟฟ้า กระแสตรง (b) ผลสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมใน โครงสร้างเทระโกนอล ปรับตำแหน่งอะตอม (ต่อ)

จากนั้น เพื่อให้ง่ายต่อการสังเกตการเปลี่ยนแปลง ลักษณะสเปกตรัม XANES ของ อะตอมไทเทเนียม ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง ทั้งด้านบวกและด้านลบของวัสดุเซรามิก PZT จึง ได้ทำการแบ่งช่วงพลังงานเป็น 3 ช่วงย่อย ดังนี้

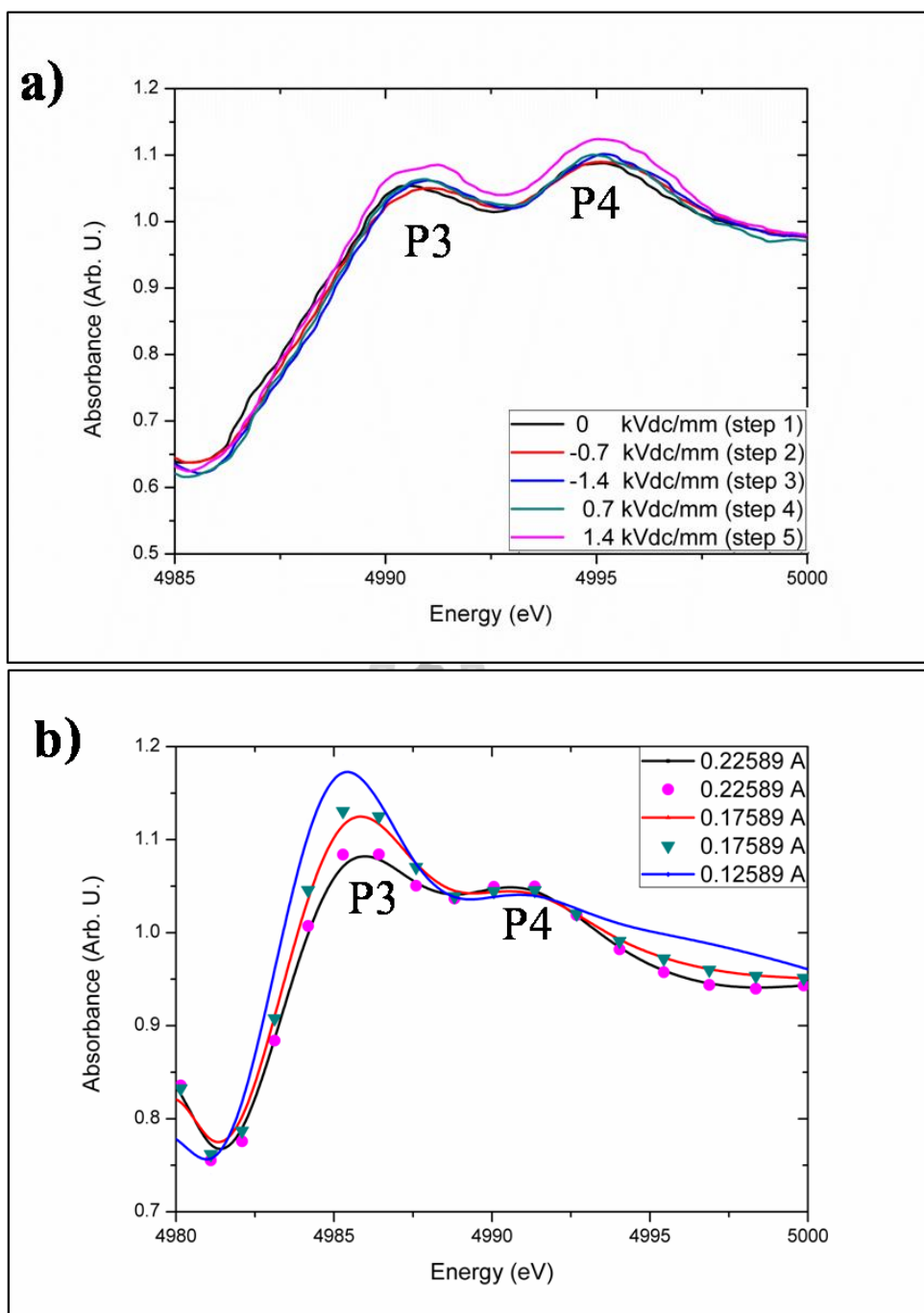
1. ช่วงพลังงานที่ 4965 eV – 4976 eV แสดงในรูปที่ 5.18
2. ช่วงพลังงานที่ 4976 eV – 4988 eV แสดงในรูปที่ 5.19
3. ช่วงพลังงานที่ 4985 eV – 5000 eV แสดงในรูปที่ 5.20



รูปที่ 5.18 ช่วงพลังงานที่ 4965 eV – 4976 eV (a) ลักษณะสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมเมื่อป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) การจำลองผลสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างเพชรโกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอม



รูปที่ 5.19 ช่วงพลังงานที่ 4976 eV – 4988 eV (a) ลักษณะสเปกตรัม XANSE ของอะตอม ไทเทเนียมเมื่อป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) การจำลองผลสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียม ในโครงสร้างเทตระโกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอม



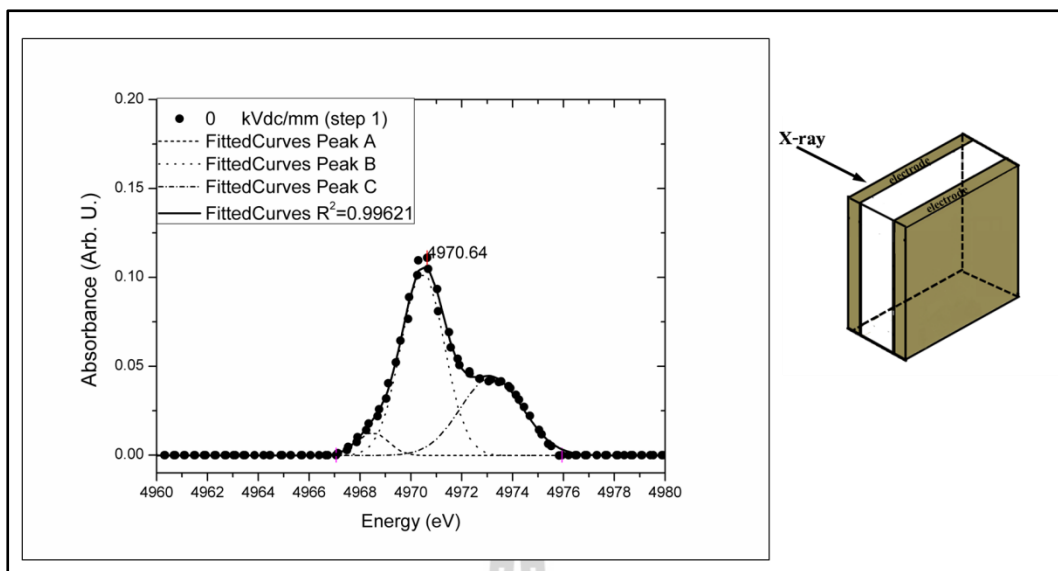
รูปที่ 5.20 ช่วงพลังงานที่ 4985 eV – 5000 eV (a) ลักษณะสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมเมื่อป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรง (b) การจำลองผลสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียม ในโครงสร้างเพชรโกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอม

จากรูปที่ 5.17 จนถึงรูปที่ 5.20 นั้น ลำดับการวัดสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียมสามารถแสดงได้ ดังนี้

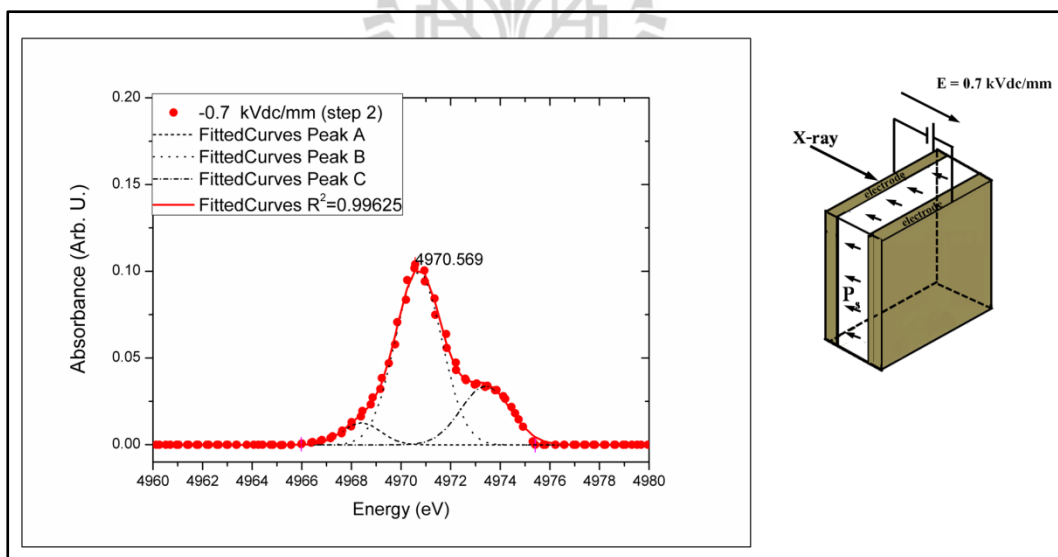
- ลำดับที่ 1. วัดสเปกตรัม สเปกตรัมในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า
- ลำดับที่ 2. วัดสเปกตรัมสเปกตรัมในขณะที่มีสนามไฟฟ้าด้านลบ 0.7 kVdc/mm
- ลำดับที่ 3. วัดสเปกตรัมสเปกตรัมในขณะที่มีสนามไฟฟ้าด้านลบ 1.4 kVdc/mm
- ลำดับที่ 4. วัดสเปกตรัมสเปกตรัมในขณะที่มีสนามไฟฟ้าด้านบวก 0.7 kVdc/mm
- ลำดับที่ 5 . วัดสเปกตรัมสเปกตรัมในขณะที่มีสนามไฟฟ้าด้านบวก 1.4 kVdc/mm

จาก ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ป้อนเฉพาะด้านลบ จึงทำการพิจารณาเฉพาะบริเวณช่วงพลังงานที่ 4965 – 4976 eV ที่แสดงในรูปที่ 5.18 โดยในส่วนของผลการทดลองแสดงในรูปที่ 5.18 (a) โดย เมื่อเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมในขณะที่ไม่มี สนามไฟฟ้า กับในขณะที่ มีสนามไฟฟ้าด้านลบและด้านบวก พบว่าความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงตามค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ ซึ่งพบว่าค่า ยอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ลดลงตามขนาดของสนามไฟฟ้าที่ลดลง และค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์สูงขึ้นตามขนาดของสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่า ยอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการจำลองผลสเปกตรัม XANSE ของอะตอมไทเทเนียม ในโครงสร้างเทตระโกนอล เมื่อปรับตำแหน่งอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 5.18 (b) ซึ่งมีแนวโน้มลดลงและเพิ่มขึ้น เมื่อมีการปรับตำแหน่งการเคลื่อนที่ของอะตอมไทเทเนียม

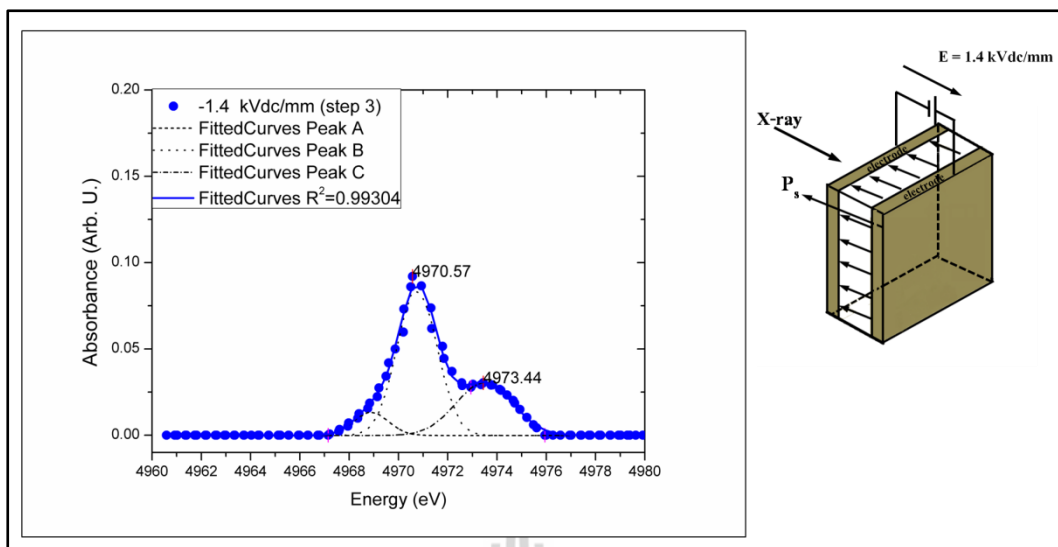
จากนั้นทำการหาขนาด พื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 1 s สู่อะดับพลังงานย่อย 3d หรือสเปกตรัม XANES ของอะตอมไทเทเนียม ตั้งแต่ช่วงพลังงานที่ 4965 – 4976 eV ด้วยโปรแกรม Originpro 8 โดยรูปที่ 5.21 ถึงรูปที่ 5.25 เป็นผลการทำ curve fitting ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง



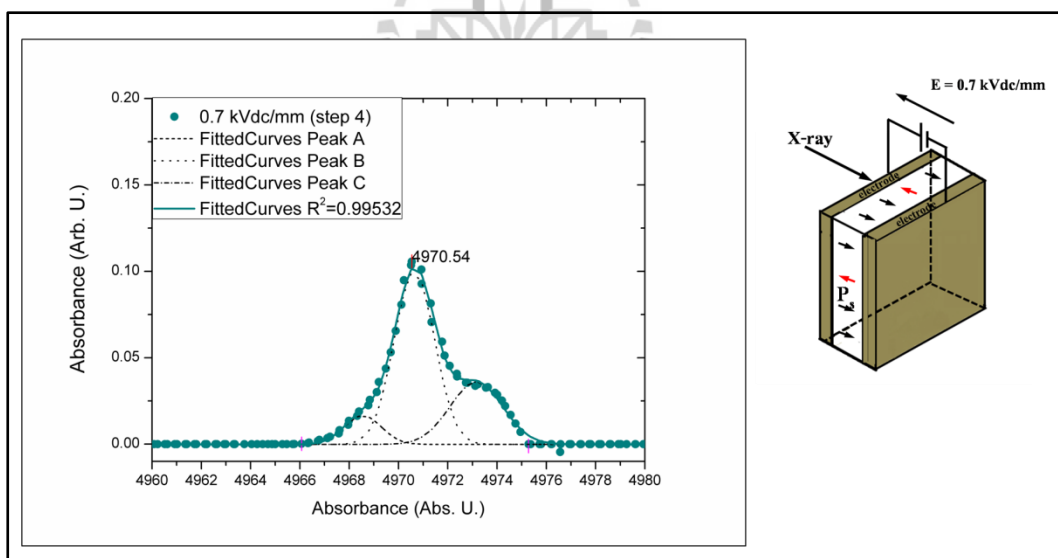
รูปที่ 5.21 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ค่าขอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ไม่ได้ป้อนสนามไฟฟ้า



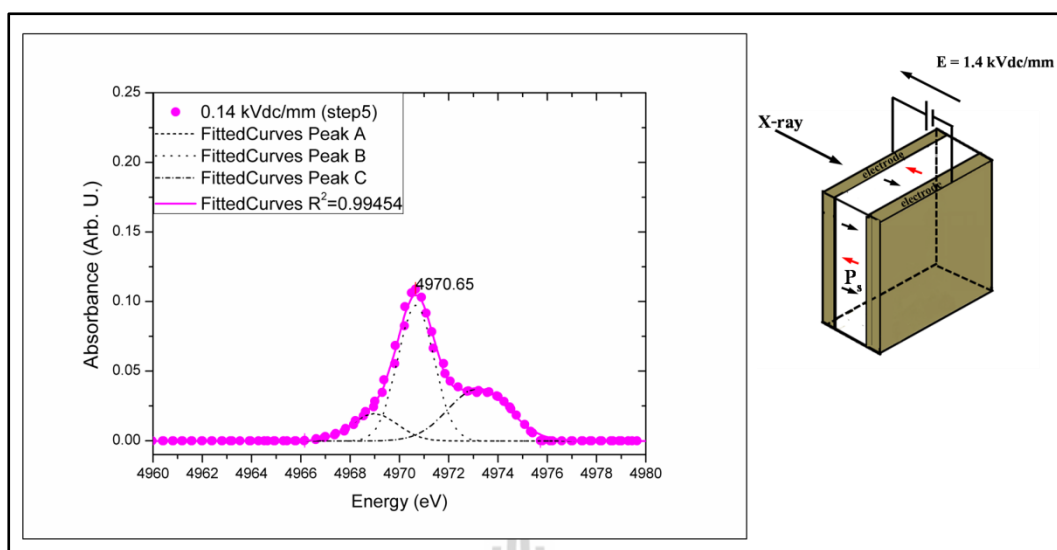
รูปที่ 5.22 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ค่าขอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ย้อนสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm



รูปที่ 5.23 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ย้อนสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm



รูปที่ 5.24 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ค่าของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ย้อนสนามไฟฟ้า 0.7 kVdc/mm



รูปที่ 5.25 ผลการทำ Curve fitting (ด้วยโปรแกรม OriginPro 8) ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ป้อนสนามไฟฟ้า 1.4 kVdc/mm

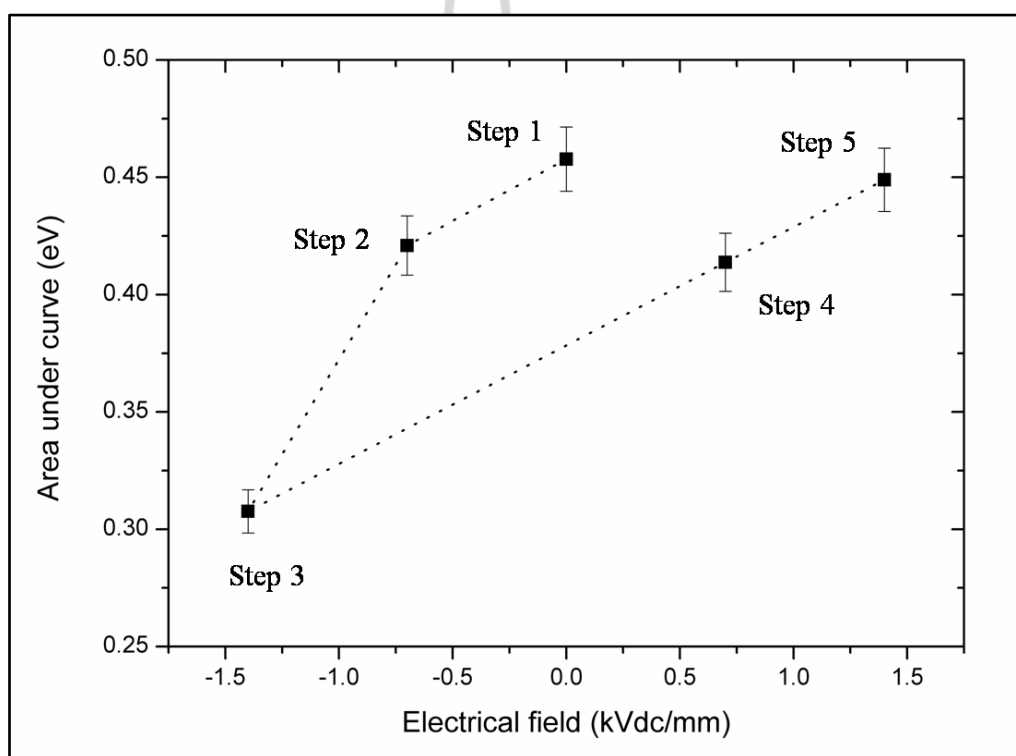
จาก รูปที่ 5.21 ถึงรูปที่ 5.25 หาพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ในกรณีที่ไม่มีสนามไฟฟ้า จะมีสนามไฟฟ้า - 0.7 kVdc/mm จะมีสนามไฟฟ้า -1.4 kVdc/mm จะมีสนามไฟฟ้า 0.7 kVdc/mm และจะมีสนามไฟฟ้า 1.4 kVdc/mm แสดงในตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาด พื้นที่ใต้กราฟ และความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

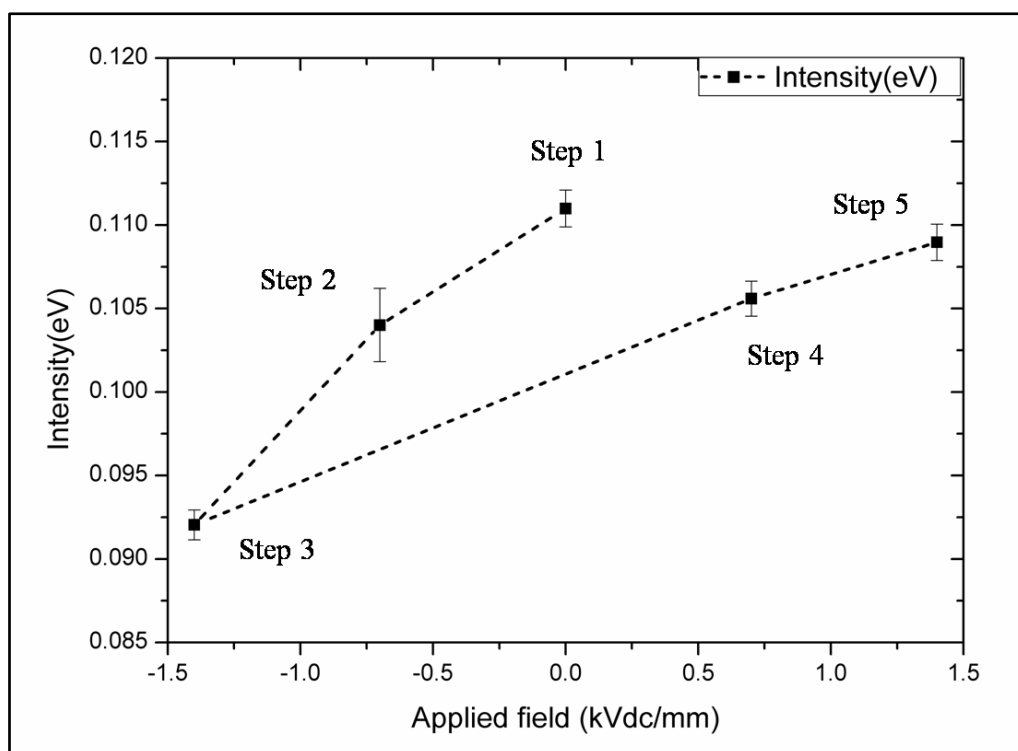
สนามไฟฟ้า (kVdc/mm)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์		ความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	
	รวมทั้งหมด (eV)	เปลี่ยนแปลง (%)	จุดที่สูงที่สุด	เปลี่ยนแปลง (%)
0	0.4578	-	0.11099	-
- 0.7	0.4209	8.04	0.10401	6.29
- 1.4	0.3075	32.79	0.09204	17.07

ตารางที่ 5.6 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาด พื้นที่ใต้กราฟ และความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์(ต่อ)

สนามไฟฟ้า (kVdc/mm)	พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์		ความสูงของค่ายอดการดูดกลืน รังสีเอกซ์	
	รวมทั้งหมด (eV)	เปลี่ยนแปลง (%)	จุดที่สูงที่สุด	เปลี่ยนแปลง (%)
0.7	0.4138	9.61	0.10559	4.87
1.4	0.4490	1.92	0.10897	1.82



รูปที่ 5.26 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาดพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 5.27 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาดความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

จากตารางที่ 5. 6 พบว่าเมื่อทำการป้อนค่า สนามไฟฟ้า -0.7 และ -1.4 kVdc/mm ให้กับวัสดุเซรามิก PZT ตามลำดับแล้ว ขนาดพื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge มีค่าลดลงตามค่าสนามไฟฟ้าที่ลดลง แต่เมื่อกลับทิศทางการป้อนสนามไฟฟ้า โดยทำการป้อนสนามไฟฟ้าขนาด 0.7 kVdc/mm ให้กับวัสดุเซรามิก PZT พบว่าขนาดพื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์กลับมีค่าเพิ่มขึ้น และใกล้เคียงกับขนาดพื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge เมื่อทำการป้อนค่าสนามไฟฟ้า -0.7 kVdc/mm ซึ่งสาเหตุที่การป้อนสนามไฟฟ้าขนาดเท่ากัน แต่ทิศทางตรงกันข้ามกัน มีขนาดพื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ไม่เท่ากันนั้น เป็นผลมาจาก “สภาพการมีข้อบกพร่อง” ซึ่งเป็นคุณสมบัติ เฉพาะ ที่เกิดขึ้นกับ วัสดุกลุ่มเพอร์โรอิเล็กทริกเท่านั้น แล้วต่อจากนั้นทำการป้อน สนามไฟฟ้าขนาด 1.4 kVdc/mm ให้กับวัสดุเซรามิก PZT พบว่าขนาด พื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge กลับมีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ซึ่งในครั้งนี้นี้ขนาด พื้นที่ใต้กราฟค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์กลับมีค่าใกล้เคียงกับการที่ไม่ได้ป้อนสนามไฟฟ้าให้กับวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้มีค่าเท่ากับ หรือใกล้เคียงกับค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนไว้ก่อนหน้านี้

นี้ จึงทำให้วัสดุเซรามิก PZT กลับมาสู่สถานะตั้งต้นอีกครั้ง โดยแนวโน้มของขนาดสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาดพื้นที่ได้กราฟค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ แสดงในรูปที่ 5.26 และแนวโน้มของขนาดสนามไฟฟ้าที่มีต่อขนาดความสูง ของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ แสดงในรูปที่ 5.27 จากข้อมูลข้างต้น จึงสรุปได้ว่าทิศทางและขนาดของสนามไฟฟ้าส่งผลต่อตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมภายในโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT โดยเมื่ออ้างอิงจากสมการที่ 5.1 ซึ่งเป็นสมการที่แสดงให้เห็นแล้วว่า การเปลี่ยนแปลงของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge แปรผันตรงกับระยะการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร กล่าวคือ หากขนาดของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ มีค่าลดลง ตำแหน่งของไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตรจะมีค่าน้อยลง และในทางกลับกันหากขนาดของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ มีค่าเพิ่มขึ้น ตำแหน่งของไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร จะมีค่ามากขึ้นด้วย ดังนั้นการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงให้กับวัสดุเซรามิก PZT สามารถการสร้างข้อั้ว และทำลายข้อั้วของวัสดุเซรามิก PZT ได้ เนื่องจากขนาดและทิศทางของสนามไฟฟ้า ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมของไทเทเนียมภายในโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT

5.3 สรุป

ในบทนี้เป็นส่วนของการอภิปรายผล และสรุปผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง เปรียบเทียบกับ ผลที่ได้จากการจำลอง ผล พบว่าความสัมพันธ์ระหว่าง การเปลี่ยนแปลงของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge แปรผันตรงกับการปรับตำแหน่งอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร กล่าวคือ หากขนาดของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์มีค่าลดลง ตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตรเพียงเล็กน้อย และในทางกลับกันหากขนาดของขนาดของพื้นที่ได้กราฟของค่าของการดักคลื่นรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge มีค่าเพิ่มขึ้น อะตอมไทเทเนียมก็เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร มากขึ้น ความสัมพันธ์ดังกล่าว สามารถใช้อธิบายการสร้างข้อั้ว และการทำลายข้อั้วด้วยขนาดและทิศทางของสนามไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก PZT

บทที่ 6

สรุป และข้อเสนอแนะ

6.1 สรุป

งานวิจัยวิทยานิพนธ์นี้เกี่ยวข้อง การศึกษาการเปลี่ยนพฤติกรรมการสลับทิศทางของ โพลาริเซชัน ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง และคุณสมบัติความถี่ทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสสลับ ของวัสดุเซรามิก PZT ซึ่งการดำเนินงานวิจัยวิทยานิพนธ์ดังกล่าวสำเร็จลุล่วงตาม วัตถุประสงค์ โดยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

ส่วนของการสร้าง ชุดทดสอบ เพื่อศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้ สนามไฟฟ้ากระแสตรง โดยเก็บข้อมูลด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์นั้น ได้ทำการ ออกแบบและสร้าง อุปกรณ์จับชิ้นงาน จนสามารถป้อนค่าสนามไฟฟ้าได้สูงมากพอ จนสามารถ ตรวจจับการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงได้ ซึ่ง นำไปสู่การค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางและขนาดสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ กับตำแหน่งของ อะตอมไททาเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร

การเปลี่ยนแปลงขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge แปรผันตรงกับการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ ออกจากจุดสมมาตร กล่าวคือ หากขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ มีค่า ลดลง ตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร จะมีค่าลดลง และในทาง กลับกันหากขนาดของขนาดของ พื้นที่ได้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ มีค่าเพิ่มขึ้น ตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจาก จุดสมมาตร มีค่ามากขึ้นด้วย ซึ่งเขียนได้ในรูป ของสมการ ดังนี้

$$A = 8.15482d^2 + 0.19454 \quad (6.1)$$

โดยที่ A คือ พื้นที่ภายใต้ค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยน สถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม จากระดับพลังงาน

ย่อย 1 s ระดับพลังงานย่อย 3d (eV)

d คือ ระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร (Å)

ดังนั้นการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงแก่วัสดุเซรามิก PZT ส่งผลต่อการเคลื่อนตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม ซึ่งการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมนี้เอง ที่ส่งผลกระทบต่อทิศทางการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชัน โดยเมื่ออ้างอิงจากสมการที่ 6.1 ซึ่งเป็นสมการที่แสดงให้เห็นแล้วว่า การเปลี่ยนแปลงของขนาดของ พื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge แปรผันตรงกับระยะการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร ดังนั้นการป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงให้กับวัสดุเซรามิก PZT จึงสามารถสร้างขั้ว และทำลายขั้วของวัสดุเซรามิก PZT ได้เนื่องจากขนาดและทิศทางของสนามไฟฟ้า ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมของไทเทเนียมภายในโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT นั้นเอง

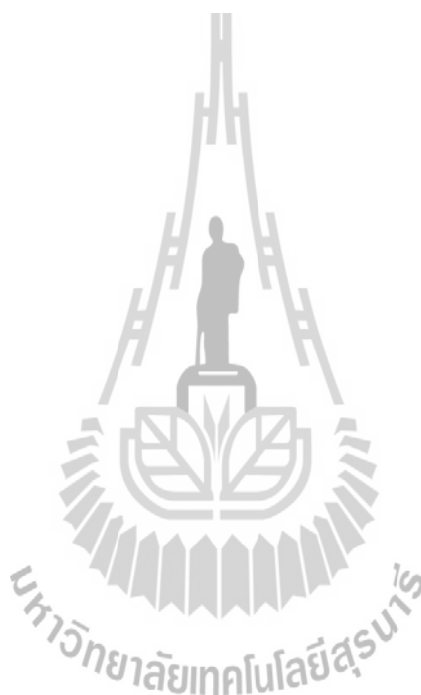
6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ขนาดความหนาของชั้นวัสดุเซรามิก PZT ไม่ควรมีความหนามากเกินไป เพราะหากหนามากเกินไป จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่มีค่าสูงมาก ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยในการทดสอบ จึงควรใช้วิธีลดความหนาของชั้นวัสดุเซรามิก PZT เพื่อลดขนาดของแรงดันที่ใช้ในการทดสอบ ซึ่งความหนาที่เหมาะสมนั้นไม่ควรหนาเกิน 1 mm
2. ชั้นเซรามิก PZT ทุกชั้นที่นำมาใช้ในการทดสอบ ควรมีขนาดเท่ากัน หรือใกล้เคียงกัน เพื่อป้องกันผลกระทบจากความหนาที่ไม่เท่ากันจนทำให้วัสดุเซรามิก PZT เกิดการเบรกดาวน์ขึ้นในระหว่างการทดสอบ ซึ่งส่งผลการทดลองที่คลาดเคลื่อนได้
3. ควรตรวจเช็คอุปกรณ์ทุกชิ้นก่อนทำการทดสอบ เพื่อให้แน่ใจว่าอุปกรณ์ทุกชิ้นอยู่ในสภาพที่พร้อมใช้งาน
4. เนื่องจากค่าความชื้นจากอากาศ ส่งผลต่อการเกิดเบรกดาวน์ จึงควรตรวจสอบค่าความชื้นทุกครั้ง หากมีความชื้นมากเกินไป จะไม่สามารถทำการทดสอบได้ เพราะทำให้ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบเกิดการคลาดเคลื่อน ดังนั้นจึงไม่สามารถทำการทดสอบในวันที่ฝนตก และวันที่มีอากาศชื้นได้

6.3 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป

จากงานวิจัยที่ผ่านมาประสบผลสำเร็จในการวิเคราะห์โครงสร้าง ของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยได้ทำการ ค้นหาสมการที่เหมาะสมกับ ผลการจำลอง การ ปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมด้วยโปรแกรม Originpro 8 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมกับพื้นที่ใต้กราฟของค่า

ขอการดูกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งสมการที่ได้มี ค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจ (R^2) อยู่ที่ 0.98 และเมื่อนำสมการที่ได้ไปคำนวณ พบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ที่ 20.46 % ซึ่งค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นนี้ เกิดจากลักษณะ โครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการจำลองผลการทดลอง ยังไม่แม่นยำตรงกับลักษณะ โครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ที่ใช้ในการทดลองจริง และโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองผล คือ โปรแกรม ATOMS ร่วมกับโปรแกรม FEFF8 ยังมีข้อจำกัดในการจำลองผลการทดลอง จึงต้องมีการปรับเปลี่ยนทั้งลักษณะ โครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT โปรแกรมในการจำลองผลการทดลอง และทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป



รายการอ้างอิง

- นราธิป วิทยากร (2013). **วัสดุเฟอร์ไรต์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์**. สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- รัตติกร ยืนนิรันดร์ (2001). **สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทรอนิกส์**. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- วันทนา คล้ายสุบรรณ (2552). **เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม**. 1000. 3. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน): บริษัทสมบรูณ์การพิมพ์ จำกัด.
- สุธรรม ศรีหล่มสั๊ก (2008). **เอกสารประกอบการสอนรายวิชา Introduction to Piezoelectric Ceramics**. ภาควิชาเซรามิก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- Ankudinov, A. L., Ravel, B., Rehr, J. J., Conradson, S. D. (1998). Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical review B** 58, 7565 - 7576.
- Brennan, C. (1998). Model of ferroelectric fatigue due to defect/domain interaction. **Department of chemistry**. 150: 199-208.
- Cao, W., and Cross, L. E. (1993). Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate lead titanate solid solution. **Physical Review**. (47) 9: 4825–4830.
- Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**. 61: 1267-1324.
- Frenkel, A. I., Feldman, Y., Lyahovitskaya, V., Wachtel, E., and Lubomirsky, I. (2005). Microscopic origin of polarity in quasicrystalline BaTiO₃. **Physical review B** 71, 024116-1-024116-5.
- Glaum, J., Granzow, T., Schmitt, L. A., Kleebe, H. J., and Rodel, J. (2011). Temperature and driving field dependence of fatigue processes in PZT bulk ceramics. **Acta Materialia**. 59: 6083-6092.
- Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric ceramics history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**. 82: 797 – 818.

- Hesse, D., Vrejoiu, I., and Alexe, M. (2006). Polarization fatigue and frequency-dependent recovery in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films with SrRuO_3 electrodes. **Physical Review**. 88.
- Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. (1971). Piezoelectric ceramics. **Academic Press**: London New York.
- Jiang, Q., Cao, W., and Cross, L. E. (1994). Electric fatigue in lead zirconate titanate ceramics. **Solid State Sciences**. 77(1): 211–215.
- Jiang, Q. Y., Subbarao, E. C., and Cross, L. E. (1994). Effect of composition and temperature on electric fatigue of la-doped lead zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**. 75 (11): 7433-7443.
- Klysubun W., Sombunchoo P., Deenan W., and Kongmark C. (2012). Performance and status of beamline BL8 at SLRI for X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Synchrotron Radiation**. 19: 930–936.
- Limpijumnong S., Rujirawat S., Boonchun A., Smith M. F., and Cherdhirunkorn B. (2007). Identification of Mn site in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ by synchrotron x-ray absorption near-edge structure: Theory and experiment **Applied Physics Letters**. 90: 103113-1-103113-3.
- Lou, X.J., and Wang, J.(2010). Bipolar and unipolar electrical fatigue in ferroelectric lead zirconate titanate thin films: An experimental comparison study. **Physical Review**. 24: 104-108.
- Mesquita A., Michalowicz A., and Mastelaro V. R. (2009). Ti K-edge XANES and Pb LIII-edge EXAFS studies of $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ ferroelectric material. **Journal of Physics: Conference Series**. 190: 1-4.
- Moulson, A. J., and Herbert, J. M. (2003). Electroceramics: Materials, Properties, Applications. **John Wiley & Sons, Ltd**. 2: 492 – 494.
- Nie, H. C., Chen, X.F., Feng, N.B., and Gu, Y. (2010). Effect of external fields on the switching current in PZT ferroelectric ceramics. **Solid State Communications**. 150: 101-103.
- Noheda B., Gonzalo J. A., Cross L.E., Guo R., Park S. E., Cox D.E., and Shirane G. (2000). A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. **Physical Review B**. 61: 8687–8695.
- Nuffer J., Lupascu D. C., and Rodel J. (2000). Damage evolution in ferroelectric pzt induced by

- bipolar electric cycling. **Acta Materialia**. 48: 3783–3794
- Park, C. H., and Chadi, D. J. (1997). Microscopic study of oxygen- vacancy defect in ferroelectric perovskites. **Physical Review**. 57(22): 13961-13964.
- Pojprapai, S., Russell, J., Daniels, J. E., and Hoffman, M. (2009). Frequency effects on fatigue crack growth and growth-tip domain switching behavior in a lead zirconate titanate ceramic. **Acta Materialia**. 57(13): 3932-3940.
- Pojprapai, S., Simons, H., Studer, A., Luo, Z., and Hoffman, M. (2011). Dependence on Domain Switching Behavior in Lead Zirconate Titanate Under Electrical Load via In Situ Neutron Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**. 94(10): 3202-3205.
- Qian, R., Lukasiewicz, S., and Gao, Q. (2000). Electrical fatigue response for ferroelectric ceramic under electrical cyclic load. **Solid-State Electronics**. 44: 1717-1722.
- Ravel, B., and Stern, E.A. (1995). Local disorder and near edge structure in titanate perovskites. **Physica B: Condensed Matter**. 208 - 209: 316 - 318.
- Ray, S. C., Hsueh, H. C., Wu, C. H., Pao, C. W., Asokan, K., Liu, M. T., Tsai, H. M., Chuang, C. H., Pong, W. F., Chiou, J. W., Tsai, M. H., Lee, J. M., Jang, L. Y., Chen, J. M., and Lee, J. F. (2011) Local atomic and electronic structures and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: An x-ray absorption study. **Applied Physics Letters**. 99: 042909-1-042909-3
- Piticescu, R. M., Mitoseriu, L., Viviani, M., and Poladian, V. M. (2005) Preparation and characterisation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48/0.975}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_3)$ ceramics Modelling the device. **Journal of the European Ceramic Society**. 25: 2491–2494
- Sawyer, C.B., and Tower, C. H. (1930). Rochelle salt as a dielectric. **Physical Review**. 35: 269 – 273.
- Sidorkin, A., Nesterenko, L., Sidorkin, A., Ryabtsev, s., and Bulavina, G. (2010). Ageing and fatigue of lead titanate and lead zirconate titanate thin ferroelectric films. **Solid State Sciences**. 12: 302–306.
- Vedrinskii, R. V., Kraizman, V. L., Novakovich, A. A., Demekhin, P. V. and Urazhdin, S. V. (1998). Pre-edge fine structures of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 10: 9561–9580.

- Wang, Y., Wong, K.H., and Choy, C.L. (2002). Fatigue problems in ferroelectric thin films. **Physical Review**.191 (2): 482-488.
- Wang, B., Chan H. L. W., Kwok, K. W., Choy, C.L., and Tong, K.Y.(2001). Effect of fatigue on the pyroelectric and dielectric properties of PZT films. **Journal of the European Ceramic Society**. 21: 1589-1592.
- Warren, W. L., Dimos, D., Tuttle, B.A.,and Pike, G.E. (1994). Electronic domain pinning in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films and its role in fatigue. **Applied Physics Letters**. 65(8): 1018-1020.
- Weitzing, H., Schneider, G.A., Steffens, J., and Hoffmann, M. J. (1999). Cyclic fatigue due to electric loading in ferroelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. 19: 1333-1337.
- Xu, Y. (1990). Ferroelectric materials and their applications. **Elsevier Science Publishers B.V.**, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.
- Yoon, S., Baik, S., Kim, M.G., and Shin, N. (2006). Formation mechanisms of tetragonal barium titanate nanoparticles in alkoxide-hydroxide sol-precipitation synthesis. **Journal of American Ceramic Society**. 86(6): 1816 - 1821.
- Zhang, X. P., Ye, L., Mai, Y.W., and Galea, S. (2004). Fatigue Crack Growth And Piezoelectric Property Decay Induced By Cyclic Electric Fields For An Actuation Piezoceramic. **Structural Integrity and Fracture: Proceedings of the International Conference**.



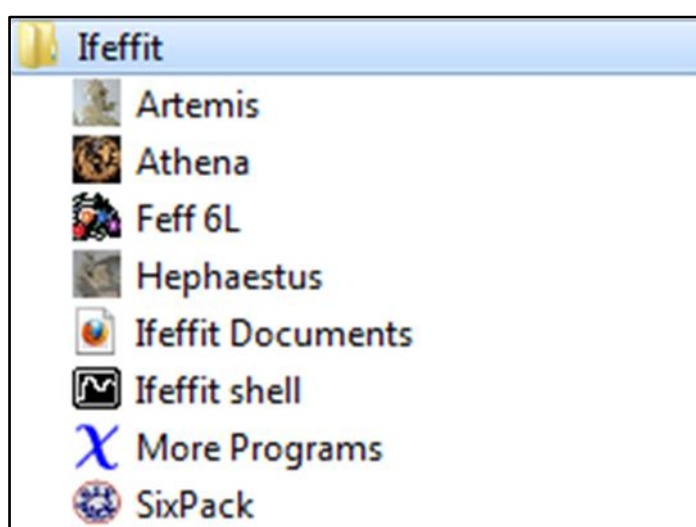
โปรแกรม Iffffit 1.2.11

โปรแกรม Iffffit 1.2.11 เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลของสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ โดยสามารถทำการดาวน์โหลดได้ตามลิงค์

<http://cars9.uchicago.edu/iffffit/Downloads>

วิธีใช้โปรแกรม Iffffit 1.2.11

1. เปิดโปรแกรม Iffffit โดยเข้าไปที่ start→all program →Iffffit →Athena ดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 โปรแกรม Iffffit

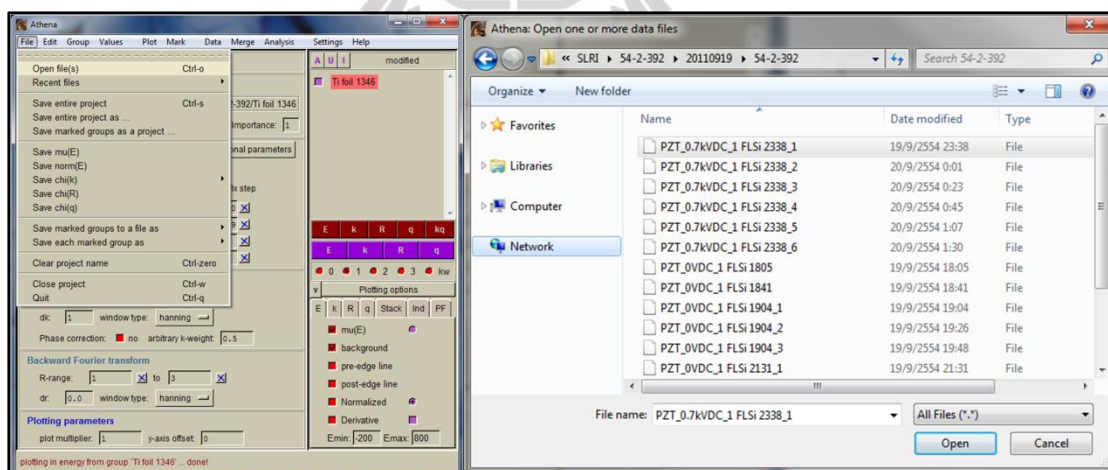
2. เมื่อเปิดโปรแกรม Athena แล้ว หน้าจอแสดงหน้าต่างโปรแกรมดังรูปที่ ก.2 ซึ่งโปรแกรมจะประกอบด้วย 5 หน้าต่างย่อย ดังนี้

- หน้าต่างหลัก ทำหน้าที่แสดงระบุชื่อ และค่าพารามิเตอร์ต่างๆของกลุ่มข้อมูลปัจจุบัน
- หน้าต่างแสดงรายการ ทำหน้าที่แสดงรายการของข้อมูลที่น่าเข้ามาในโปรแกรม Athena
- หน้าต่างแสดงรายละเอียดของโปรแกรม ทำหน้าที่แสดงแสดงรายละเอียดของข้อมูล

ข้อผิดพลาด และคำแนะนำ

- หน้าต่างแสดงตัวเลือกสำหรับการพล็อตสเปกตรัม มีให้เลือกใช้อยู่หลายตัวเลือก อาทิเช่น $\mu(E)$, pre-edge line, post-edge line และ Normalization เป็นต้น
- หน้าต่างแสดงผลการพล็อตสเปกตรัม

3. เปิดไฟล์ที่ต้องการโดยเลือกที่ File ที่ open file ซึ่งจะสามารถเลือกเปิดได้แบบทีละไฟล์ หรือเปิดทีละหลายไฟล์พร้อมกันได้ ดังรูปที่ ก.3

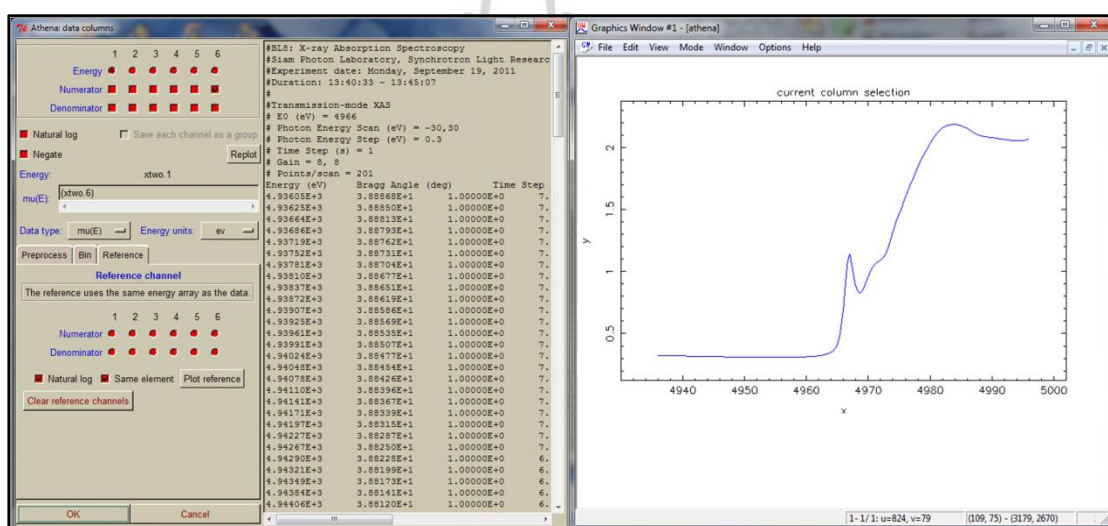


รูปที่ ก.3 การเปิดไฟล์

4) เมื่อเลือกไฟล์ได้แล้วกด open file จะปรากฏหน้าต่างดังแสดงในรูปที่ ก.4 โดยปกติข้อมูลที่ได้จากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จะประกอบไปด้วยทั้งหมด 6 คอลัมน์ ดังนี้

- คอลัมน์ที่ 1 แสดงค่า Energy (eV)
- คอลัมน์ที่ 2 แสดงค่า Bragg angle (deg)
- คอลัมน์ที่ 3 แสดงค่า Time Step (s)
- คอลัมน์ที่ 4 แสดงค่า I1 (counts)
- คอลัมน์ที่ 5 แสดงค่า I2 (counts)
- คอลัมน์ที่ 6 แสดงค่า $\ln(I0/I1)$

โดยทำสัญลักษณ์เลือก Numerator ที่ตำแหน่งที่ 6 และเลือก Data type: เป็น mu(E) จากนั้นกด OK

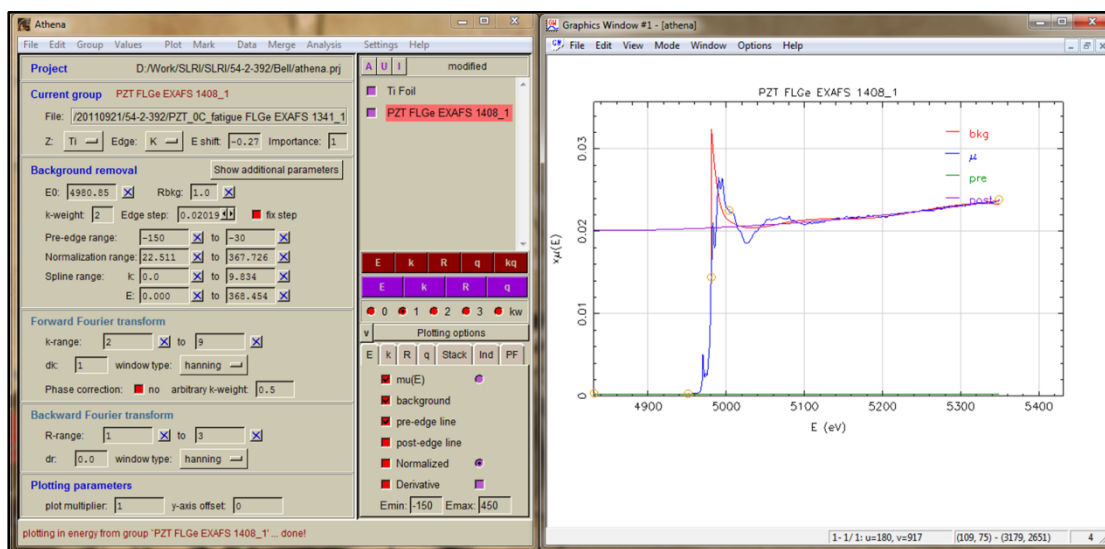


รูปที่ ก.4 หน้าต่างแสดงข้อมูลของสเปกตรัม

5) เมื่อต้องการแสดงสเปกตรัมเพียงตัวเดียวให้กดที่ปุ่ม E สีแดง แต่หากต้องการแสดงหลายสเปกตรัมพร้อมกันให้กดที่ปุ่ม E สีม่วง จากนั้นสเปกตรัมจะแสดงในหน้าต่างแสดงผลการพล็อตสเปกตรัม

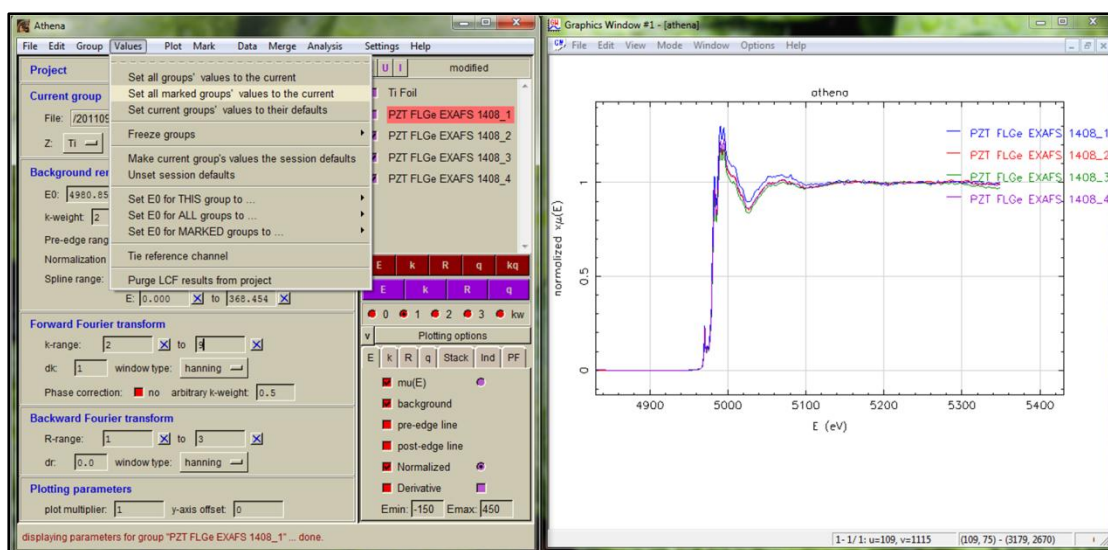
6) ทำการเลือก pre-edge line และ post-edge line จากนั้นเลือกช่วง pre-edge range โดยพยายามเลือกจุดสองจุดที่ทำให้ Pre-edge line เป็นเส้นตรง จากนั้นจึงเลือกช่อง Normalized range โดย

พยายามเลือกจุดสองจุดที่ทำให้ post-edge line และ background มีลักษณะเส้นเรียบตามไปกับเส้นสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ ก.5



รูปที่ ก.5 หน้าต่างแสดงข้อมูลของสเปกตรัม

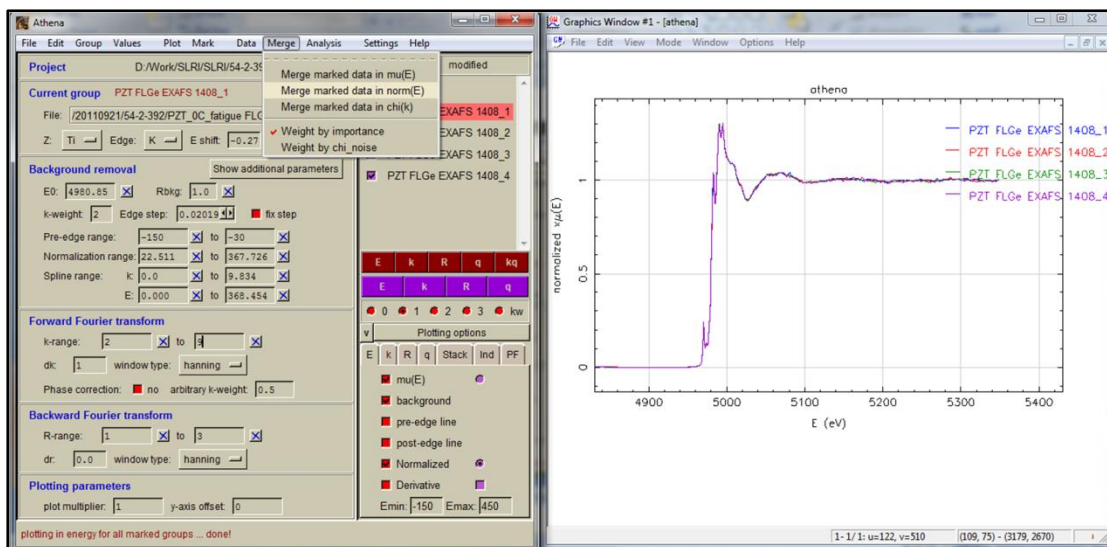
7) ในกรณีที่วัดสเปกตรัมของธาตุที่สนใจในสภาวะเดิมหลายครั้ง แล้วต้องการนำข้อมูลทั้งหมดมารวมกันเป็นสเปกตรัมเดียว เพื่อลดสัญญาณรบกวนที่เกิดขึ้นในสเปกตรัม สามารถทำได้โดยตั้งค่าทุกสเปกตรัมถัดมาให้เหมือนกับสเปกตรัมแรกผ่านการตั้งค่าต่าง ๆ ตามข้อที่ 6 โดยเลือกสเปกตรัมที่ผ่านการทำในข้อที่ 6 ให้เป็นแถบสีแดง จากนั้นทำเครื่องหมายถูกหน้าสเปกตรัม ที่ต้องการตั้งค่า แล้วจึงไปที่ Values → set all marked groups' values to the current แสดงในรูปที่ ก.6



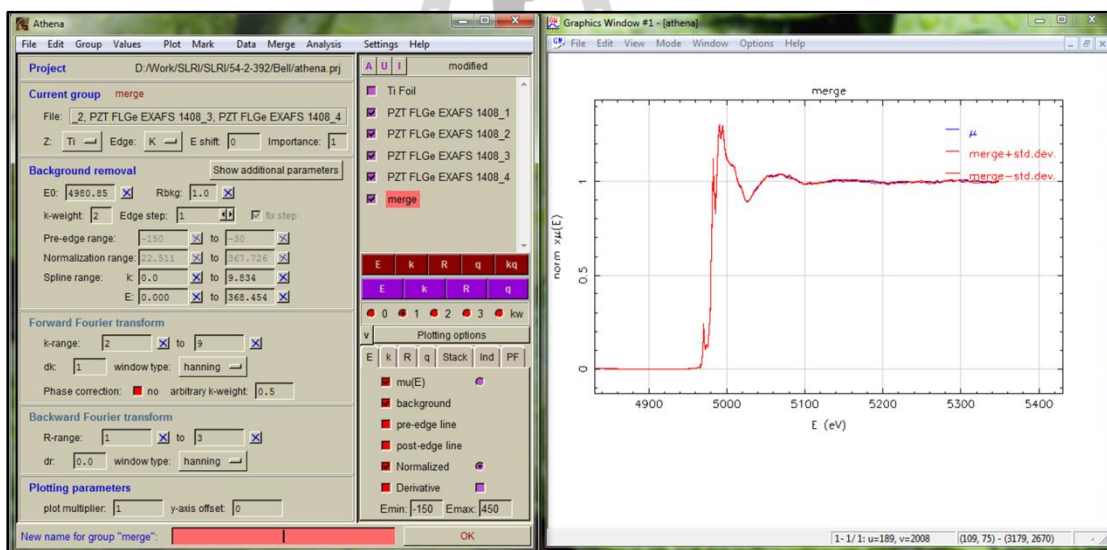
รูปที่ ก.6 การ Set all marked groups' values to the current

ก่อนที่จะทำการรวมทุกสเปกตรัม จะต้องทำการจัดให้สเปกตรัมทุกสเปกตรัมตรงกัน โดยไปที่ Data → Align scan โดยทำการกำหนดสเปกตรัมหลัก แล้วจึง Auto align ทุกสเปกตรัม จากนั้นทำเครื่องหมายถูกหน้าสเปกตรัมทุก ๆ สเปกตรัมที่เลือก โดยสเปกตรัมที่เลือกจะต้องมีปริมาณสัญญาณรบกวนที่ใกล้เคียงกัน หากมีสเปกตรัมใดมีสัญญาณรบกวนมากกว่าสเปกตรัมอื่นให้นำเอาเครื่องหมายถูกออกจากหน้าของสเปกตรัมนั้น ซึ่งการทำเช่นนี้หมายถึงไม่นำสเปกตรัมนั้นเข้ามาพิจารณาด้วย (ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับดุลยพินิจของผู้วิเคราะห์ข้อมูล) จากนั้นไปที่ Merge → Merge marked data in $\mu(E)$ แสดงในรูปที่ ก.7

เมื่อผ่านการ Merge marked data in $\mu(E)$ แล้ว จะได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 8 และสามารถเปลี่ยนชื่อได้โดยการกดสองครั้งที่ชื่อของสเปกตรัมที่ต้องการ จากนั้นที่หน้าต่างแสดงรายละเอียดของโปรแกรม จะแสดงข้อความว่า New name for group “ชื่อเดิม” แล้วตามด้วยแถบสีแดงให้ทำเพิ่มชื่อใหม่ของสเปกตรัมลงในแถบสีแดง แล้วจึงกด OK

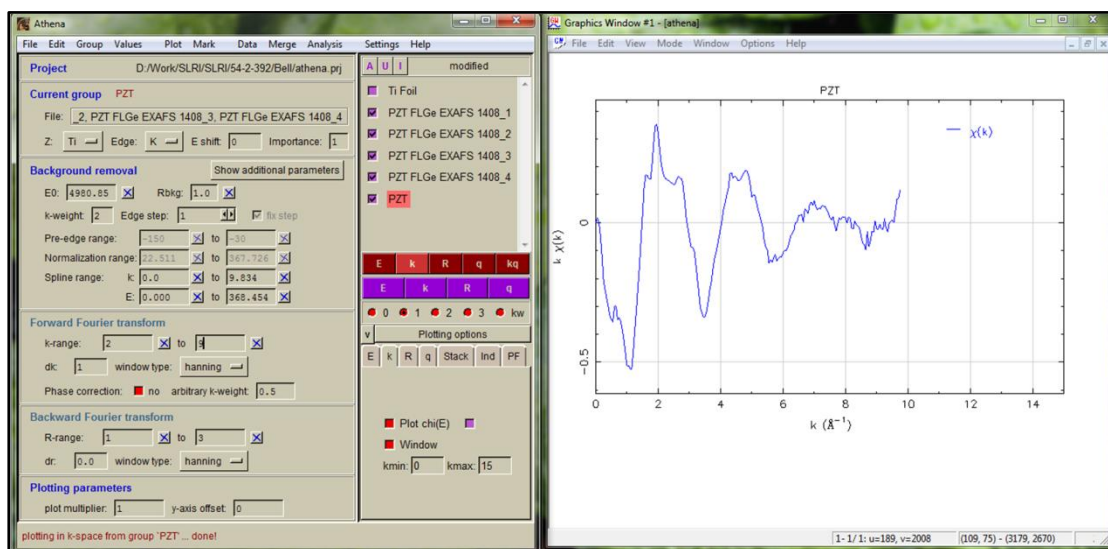


รูปที่ ก.7 การ Merge marked data in $\mu(E)$

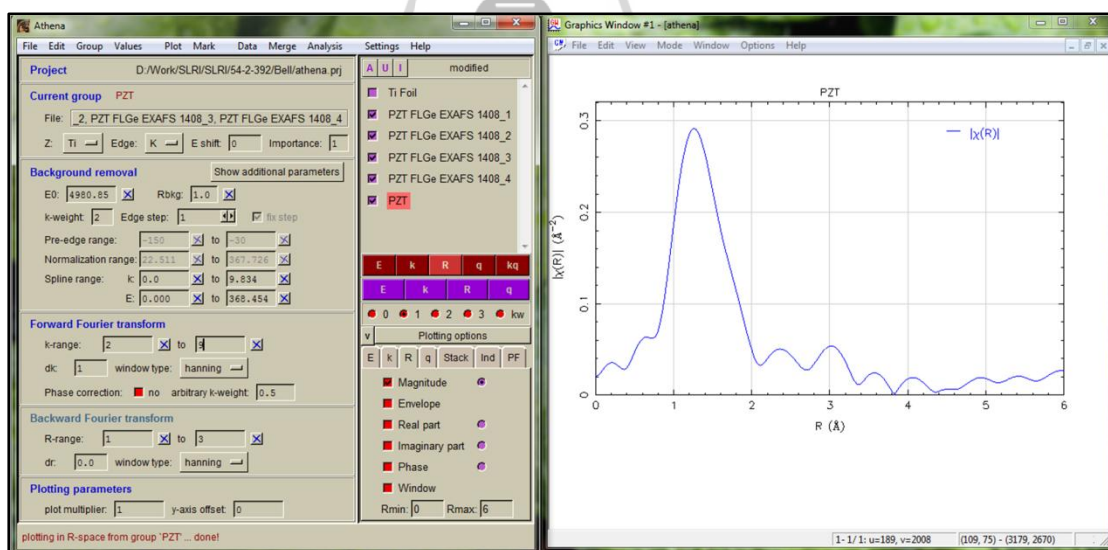


รูปที่ ก.8 สเปกตรัมหลังผ่านการ Merge marked data in $\mu(E)$ และการเปลี่ยนชื่อ

8) ในกรณีที่วิเคราะห์โครงสร้างแบบ XANES การทำในขั้นตอนที่ 1 - 7 ก็เพียงพอแล้ว แต่ในกรณีที่วิเคราะห์โครงสร้างแบบ EXAFS จะต้องนำไปทำการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) โดยกดที่ตัว k จะได้สเปกตรัมที่แสดงในรูปที่ ก.9 และกดที่ตัว R จะได้กราฟที่ผ่านการแปลงแบบฟูเรียร์แล้ว แสดงในรูปที่ ก.10



รูปที่ ก.9 สเปกตรัม EXAFS ก่อนการแปลงฟูเรียร์



รูปที่ ก.10 สเปกตรัม EXAFS หลังการแปลงฟูเรียร์

9) ทำการบันทึกข้อมูล โดยโปรแกรม Athena สามารถบันทึกข้อมูลได้หลายรูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 11 โดยสามารถยกตัวอย่างได้ดังต่อไปนี้

- Save entire project คือ การบันทึกโปรเจกต์โปรเจกต์เดิมที่มีอยู่ โดยไม่สามารถเปลี่ยนชื่อและเปลี่ยนที่จัดเก็บ

- Save entire project as ... คือ การบันทึกโปรเจกต์ โดยสามารถเปลี่ยนชื่อ และที่จัดเก็บได้

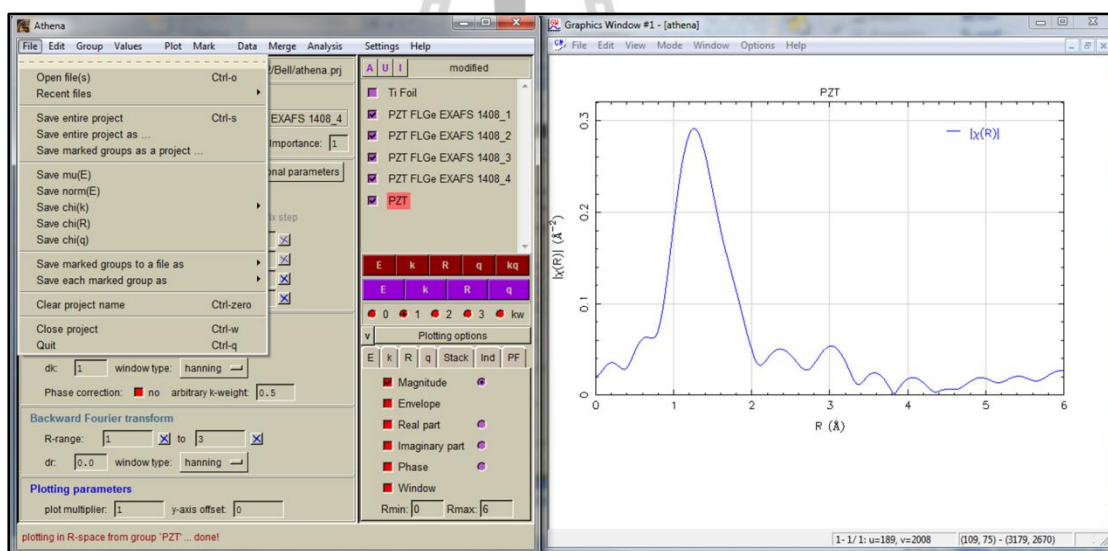
- Save marked groups as a project ... คือ การบันทึกสเปกตรัมที่มีการทำเครื่องหมายถูกหน้าสเปกตรัมนั้น ในรูปของโปรเจกต์ โดยสามารถเปลี่ยนชื่อ และเปลี่ยนที่เก็บได้

- Save $\mu(E)$ คือ การส่งออกข้อมูลสเปกตรัมที่ถูกทำแถบสีแดงในรูปของค่า $\mu(E)$

- Save norm(E) คือ การส่งออกข้อมูลสเปกตรัมที่ถูกทำแถบสีแดง ในรูปของสเปกตรัมที่ผ่านการทำ Normalized

- Save $\chi(k)$ คือ การส่งออกข้อมูลสเปกตรัมที่ถูกทำแถบสีแดง ในรูปของสเปกตรัม EXAFS ก่อนการแปลงฟูเรียร์

- Save $\chi(R)$ คือ การส่งออกข้อมูลสเปกตรัมที่ถูกทำแถบสีแดง ในรูปของสเปกตรัม EXAFS หลังการแปลงฟูเรียร์



รูปที่ ก.11 การบันทึกสเปกตรัม

ภาคผนวก ข

โปรแกรม ATOMS และ FEF8

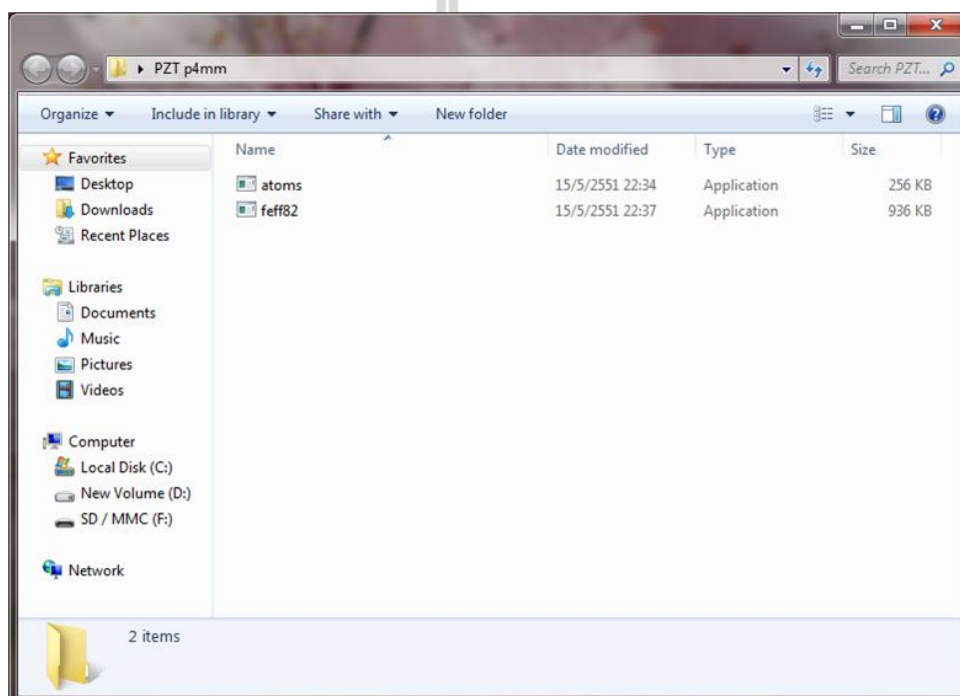
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

โปรแกรม ATOMS และ FEFF8

โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองผลสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค สเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

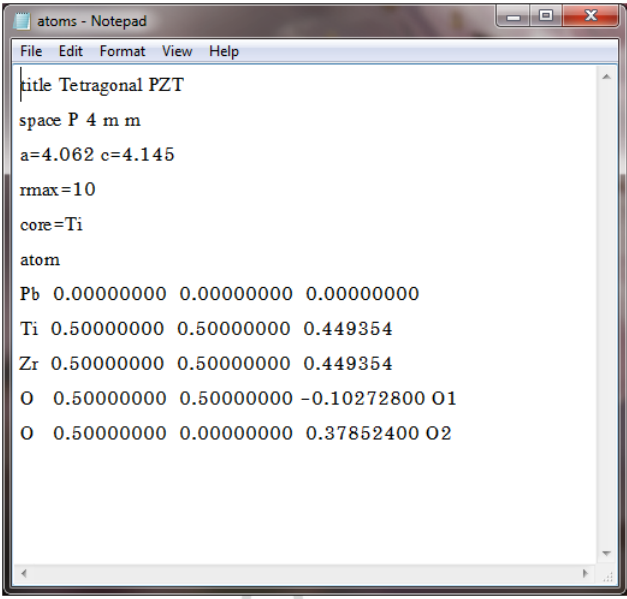
วิธีใช้โปรแกรม ATOMS และ FEFF8

1. หาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก PZT ที่จะใช้ในการจำลองผลจากเอกสารทางวิชาการ หรือจาก www.crytallography.net
2. สร้างโฟลเดอร์ใหม่ เพื่อบรรจุโปรแกรม ATOMS และ FEFF8 ดังแสดงในรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 โฟลเดอร์ที่บรรจุโปรแกรม ATOMS และ FEFF8

3.เปิดโปรแกรม Notepad จากนั้นสร้างเอกสารตามรูปที่ ข. 2 โดยในเอกสารประกอบด้วย ชื่อ โครงสร้าง ชนิดกลุ่ม ขนาดของด้าน a b c รัศมีมากที่สุดที่ทำการสร้างโครงสร้าง ธาตุที่ต้องการพิจารณา และตำแหน่งของแต่ละธาตุที่อยู่ภายในโครงสร้าง เมื่อบรรจุข้อมูลครบแล้วจึงทำการ บันทึกในโฟลเดอร์เดียวกันกับ โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 โดยการบันทึกต้องบันทึกด้วยชื่อ atom.inp จากนั้นเลือก save type เป็น All files และเลือก Encoding เป็น ANSI



```
atoms - Notepad
File Edit Format View Help
title Tetragonal PZT
space P 4 m m
a=4.062 c=4.145
rmax=10
core=Ti
atom
Pb 0.00000000 0.00000000 0.00000000
Ti 0.50000000 0.50000000 0.449354
Zr 0.50000000 0.50000000 0.449354
O 0.50000000 0.50000000 -0.10272800 O1
O 0.50000000 0.00000000 0.37852400 O2
```

รูปที่ ข.2 เอกสารตั้งต้นของโปรแกรม ATOMS

4.เปิดโปรแกรม ATOMS โดยคลิกขวาที่โปรแกรมแล้วเลือกเปิด เมื่อหน้าต่างปิดลงจะมีเอกสารเพิ่มขึ้น ชื่อว่า feff โดยภายในประกอบด้วย

```
* This feff.inp file generated by ATOMS, version 2.50
* ATOMS written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1992-1999
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*   total mu =   5956.2 cm^-1, delta mu =   712.9 cm^-1
*   specific gravity = 9.672, cluster contains 309 atoms.
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*   mcmastr corrections: 0.00093 ang^2 and 0.165E-05 ang^4
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *

TITLE Tetragonal PZT

EDGE K

S02 1.0

*   pot xsph fms paths genfmt ff2chi

CONTROL 1 1 1 1 1 1

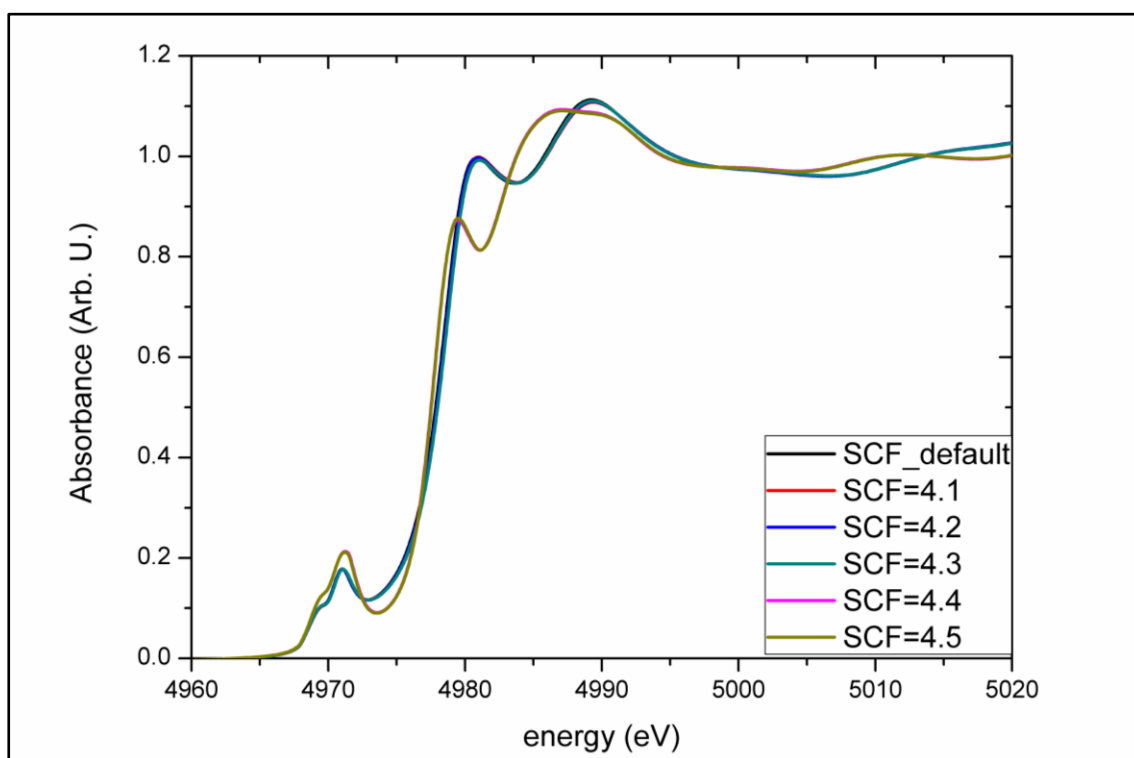
PRINT 1 0 0 0 0 0
```

```

*      r_scf [ l_scf n_scf ca ]
SCF      4.06  0   15  0.1
*      ixc [ Vr Vi ]
EXCHANGE 0   0  0
*EXAFS
*RPATH   8.09963
*      kmax [ delta_k delta_e ]
XANES    4.0   0.07  0.5
*      r_fms [ l_fms ]
FMS      5.00   0
*
RPATH    0.10000
*      emin emax resolution
*LDOS    -20  20  0.1
POTENTIALS
* ipot z [ label l_scmf l_fms stoichiometry ]
  0 22  Ti  -1  -1
  1  8  O   -1  -1
  2 82  Pb  -1  -1
  3 40  Zr  -1  -1
  4 22  Ti  -1  -1
ATOMS
  0.00000  0.00000  0.00000  0  Ti      0.00000
  0.00000  0.00000 -1.84082  1  O1     1.84082
.
.
.
-8.08200 -4.04100 -4.14600  3  Zr      9.94172
 4.04100 -8.08200  4.14600  3  Zr      9.94172
END

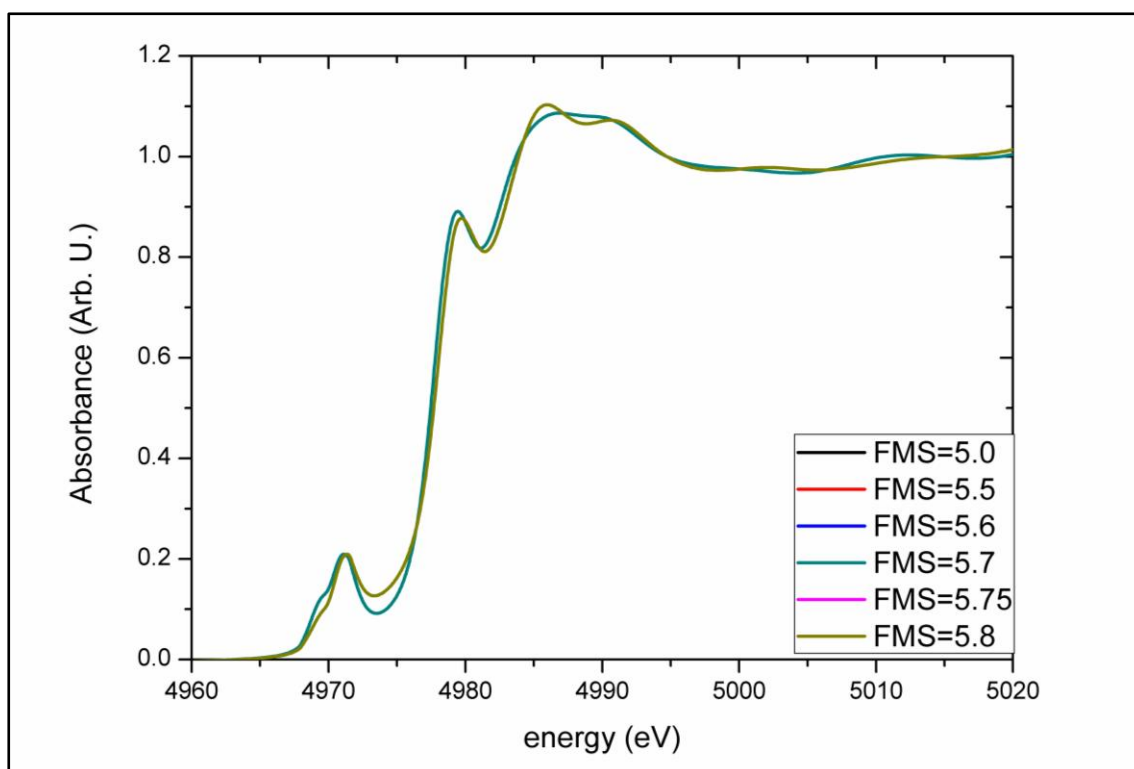
```

5. หาค่า SCF ที่เหมาะสม โดยที่ค่า FMS ต้องมีค่ามากกว่า SCF เสมอ ทั้งนี้ได้กำหนดค่าเริ่มต้นให้ FMS มีค่า 5.00 แล้วจึงเปลี่ยนค่า SCF เป็น 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ ผล การจำลองผล สเปกตรัม แสดงในรูปที่ ข.3 ซึ่งพบว่าค่า SCF ที่ค่า 4.4 เป็นค่าที่เหมาะสม เพราะเป็นค่าแรกที่ทำให้ สเปกตรัมเปลี่ยนแปลงจากลักษณะสเปกตรัมตั้งต้น และเมื่อกำหนดค่า SCF ที่ 4.5 แล้ว สเปกตรัมที่ได้มีลักษณะคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากการกำหนดค่า SCF ที่ 4.4



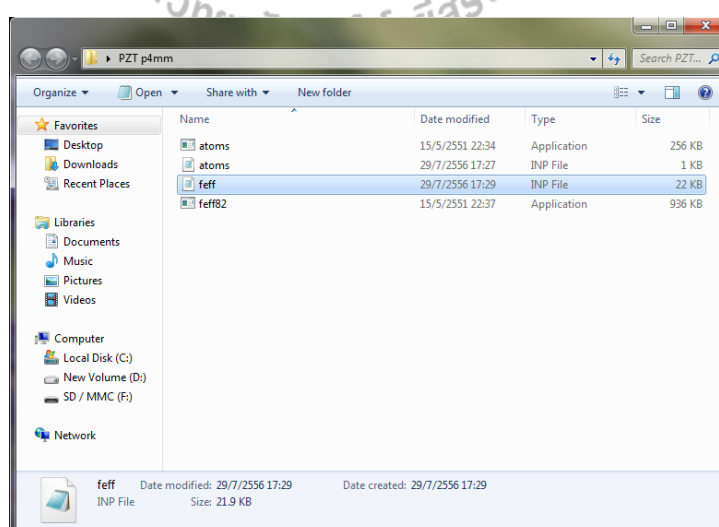
รูปที่ ข.3 ผลการเปลี่ยนแปลงค่า SCF

6. หาค่า ω ที่เหมาะสม โดยที่ค่า FMS ต้องมีค่ามากกว่า SCF เสมอ ทั้งนี้ได้กำหนดค่า SCF มีค่า 4.4 แล้วจึงเปลี่ยนค่า FMS เป็น 5.0, 5.5, 5.6, 5.7, 5.75 และ 5.8 ตามลำดับ ผล การจำลองผล สเปกตรัม แสดงในรูปที่ ข.4 ซึ่งพบว่าค่า FMS ที่ค่า 5.75 เป็นค่าที่เหมาะสม เพราะเป็นค่าแรกที่ทำให้ สเปกตรัมเปลี่ยนแปลงจากลักษณะสเปกตรัมตั้งต้น และเมื่อกำหนดค่า FMS ที่ 5.8 แล้ว สเปกตรัมที่ได้มีลักษณะคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากการกำหนดค่า FMS ที่ค่า 5.75



รูปที่ ข.4 ผลการเปลี่ยนแปลงค่า FMS

7. นำโปรแกรม Feff8 มาบรรจุไว้ในโฟลเดอร์เดียวกันกับเอกสารที่ชื่อว่า feff



รูปที่ ข.5 โฟลเดอร์ที่บรรจุโปรแกรมและเอกสาร feff

8. ทำการรันโปรแกรมด้วยการคลิกขวา แล้วเลือกคำว่า open จากนั้นโปรแกรมจะแสดงหน้าต่างการทำงานดังรูปที่ ข.6

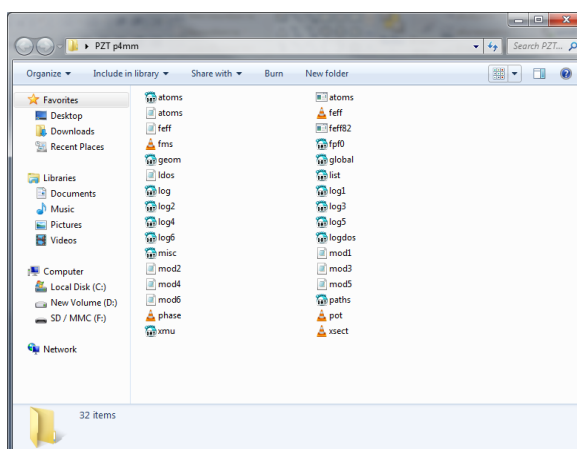
```

Reff 8.20
*****
Integrating potential ...
Calculating potential ...
Free atom potential and density for atom type 0
Free atom potential and density for atom type 1
Free atom potential and density for atom type 2
Free atom potential and density for atom type 3
Free atom potential and density for atom type 4
Initial state energy
overlapped potential and density for unique potential 0
overlapped potential and density for unique potential 1
overlapped potential and density for unique potential 2
overlapped potential and density for unique potential 3
overlapped potential and density for unique potential 4
muffin tin radii and interstitial parameters
iphr, rrrn(iphr)*whohr, rrrn(iphr)*whohr, folp(iphr)
0 1.42630E+00 1.28131E+00 1.15000E+00
1 1.12171E+00 9.65929E-01 1.15000E+00
2 1.76788E+00 1.70897E+00 1.08768E+00
3 1.49154E+00 1.39843E+00 1.15000E+00
4 1.43455E+00 1.28531E+00 1.15000E+00
Core-valence separation
mu_oldd= 1.238
SCF ITERATION NUMBER 1 OUT OF 15
Calculating energy and space dependent 1-DOS.
It takes time ...
point # 1 energy = -50.000
Doing FMS for a cluster of 25 atoms around iphr = 0
0 FMS matrix (LMD) at point 1. number of state kets = 225
Doing FMS for a cluster of 21 atoms around iphr = 1
0 FMS matrix (LMD) at point 1. number of state kets = 189
Doing FMS for a cluster of 27 atoms around iphr = 2
0 FMS matrix (LMD) at point 1. number of state kets = 243
Doing FMS for a cluster of 25 atoms around iphr = 3
0 FMS matrix (LMD) at point 1. number of state kets = 225
Doing FMS for a cluster of 25 atoms around iphr = 4
0 FMS matrix (LMD) at point 1. number of state kets = 225
point # 20 energy = -30.926
point # 40 energy = -10.676
point # 60 energy = -9.572
point # 80 energy = -7.763
point # 100 energy = -7.026
point # 120 energy = -6.776
Electronic configuration
iphr 31 N, L
0 0 0.395
0 1 6.4557
0 2 3.745
0 3 0.000
1 0 1.985
1 1 4.985
1 2 0.002
1 3 0.000
2 0 1.773

```

รูปที่ ข.6 หน้าต่างโปรแกรม FEFF8

9. เมื่อโปรแกรมดำเนินการคำนวณจนสำเร็จจะได้ไฟล์ที่มีชื่อว่า xmu ซึ่งไฟล์ดังกล่าวนี้คือผลลัพธ์ที่ต้องนำไปวิเคราะห์ผลอีกครั้งด้วยโปรแกรม Ifeffit 1.2.11



รูปที่ ข.7 ไฟล์ที่บรรจุผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม FEFF8

ภาคผนวก ค

การหาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 8

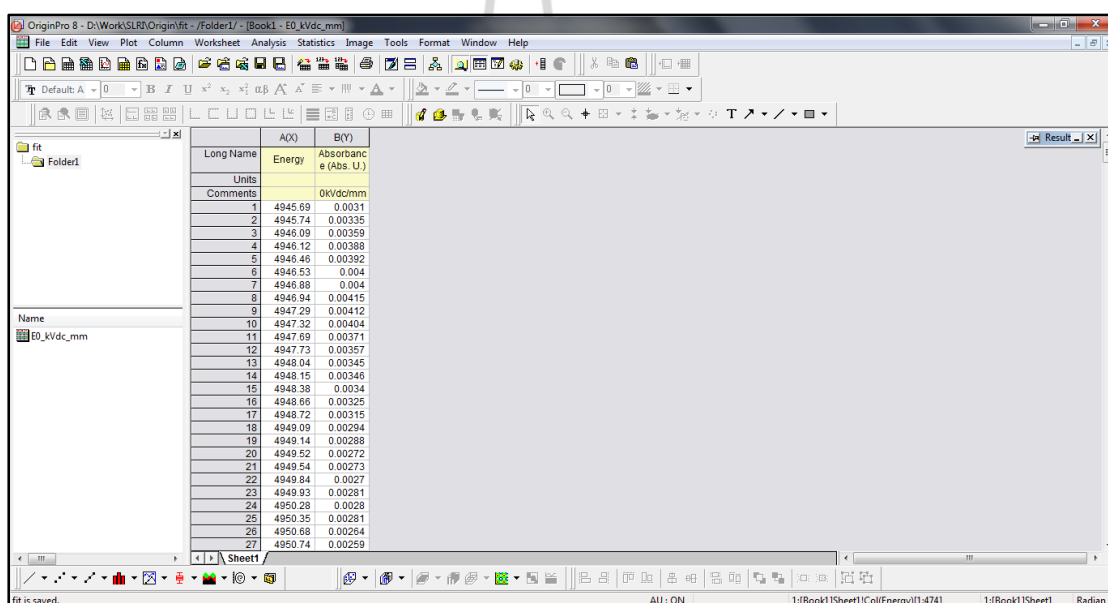
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

โปรแกรม OriginPro 8

โปรแกรม OriginPro 8 (เวอร์ชัน 8.0724) เป็นโปรแกรมที่มีความสามารถหลากหลาย ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ซึ่งหนึ่งในนั้นคือ การคำนวณหาขนาดพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด และพื้นที่ใต้กราฟย่อยของผลการทดลอง

วิธีการหาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 8

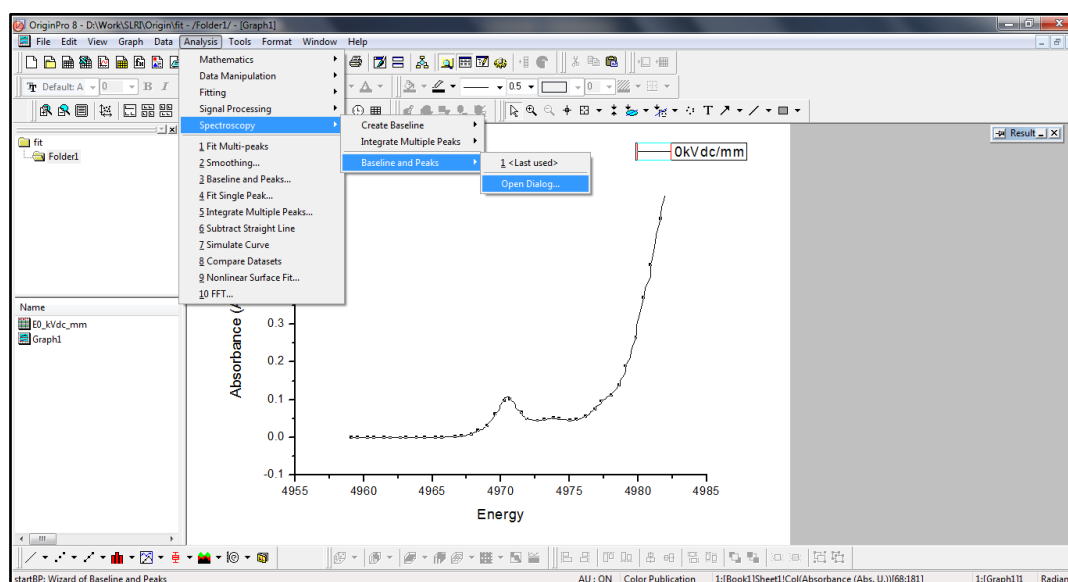
1. เปิดโปรแกรม OriginPro 8 โดยเข้าไปที่ start → all program → OriginPro 8
2. กรอกข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ ลงในคอลัมน์ A (แกน X คือ ค่า Energy) และคอลัมน์ B (แกน Y คือ Absorbance) ดังแสดงในรูปที่ ก.1



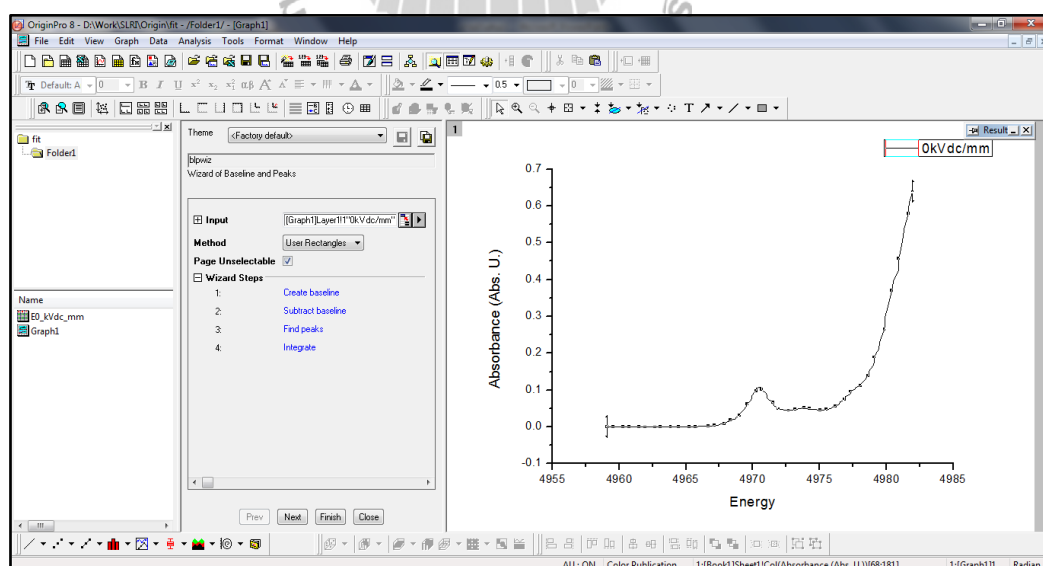
รูปที่ ก.1 ข้อมูล สเปกตรัม K-edge ของอะตอมไททานเนียมภายในวัสดุเซรามิก PZT

3. เลือกขอบเขตของช่วงพลังงานที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ จากนั้นทำการพล็อตกราฟโดยไปที่ Plot → Line → Line แสดงในรูปที่ ก.2 ซึ่งได้กราฟแสดงในรูปที่ ก.3

4. เริ่มการคำนวณหาขนาดพื้นที่ใต้กราฟ โดยไปที่ Analysis → Spectroscopy → Baseline and Peaks → Open dialog... แสดงในรูปที่ ค.4 จากนั้นจะปรากฏหน้าต่างย่อยแสดงขั้นตอนทั้งหมดที่ต้องดำเนิน ดังแสดงในรูปที่ ค.5

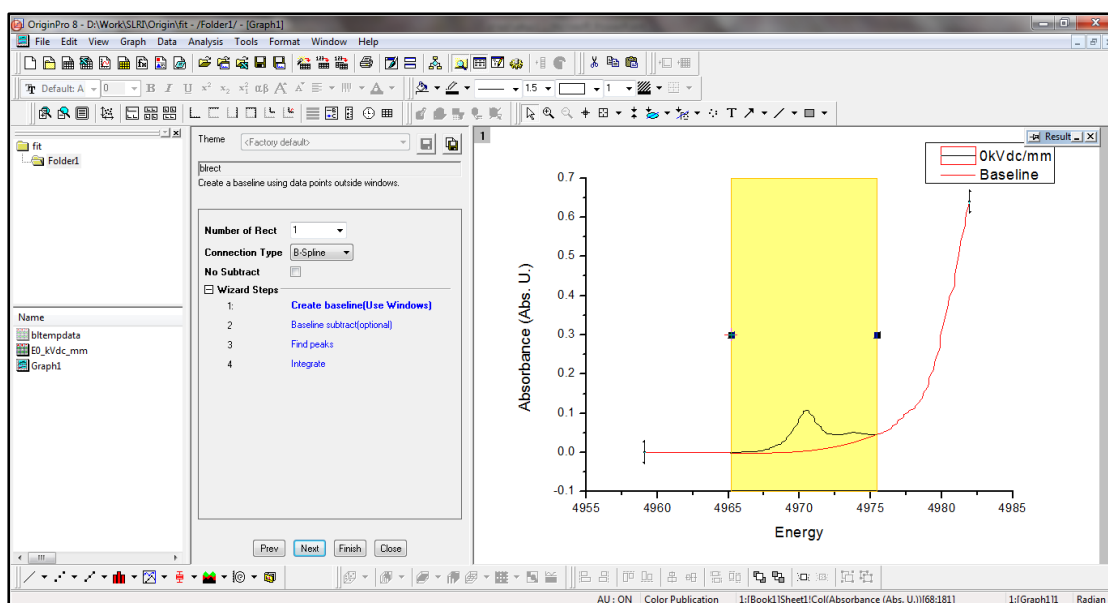


รูปที่ ค.4 คำสั่งในการคำนวณหาขนาดพื้นที่ใต้กราฟ

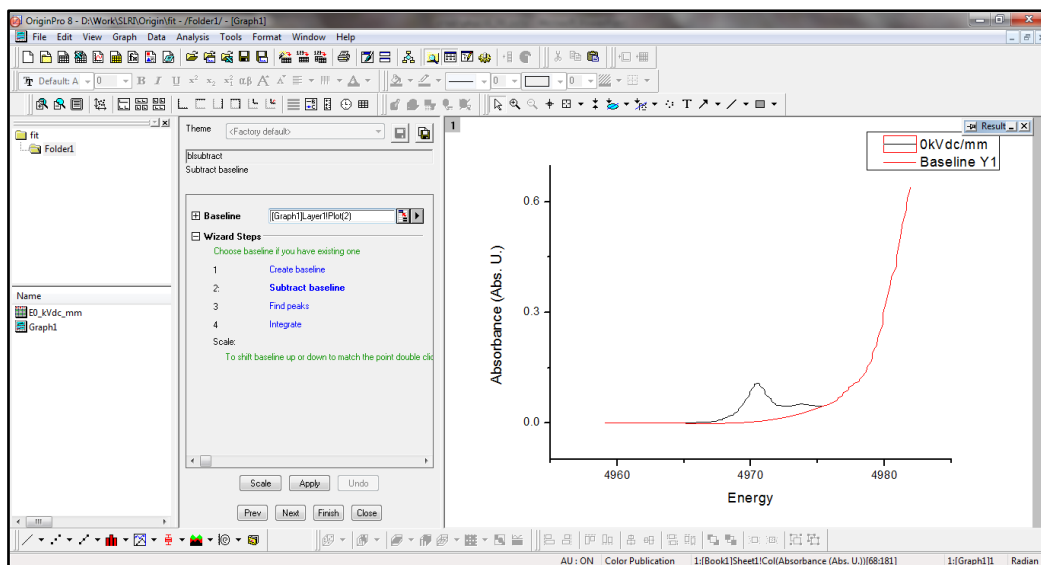


รูปที่ ค.5 หน้าต่างย่อยแสดงองค์ประกอบของคำสั่งในการคำนวณหาขนาดพื้นที่ใต้กราฟ

5. กด Next ในหน้าต่างย่อย เพื่อเริ่มขั้นตอนแรกคือ กำหนดเส้น Baseline โดยกำหนดค่า Number of Rect เท่ากับ 1 และ Connection Type เป็นแบบ B-Spline จากนั้นทำการปรับขนาดหน้าต่างย่อยที่ปรากฏบนกราฟ (หน้าต่างย่อยสี่เหลี่ยม) จนเส้น Baseline ได้ยอดแหลมที่สนใจ มีลักษณะโค้งรับกับเส้นกราฟที่ได้เลือกมาก่อนหน้านี้ ดังแสดงในรูปที่ ค.6 จากนั้นกด Next อีกครั้งเพื่อทำขั้นตอนที่ 2 คือการ Subtract baseline ดังแสดงในรูปที่ ค.7

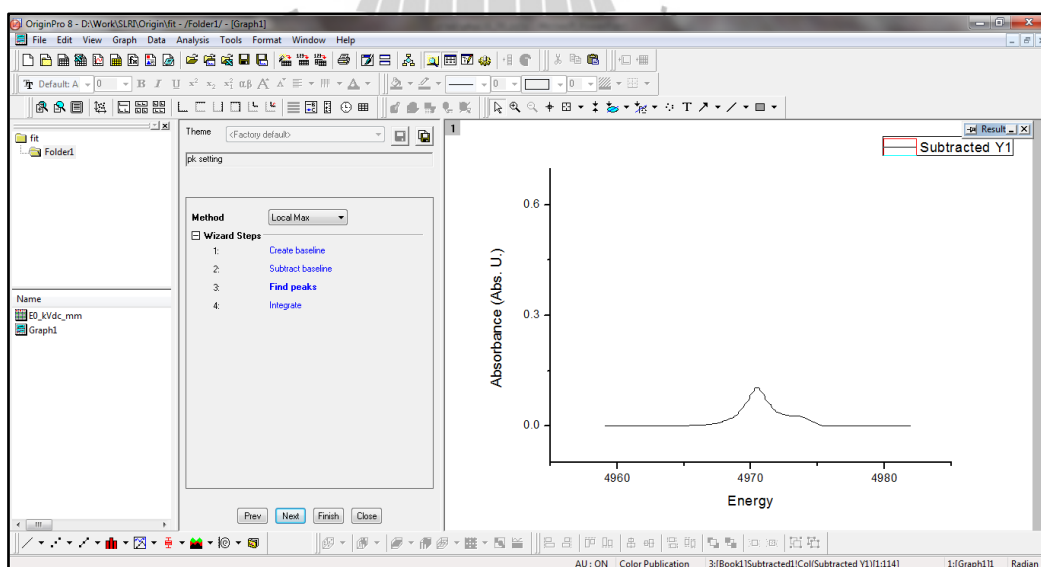


รูปที่ ค.6 ขั้นตอนแรกกำหนดเส้น Baseline

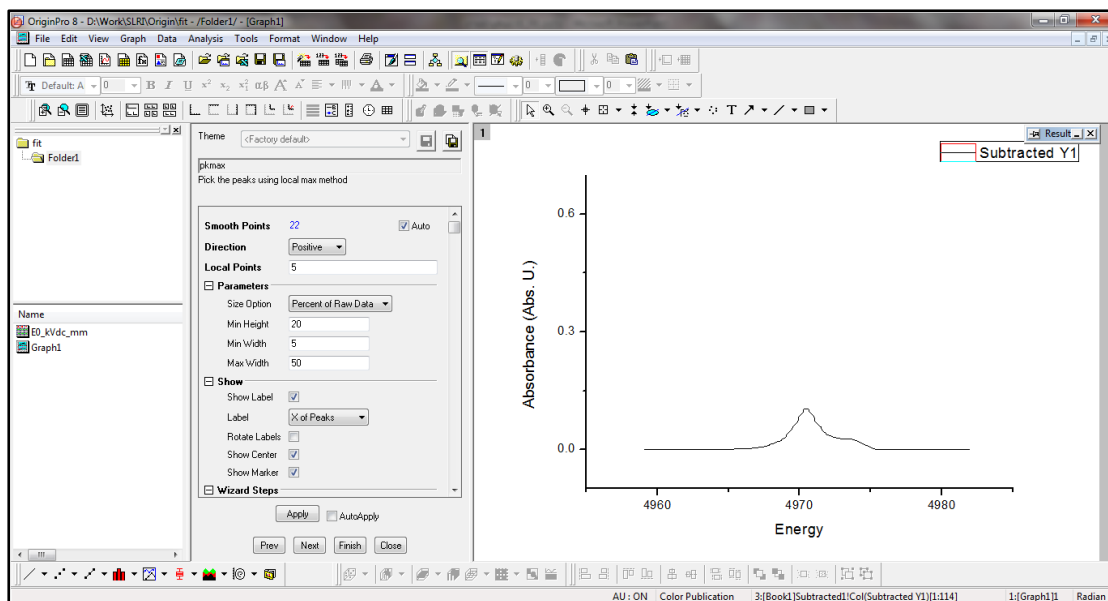


รูปที่ ค.7 ขั้นตอนที่ 2 Subtract baseline

6. กด Next เพื่อทำขั้นตอนที่ 3 คือ Find Peaks โดยแล้ว Method เป็น LocalMax เพื่อหาดำแหน่งของยอดแหลมสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ ค.8 จากนั้นกด Next อีกครั้งเพื่อทำขั้นตอนที่ 4 คือการ Integrate หรือการหาพื้นที่ใต้กราฟ ดังแสดงในรูปที่ ค.9

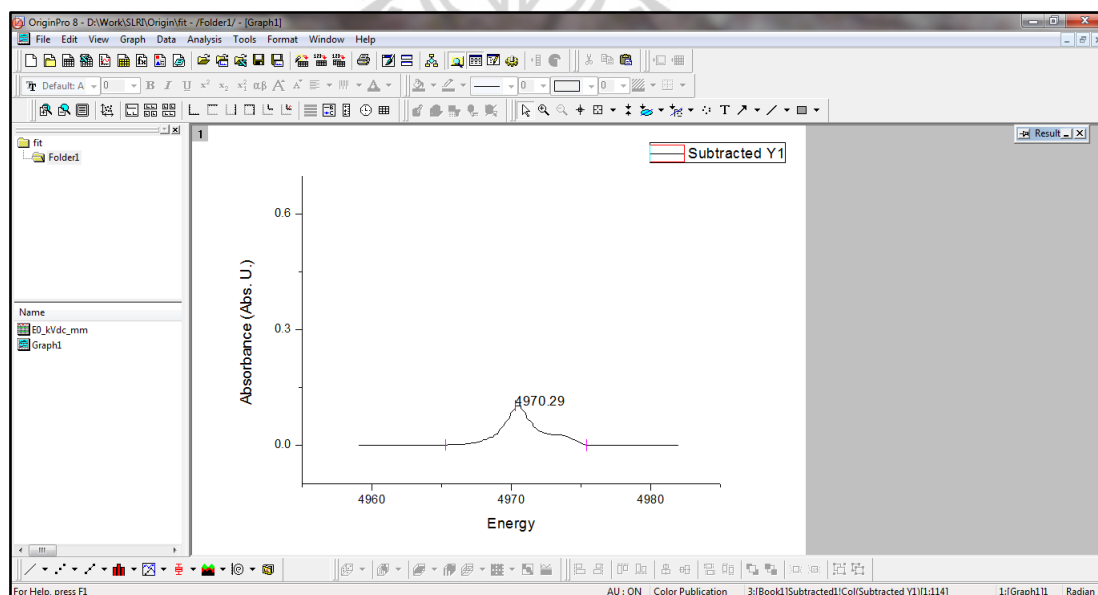


รูปที่ ค.8 ขั้นตอนที่ 3 Find Peaks



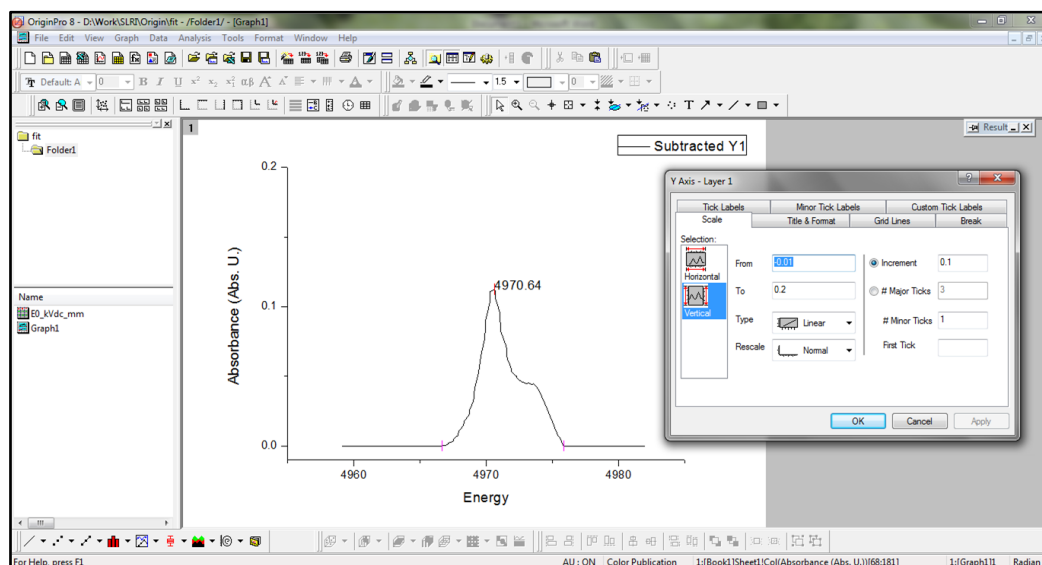
รูปที่ ค.9 ขั้นตอนที่ 4 Integrate

7. เมื่อทำเสร็จสิ้นทั้ง 4 ขั้นตอนแล้วจึงกด Finish ซึ่งจะ ได้กราฟแสดงในรูปที่ ค.10



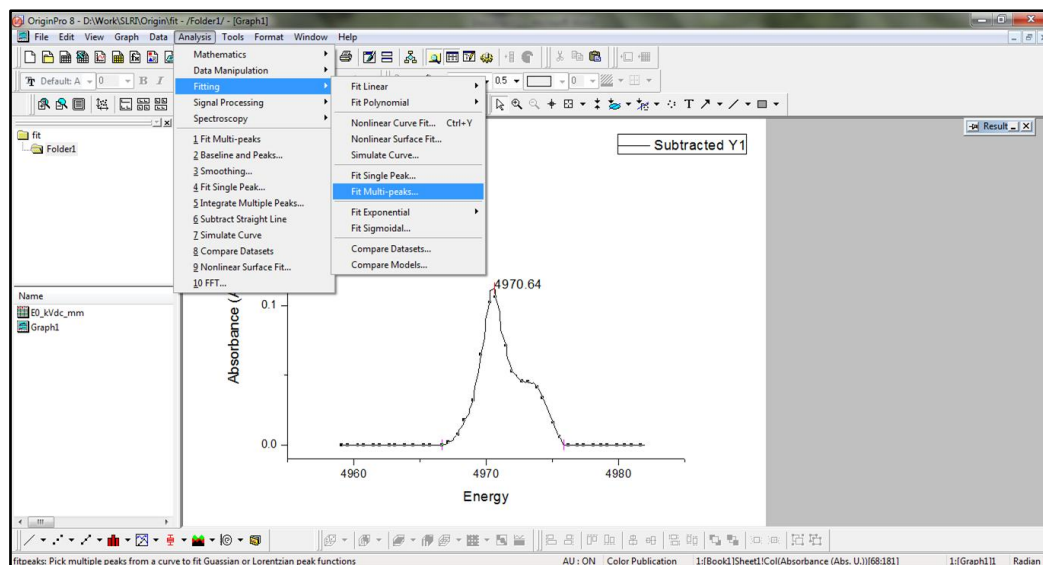
รูปที่ ค.10 กราฟที่ผ่านการทำ Baseline and Peaks

8. ปรับสเกลของกราฟ โดยคลิกขวาที่แกนของกราฟ (X หรือ Y ก็ได้) แล้วเลือก Scale... ซึ่งจะปรากฏหน้าต่างคำสั่งย่อยที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าต่าง ๆ ได้ ดังแสดงในรูปที่ ค.11

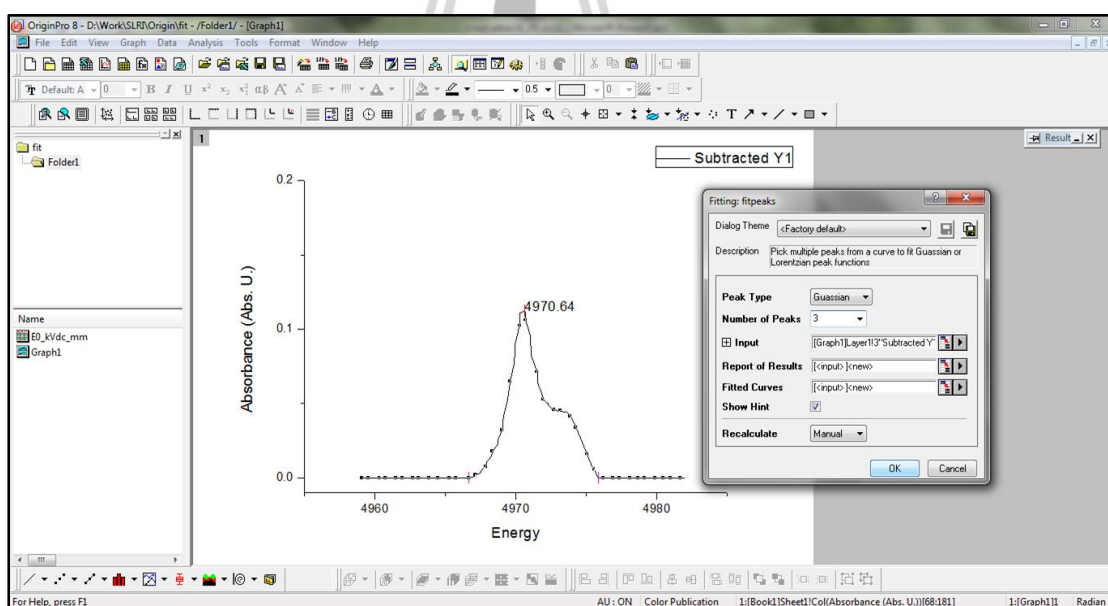


รูปที่ ค.11 กราฟที่ได้รับการปรับสเกลแล้ว

9. เริ่มทำการหาพื้นที่ใต้กราฟย่อย โดยไปที่ Analysis → Fitting → Fit Multi-peaks... แสดงในรูปที่ ค.12 จากนั้นจะปรากฏหน้าต่างย่อยโดยเลือก Peak Type เป็นแบบ Guassian และกำหนด Number of Peaks เท่ากับ 3 แสดงในรูปที่ ค.13



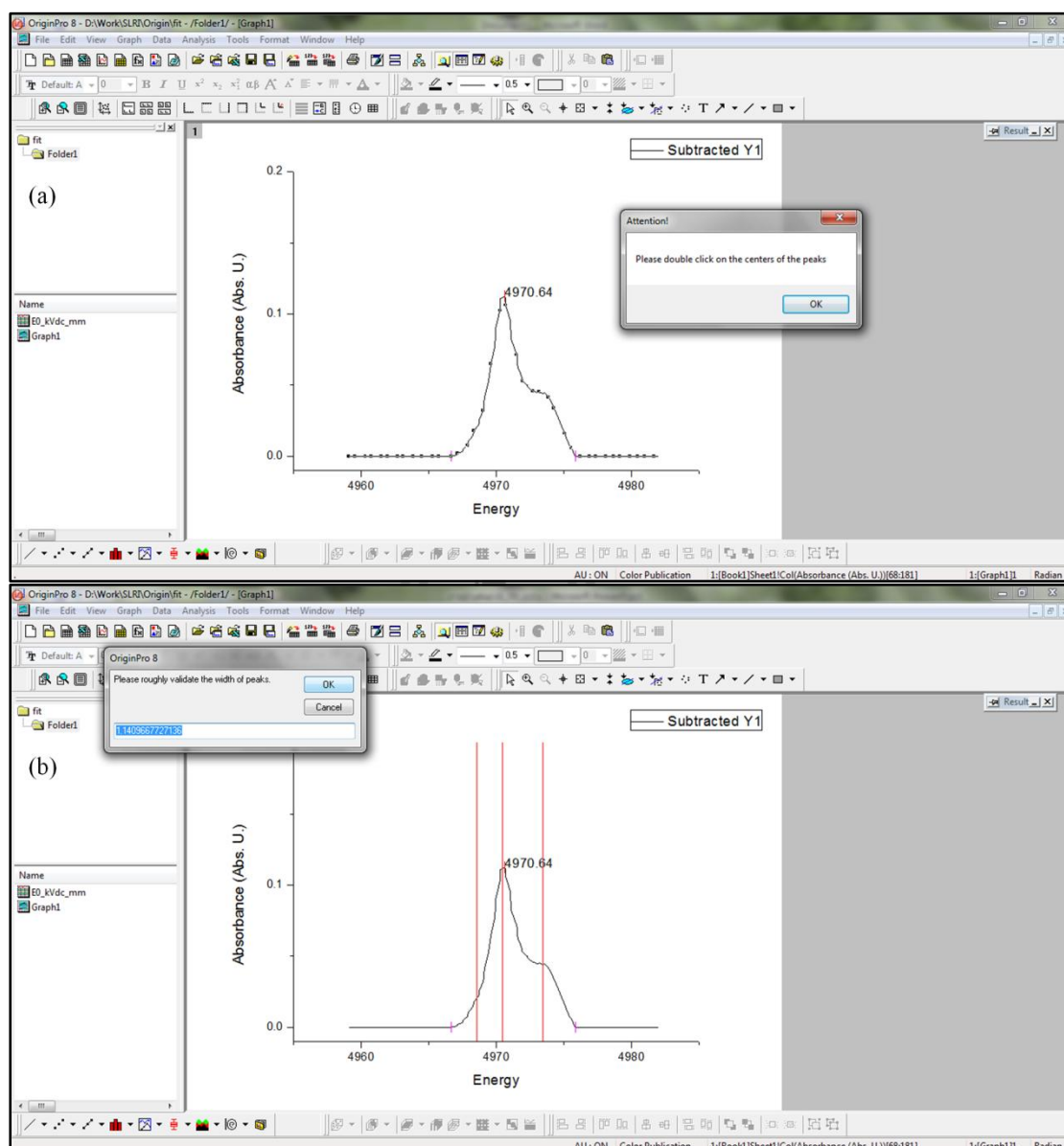
รูปที่ ค.12 คำสั่งในการคำนวณหาตำแหน่งยอดแหลม และขนาดพื้นที่ใต้กราฟย่อย



รูปที่ ค.13 หน้าต่างแสดงองค์ประกอบของคำสั่งในการคำนวณหาขนาดพื้นที่ใต้กราฟย่อย

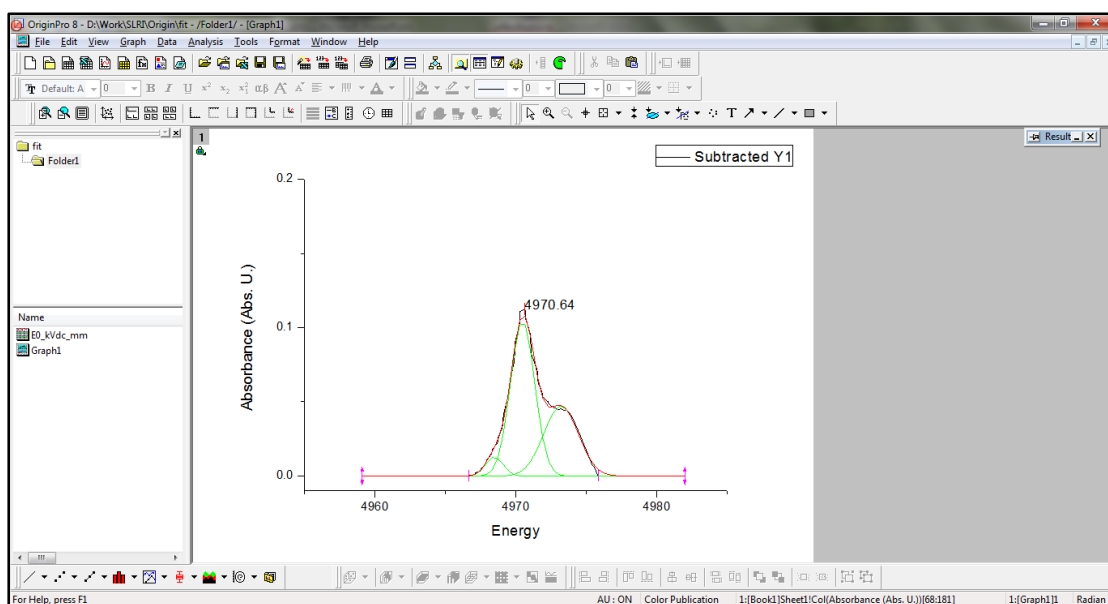
10. เมื่อกำหนดค่าต่าง ๆ ตามข้อที่ 9 เรียบร้อยแล้ว จึงกด OK เพื่อเข้าสู่หน้าต่างย่อยถัดไป โดยหน้าต่างย่อยนี้สั่งให้ดับเบิลคลิกที่ตำแหน่งกึ่งกลางของยอดแหลม ตามจำนวนที่ได้กำหนดไว้ก่อน

หน้านี้ จากนั้นกด OK เพื่อกำหนดตำแหน่งเรียบร้อยแล้ว จะปรากฏหน้าต่างย่อยที่ให้ใส่ค่าประมาณของความกว้างของยอดแหลม ดังแสดงในรูปที่ ค.14



รูปที่ ค.14 (a) หน้าต่างย่อย Attention! และ (b) หน้าต่างย่อยที่ให้ใส่ค่าประมาณของความกว้างของยอดแหลม

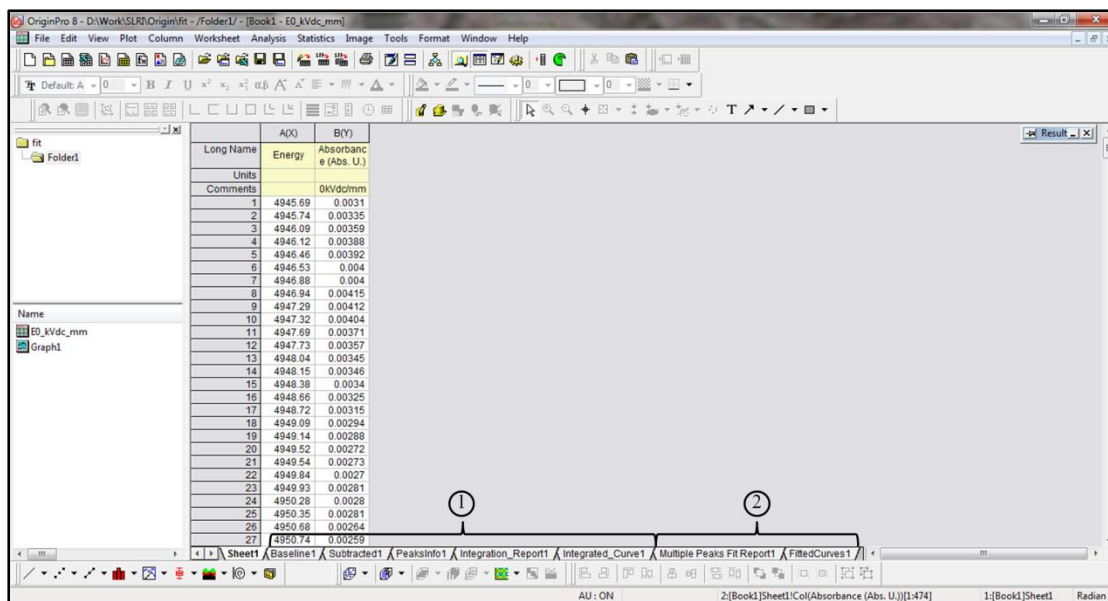
11. เมื่อใส่ค่าประมาณของความกว้างของยอดแหลม (โดยปกติแล้วโปรแกรมจะแสดงค่าโดยประมาณไว้ให้แล้ว) เรียบร้อยแล้วจึงกด OK จากนั้นหน้าต่างหลักจะแสดงกราฟที่ผ่านการ Fit Multi-peaks... ดังแสดงในรูปที่ ค.15



รูปที่ ค.15 กราฟที่ผ่านการ Fit Multi-peaks

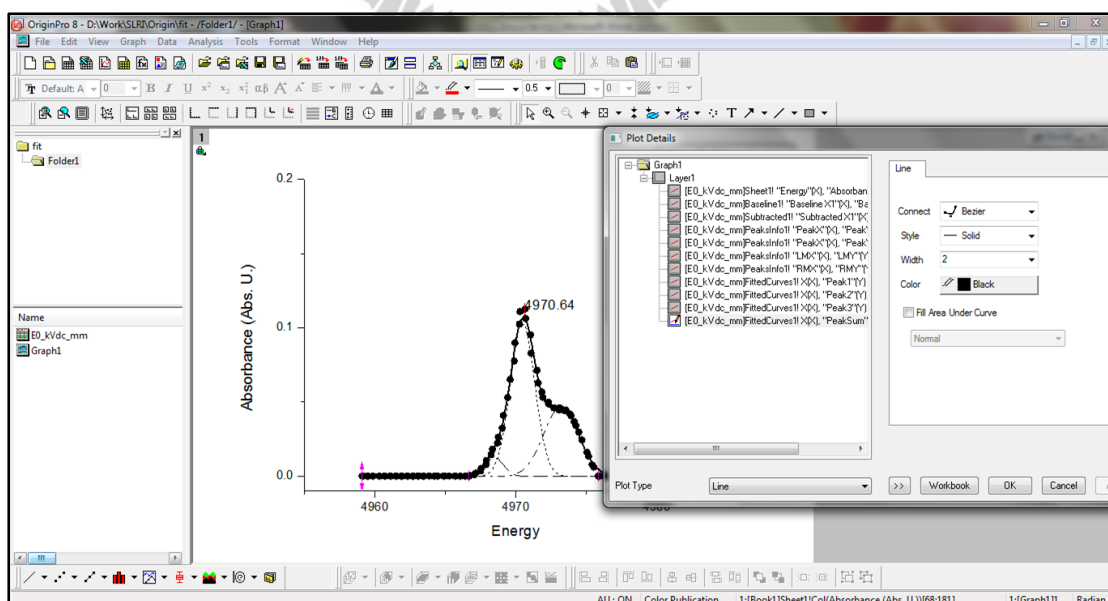
12. ผลของการทำจากข้อที่ 2 ถึงข้อที่ 11 จะถูกแสดงในแถบถัดไปจากข้อมูลที่ทำกรกรอกให้ครั้งแรก โดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

1. ส่วนที่ผ่านการทำ Baseline and Peaks ซึ่งประกอบไปด้วยแถบของ Baseline1, Subtracted1, PeakInfo1, Integration_Report1 และ Integration_Report1
2. ส่วนที่ผ่านการ Fit Multi-peaks ซึ่งประกอบไปด้วยแถบของ Multiple Peaks Fit Report1 และ FittedCurves1



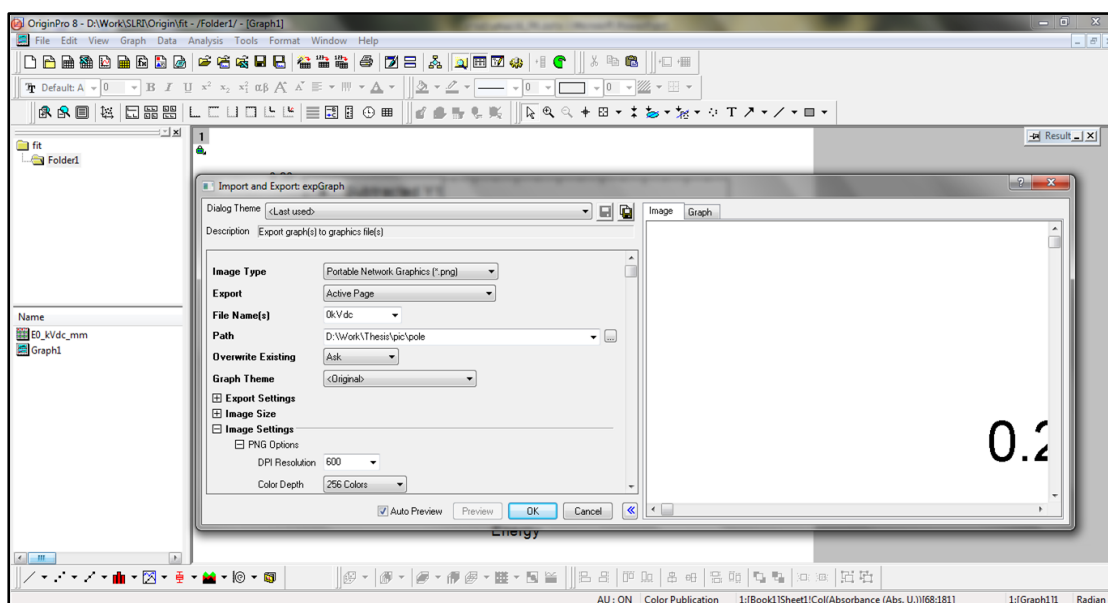
รูปที่ ค.16 แถบผลการทำBaseline and Peaks และ Fit Multi-peaks

13. ทำการปรับเปลี่ยนขนาดเส้น สีเส้น และอื่น ๆ โดยทำการคลิกขวาเส้นกราฟ แล้วเลือก Plot Details ดังแสดงในรูปที่ ค.17



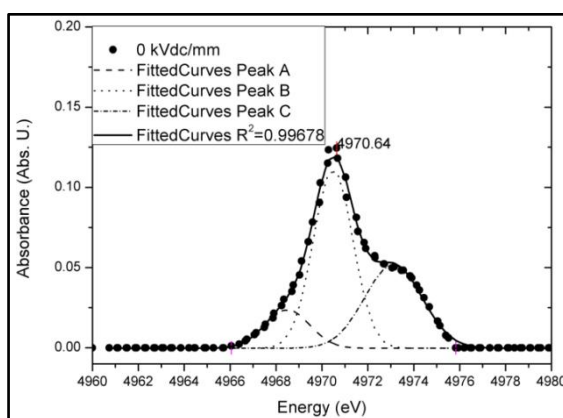
รูปที่ ค.17 หน้าต่างย่อย Plot Details

14. ทำการบันทึกกราฟที่ปรับแต่งเรียบร้อยแล้วในรูปแบบของรูปภาพได้โดยไปที่ File → Export graph... ซึ่งจะปรากฏหน้าต่างย่อยที่สามารถกำหนดชนิด ชื่อ และความละเอียดของรูปภาพได้ ดังแสดงในรูปที่ ค.18



รูปที่ ค.18 หน้าต่าง Import and Export: expGraph

15. รูปกราฟที่ได้หาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 8 แสดงในรูปที่ ค.19



รูปที่ ค.19 พื้นที่ใต้กราฟของยอดแหลม ณ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge ของวัสดุเซรามิก PZT ในขณะที่ไม่ได้จ่ายสนามไฟฟ้า



ภาคผนวก ง

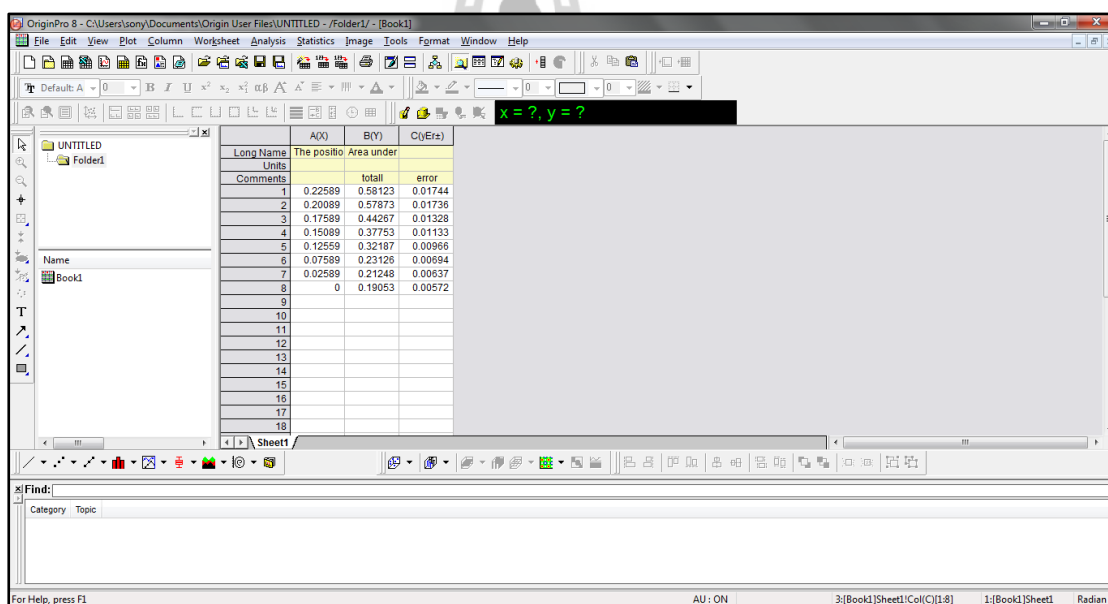
การหาสมการที่เหมาะสมกับผลการจำลองการปรับตำแหน่งของ
อะตอมไทเทเนียมด้วยโปรแกรม Originpro 8

โปรแกรม OriginPro 8

โปรแกรม OriginPro 8 (เวอร์ชัน 8.0724) เป็นโปรแกรมที่มีความสามารถหลากหลาย ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ซึ่งหนึ่งในนั้นคือ การคำนวณหาการหาสมการที่เหมาะสมกับผลการทดลอง

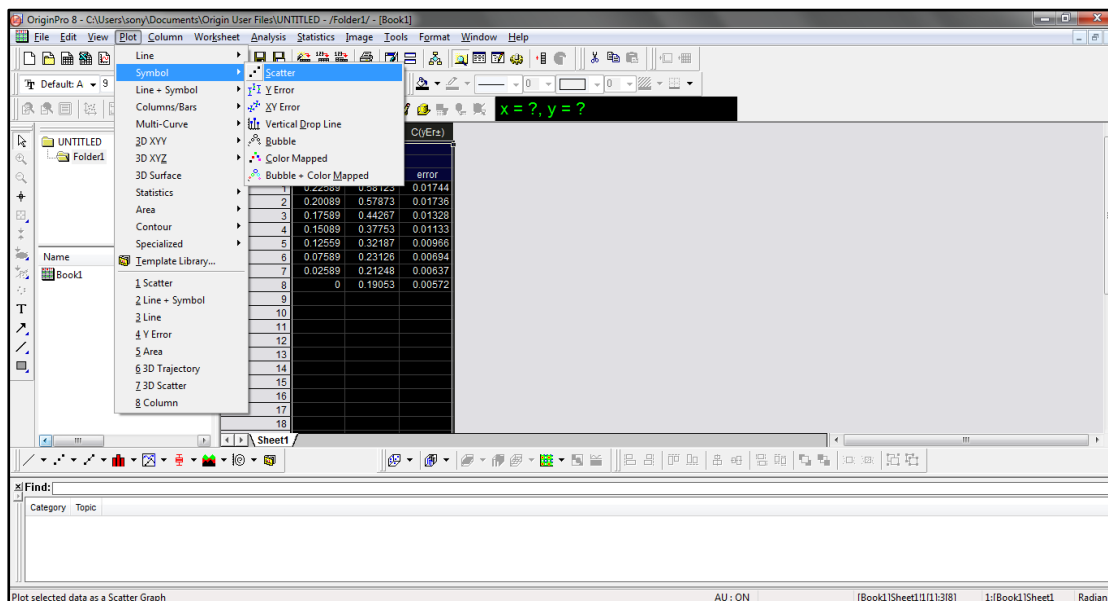
วิธีการหาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 8

1. เปิดโปรแกรม OriginPro 8 โดยเข้าไปที่ start → all program → OriginPro 8
2. กรอกข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ ลงในคอลัมน์ A (แกน X คือ ตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม) คอลัมน์ B (แกน Y คือ ขนาดพื้นที่ใต้กราฟ) และคอลัมน์ C (แกน Y error คือ ค่าความคลาดเคลื่อนของแกน Y) ดังแสดงในรูปที่ ง.1

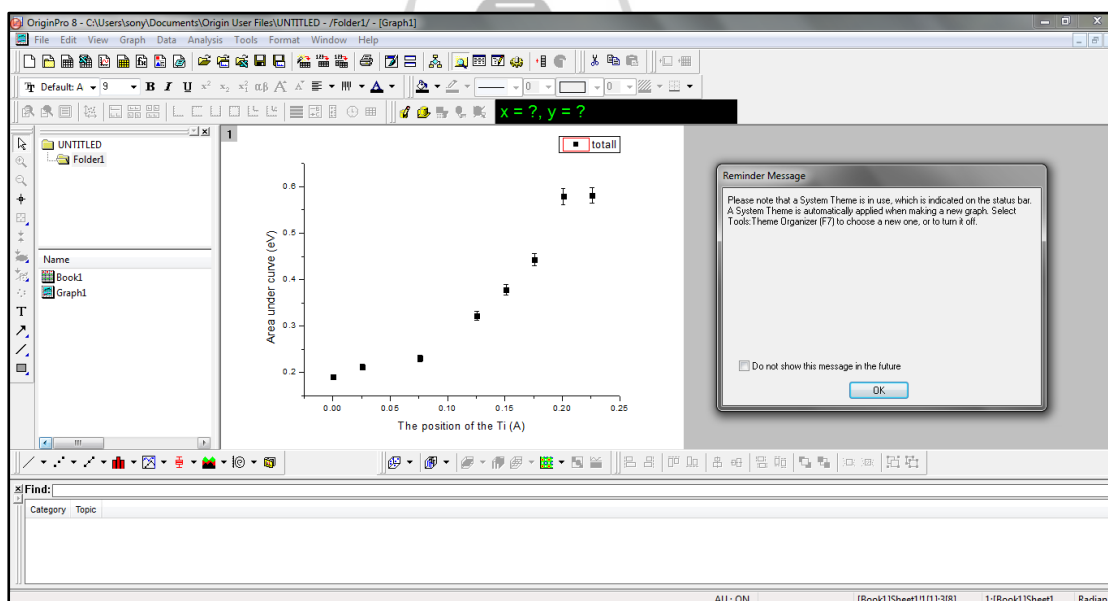


รูปที่ ง.1 ผลของขนาดของพื้นที่ใต้กราฟของค่าของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมที่ ตำแหน่ง PEFS ของสเปกตรัม Ti K-edge

3. เลือกข้อมูล จากนั้นทำการพล็อตกราฟโดยไปที่ Plot → Symbol → Scatter แสดงในรูปที่ ง.2 ซึ่งได้กราฟแสดงในรูปที่ ง.3

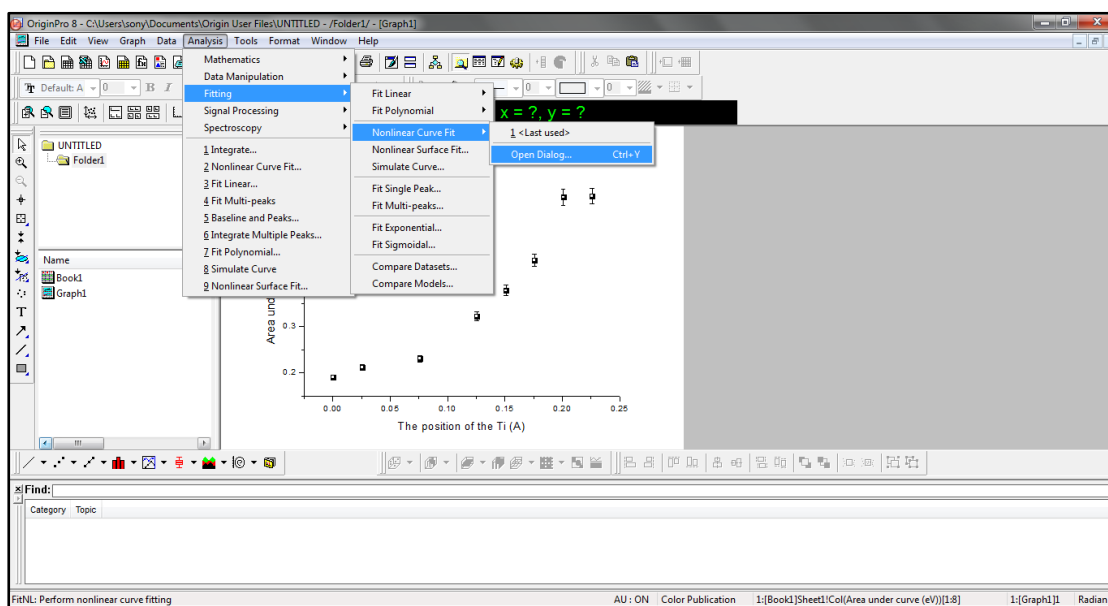


รูปที่ ง.2 คำสั่งในการพล็อตกราฟ

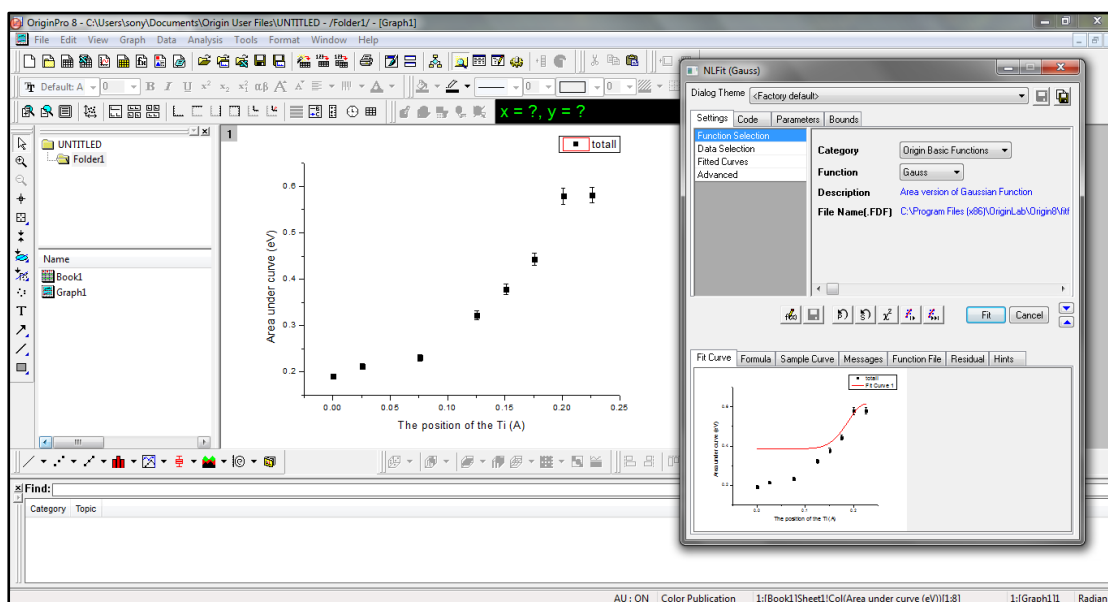


รูปที่ ง.3 กราฟผลของขนาดของพื้นที่ใต้กราฟของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่อการปรับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม

4. เริ่มการคำนวณหาสมการโดยทำการเลือกข้อมูลที่กราฟ จากนั้นไปที่ Analysis → Fitting → Nonlinear Curve Fit → Open dialog... แสดงในรูปที่ ง.4 จากนั้นจะปรากฏหน้าต่างย่อยแสดงขั้นตอนทั้งหมดที่ต้องดำเนิน ดังแสดงในรูปที่ ง.5 โดยทำการเลือกรูปแบบสมการหลักได้ที่ Category และเลือกรูปแบบสมการย่อยได้ที่ Function

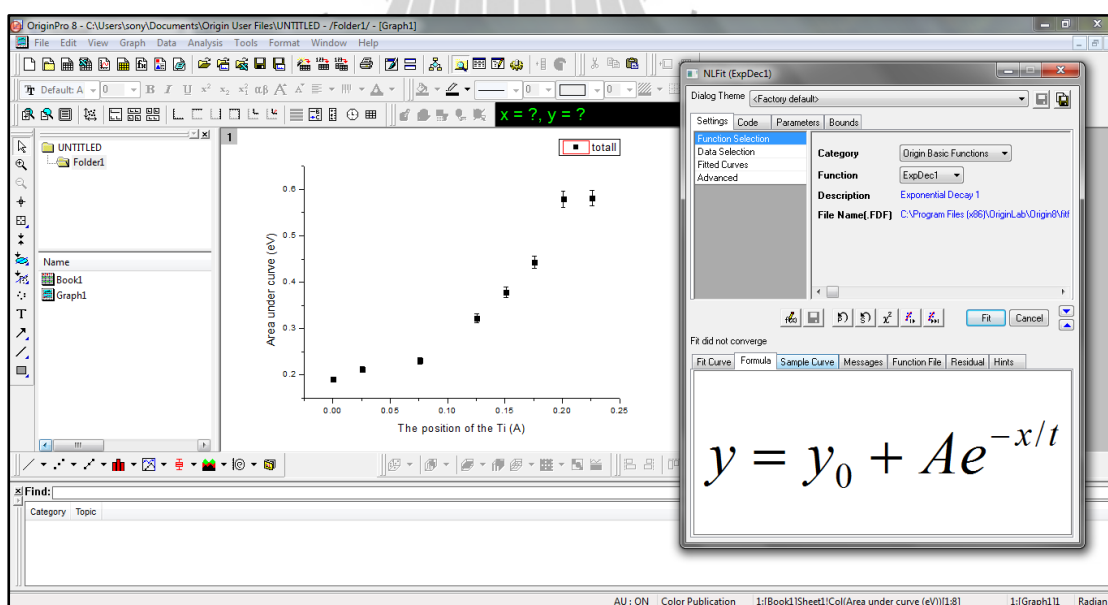


รูปที่ ง.4 คำสั่งในการคำนวณหาสมการ

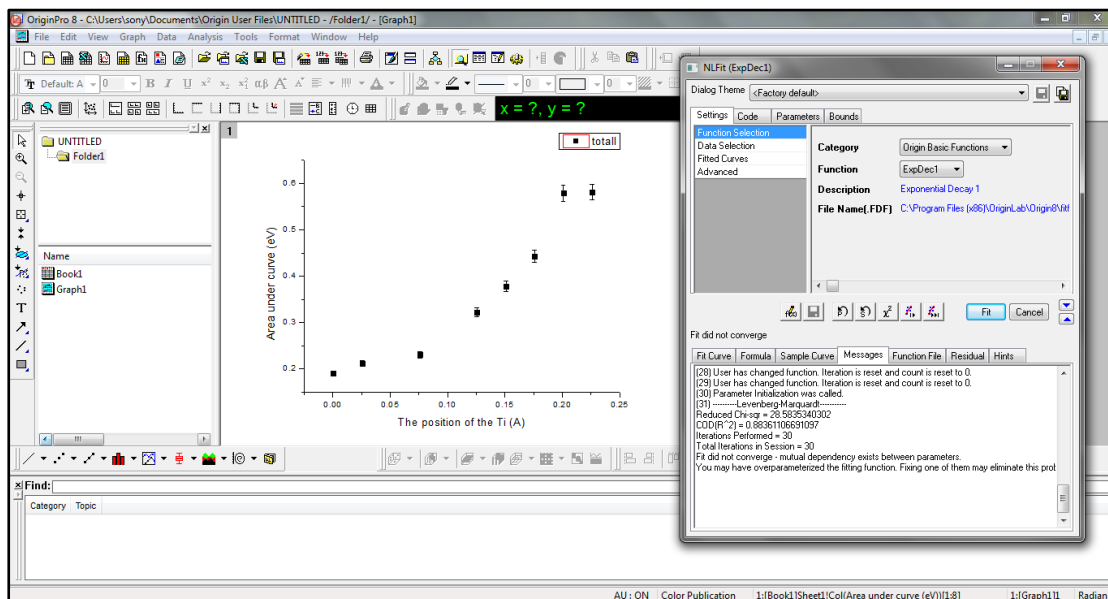


รูปที่ ๓.๕ หน้าต่างย่อยแสดงองค์ประกอบของคำสั่งในการคำนวณหาสมการ

5. ทำการเลือกเป็นแบบ Exponential แบบ Dec1 จากนั้นกด Formula เพื่อแสดงรูปแบบสมการที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ ๓.๖ แล้วกด Messages เพื่อดูค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ดังแสดงในรูปที่ ๓.๗

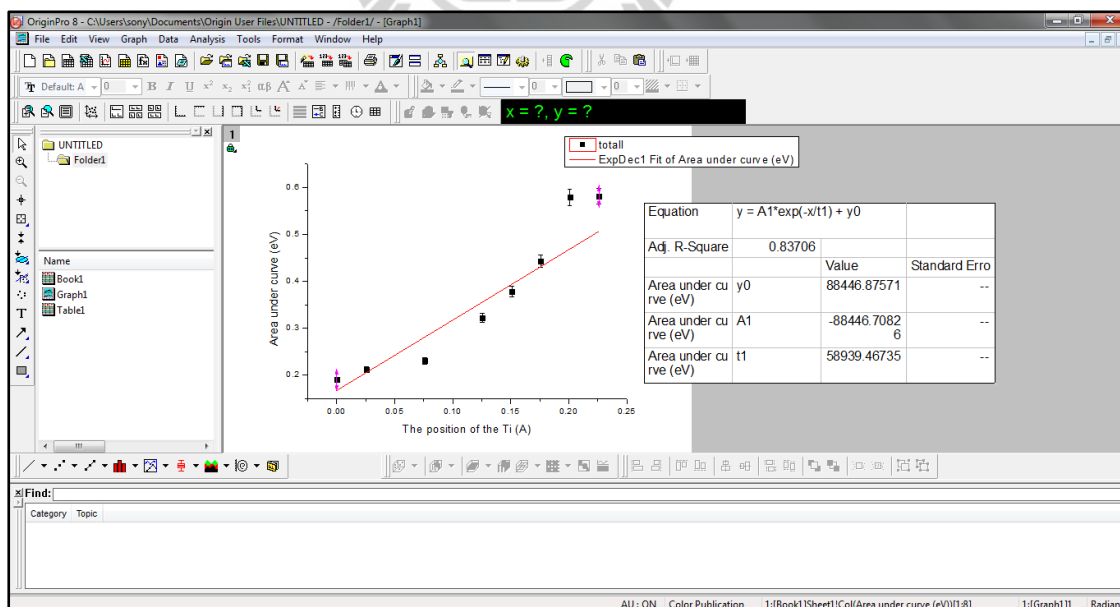


รูปที่ ๓.๖ ขั้นตอนการดูตัวอย่างสมการ



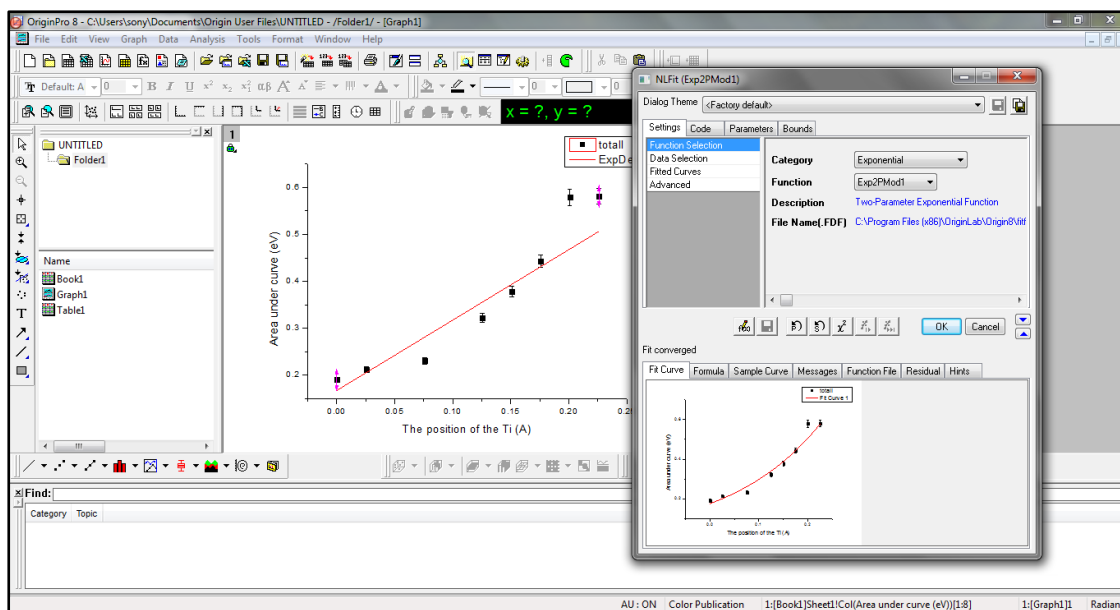
รูปที่ ๖.7 ขั้นตอนการดูค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ

6. กด Fit เพื่อค้นหาสมการที่เหมาะสมกับชุดข้อมูล ดังแสดงในรูปที่ ๖.8

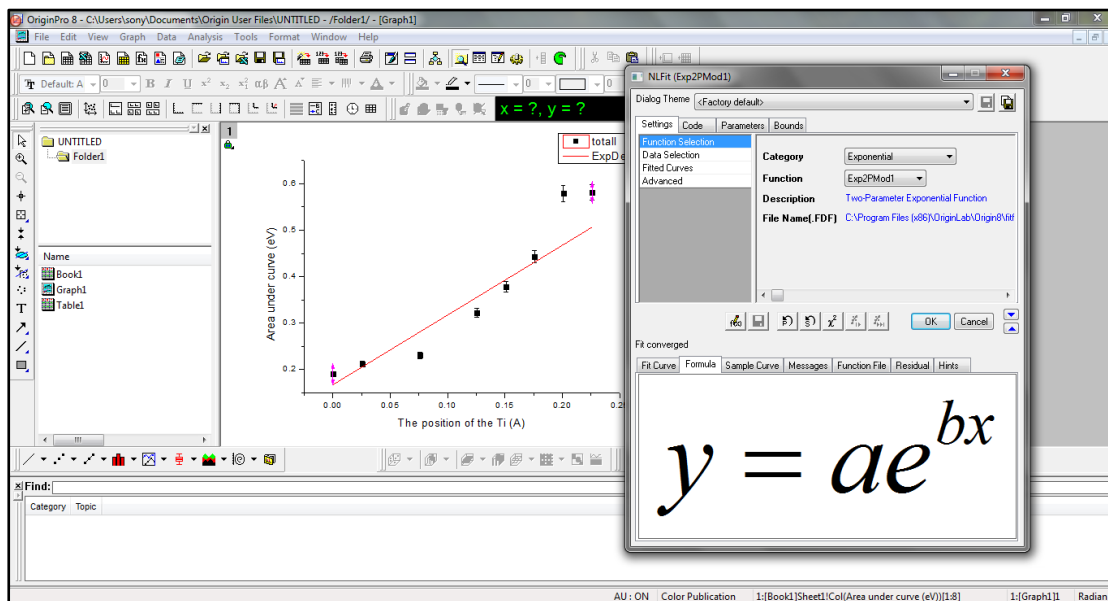


รูปที่ ๖.8 ขั้นตอนการ Fitting ชุดข้อมูล

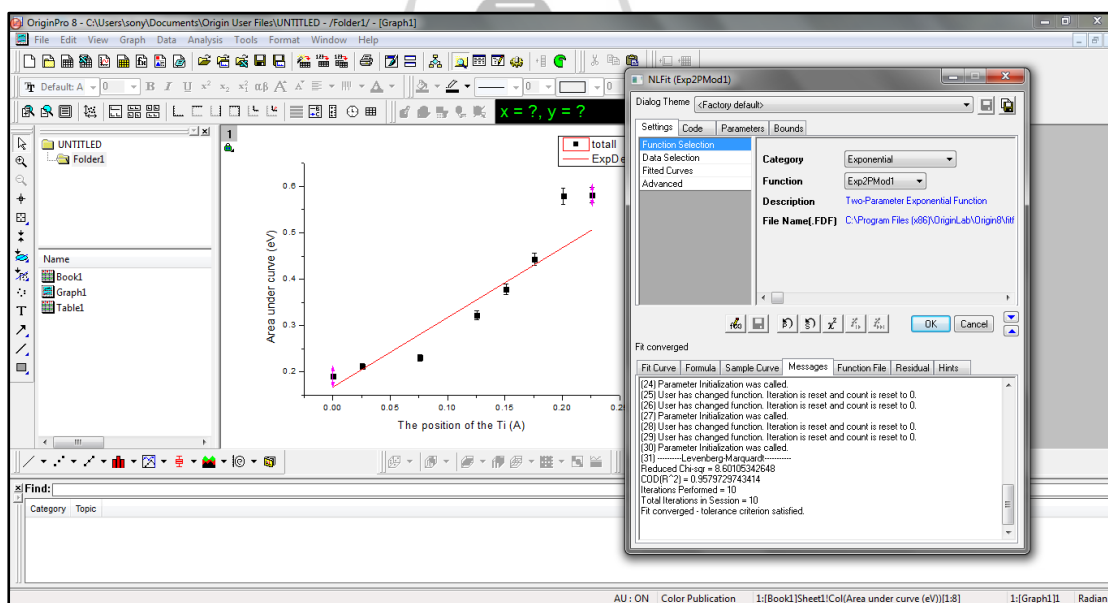
7. ทำการเปลี่ยนรูปแบบสมการหลักเป็น แบบ Exponential และรูปแบบสมการย่อย เป็นแบบ 2PMod1 ดังแสดงในรูปที่ ง.9 จากนั้นกด Formula เพื่อแสดงรูปแบบสมการที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ ง.10 แล้วกด Messages เพื่อดูค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ดังแสดงในรูปที่ ง.11 สุดท้ายกด Fit เพื่อค้นหาสมการ ดังแสดงในรูปที่ ง.12



รูปที่ ง.9 ขั้นตอนการ Fitting ชุดข้อมูล

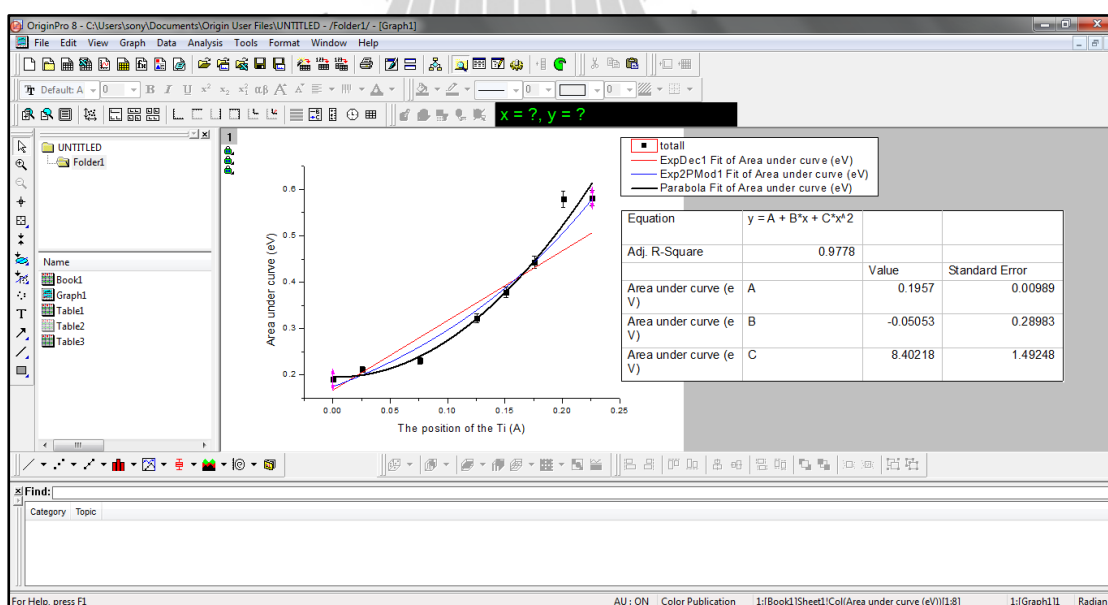


รูปที่ ๑.10 ตัวอย่างสมการ Exponential แบบ 2PMod1



รูปที่ ๑.11 ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการ Exponential แบบ 2PMod1

8. ทำการเปลี่ยนรูปแบบสมการหลักเป็นแบบ Parabola จากนั้นกด Fit เพื่อค้นหาสมการ ดังแสดงในรูปที่ ง.13



รูปที่ ง.13 กราฟการ Fitting ชุดข้อมูลแบบ Parabola

9. ทำการเปลี่ยนรูปแบบสมการหลักเป็นแบบ Parabola แล้วทำการตั้งค่าพารามิเตอร์ให้เป็นค่าคงที่ที่ต้องการ ซึ่งในที่นี้ได้ทำการตั้งค่า B ของสมการ Parabola ให้มีค่าเท่ากับ 0 เพื่อให้ได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับสมการ ง.1

$$A = \frac{\gamma}{3} d^2 \quad (\text{Frenkel et al., 2005}) \quad (\text{ง.1})$$

โดยที่ A คือ พื้นที่ภายใต้ค่าของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมไทเทเนียม

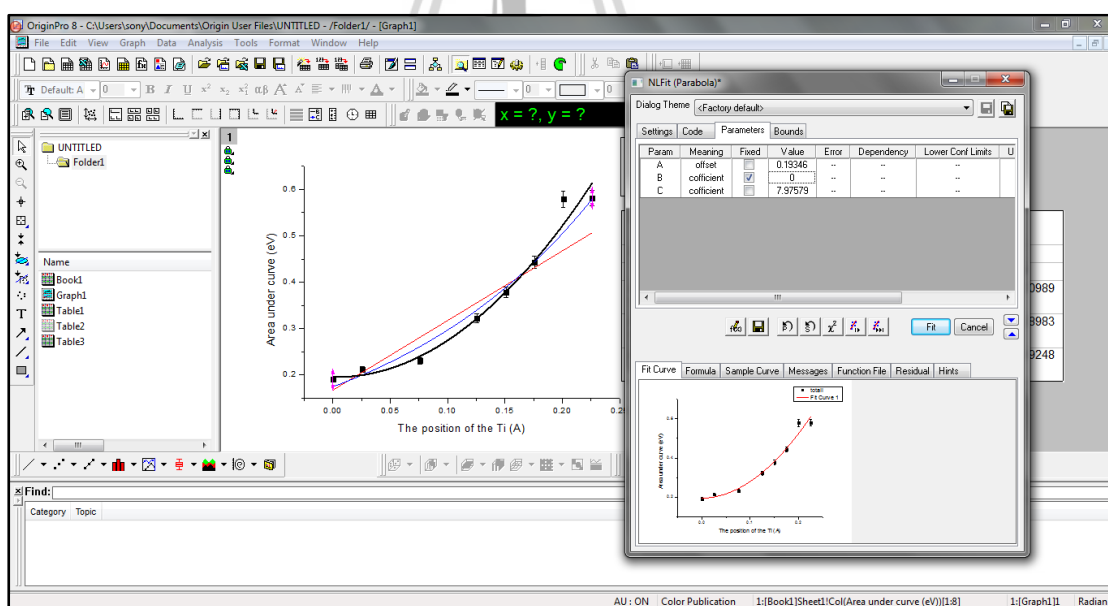
จากระดับพลังงาน

ย่อย 1s สู่อะตอมพลังงานย่อย 3d (eV)

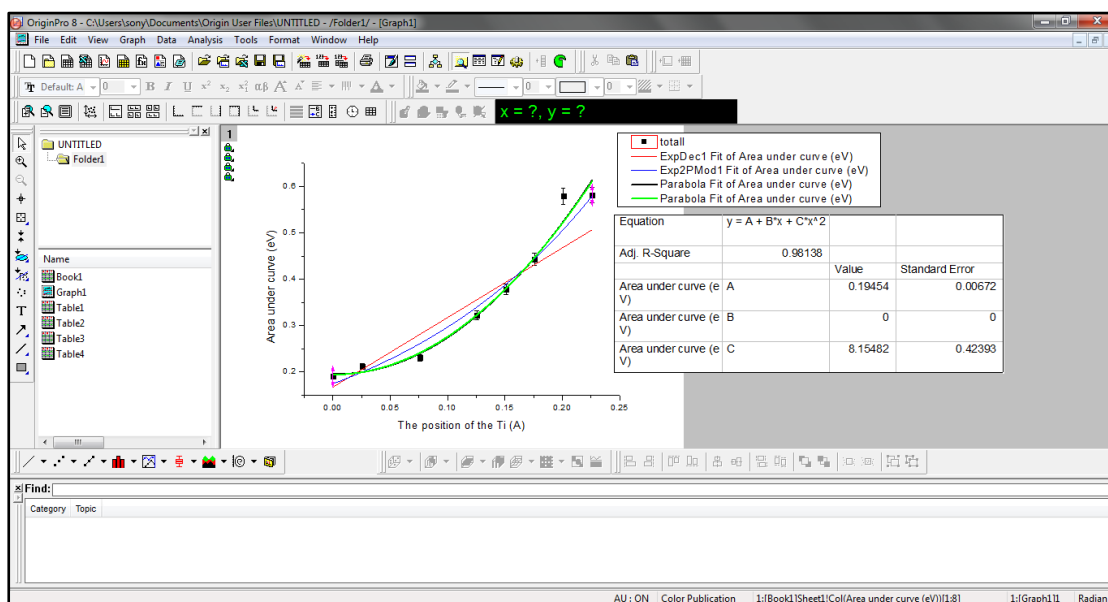
γ คือ ค่าคงที่ของ โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (eV/Å²)

d คือ ระยะของอะตอมไทเทเนียมที่เคลื่อนที่ออกจากจุดสมมาตร (Å)

ดังแสดงในรูปที่ ง.14 จากนั้นกด Fit เพื่อค้นหาสมการ ดังแสดงในรูปที่ ง.15



รูปที่ ง.14 ขั้นตอนการตั้งค่าพารามิเตอร์ให้เป็นค่าคงที่ที่ต้องการ



รูปที่ ง.15 กราฟการ Fitting ชุดข้อมูลแบบ Parabola โดยกำหนดให้ตัวแปร B ที่ค่าเท่า 0

จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลการค้นหาสมการที่เหมาะสมกับชุดข้อมูล โดยพิจารณาที่ค่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสนใจ ดังแสดงในตารางที่ ง.1

ตารางที่ ง.1 ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสนใจของสมการรูปแบบต่าง ๆ

รูปแบบสมการ	ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสนใจ
Exponential แบบ Dec1	0.83706
Exponential แบบ 2PMod1	0.95097
Parabola	0.97780
Parabola แบบกำหนดให้ตัวแปร B ที่ค่าเท่า 0	0.98138

พบว่ารูปแบบสมการที่มีค่า ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสนใจ ใกล้เคียง 1.00 มากที่สุดคือ สมการ Parabola แบบกำหนดให้ตัวแปร B ที่ค่าเท่า 0 จึงเลือกสมการดังกล่าวนี้ในการ ทำนายแนวโน้มของค่าสนามไฟฟ้ากระแสตรงที่ส่งผลต่อตำแหน่งอะตอมไทเทเนียมภายในวัสดุเซรามิก PZT

The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a circular emblem. At the top is a tall, tiered stupa. Below it is a silhouette of a person standing on a platform. Underneath the person is an open book. The entire emblem is surrounded by a circular border containing the university's name in Thai script.

ภาคผนวก จ

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

Kempet W., Marungsri B., Yimniran R., Klysubun W. and Pojprapai S. **Investigation of the local distortion of PZT ceramic under electrical field with in-situ X-ray Absorption Spectroscopy technique.** Ferroelectrics, 2013



Investigation of the Unit Cell Distortion in PZT Ceramic via *in-situ* XAS Technique

WITCHULADA KEMPET,^{1,4} BOONRUANG MARUNGSRI,¹
 RATTIKORN YIMNIRAN,³ WANTANA KLYSUBUN,⁴
 AND SOODKHET POJPRAPAI^{2,*}

¹School of Electrical Engineering, Suranaree University of Technology, Thailand

²School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Thailand

³School of Physics, Suranaree University of Technology, Thailand

⁴Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand

Lead zirconate titanate ceramics, PZT, is a perovskite material that shows a great piezoelectric/ferroelectric effect. This phenomenon is caused by the shift of Ti^{4+} or Zr^{4+} ion relative to neighboring atoms. Such movement results in the change of the spontaneous polarization direction known as domain switching. Microscopically, the switching behavior due to the movement of the ions can be analyzed by using X-ray absorption near-edge structure (XANES). The aim of this project is to elicit the relationship between switching behavior and local/unit cell distortion in PZT ceramic under the application of electric field employing X-ray absorption technique. In this experiment, PZT sample was subjected to 0.7 kV/mm and 1.4 kV/mm respectively. The Ti K-edge X-ray absorption spectra reflect the change of the local structure of the unit cell of PZT specimens before and after electrical static loading. The result shows that the XANES spectra intensity changes when the electrical load was applied. This can be caused by the shift of Ti atoms in the unit cells. The experiment result is in agreement with the simulation result obtained from ATOMS (version 2.50) and FEFF (version 8.20) software.

Keywords Lead zirconate titanate (PZT); *in-situ* X-ray absorption; XANES; Ti K-edge

1. Introduction

It was known that the performance of piezoelectric/ferroelectric materials under electrical and/or mechanical loading depends on the ability of domain switching. X-ray diffraction is one of general technique used to investigate domain switching behavior in ferroelectric materials [1–3]. For this technique, domain switching behavior is characterized by the change of the intensities of diffraction peaks. For instance, the intensity change of 002 and 200 peaks represents switching behavior between out-of-plane domains and in-plane domains of PZT ferroelectric ceramics, respectively. However, X-ray diffraction cannot provide the detail of the change in the local structure of ferroelectric materials due to domain switching (i.e., the movement of Ti^{4+} or Zr^{4+} ion relative to neighboring atoms)

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

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

because the structural information is extracted from the average positions of the atoms in the crystal lattice. Alternatively, X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful technique for investigating the local distortion due to domain switching in the ferroelectric materials [4, 5]. It can provide information of the average inter-atomic distance, coordination number and structural disorder.

Theoretically, the XAS spectrum consists of two regions.[6] The first region, exhibiting strong absorption features, beyond the absorption edge for about 30–40 eV is called X-ray absorption near-edge structure (XANES). XANES involves electronic transitions and multiple scatterings of the excited photoelectrons. Thus it can be used to determine the electronic state, the spatial arrangement of local atoms around the absorbing atom, and relative orientations. The second region beyond the XANSE region is called extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). This region involves both single and multiple scatterings of the excited photoelectrons. The EXAFS spectra can provide geometrical arrangement of the local structure (i.e. the inter-atomic distance, and the coordination number around the absorbing atom). Currently, the determination of short-range order atomic structures is mainly associated with EXAFS. However, some XANSE features can provide clearer information which can be used to determine the local atomic structure and polarization state of ferroelectric materials. The previous work done by S. Limpijumnong *et al.* [7] showed that the XANES technique was employed to indentify the position of an impurity (Mn) in the local structure of PZT materials. Furthermore, a few previous researchers [8, 9] demonstrated that the X-ray transition metal K-absorption spectra of single crystals with low symmetry, which is often called pre-edge fine structure (PEFS), can be used to detect polarization and orientational dependence. Extensive study carried out by R.V. Vedirskii *et al.*, showed the quantitative analysis of the PEFS of the X-ray Ti K-absorption spectra for ATiO_3 perovskite structure [10]. They interpreted the relationship between the PEFS peaks and atomic structure of the perovskite materials. In the present work, we demonstrated the state-of-the-art *in-situ* XANSE technique applied to determine the change of the Ti atom position of lead zirconate titanate (PZT) under an electrical field. To obtain high spectral quality, the X-ray synchrotron radiation and XAS station at beam line 8 (BL8), Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakorn Ratchasima, Thailand, were employed [11].

2. Experiment

2.1. Sample Preparation

Soft lead zirconate titanate (K350, Piezo Technologies, Indianapolis, Indiana, USA) of composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ was received as a 4 mm-thick plate and cut into square-sectioned bars. Previous X-ray experiment has confirmed the main tetragonal phase of samples from this batch [3]. These bars were then ground using 800, 1200 and 4000 grit SiC paper to their final dimensions of 8.73 mm $\times$ 10.56 mm $\times$ 0.70 mm. To remove residual stress arising from sample preparation, the samples were annealed above the Curie temperature ($T_c = 350^\circ\text{C}$) at 500°C for 4 hours. Gold electrodes were sputtered on the 8.73 mm $\times$ 10.56 mm.

2.2. In-situ Static Electrical Loading and XANSE

To perform the *in-situ* XANSE under high voltage load, the custom-build sample chamber was designed as shown in Fig. 1. This special-designed chamber can be subjected to

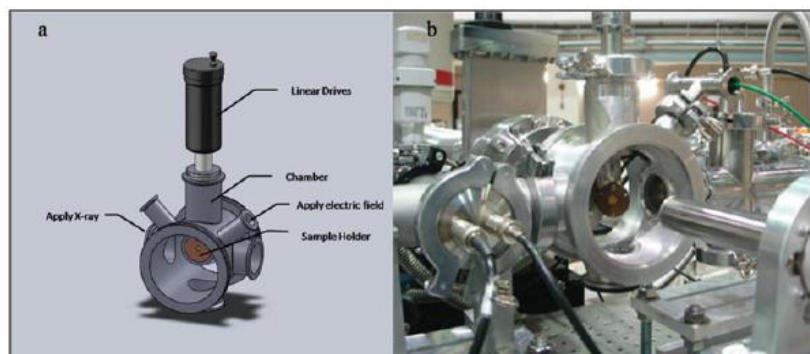


Figure 1. Schematic drawing of (a) a sample holder and (b) picture of *in-situ* x-ray absorption spectroscopy setup. (Color figure available online.)

± 1.5 kV and aligned into the incident X-ray beam direction. During the experiment, the sample was installed in the acrylic sample holder. The copper was used as electrical connectors connected to a high voltage power supply (20/20 Trek). The step DC of 0 kV/mm, 0.7 kV/mm and 1.4 kV/mm with the current limit of 20 mA was applied to the sample. To prevent the electrical spark, the sample was submerged in silicone oil in the sample holder.

To detect the change of the atomic structure of PZT due to the small displacement of Ti atoms, Ti *K*-edge X-ray absorption were collected at BL8. Synchrotron is generated from a bending magnet with a maximum electron beam current of 150 mA and critical energy of 1.38 keV. Incident X-rays absorption is monochromatized using a Ge(220) fixed-exit double-crystal monochromator. The fluorescent X-ray emitted from the sample was recorded by a silicon drift detector (SDD). A titanium metal foil of which K absorption edge is 4966 eV was used for energy calibration with a precision of ± 0.2 eV. Spectra were measured over the XANES region from 4946 eV to 5046 eV with an energy step of 0.2 eV and time step of 3 seconds. In this experiment, the high signal-to-noise ratio of XANES spectrum is required; therefore, the data collection time for a set of XANSE spectrum is 1 hour. Moreover, to obtain the good statistic data, five XANSE spectra are repetitively collected for the each electrical loading condition (i.e. 0 kV/mm, 0.7 kV/mm, and 1.4 kV/mm). The averaged spectrum is normalized by using Athena (version 0.8.56) software and shown in Fig. 2. The simulation of XANSE spectrum is calculated by using FEFF (version 8.20) software to support the experiment result.

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the Ti *K*-edge XANES spectra of the bulk PZT sample. The intensity change of absorption peaks P1, P2, P3, and P4 under the different amplitude of the applied field was investigated. During the application of the electric field, although the amplitudes of P1, P2, P3, and P4 slightly changes, this small change is significant for diminutive displacement of Ti atoms. From the quantitative analysis proposed by RV Vedrinskii *et al.* [10], P1 could represent PEFS formation due to the small displacement of Ti atoms in the perovskite unit cells. To support this result, the Ti *K*-edge XANES spectra of PZT with tetragonal phase is

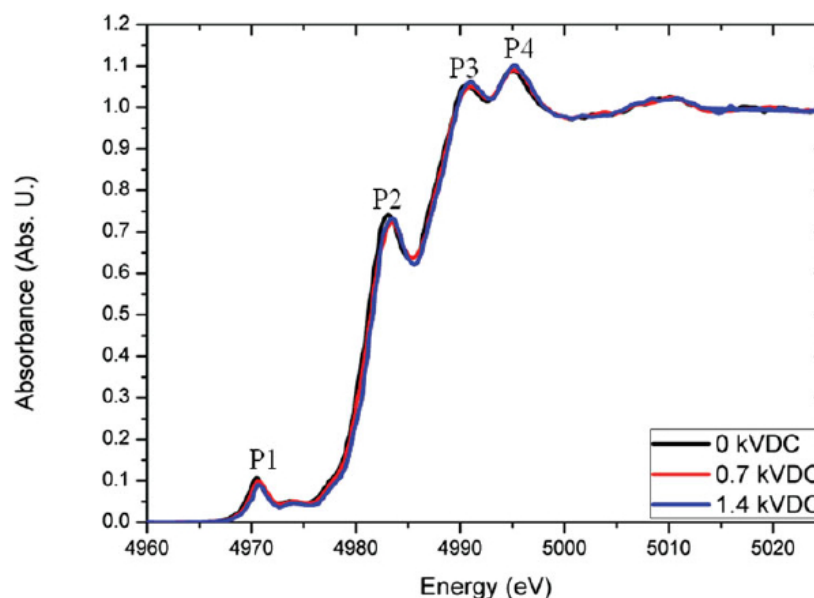


Figure 2. Ti K-edge XANES spectra of bulk PZT sample at 0 kV/mm, 0.7 kV/mm, and 1.4 kV/mm of the applied field.

calculated by using IFEFFIT software. The calculated XANES spectra under different Ti off-center positions, which are in the range of 0.05 and 0.10 Å, are shown in Fig. 3.

To completely analyze the results, three energy ranges of XANES spectra are considered. The first region is the energy range of 4965–4977 eV, which consists of P1 as shown in Fig. 4(a). The experiment result shows that the intensity decreases with an increase in the amplitude of the field. As mentioned above, the change of P1 intensity could be attributed to the small displacement of Ti atoms. This off-center displacement of Ti atoms is caused by the applied field. Importantly, such displacement also reflects the change of ferroelectric polarization or domain switching. The simulation of XANES spectra is calculated as shown in Fig. 4(b). The calculated spectra demonstrate the change of P1 intensity due to small displacement (0 Å, 0.05 Å and 0.10 Å) of Ti atoms. The calculated intensity drops when the Ti atoms shift to a negative position. This simulation result is overall in good agreement with the experiment.

The second region ranges from 4976–4991 eV as shown in Fig. 5. When the electric field is applied, P2 intensity changes significantly. The intensity decreases when the field is on. However, the difference of intensity between P2 at 0.7 kV/mm and P2 at 1.4 kV/mm is very little. Similarly, the intensity obtained from the calculation also drops if the field is on. It can be seen that the change of the experiment results are overall in agreement with the calculations. However, the degree of intensity change of P2 due to the applied field is less than that of P1.

The third region ranges from 4986–5000 eV. The experiment result shows the fluctuation of P3 and P4 when the field is applied. The peak intensities seemingly increase with

110/[484]

W. Kempet et al.

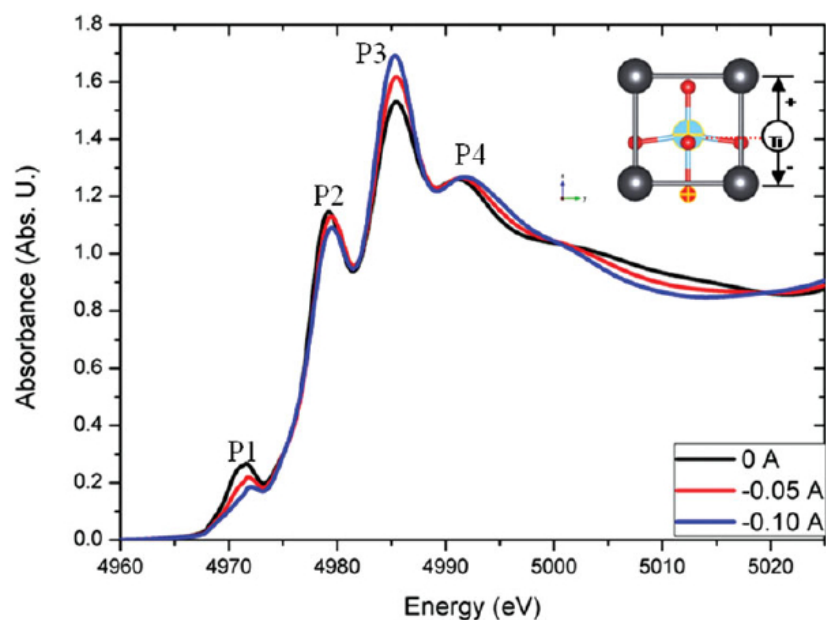


Figure 3. Calculated Ti K-edge XANES spectra at 0 Å, 0.05 Å and 0.10 Å of Ti off-center displacements by using FEFF8 software.

an increase of the field. The calculations exhibit that P3 intensity increases very little with the field while P4 intensity does not change but small peak shift is observed.

When considering an overall XANSE feature, it is found that the peak intensities change with an increase in the applied field amplitude. When the field amplitude increases, P1 peak intensity representing PEFS feature drops significantly, P2 intensity decreases very little while P3 and P4 apparently increase. Such intensity changes are overall in agreement with the calculation results which demonstrate that the intensity changes could be attributed to the small displacement of Ti atoms. From the experiment and calculation, it can be seen that the change of P1 intensity is more sensitive to the applied field and displacement of Ti atoms. This intensity changes could be used to represent the change of polarization and domain switching. This result corresponds to previous result reported by Ravel B *et al.* [12] who showed the relationship between the change of Ti K-absorption edge and the degree of ferroelectric phase in PbTiO_3 . Therefore, it is theoretically possible that the intensity change of Ti K-absorption edge at P1 representing PEFS can be used as a quantitative analysis method to determine the degree of ferroelectric polarization and domain switching. The experiment and calculation results imply that when the amplitude of the applied field increases, the Ti atoms shift along the field direction and results in the reorientation of polarization and domains parallel to the field direction. This effect can be detected by the intensity changes of Ti K-absorption edge of PEFS.

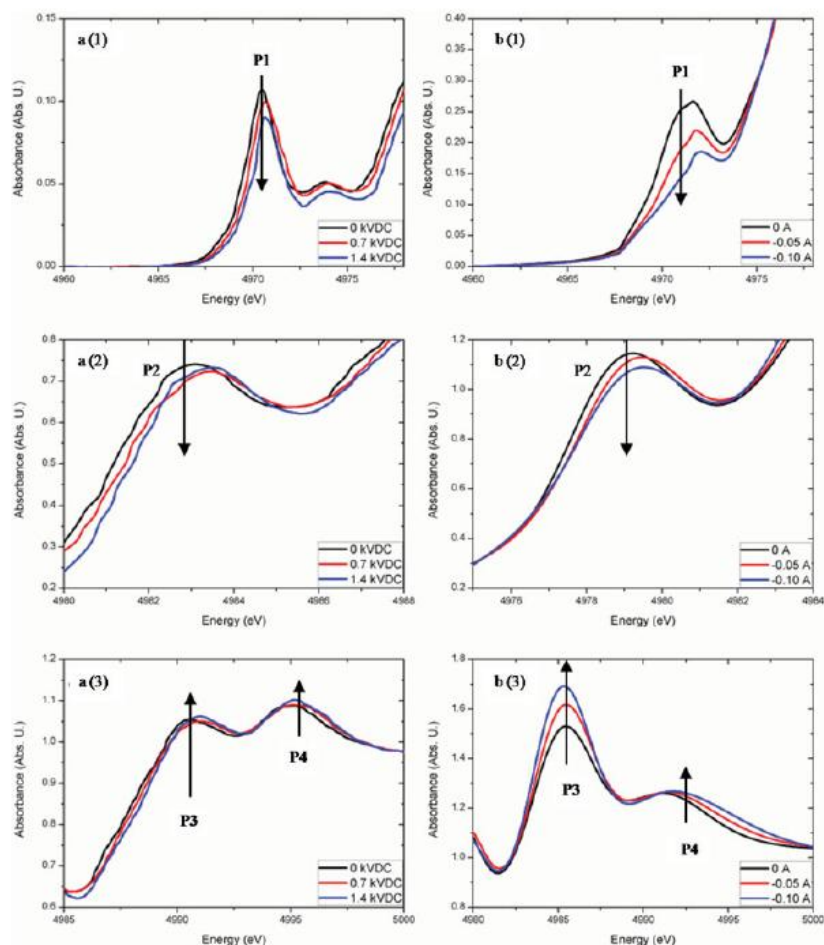


Figure 4. The PEFS of Ti K-edge X-ray absorption obtained from (a) experiment at different applied fields and (b) calculations at different Ti displacements.

4. Conclusion

In summary, the overall result shows that the changes of peak intensity are detected when the electric field is on. The change of P1 intensity is most sensitive to the amplitude of the applied field while P3 and P4 intensity are less sensitive to the field. P1 and P2 intensity decrease with an increase of the field amplitude. From the calculations, this intensity decreases with an increase in displacement of Ti atom from the origin position. On the other hand, from the experiment and calculations, P3 seemingly increases while P4 intensity does not change significantly with the applied field. From the overall feature of XANES, it can be seen that the change of P1 intensity could be used as an indicator

to detect the local structure distortion and the change polarization and domain switching in lead zirconate titanate due to the small displacement of Ti atom surrounded by oxygen atoms. For the future work, this result can be developed for quantitative analysis method to measure the degree of local distortion and ferroelectric polarization.

Acknowledgments

This project is supported by Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakorn Ratchasima, Thailand. S. Pojprapai would like to thank Associate Professor Dr. Jurassri and Dr. Veerayuth Lorprayoon for their kind support.

References

1. J. L. Jones, C. R. J. Salz, and M. Hoffman, Ferroelastic Fatigue of a Soft PZT Ceramic. *J Am Ceram Soc.* **88**, 2788–2792 (2005).
2. J. L. Jones, S. M. Motaahari, M. Varlioglu, U. Lienert, J. V. Bernier, M. Hoffman, and E. Ustundag, Crack Tip Process Zone Domain Switching in a Soft Lead Zirconate Titanate Ceramic. *Acta Mater.* **55**, 5538–5548 (2007).
3. S. Pojprapai (Imlao), J. Russell, H. Man, J. L. Jones, J. E. Daniels, and M. Hoffman, Frequency Effects on Fatigue Crack Growth and Crack Tip Domain-Switching Behavior in a Lead Zirconate Titanate Ceramic. *Acta Mater.* **57**, 3932–3940 (2009).
4. D. Cao, I. K. Jeong, R. H. Heffner, T. Darling, and J. K. Lee, Local structure study of the off-center displacement of Ti and Zr across the morphotropic phase boundary of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x = 0.40, 0.47, 0.49, 0.55$. *Phys Rev B.* **70**, 224102-1–224102-7 (2004).
5. S. Yoon and S. Baik, Formation Mechanisms of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles in Alkoxide–Hydroxide Sol-Precipitation Synthesis. *J Am Ceram Soc.* **89**, 1816–1821 (2006).
6. D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-Ray Spectrometry*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
7. S. Limpijumnong, S. Rujirawat, A. Boonchun, M. F. Smith, and B. Cherdhirunkorn, Identification of Mn site in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ by synchrotron x-ray absorption near-edge structure: Theory and experiment. *Appl Phys Lett.* **90**, 103113-1–103113-3 (2007).
8. G. Drager, R. Frahm, G. Materlik, and O. Brummer, On the Multipole Character of the X-Ray Transitions in the Pre-Edge Structure of Fe K Absorption Spectra. *An Experimental Study. Phys Status Solidi.* **146**, 287–294 (1988).
9. B. Poumellec, R. Cortes, E. Loisy, and J. Berthon, Polarization dependence of the V K edge in VO_2 through the phase transition at 68°C . *Phys Status Solidi.* **183**, 335–350 (1994).
10. R. V. Vedrinskii, V. L. Kraizman, A. A. Novakovich, V. Demekhin Ph, and S. V. Urazhdin, Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. *J Phys Condens Matter.* **10**, 9561–9580 (1998).
11. W. Klysubun, P. Sombunchoo, W. Deenan, and C. Kongmark, Performance and status of beamline BL8 at SLRI for X-ray absorption spectroscopy. *J Synchrotron Radiat.* **19**, 930–936 (2012).
12. B. Ravel, E. A. Stern, Y. Yacobi, and F. Dogan, Lead titanate is not a classic case of a displacive ferroelectric phase transition. *Jpn. J Appl Phys. Suppl.* **32-2**, 782–784 (1993).
13. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*. London: Academic Press, 1971.
14. B. Ravel and E. A. Stern, Local disorder and near edge structure in titanate perovskites. *Physica B.* **208–209**, 316–318 (1995).
15. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Appl Phys Lett.* **74**, 2059–2061 (1999).
16. G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics History and Technology. *J Am Ceram Soc.* **82**, 797–818 (1999).
17. C. B. Sawyer and C. H. Tower, Rochelle salt as a dielectric. *Phys Rev.* **35**, 269–273 (1930).
18. A. V. Turik, L. A. Reznichenko, and M. Y. Rodinin, Correlation of the piezoelectric and dielectric properties of soft ferroelectric ceramics. *Phys Solid State.* **50**, 2210–2213 (2008).

ประวัติผู้เขียน

นางสาววิษุฒดา เข้มเพชร เกิดเมื่อวันที่ 4 กรกฎาคม พ.ศ. 2530 ที่อำเภอเมือง จังหวัดสิงห์บุรี เริ่มศึกษาระดับอนุบาลถึงประถมศึกษาปีที่ 4 ที่ โรงเรียนอนุบาลกำแพงเพชร อำเภอเมือง จังหวัดกำแพงเพชร แล้วจึงย้ายมาศึกษาต่อจนสำเร็จการศึกษาประถมศึกษาปีที่ 6 ที่ โรงเรียนอนุบาลสิงห์บุรี อำเภอเมือง จังหวัดสิงห์บุรี และสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสิงห์บุรี อำเภอเมือง จังหวัดสิงห์บุรี ในปี พ.ศ. 2549 ภายหลังได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมไฟฟ้า) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา และสำเร็จการศึกษาในปี พ.ศ. 2552 จากนั้นจึงได้ศึกษาต่อระดับ ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตในกลุ่มวิจัยไฟฟ้ากำลังและพลังงาน สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยระหว่าง ศึกษาในระดับปริญญาโทมีประสบการณ์ ในการเตรียมระบบลำเลียงแสงซินโครตรอนและระบบทดลอง ณ สถานีทดลองที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ซึ่งช่วยให้ผู้วิจัยนำประสบการณ์ และความรู้ที่ได้มาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยได้เป็นอย่างดีจากการวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยมีความรู้ และความเข้าใจ พฤติกรรมการสลับ เปลี่ยน โพลาริเซชัน และความต้านทานไฟฟ้า ของ วัสดุเซรามิก PZT ซึ่งมีผลงานวิจัยที่อยู่ในระหว่างการตีพิมพ์ โดยแสดงรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก จ.