

การศึกษาพฤติกรรมความล้มเหลวทางไฟฟ้าของเซรามิกแบบเรียบ
แคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต



นางสาวปาริฉัตร ป้อมไย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2563

**STUDY OF ELECTRICAL FATIGUE BEHAVIOR OF
BARIUM CALCIUM ZIRCONATE
TITANATE CERAMIC**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2020**

การศึกษาพฤติกรรมความล้มเหลวทางไฟฟ้าของเซรามิกแบบเรียบเคลือบ
เซอร์โคเนียไทเทเนต

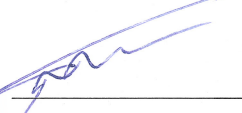
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



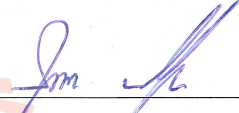
(ดร.สมชาย ตันชรากรณ์)

ประธานกรรมการ



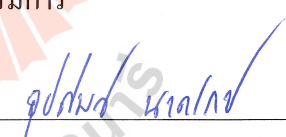
(รศ. ดร.สุดเชตต์ พจน์ประไพ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.อุปถัมภ์ นาครักษ์)

กรรมการ



(ผศ. ดร.ศิริวรรณ โชตคำ)

กรรมการ



(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ปาริฉัตร ป้อมไย : การศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมแคลเซียม
เซอร์โคเนตไทเทเนต (STUDY OF ELECTRICAL FATIGUE BEHAVIOR OF BARIUM
CALCIUM ZIRCONATE TITANATE CERAMIC) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์
ดร.สุคนธ์ พจน์ประไพ, 110 หน้า.

การเสื่อมสภาพทางไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือเพียโซอิเล็กทริกเป็นปัจจัยหลักที่
ส่งผลต่อการใช้งานในจำพวกอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของวัสดุลดลง เช่น ค่า
สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และค่าโพลาไรเซชันคงค้างลดลง สาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพทาง
ไฟฟ้าของวัสดุ คือ ผลของการตรึงของผนังโดเมนเนื่องจากถูกตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged
defects) หรือช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) เป็นต้น และความเสียหายทางกล เช่น รอยแตก
ขนาดจุลภาค ดังนั้นงานวิจัยวิทยานิพนธ์นี้นำเสนอการศึกษาผลของความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก
แบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนต โดยทำการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและ
บรรยากาศไนโตรเจน ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เพื่อตรวจสอบการ
เปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างระดับอะตอม โดยใช้ช่วงโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้
ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES) จากนั้น นำผลที่ได้มา
วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เพื่อหาความสัมพันธ์ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในระดับ
อะตอม ในขณะเดียวกันก็ได้จำลองการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของช่องว่างของออกซิเจนภายใน
โครงสร้างอะตอม โดยใช้โปรแกรม ATOMS และ FEFF8 เพื่อวิเคราะห์หาสาเหตุของการเกิดความ
ล้าทางไฟฟ้าของวัสดุ

ผลจากการศึกษาพบว่าสาเหตุของการเกิดความล้าทางไฟฟ้า คือ ผลของการตรึงของผนัง
โดเมนเนื่องจากช่องว่างออกซิเจน และความเสียหายทางกลเนื่องจากรอยแตกระดับจุลภาค และผล
จาก สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศ
ไนโตรเจนเนื่องจากการมีตำแหน่งว่างของออกซิเจน และผลการจำลอง FEFF8 ยืนยันได้ว่าความล้า
ทางไฟฟ้ามีผลมาจากช่องว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้างระดับอะตอม

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนักศึกษา ปาริฉัตร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สุคนธ์ พจน์ประไพ

PARICHAT POMYAI : STUDY OF ELECTRICAL FATIGUE BEHAVIOR
OF BARIUM CALCIUM ZIRCONATE TITANATE CERAMIC.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SOODKHET POJPRAPAI, Ph.D.,
110 PP.

BCZT/LEAD-FREE FERROELECTRIC/FATIGUE/XANES/OXYGEN DEFECTS

Fatigue degradation of ferroelectric/piezo materials is a significant problem in materials and their commercial application. The major causes of electrical fatigue degradation are a domain pinning effect such as oxygen vacancy and physical damage such as microcracking. The purpose of this thesis reports is to the fatigue behavior of barium calcium zirconate titanate ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$) under regular and nitrogen atmospheres. XAS technique was used to study the local structural changes. The O K-edge spectra were analyzed using ATHENA. FEFF-8.4 simulations were used to determine the oxygen vacancy creation.

The result shows that the causes of electrical fatigue degradation are a domain pinning effect such as oxygen vacancy and physical damage such as microcracking. The result shows that spectra changes with different atmospheres resulting from oxygen vacancy, which is confirmed by the FEFF8.4 simulation result.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2020

Student's Signature Parichat

Advisor's Signature Soodkh

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี จากความร่วมมือ การช่วยเหลือและการสนับสนุนอย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัยจากบุคคลต่าง ๆ ดังนี้

รองศาสตราจารย์ ดร. สุธเขตต์ พจน์ประไพ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหาและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยโดยตลอด รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

รองศาสตราจารย์ ดร. อุปลักษณ์ นาครัถย์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา และให้ความรู้ทางด้านวิชาการอย่างดียิ่ง และช่วยเหลือผู้วิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์ และทำให้การวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้

ขอขอบคุณบุคคลอื่น ๆ ที่ไม่ได้กล่าวนามทุกคน ที่ได้ให้คำแนะนำช่วยเหลือ ให้ความรู้เชิงวิชาการ การปฏิบัติงาน และข้อมูลต่าง ๆ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ พร้อมทั้งขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตทุกท่านที่ให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษาและให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ซึ่งเป็นที่รัก เคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมาจนประสบความสำเร็จในชีวิต

ปาริฉัตร ป้อมไย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฅ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 สมมุติฐานของการวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.6 การจัดรูปเล่มวิทยานิพนธ์.....	3
2 ปรัชญาบรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 บทนำ.....	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
3 ทฤษฎีและสมมุติฐานที่เกี่ยวข้อง.....	17
3.1 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	17
3.1.1 การค้นพบเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	20
3.1.2 ปรัชญาการค้นพบโซอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	21
3.1.3 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก.....	23
3.1.4 ค่าสภาพสมยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant).....	24

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.1.5	ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก.....	27
3.1.6	การวัดอิมพีแดนซ์ (Impedance measurement).....	27
3.1.7	โพลาริเซชัน (Polarization).....	29
3.1.8	โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก	30
3.2	การหาค่าความหนาแน่น (Bulk density).....	37
3.3	พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า (Electrical fatigue behavior)	38
3.4	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	39
3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	41
3.6	รังสีเอกซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน.....	42
3.7	เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์	47
3.7.1	โครงสร้าง X-ray absorption near edge structure (XANES).....	50
3.7.2	โครงสร้าง Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)	51
4	วิธีการดำเนินการวิจัย.....	55
4.1	สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือวัดและเครื่องมือวิเคราะห์	55
4.1.1	สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์.....	55
4.1.2	เครื่องมือวัดและเครื่องมือวิเคราะห์.....	56
4.2	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	56
4.2.1	การเตรียมวัสดุทดสอบ.....	56
4.2.2	ขั้นตอนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า	58
4.2.3	ขั้นตอนการวิเคราะห์ และสรุปผลการทดสอบ.....	59
5	ผลการวิจัย	61
5.1	บทนำ.....	61
5.2	ผลการศึกษาคณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก BCZT ภายหลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้า	61
5.2.1	ผลการวิเคราะห์ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชัน (P-E loop)	61

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.2.2	ผลการวิเคราะห์ลักษณะของวงวนรูปปีกผีเสื้อ (Butterfly hysteresis)	64
5.2.3	ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric constant and dielectric loss).....	66
5.2.4	ผลการวิเคราะห์ค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation Energy).....	67
5.3	ผลการศึกษาโครงสร้างกายภาพของวัสดุเซรามิก BCZT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	69
5.4	ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุเซรามิก BCZT หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า.....	72
5.4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	72
5.4.2	ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS)	74
5.5	ผลการจำลองสเปกตรัม XANES ของเซรามิก BCZT หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าโดยใช้โปรแกรม FEFF8.4.....	77
6	สรุป และข้อเสนอแนะ	82
6.1	สรุป	82
6.2	ข้อเสนอแนะ	84
	ภาคผนวก	85
	รายการอ้างอิง	105
	ประวัติผู้เขียน	110

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกบางชนิด.....	24
3.2	การคัดเลือกพลังงานแสงโดยใช้ชนิดของเกรตติง (Varied Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS-PGM))	46
3.3	ข้อมูลทางเทคนิคของสถานีทดลองที่ BL3.2Ua:PES.....	46
5.1	ผลของบรรยากาศที่แตกต่างกันต่อค่าโพลาไรเซชันคงค้างและค่าสนามไฟฟ้า ลบดิ่งหลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT	63
5.2	แสดงค่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT.....	69
5.3	ตำแหน่งและความเข้มข้นของพีคแต่ละพีคในสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิกBCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศ แตกต่างกัน.....	77
5.4	ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของแต่ละพีคในสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิกBTO ₃ , BTO ₃ -O _v และ BTO ₃ -O _v -O _v	79

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างความล้าทางไฟฟ้าจากการเปลี่ยนขั้วในฟิล์ม PZT	5
2.2	ค่าโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน	6
2.3	ค่าโพลาริเซชันของเซรามิก BCZT เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกชนิดอื่น ๆ	8
2.4	ภาพถ่าย SEM ของโครงสร้างจุลภาคของภาพตัดขวาง (cross sectional surface) เซรามิก KNN a) ก่อน และ b) หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า, และ c) คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกหลังจากได้รับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า	9
2.5	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCZT	10
2.6	ค่าพลังงานการกระตุ้นของเซรามิก BCZT	10
2.7	สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) และ b) O K-edge และ c) Ti L-edge ในสารประกอบ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 0.00, 0.05, 0.09, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24 และ 0.27	12
2.8	สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) O K-edge และ b) Ti L-edge ของฟิล์มบาง $BaTiO_3$	14
2.9	สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) O K-edge ของฟิล์มบาง $BaTiO_3$	15
2.10	สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน Ti L-edge ของฟิล์มบาง $BaTiO_3$	16
3.1	แสดงการแบ่งกลุ่มของวัสดุไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริก	18
3.2	การแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก	19
3.3	ตัวอย่างของโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure; ABO_3 -type)	20
3.4	สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct piezoelectric effect)	21
3.5	สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ (Converse piezoelectric effect)	21
3.6	ทิศทางของแรงกระทำที่มีผลต่อวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก	24
3.7	ลักษณะตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนานเมื่อให้ประจุเข้าไป a) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสูญญากาศ และ b) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสารไดอิเล็กทริก	25
3.8	กราฟ Cole-Cole Plot	28

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ และ $1/T$	29
3.10	การจัดเรียงโดเมน a) ก่อนให้สนามไฟฟ้า (แบบสุ่ม) b) ขณะให้สนามไฟฟ้า และ c) หลังให้สนามไฟฟ้า.....	30
3.11	การเกิดของผนังโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ 90° และ 180°	31
3.12	วงวนฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงทิศทางการเกิดโพลาริเซชัน.....	32
3.13	วงจร Sawyer-Tower.....	33
3.14	วงวนฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงความเครียดตามยาวของวัสดุ.....	35
3.15	วิธีการวัดวงวนรูปปึกผีเสื้อ.....	36
3.16	ตัวอย่างความล่าช้าจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT.....	38
3.17	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์.....	40
3.18	แบบจำลองลักษณะการจัดเรียงตัวโดเมน.....	41
3.19	เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน.....	42
3.20	ภาพรวมของระบบลำแสงและสถานีทดลอง ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน.....	45
3.21	a) การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ และ b) สเปกตรัมของ XAS.....	47
3.22	วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (a) การวัดค่าการทะลุผ่านรังสีเอกซ์ (b) การวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์และ (c) การวัดค่ากระแสอิเล็กตรอน.....	48
3.23	ลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	49
4.1	อุณหภูมิสำหรับการอบอ่อน.....	57
4.2	ขั้นตอนและวิธีการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า.....	59
4.3	แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	60
5.1	วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BCZT ตามจำนวนรอบสนามไฟฟ้าภายใต้ (a) บรรยากาศปกติ และ (b) บรรยากาศไนโตรเจน, (c) ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และ (d) ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ที่บรรยากาศแตกต่างกัน.....	64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.2	วงวนปีกผีเสื้อของเซรามิกBCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่บรรยากาศแตกต่างกัน..... 66
5.3	a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ b) ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric constant and dielectric loss) ของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ที่บรรยากาศแตกต่างกัน..... 67
5.4	(a-c) ค่าอิมพีแดนซ์ และ (d-f) ค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation Energy) ของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศ แตกต่างกัน..... 68
5.5	ลักษณะพื้นผิวภาพตัดขวาง (cross-section) (a) ก่อนการทดสอบความล้า ทางไฟฟ้า และหลังการทดสอบ (b และ d) ภายใต้บรรยากาศปกติ และ (c และ e) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนของเซรามิก BCZT 70
5.6	แบบจำลองการเกิดของรอยแตกร้าวบนเซรามิก 71
5.7	ผลการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ วัสดุเซรามิก BCZTในช่วงสแกนที่ (a) $2\theta=20-70^\circ$ และ (b) $2\theta=44-46^\circ$ ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศปกติและ บรรยากาศไนโตรเจน 72
5.8	สเปกตรัม O K-edge XANES 75
5.9	ผลการจำลองสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO_3 , BTO_3-O_v และ $BTO_3-O_v-O_v$ (โครงสร้างที่มีช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่งและ 2 ตำแหน่งตามลำดับ)..... 78
5.10	ผลจากการทำ Curve Fitting ของพื้นที่ใต้กราฟแต่ละพีคของการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซรามิก a) BTO_3 , b) BTO_3-O_v และ c) $BTO_3-O_v-O_v$ 80
ก.1	โปรแกรม Athena 86
ก.2	วิธีการเปิดไฟล์ข้อมูลการทดลอง 87
ก.3	สเปกตรัมของออกซิเจน..... 88
ก.4	การ Normalized สเปกตรัม 88

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.5	89
ก.6	89
ข.1	91
ข.2	92
ข.3	95
ค.1	97
ค.2	98
ค.3	99
ค.4	99
ค.5	100
ค.6	100
ค.7	101
ค.8	101
ค.9	102
ค.10	102

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectrics) มีความสนใจมากเป็นพิเศษ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า และในทางกลับกัน สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นทางกลได้ ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวเรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) ในหลายปีที่ผ่านมา เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ เช่น ทรานสดิวเซอร์ เซนเซอร์ และแอคชูเอเตอร์ เป็นต้น แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นพิษต่อมนุษย์เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุมีสารตะกั่วเป็นจำนวนมาก ดังนั้น ในปัจจุบัน นักวิจัยหลายท่านจึงได้ทำการคิดค้นวัสดุที่ปลอดสารตะกั่ว (Lead-free piezoelectric materials) มาเป็นทางเลือกใหม่เพื่อใช้แทนที่วัสดุที่มีสารตะกั่ว แบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนต (Barium Calcium Zirconate Titanate) เป็นหนึ่งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่ว (Ferroelectric materials) ที่มีการศึกษากันมาอย่างแพร่หลาย เนื่องจากวัสดุประเภทนี้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ และมีคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ทำให้เหมาะสมนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์เช่นเดียวกับเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานนั้น ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุ ในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา มีการตีพิมพ์วรรณกรรมทางวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องทั้งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบของสารตะกั่วและที่ไม่มีสารตะกั่ว เมื่อวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกใช้งานไปเรื่อย ๆ ทั้งภายใต้สภาวะโหลดทางไฟฟ้า ทางกล และทางความร้อนจะพบว่าประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุลดลง จากการศึกษาพบว่า การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกภายใต้วัฏจักรสนามไฟฟ้า (Cyclic electric field) หรือเรียกว่า “ความล้าทางไฟฟ้า” เป็นปัญหาที่สำคัญของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกสำหรับการใช้งานเชิงพาณิชย์อย่างมาก ความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกส่งผลให้ความสามารถในการทำงานลดลงนำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างทางจุลภาคหรือโครงสร้างภายในระดับอะตอม จากงานวิจัยจำนวนมากพบว่าสาเหตุหลักของการเกิดความล้าทางไฟฟ้าสำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกได้เป็น

2 กลไก(1)เกิดจากผลของ การตรึงโดเมน (Domain pinning effect) (2) เกิดจากความเสียหายเชิงกล (Mechanical damage) นำไปสู่การสูญเสียโพลาริเซชัน ความเครียดคงค้าง (Remanent strain) ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ ทำการศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT ภายใต้สนามไฟฟ้า ที่มีผลต่อสมบัติและ โครงสร้างภายในของวัสดุ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy: XAS) เพื่อศึกษาและอธิบายการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้าง ระดับอะตอม โดยใช้ช่วง โครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) จากนั้น นำผลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เพื่อหาความสัมพันธ์ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในระดับอะตอม

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของเซรามิกแบเรียมแคลเซียม เซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้า

1.2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าที่มีต่อคุณสมบัติของเซรามิกแบเรียม แคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต

1.2.3 เพื่อสร้างโมเดลทางคณิตศาสตร์อย่างง่ายแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน ค่าสนามไฟฟ้าล้า และจำนวนรอบของการให้โหลดทางไฟฟ้า

1.2.4 เพื่อศึกษาพฤติกรรมและ โครงสร้างภายในของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

1.3 ข้อยกเว้นเบื้องต้น

ทำการเตรียมเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต ที่มีสูตรทางเคมี คือ $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ตรวจสอบคุณสมบัติพื้นฐาน เช่น โครงสร้างทางจุลภาค ความหนาแน่น เฟส และ โครงสร้างภายในของเซรามิก จากนั้น ทดสอบความล้าโดยให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่มีความถี่ 50 เฮิรตซ์ จำนวน 10^6 รอบ จากเครื่องขยายแรงดันไฟฟ้าแรงสูง (High voltage amplifier, Trek 20/20C, Trek, Inc., USA) แล้ววัดคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เช่น วงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) โดยใช้ Sawyer-Tower circuit และสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient) ตรวจสอบเฟสและ โครงสร้างจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบความเสียหาย พื้นผิวของเซรามิกที่เกิดขึ้นจากการได้รับความล้าทางไฟฟ้าซึ่งสามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวิเคราะห์โครงสร้างภายใน

ของเซรามิกหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS)

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาผลของความล้าทางไฟฟ้าภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีต่อการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต

1.4.2 วิเคราะห์ผลของความล้าทางไฟฟ้าภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต

1.4.3 วิเคราะห์ผลของความล้าทางไฟฟ้าภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีต่อโครงสร้างภายในของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต โดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ผลการวิจัยนี้ทำให้สามารถเข้าใจพฤติกรรมของการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้า

1.5.2 สามารถเข้าใจและทำนายผลความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนตโดยใช้โมเดลทางคณิตศาสตร์อย่างง่ายซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน ค่าสนามไฟฟ้าล้า และจำนวนรอบของการให้โหลดทางไฟฟ้า

1.5.3 สามารถเข้าใจและวิเคราะห์ผลของโครงสร้างภายในของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนตโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

1.6 การจัดรูปเล่มวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย 6 บท

บทที่ 1 เป็นบทนำกล่าวถึงความจำเป็น และความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย สมมติฐาน ข้อตกลงเบื้องต้น ขอบเขตของการวิจัย และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย รวมทั้งแนะนำเนื้อหาเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยโดยพอสังเขปที่เป็นองค์ประกอบหนึ่งของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

บทที่ 2 กล่าวถึงปริทัศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์

บทที่ 3 กล่าวถึงความรู้พื้นฐานของวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ ประวัติความเป็นมาและการค้นพบวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก คุณสมบัติต่าง ๆ และลักษณะเฉพาะของวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ โพลาริเซชันที่ขึ้นเอง (Spontaneous polarization) โดเมน

เฟอร์โรอิเล็กทริก ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) และวงวนฮีสเทอรีซิส เฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ จะกล่าวถึง ความล้าภายใต้สนามไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก เฟอร์โรอิเล็กทริก รวมไปถึงเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ และตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น โครงสร้างทางจุลภาค ความหนาแน่น เฟส และเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy)

บทที่ 4 กล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย รวมไปถึงการเตรียมชิ้นงาน วัสดุ อุปกรณ์ และ ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

บทที่ 5 กล่าวถึงผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการศึกษาโครงสร้างของเซรามิกแบเรียม เซอร์โคเนตไทเทเนต ภายใต้สนามไฟฟ้า และความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกแบเรียม เซอร์โคเนตไทเทเนต โดยใช้หลักการของวงจร Sawyer-Tower ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

บทที่ 6 กล่าวถึงบทสรุป ข้อเสนอแนะ และข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป



บทที่ 2

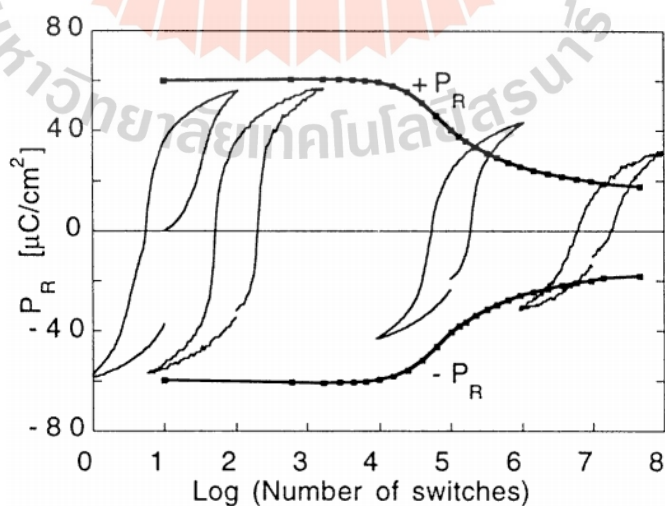
ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 ว่างานวิจัยนี้ทำการศึกษาพฤติกรรมความล้าของเซรามิกแบบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้า โดยใช้หลักการของวงจร Sawyer-Tower ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังนั้นผู้วิจัยต้องศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยใช้ฐานข้อมูลที่เป็นแหล่งสะสมรายงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐาน และแนวทางสำหรับใช้ในการวิจัย

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

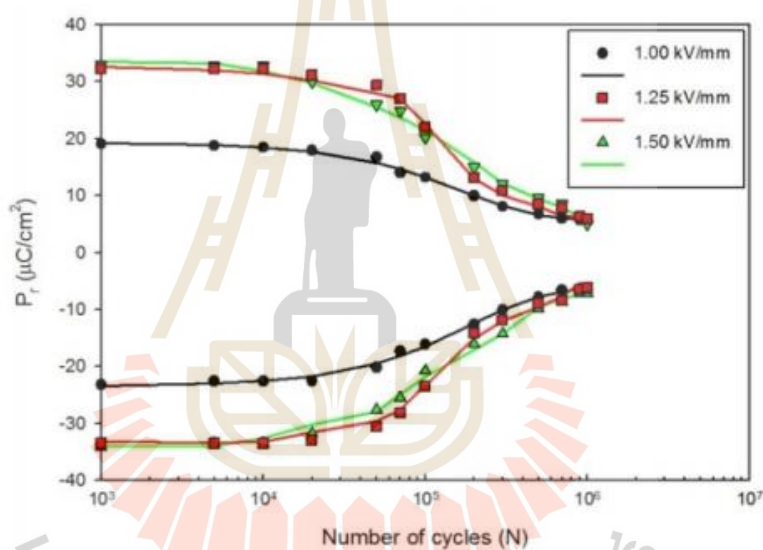
การนำเสนอปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าภายในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ความล้าทางไฟฟ้าในที่นี้วัดจากการสูญเสียสภาพโพลาไรเซชันคงค้างในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกตามจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงการลดลงของโพลาไรเซชันคงค้างภายใต้การเปลี่ยนทิศของสนามไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar switching cycles)



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างความล้าทางไฟฟ้าจากการเปลี่ยนขั้วในฟิล์ม PZT [1]

ในบทนี้แสดงถึงพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผลต่อการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยมีตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งเกี่ยวข้องกับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

N. Balke et al. (2007) ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก PZT ที่เจือด้วย La 0.1% และ 0.2% ภายใต้สนามไฟฟ้าขนาด 2kV/mm ที่ความถี่ 50 Hz พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้างค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ค่าความเครียด และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังพบความเสียหายทางกายภาพที่บริเวณใกล้กับอิเล็กโทรดซึ่งนำไปสู่การลดลงของการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชัน [2]



รูปที่ 2.2 ค่าโพลาริเซชันภายใต้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน [3]

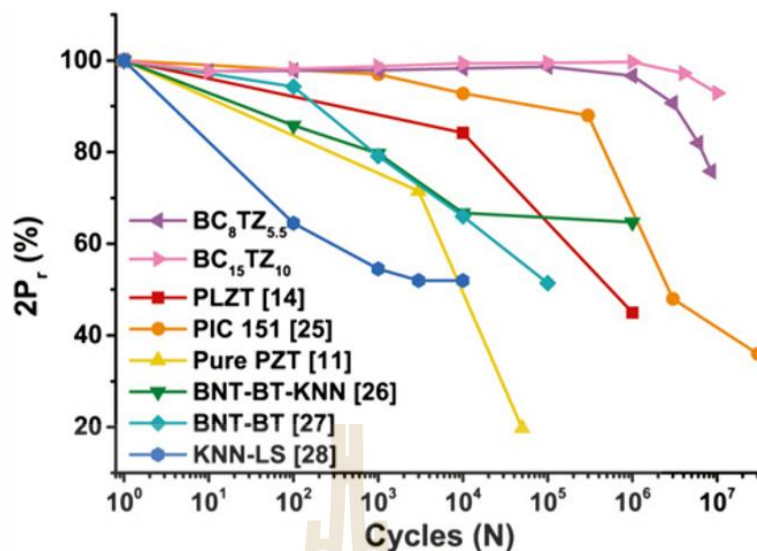
S.kampoosiri et al. (2012) ศึกษาพฤติกรรมความล้าของวัสดุเซรามิก PZT ภายใต้โพลาร์ไฟฟ้าขนาด 1.00, 1.25 และ 1.50 kV/mm พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งระดับความล้าทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับขนาดของไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าขนาดของไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความล้าของวัสดุ PZT ก็เพิ่มขึ้นด้วย

C.Uthaisar et al. (2014) ศึกษาความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก KNN-LST ด้วยสนามไฟฟ้า 2.5 kV/mm จำนวน 10⁶ รอบที่ความถี่ 50 Hz จากผลการทดสอบพบว่าสารทุกตัวอย่างเกิดการเสื่อมอายุหลังจากได้รับสนามไฟฟ้าที่ 10⁵ รอบ โดยเกิดจาก 2 สาเหตุหลัก คือ 1) เกิดจากการ

ตรงของผนังโดเมน และ 2) เกิดความเสียหายบนผิวอิเล็กโทรดและบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรด [4]

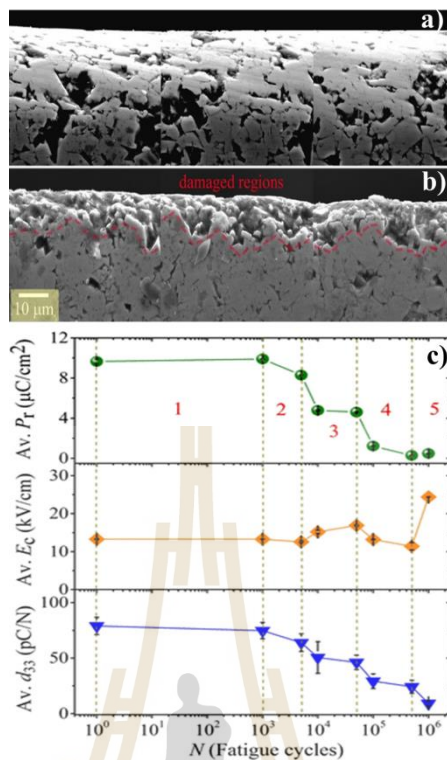
W.kempet et al. (2015) ศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิก PZT โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงค่าต่าง ๆ ให้กับวัสดุ พบว่าการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันของวัสดุขึ้นอยู่กับขนาดของสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ และขนาดของวงวนฮิสเทอรีซิสจะมีค่าลดลงอย่างช้า ๆ เมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น [5]

Y.zhang et al. (2016) ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก BCZT เปรียบเทียบกับวัสดุ PZT ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรงขนาด ± 450 V/mm ที่ความถี่ 10Hz พบว่าค่าโพลาริเซชันมีค่าลดลงเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.3 แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเซรามิกประเภท BCZT ยังคงมีความสูญเสียสภาพโพลาริเซชันน้อยกว่าวัสดุเซรามิก PZT กลไกส่วนใหญ่ในการเกิดความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลไกหลัก คือ (1) เกิดจากการตรงของผนังโดเมน (Domain Wall Pinning) ระหว่างการให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุ BCZT นั้นจะเกิดการสลับเปลี่ยนโดเมนได้ยากขึ้นเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดเนื่องจากจุดบกพร่อง (Defects) ภายในโครงสร้างของวัสดุ เช่น ช่องว่างออกซิเจน ขอบกพร่องไดโพล (Defect dipoles) การรวมตัวกันของจุดบกพร่องทำให้การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนในการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันลดลง การตรงของผนังโดเมนเป็นสาเหตุหลักที่สำคัญสำหรับพฤติกรรมความล้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสังเกตได้จากการสูญเสียสภาพโพลาริเซชัน สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก รวมถึงการเพิ่มขึ้นของสนามไฟฟ้าลบด้วย (2) เกิดจากความเสียหายเชิงกล (Mechanical damage) เป็นหนึ่งในสาเหตุหลักสำหรับการเสื่อมสภาพของคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกภายใต้การเปลี่ยนทิศแบบสองขั้ว (Bipolar cyclic loading) เนื่องจากความเข้มของความเค้นสูงมากพอที่จะทำให้วัสดุเกิดการแตกร้าวภายในเนื้อวัสดุ ความเค้นสะสมที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากความไม่ตรงกันของความเครียด (Strain mismatch) ระหว่างโดเมนที่สามารถสลับเปลี่ยนได้และไม่ได้ โดยเฉพาะบริเวณที่ใกล้กับอิเล็กโทรด นำไปสู่การทำลายได้ง่าย ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันลดลง



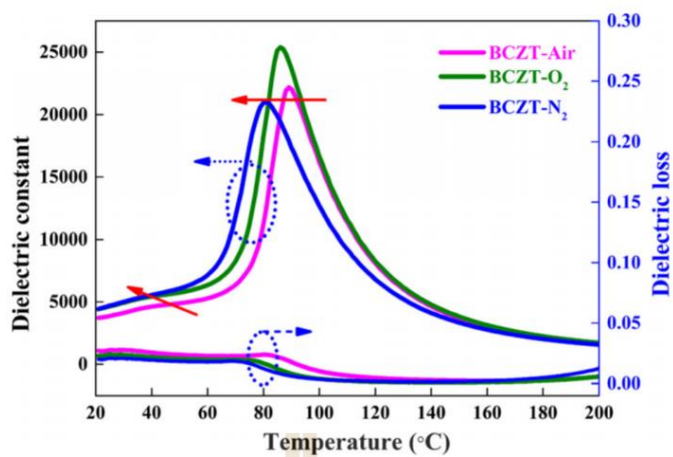
รูปที่ 2.3 ค่าโพลาไรเซชันของเซรามิกBCZT เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกชนิดอื่น ๆ [6]

O. Namsar et al. ศึกษาผลกระทบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก KNN ที่มีต่อคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ความล้าทางไฟฟ้านั้นนำไปสู่การลดลงของการสลับเปลี่ยนโดเมนซึ่งมีผลมาจากการตรึงของผนังโดเมน (Domain pinning effect) เมื่อจำนวนของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โดเมนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้หรือเกิดกลไกการตรึงโดเมนและเกิดความเครียดสะสมภายในเนื้อวัสดุ จากนั้น วัสดุจะเกิดความเสียหายขึ้น และเมื่อความเครียดเกินค่าขีดจำกัดของวัสดุจะทำให้วัสดุเกิดการรอยแตกขึ้นนำไปสู่ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ ดังรูปที่ 2.4 ความเสียหายนี้เองที่ส่งผลให้วัสดุมีค่าโพลาไรเซชันคงค้างลดลง

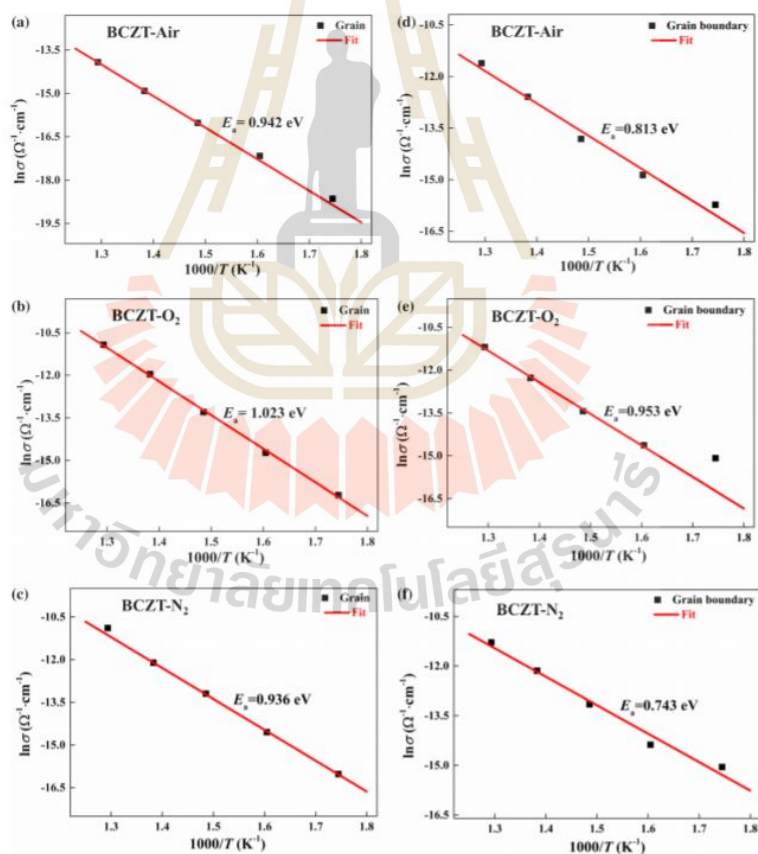


รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย SEM ของ โครงสร้างจุลภาคของภาพตัดขวาง (Cross sectional surface) เซรามิก KNN a) ก่อน และ b) หลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า, และ c) คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก หลังจากได้รับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า [7]

Wei Cai et al. (2020) ศึกษาผลกระทบของปริมาณออกซิเจนที่มีต่อโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างเซรามิก BCZT ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ (BCZT-Air), บรรยากาศออกซิเจน (BCZT-O₂) และบรรยากาศไนโตรเจน (BCZT-N₂) พบว่า การเผาซินเตอร์ในบรรยากาศไนโตรเจนเกิดตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนมากที่สุดเมื่อเทียบกับในบรรยากาศปกติและออกซิเจนตามลำดับ ความเข้มข้นของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนที่แตกต่างกันส่งผลโดยตรงต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากรูปที่ 2.5 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation energy) ของตัวอย่างเซรามิก BCZT-O₂ มีค่ามากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ BCZT-Air และ BCZT-N₂ ตามลำดับ [8]



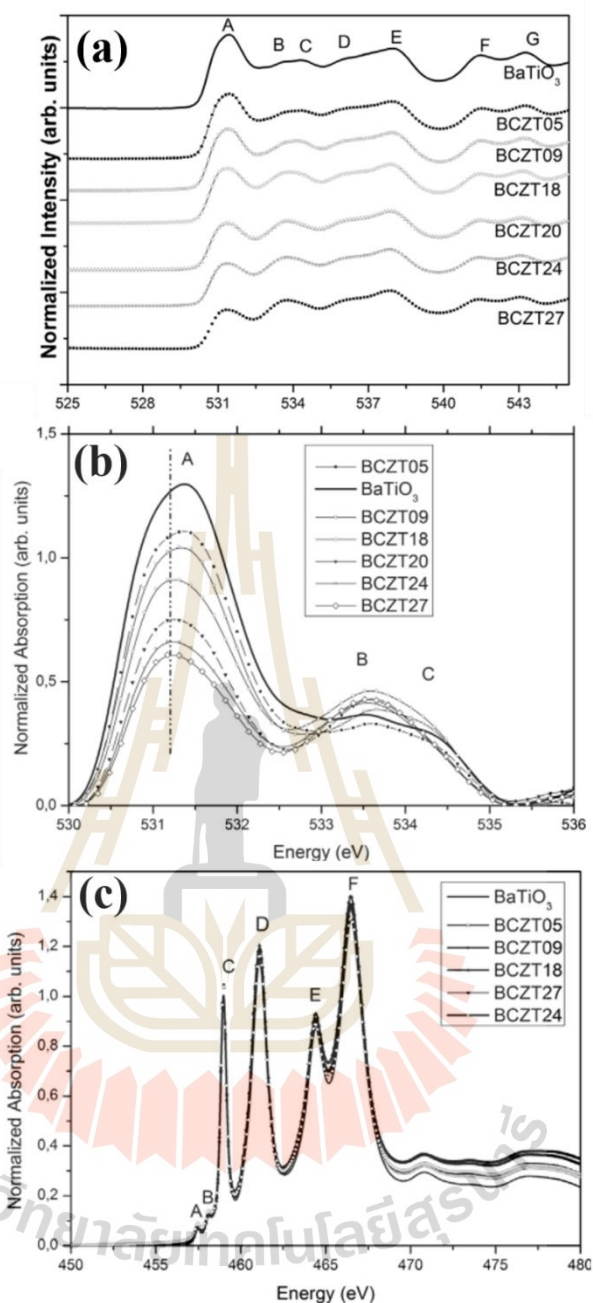
รูปที่ 2.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCZT



รูปที่ 2.6 ค่าพลังงานการกระตุ้นของเซรามิก BCZT

นอกเหนือจากงานวิจัยที่ศึกษาความต้านทานไฟฟ้าแล้วยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์นี้ซึ่งได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคระดับอะตอมโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS) ได้แก่งานวิจัยดังต่อไปนี้

V.R. Mastelaro et al. (2016) ศึกษาโครงสร้างภายในระดับอะตอมและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ของตัวอย่างเซรามิก $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 0.00, 0.05, 0.09, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24 และ 0.27 ตามลำดับ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เพื่ออธิบายถึงการแทนที่ของอะตอมไทเทเนียม (Ti) ด้วยอะตอมเซอร์โคเนต (Zr) บนโครงสร้างของแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต (BCZT) รวมถึงศึกษาวิวัฒนาการของการเปลี่ยนแปลงเฟส และคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก การศึกษาการแทนที่นี้จะให้สเปกตรัมของ O K-edge และ Ti L-edge ในช่วงโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption near edge structure) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในระดับอะตอมของออกซิเจนและไทเทเนียม ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงสเปกตรัมของ O K-edge XANES ที่มีพีคหลัก คือ A, B, C, D และ E ดังรูปที่ 2.7(a) โดยพีค A, B และ C เกี่ยวข้องกับสถานะการไฮบริดระหว่าง O 2p และ Ti 3d และพีค D และ E แสดงการเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย O 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งถูกไฮบริดด้วย Ca 3d หรือ Ba 5d จากรูปที่ 2.7(b) สามารถเห็นได้ว่าความเข้มข้นของพีค A ลดลงเมื่อปริมาณของ Zr หรือ x เพิ่มขึ้น เนื่องจากระดับการไฮบริดระหว่าง O 2p และ Ti 3d ลดลง นอกจากนี้ ตำแหน่งของพีค A ยังถูกเลื่อนไปยังพลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อมีการแทนที่ของ Zr เพิ่มขึ้นเป็นเพราะมาจากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity: EN) ซึ่ง Zr มีค่า EN ต่ำกว่า Ti แสดงให้เห็นว่าพลังงานที่ใช้ในการดึงดูอะตอมของ Zr จะต้องน้อยกว่าเมื่อเทียบกับอะตอม Ti และจากรูปที่ 2.7 (c) แสดงสเปกตรัม Ti L-edge XANES ที่มีพีคหลัก คือ A, B, C, D, E และ F ตามลำดับ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอิเล็กตรอนไทเทเนียม จากระดับพลังงานย่อย 2p ไปสู่ระดับพลังงานย่อย 3d โดยพีค A และ B มักจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะไดโพล (Forbidden dipolar transition) และพีค C, D, E และ F เกี่ยวข้องกับการไฮบริดเซชันระดับพลังงานย่อย p-d โดยการแยกของสนามผลึกแบบโครงสร้างออกตะฮีดรอล (TiO_6 octahedral crystal field) ในชั้นระดับพลังงาน Ti L3 และ Ti L2 จากสเปกตรัม แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มหรือลดปริมาณ Zr ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างระดับอะตอมไทเทเนียมในชั้นระดับพลังงาน Ti L-edge อย่างมีนัยสำคัญ

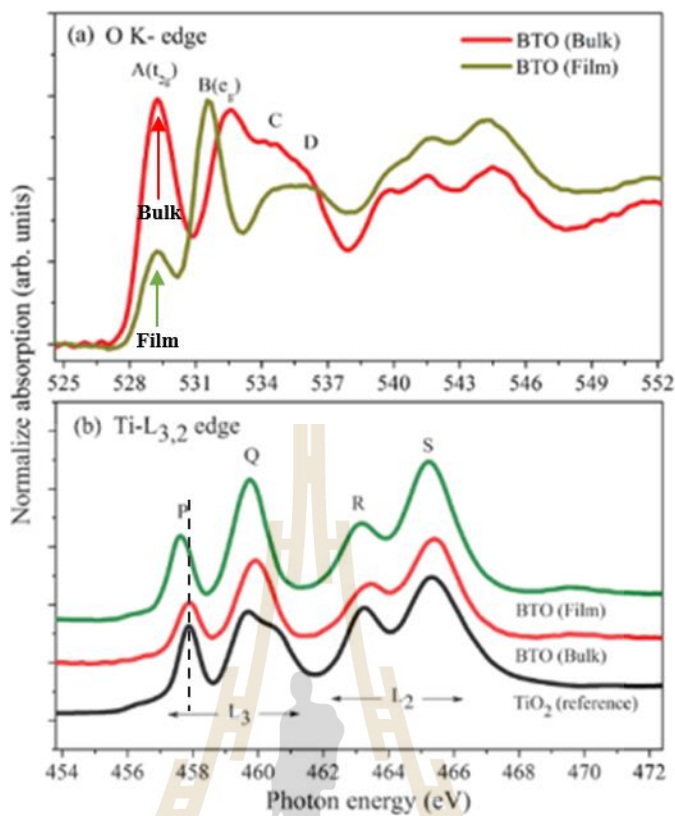


รูปที่ 2.7 สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) และ b) O K-edge และ c) Ti L-edge ในสารประกอบ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ เมื่อปริมาณ x เท่ากับ 0.00, 0.05, 0.09, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24 และ 0.27 [9]

P.Gyanendra et al. (2017) ศึกษาโครงสร้างภายในระดับอะตอมของฟิล์มบาง $BaTiO_3$ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีเลเซอร์พัลส์ (pulsed laser deposition) ลงบน STO (001) substrate เทียบกับ Bulk

BaTiO₃ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) จากการทดลองแสดงให้เห็นถึงสเปกตรัมของ O K-edge และ Ti L-edge XANES โดยสเปกตรัมของ O K-edge XANES มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับการผสมกันของสถานะโลหะกับออกซิเจน (Covalent mixing of metal and oxygen states) และประกอบด้วยพีคหลัก 4 พีค ได้แก่ พีค A, B, C และ D ดังรูปที่ 2.8(a) ซึ่งพีค A และ B เกิดขึ้นเนื่องจากการไฮบริไดเซชันระหว่างออร์บิทัล t_{2g} และ e_g ของการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย O 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย O 2p ตามลำดับ ในขณะที่พีค C และ D เกี่ยวข้องกับระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งถูกไฮบริดด้วย Ba 5d และสเปกตรัมของ O K-edge XANES จะพบตำแหน่งของพีค A ในตัวอย่างฟิล์มบางมีการเคลื่อนที่ไปยังพลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับสเปกตรัมของเซรามิก BaTiO₃(Bulk) ดังนั้นแสดงว่าพลังงานของสนามผลึกในฟิล์มบางลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิก BaTiO₃(Bulk) และรูปที่ 2.8(b) แสดงสเปกตรัมของ Ti L-edge XANES ที่ประกอบด้วยขอบการดูดกลืนในระดับชั้นพลังงาน L3_(2p3/2) และ L2_(2p1/2) ซึ่งจะแยกออกเป็นพีค P, Q, R และ S ตัวอย่างของฟิล์มบาง BaTiO₃ และเซรามิก BaTiO₃(Bulk) แสดงให้เห็นว่าอะตอมของไทเทเนียมอยู่ในสถานะ 4+ เนื่องจากพลังงานบริเวณขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์เกือบเท่ากันและมีรูปร่างของสเปกตรัมคล้ายคลึงกันแต่แตกต่างจากสเปกตรัมของ TiO₂

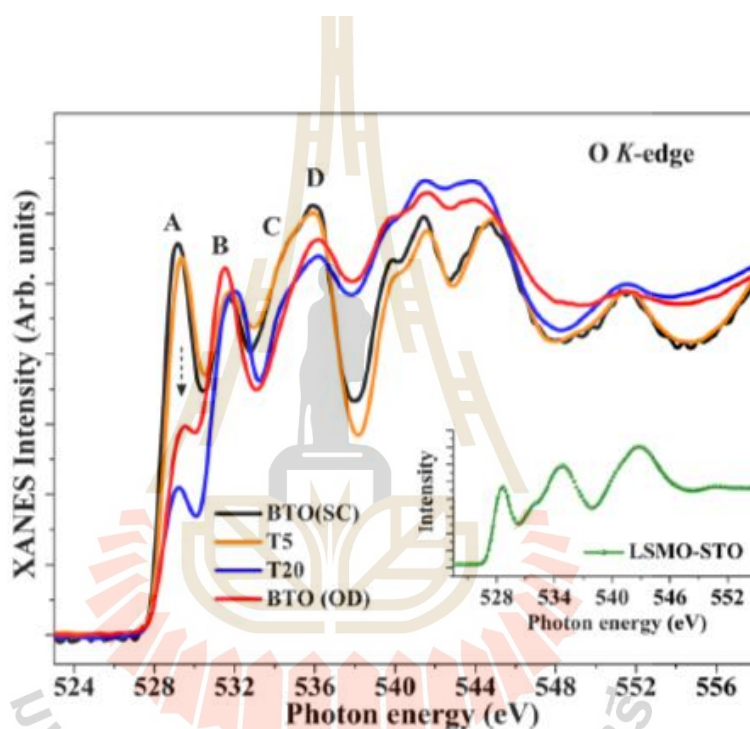




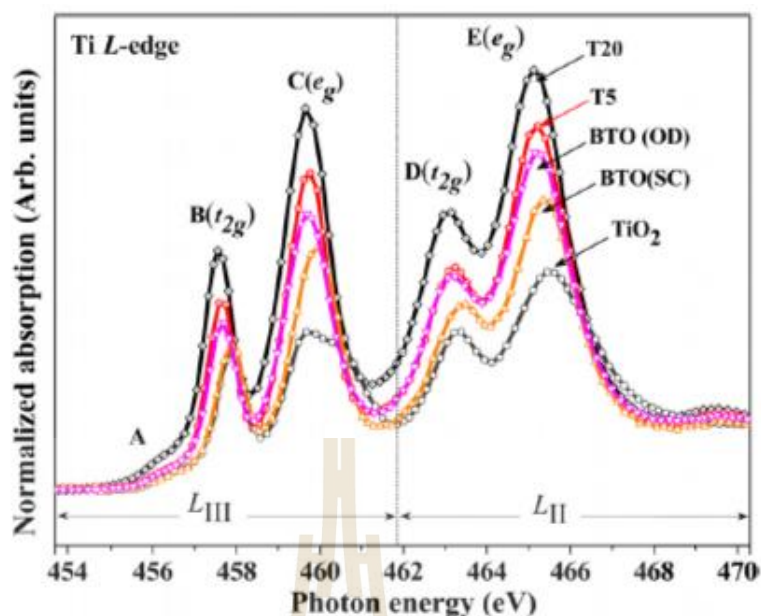
รูปที่ 2.8 สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) O K-edge และ b) Ti L-edge ของฟิล์มบาง BaTiO₃ [10]

P.Gyanendra et al. (2017) ได้ศึกษาผลกระทบของปริมาณออกซิเจนของฟิล์มบาง BaTiO₃ และ La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีเลเซอร์พลาสมา (Pulse laser deposition) ลงบน STO (001) substrate ที่มีต่อคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ โดยการใช้นิยามสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) โดยสเปกตรัมของ O K-edge XANES มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย O 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งประกอบด้วยพีคหลัก 4 พีค ได้แก่ พีค A, B, C และ D ดังรูปที่ 2.9 โดยพีค A และ B เกิดขึ้นเนื่องจากการไฮบริดเซชันระหว่างออร์บิทัล t_{2g} และ e_g ตามลำดับ โดยพีค C และ D เกี่ยวข้องกับระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งถูกไฮบริดด้วย Ba 5d ผลจากสเปกตรัมของ O K-edge XANES ในตัวอย่างฟิล์มบาง BTO(SC) และ T5 พบว่าตำแหน่งของพีค A สูงกว่าพีค B ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างฟิล์มบาง BTO(OD) และ T20 ซึ่งอัตราส่วนความเข้มของพีค A และ B (t_{2g}/e_g) เกี่ยวข้องโดยตรงกับการไฮบริดเซชันของออร์บิทัล และในทำนองเดียวกัน พีค A ต่ำกว่าพีค B นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากการมีช่องว่างของออกซิเจน โดยช่องว่างออกซิเจน

สามารถเปลี่ยนสถานะเวเลนซ์อิเล็กตรอนได้ โดยสามารถเปลี่ยนไอออน Ti^{4+} ไปเป็น Ti^{3+} ดังนั้นจึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสถานะ t_{2g} ในสเปกตรัม O K-edge XANES และผลจากสเปกตรัมของ Ti L-edge XANES ประกอบด้วยพีค A, B, C, D และ E ดังรูปที่ 2.10 แสดงเห็นว่าตำแหน่งของพีค B และ C ในตัวอย่างฟิล์มบาง T5 และ T20 ถูกเลื่อนไปยังพลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างฟิล์มบาง BTO(SC) และสำหรับตัวอย่างฟิล์มบาง T5 และ T20 ยังสังเกตได้ว่ามีตำแหน่งของพีค B และ C ที่ตรงกันกับตัวอย่างฟิล์มบาง BTO(OD) การลดลงของพลังงานเกิดเนื่องมีตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้น ทำให้เกิดการไฮบริไดเซชันของออร์บิทัล t_{2g} ของ Ti 3d ด้วย O 2p ลดลงเมื่อ Ti^{3+} เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.9 สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน a) O K-edge ของฟิล์มบาง $BaTiO_3$ [11]



รูปที่ 2.10 สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน Ti L-edge ของฟิล์มบาง $BaTiO_3$ [11]

จากการศึกษาผลของการทดลองโดย P.Gyanendra และคณะ พบว่าสเปกตรัมของ O K-edge XANES มีความเกี่ยวข้องกันกับการไฮบริดไอเซชันของการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย O 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งพีค A และ B เป็นการไฮบริดของออร์บิทัลระหว่าง O 2p กับ Ti 3d ด้วยสถานะ t_{2g} และ e_g ตามลำดับ ซึ่งถ้าอัตราส่วนของพีค A และ B ลดลงแสดงถึงการไฮบริดไอเซชันระหว่าง O 2p กับ Ti 3d ที่ลดลงเนื่องจากมีตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้น และแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนมากขึ้นจะส่งผลให้อัตราส่วนของพีค A และ B ลดลงเพิ่มขึ้นด้วย

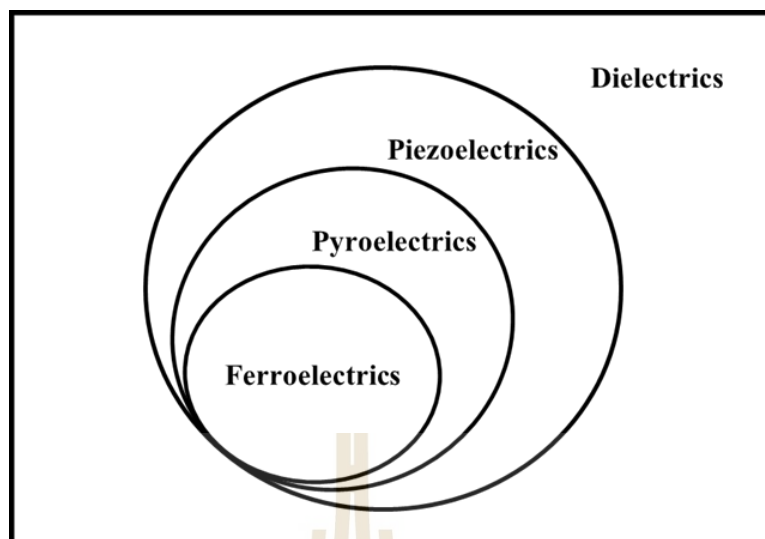
บทที่ 3

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและสมมติฐาน

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงประวัติโดยสังเขปของวัสดุเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งวัสดุเซรามิกกลุ่มที่มีคุณสมบัติพิเศษทางไฟฟ้า รวมไปถึงการค้นพบและคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้นเอง (Spontaneous polarization) โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) วงวนฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก และสาเหตุของการเกิดความล้าทางไฟฟ้า รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น โครงสร้างทางจุลภาค ความหนาแน่น เฟส ทั้งนี้ เพื่อให้เข้าใจถึงวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดียิ่งขึ้นรวมถึงเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เพื่อให้เข้าใจหลักการทำงานพื้นฐานของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ยิ่งขึ้น

3.1 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของวัสดุ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มย่อยของวัสดุไพโรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นกลุ่มย่อยลงมาจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริก และวัสดุไดอิเล็กทริก ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.1 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันขึ้นเอง (Spontaneous polarization) โดยที่ไม่มีการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก และทิศทางโพลาไรเซชันภายในโครงสร้างผลึกของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถสลับขั้วไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ใส่เข้าไปได้ ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นคุณสมบัติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

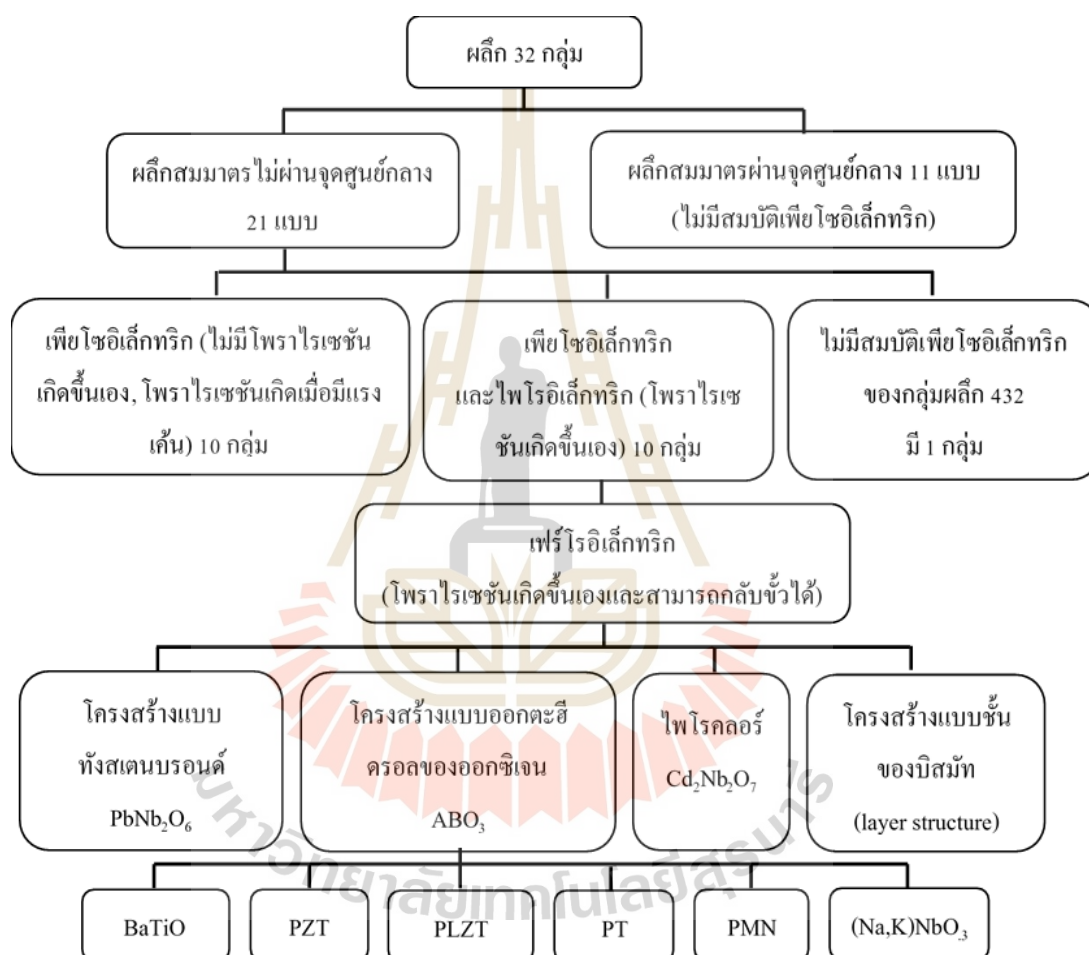


รูปที่ 3.1 แสดงการแบ่งกลุ่มของวัสดุไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก

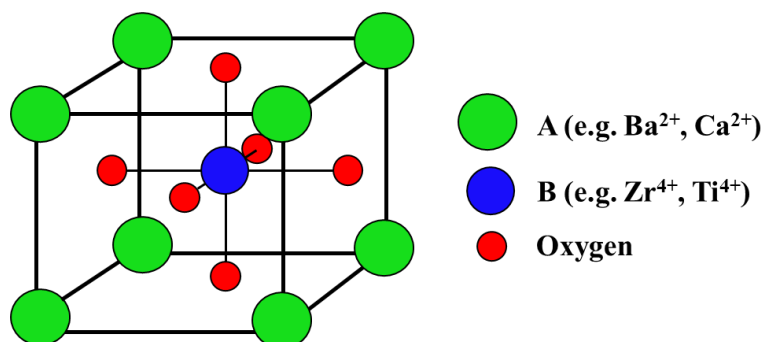
ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกนี้ ถูกค้นพบโดย J.Valasek ในปีค.ศ.1921 ซึ่งพบในผลึกเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) โดยทั่วไปผลึกสามารถแบ่งออกเป็น 32 กลุ่มตาม ความสมมาตร และในจำนวนนี้สามารถแบ่งเป็นผลึกที่มีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) 11 กลุ่ม และที่มีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) อีก 21 กลุ่ม แต่มีอยู่หนึ่งสมมาตรคือ กลุ่มผลึก 432 ที่ไม่สามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ ดังนั้น จึงเหลือสมมาตรที่ไม่มีศูนย์กลางอยู่ 20 กลุ่ม ซึ่งในกลุ่มนี้สามารถแสดงคุณสมบัติที่เป็นเพียโซอิเล็กทริก และใน 20 กลุ่มนี้มี 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถแสดงคุณสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ดังรูปที่ 3.2

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกได้ 4 กลุ่ม แต่กลุ่มที่นิยมนำมาใช้งาน ได้แก่ กลุ่มออกซิเจนออกตะฮีดรอล ซึ่งกลุ่มนี้มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกท์ (Perovskite) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมใช้ที่สุดในปัจจุบันคือ วัสดุเซรามิก PZT วัสดุเซรามิกแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) วัสดุเซรามิกเลดไทเทเนต (PT) วัสดุเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) วัสดุเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) และวัสดุเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($(\text{Na, K})\text{NbO}_3$) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มเพอโรฟสไกท์ มีสูตรโครงสร้างทั่วไป ABO_3 เมื่อ O คือออกซิเจน, A คือไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่และ B คือไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็ก โครงสร้างเพอโรฟสไกท์นี้มีพื้นฐานมาจากการเชื่อมต่อกันในสามมิติของทรงแปดหน้า (Octahedral) ที่เกิดจาก BO_6 ซึ่งไอออนบวกของ A และไอออนลบของออกซิเจนจะจัดเรียงตัวแบบบรรจุชิดลูกบาศก์

(Cubic closed packed) โดยไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ที่ช่องว่างตรงกลางทรงแปดหน้า (Octahedral side) ดังรูปที่ 3.3 โครงสร้างผลึกของวัสดุเหล่านี้สามารถทำให้ทิศทางของโพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้เมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เหมาะสม จึงจัดว่าเป็นวัสดุที่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่ในทางกลับกันวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 3.2 การแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก (ดัดแปลงจาก Heartling, 1999) [12]



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างของโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure; ABO_3 -type) (ดัดแปลงมาจาก Coondoo, 2018) [13]

3.1.1 การค้นพบเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก

การค้นพบวัสดุเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก เริ่มขึ้นในช่วงต้นปี ค.ศ. 1940 (ระหว่างสงครามครั้งที่ 2) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีความต้องการในการใช้งานตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่เพิ่มมากขึ้นจากเดิมที่ใช้กันอยู่ในขณะนั้น ได้แก่ สเตียไทท์ (steatite), ไมกา (mica), ไททานี (TiO₂), แมกนีเซียมไทเทเนียม (MgTiO₃) และแคลเซียมไทเทเนต (CaTiO₃) ซึ่งวัสดุเหล่านี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับหรือน้อยกว่า 100 ช่วงเวลาดังกล่าวนั้น Thumauer, Wainer และ Solomon ได้สังเคราะห์สารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO₃) เพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุชนิดใหม่ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากกว่า 1100 ต่อมาในช่วงกลางปีค.ศ. 1940 (ช่วงปลายสงครามโลกครั้งที่ 2) บทความงานวิจัยเกี่ยวกับเรื่องดังกล่าวได้เริ่มมีการเผยแพร่ออกสู่สาธารณะและเป็นที่ยอมรับกันมากขึ้น และมีหลายหน่วยงานในต่างประเทศต่าง ๆ เช่น สหรัฐอเมริกา อังกฤษ และญี่ปุ่น ที่ให้ความสนใจศึกษาทางด้านตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกันอย่างมาก

จากนั้น ไม่นานในปีค.ศ. 1945 และ 1946 กลุ่มนักวิจัยของ Hipple จาก MIT (Massachusetts Institute of Technology) และ Wul และ Goldman จากประเทศรัสเซียได้รายงานว่า แบเรียมไทเทเนตมีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจึงทำให้วัสดุมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง นอกจากนั้น Gray ยังพบอีกว่า เมื่อวัสดุเหล่านั้นได้รับกระแสไฟฟ้าจากภายนอกยังสามารถจัดเรียงโดเมนภายในเกรนได้จึงทำให้ได้เซรามิกที่มีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกได้ การค้นพบงานวิจัยนี้มีคุณค่ามาก เนื่องจากเปลี่ยนแนวความคิดที่ว่าเซรามิกไม่สามารถเป็นเพียโซอิเล็กทริกได้ เพราะผลึกที่ผ่านการเผาผลึกมักมีการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชัน (ขั้วทางไฟฟ้า) แบบไม่มีทิศทาง จึงทำให้ผลรวมโพลาริเซชันมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้น วัสดุเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการ

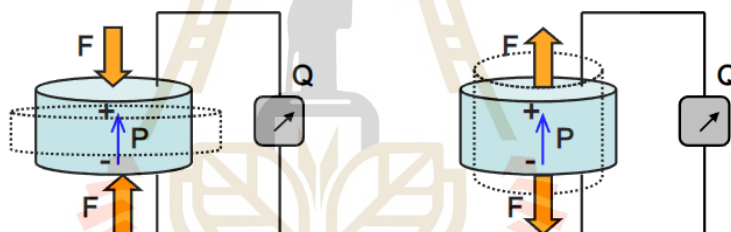
ทำขั้วทางไฟฟ้าแล้วจะนำมาใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้ เพื่อเป็นประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม และเชิงพาณิชย์ (ดัดแปลงจาก Soodkhet, 2018)

3.1.2 ปฏิกิริยาเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เป็น 2 ปรากฏการณ์ คือ ปรากฏการณ์แบบทางตรง (Direct piezoelectric effect) คือปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถให้กระแสไฟฟ้าออกมาเมื่อมีแรงเชิงกลมากระทำต่อวัสดุ ส่งผลให้เกิดการแยกขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวของวัสดุและปรากฏการณ์แบบย้อนกลับ (Converse piezoelectric effect) คือปรากฏการณ์ในทางตรงข้าม คือเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุทำให้เกิดความเครียดเชิงกล ส่งผลให้วัสดุสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ เช่น ยืดหรือหดตัวได้เอง

3.1.2.1 ปรากฏการณ์แบบทางตรง (Direct piezoelectric effect)

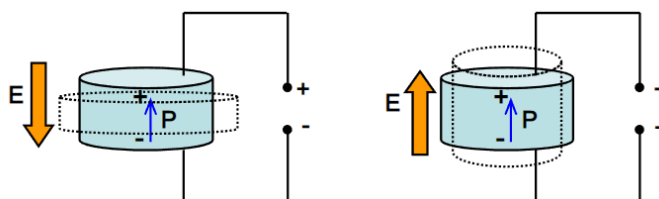
เป็นคุณสมบัติของวัสดุที่สามารถสร้างประจุไฟฟ้าออกมาที่ผิวหน้าได้ เมื่อมีแรงทางกล (Mechanical load) มากระทำต่อวัสดุ แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct piezoelectric effect)

3.1.2.2 ปรากฏการณ์แบบย้อนกลับ (Converse piezoelectric effect)

เป็นคุณสมบัติของวัสดุที่สามารถยืดหรือหดตัวได้เองเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ (Converse piezoelectric effect)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรงและแบบย้อนกลับ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าและคุณสมบัติยืดหยุ่นของวัสดุ ดังสมการ (3.1) และ (3.2)

$$D = \epsilon^T E + dT \quad (\text{ปรากฏการณ์แบบทางตรง}) \quad (3.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{ปรากฏการณ์แบบย้อนกลับ}) \quad (3.2)$$

โดยที่

D	คือ	ค่าการขจัดทางไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
T	คือ	ความเค้น (stress)
E	คือ	สนามไฟฟ้า (electrical field)
S	คือ	ความเครียด (strain)
d	คือ	ค่าคงที่หรือสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric constant or coefficient)
s^E	คือ	ค่ายืดหยุ่น (elastic compliance), ด้วย E หมายถึง สนามไฟฟ้ามีค่าคงที่หรืออิเล็กโตรดทั้งสองด้านของเซรามิกถูกต่อเข้าหากัน

ϵ^T คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือ ค่าสภาพยอม (Dielectric constant or permittivity), ด้วย หมายถึง ความเค้นมีค่าคงที่ หรือเซรามิกไม่ถูกจำกัดเชิงกล (Mechanical unconstrained) โดยตัวอักษรที่เป็นตัวก้นนั้นจะเป็นสัญลักษณ์ที่บอกถึงเงื่อนไขที่ถูกกำหนดให้มีค่าคงที่ เช่น ในกรณีของ ϵ^T จะหมายถึง ค่าสภาพยอมของวัสดุเมื่อแรงเค้นมีค่าคงที่ นั่นคือเมื่อไม่มีแรงเค้นมากระทำต่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั่นเอง ส่วนในกรณีของ s^E จะหมายถึงค่ายืดหยุ่นของวัสดุเมื่อค่าสนามไฟฟ้านั้นคงที่ แต่เนื่องจากสมบัติความเป็นเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุนี้จะมีค่าขึ้นอยู่กับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุ จึงได้มีการเขียนตัวเลขซึ่งเป็นตัวห้อยเพื่อบอกทิศทางซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการอย่างง่าย ดังสมการ (3.3) และ (3.4)

$$D_3 = d_{33}T_{33} \quad (\text{ปรากฏการณ์แบบทางตรง}); \text{ เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าป้อนให้กับวัสดุ} \quad (3.3)$$

$$S_3 = d_{33}E_{33} \quad (\text{ปรากฏการณ์แบบย้อนกลับ}); \text{ เมื่อไม่มีแรงเชิงกลกระทำต่อวัสดุ} \quad (3.4)$$

โดยค่า d มีค่าอยู่ในช่วง $\times 10^{-12}$ C/N สำหรับปรากฏการณ์ตรง และมีค่าอยู่ในช่วง 10^{-12} m/V สำหรับปรากฏการณ์ย้อนกลับ ซึ่งวัสดุที่มีค่า d สูง มักนิยมนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการสั่น หรือเคลื่อนที่ เช่น โซนาร์ และเครื่องบันทึกเสียง เป็นต้น

สำหรับกรณีของวงจรเปิดนั้น ต้องพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์แรงดัน (Voltage coefficient : g) โดยค่า g (มีหน่วยเป็น mV/N) บอกลถึงความสามารถของวัสดุในการสร้างศักย์ไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยความเค้นที่ให้แก่วัสดุ สัมประสิทธิ์ g และ d มีความสัมพันธ์กัน ดังสมการที่ 3.5

$$g = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.5)$$

ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุ

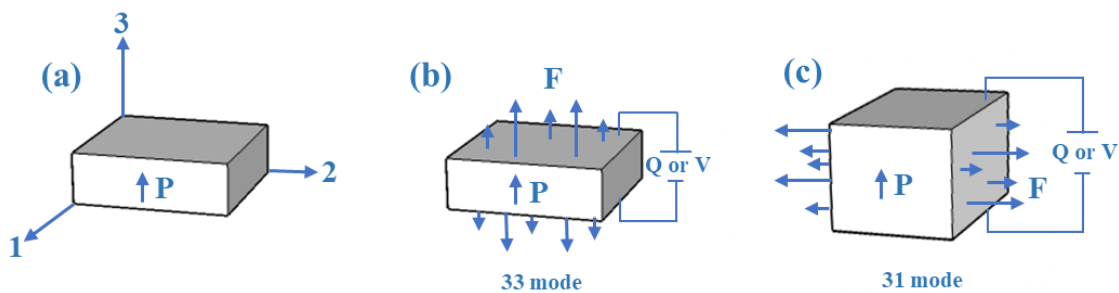
ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m

3.1.3 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก

สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient) เป็นการวัดค่าของการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อให้แรงเชิงกลแก่วัสดุเซรามิกหนึ่งหน่วย หรือการวัดการเปลี่ยนแปลงความยาวเมื่อให้แรงทางไฟฟ้าหนึ่งหน่วยแก่วัสดุเซรามิก จากรูปที่ 3.6 (a) จะเห็นว่าทิศทางหมายเลข 3 เป็นแกน z ของผลึกซึ่งขนานกับทิศที่เหนี่ยวนำให้เกิดขั้วไฟฟ้าในวัสดุ ส่วนแกนของผลึก x และแกน y แทนด้วยทิศหมายเลข 1 และ 2 ตามลำดับ โดยตัวเลขที่ห้อยตัวหน้าบอกลักษณะของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ป้อนเข้าไปในวัสดุหรือที่วัสดุจ่ายออกมาเมื่อถูกแรงทางกลกระทำ ส่วนตัวเลขห้อยตัวหลังแสดงทิศทางที่วัสดุเกิดการยืดหรือหดเมื่อถูกสนามไฟฟ้าภายนอกกระทำหรือทิศทางที่ให้แรงทางกลกระทำต่อวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก หมายเลขถูกกำหนดโดยอ้างอิงกับทิศทางการเกิดโพลาไรเซชัน ตารางที่ 3.1 เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเฟอร์โรอิเล็กทริกวัสดุเซรามิกบางชนิด

d_{33} คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เกิดจากการวัดการเกิดโพลาไรเซชันในทิศของการทำขั้วของวัสดุเซรามิก เมื่อมีการให้ความเค้นแก่วัสดุเซรามิกในทิศเดียวกับทิศของการทำขั้วของวัสดุเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (b)

d_{31} คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เกิดจากการวัดการเกิดโพลาไรเซชัน ในทิศของการทำขั้วของวัสดุเซรามิกเมื่อมีการให้ความเค้นแก่วัสดุเซรามิกในทิศตั้งฉากกับทิศของการทำขั้วของวัสดุเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (c)



รูปที่ 3.6 ทิศทางของแรงกระทำที่มีผลต่อวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ดัดแปลงจาก Witchulada, 2013) [5]

ตารางที่ 3.1 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกบางชนิด

ชนิดของวัสดุเซรามิก	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)
BaTiO ₃	190	-78
PbTiO ₃	45-56	(-42) - (-6.8)
Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃	220	-71
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	175	-148
PbTiO ₃ -PbZrO ₃	71-590	(-27) - (-274)
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -PbTiO ₃ -PbZrO ₃	280-460	(-79) - (-250)

3.1.4 ค่าสภาพสมยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม โดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า (วัสดุที่มีค่าสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง) แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าคือ การมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กทริกนี้ เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วย ซึ่งถ้ามีค่าโพลาไรเซชันสูงจะส่งผลให้วัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย จากรูปที่ 3.7a) เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะ โดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ระยะห่างแผ่นขนานเป็น

สุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V ตกคร่อมแผ่นขนาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้เป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการที่ 3.6

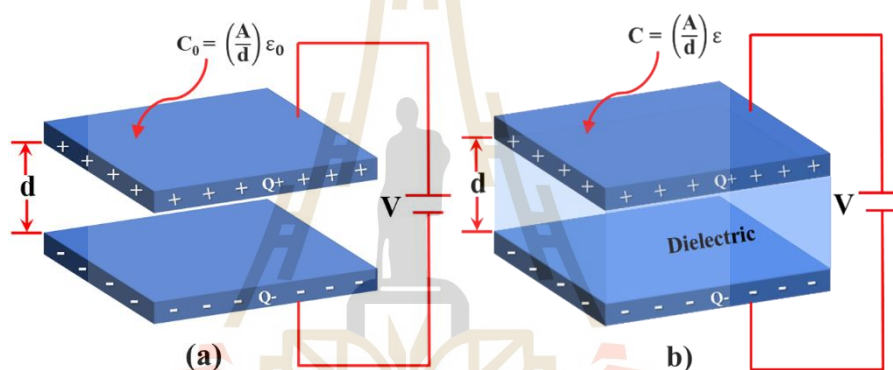
$$Q = CV \quad (3.6)$$

โดยที่

C คือ ค่าความจุไฟฟ้ามีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)

Q คือ ประจุไฟฟ้ามีหน่วยเป็น คูลอมบ์(C)

V คือ ศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็น โวลต์ (V)



รูปที่ 3.7 ลักษณะตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนานเมื่อให้ประจุเข้าไป a) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสุญญากาศ และ b) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสารไดอิเล็กทริก

สารไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนที่ใช้ทำหน้าที่กั้นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุเพื่อกันให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าก๊าซและอากาศ ดังรูปที่ 3.7b) โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นตัวเลขที่บ่งบอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกนั้นจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศดังสมการที่ 3.7

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (3.7)$$

โดยที่

C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุสุญญากาศ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีวัสดุไดอิเล็กทริก

ϵ คือ ค่าสภาพยอมของวัสดุไดอิเล็กทริก

โดยปกติค่าสภาพยอมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ (ϵ_r) เทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (ϵ_0) คือ $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

โดยที่

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

และจากความสัมพันธ์ $C = Q/V$ สำหรับตัวเก็บประจุที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ดังสมการที่ 3.8

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d_0} \quad (3.8)$$

โดยที่

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d_0 คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ϵ_r ได้ว่าดังสมการที่ 3.9

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3.9)$$

โดยที่

ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศมีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

ความจุทางไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ถ้ายังมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใด ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่น

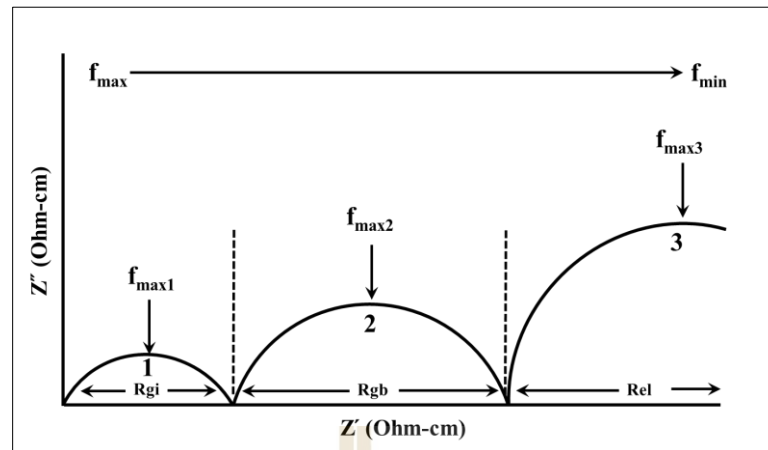
คู่ขนานจะได้ว่าค่าความจุไฟฟ้ามีค่ามากขึ้นตามดังสมการที่ 3.9 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยให้เพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุสามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่มีความจุไฟฟ้าสูงขึ้นโดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ จัดเป็นกลุ่มที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง

3.1.5 ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss: $\tan \delta$) สำหรับวัสดุเซรามิกนั้น เป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่น ๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรรุ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้โดยตรงจากวงจรมิเตอร์โดยใช้เครื่อง LCR meter โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เป็นไดอิเล็กทริกจะวัดค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก ณ ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์

3.1.6 การวัดอิมพีแดนซ์ (Impedance measurement)

การวัดอิมพีแดนซ์ หรือค่าความต้านทานรวมสามารถวัดได้จาก อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Impedance spectroscopy) การใช้เครื่องมือดังกล่าวนอกจากใช้วัดอิมพีแดนซ์แล้วยังสามารถนำข้อมูลที่ได้ออกไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเพียงโซลิต์ได้เช่นกัน โดยใช้เทคนิค Cole-Cole plot เทคนิคนี้จะเกี่ยวข้องกับการวัดการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดและเฟสของความต่างศักย์ หรือกระแสไฟฟ้าที่ตอบสนองหลังจากให้ความถี่หนึ่งแก่วัสดุ โดยทั่วไป ผลที่ได้จากการวัดจะมีลักษณะ โค้งคล้ายครึ่งวงกลมเกิดขึ้นได้ 3 ส่วนดังรูปที่ 3.8 ซึ่งอธิบายและเชื่อมโยงกับความสัมพันธ์ของค่าที่ได้กับคุณสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ จากการวัดค่าทางไฟฟ้า โดยเฉพาะในวัสดุที่มีหลายผลึก (Polycrystalline materials) พฤติกรรมและการตอบสนองทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นมาจากปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก (Defects) สิ่งเจือปน (Impurity) ความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี (Chemical homogeneity) เป็นต้น



รูปที่ 3.8 กราฟ Cole-Cole Plot (ดัดแปลงมาจาก Fontananova,2014) [14]

โดยที่

ส่วนโค้งที่ 1 คือ ส่วนโค้งที่เกิดจากความต้านทานภายในเกรน (Crystal lattice)

ส่วนโค้งที่ 2 คือ ส่วนโค้งที่เกิดขึ้นจากความต้านทานที่ขอบเกรน (Grain boundary)

ส่วนโค้งที่ 3 คือ ส่วนโค้งของอิเล็กโทรดของชิ้นงาน

โดยแกน x แสดงถึงค่า Z' หรือความต้านทานส่วนจริง (Real part) และแกน y คือ Z'' หรือความต้านทานส่วนจินตภาพ (Imaginary part) ซึ่งค่าบนแกน y จะมีค่าเป็นลบ และทั้งสองแกนมีหน่วยเป็น โอห์ม จากส่วนโค้งทั้ง 3 ส่วนสามารถอธิบายได้ว่า ส่วนโค้งที่ 1 มักจะพบที่ความถี่สูงมากกว่า 1 MHz ซึ่งเกิดจากไดอิเล็กทริกโพลาริเซชันภายในเกรน ส่วนโค้งที่ 2 เกิดขึ้นที่ความถี่ช่วงประมาณ 1 kHz – 1 MHz เนื่องจากการมีผลมาจากสิ่งเจือปน (Secondary phase) และในส่วนโค้งที่ 3 เกิดขึ้นที่ช่วงความถี่ต่ำๆ ซึ่งน้อยกว่า 10 kHz เกิดจากการนำประจุระหว่างขั้วไฟฟ้า จากกราฟ Cole-cole plot ที่จุดตัดแกนที่เป็นส่วนจริง (Z') จะให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรน (R_{gi}) ที่ขอบเกรน (R_{gb}) และที่ขั้วไฟฟ้า (R_{el}) ตามลำดับ จากนั้น จึงนำไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า (σ) จากส่วนกลับของค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (R)

โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุมีความสัมพันธ์กับความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างภายในผลึก หรือสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างจุลภาค นั้นหมายถึงการมีช่องว่างหรือช่องทางการเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างตำแหน่ง ซึ่งความบกพร่องของไอออนดังกล่าว ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้านี้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation energy; E_a) ที่เกิดขึ้นกับวัสดุไดอิเล็กทริก

ค่าพลังงานการกระตุ้นสามารถคำนวณได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังสมการที่ 3.10

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/K_B T) \quad (3.10)$$

E_a คือ พลังงานกระตุ้น (activation energy)

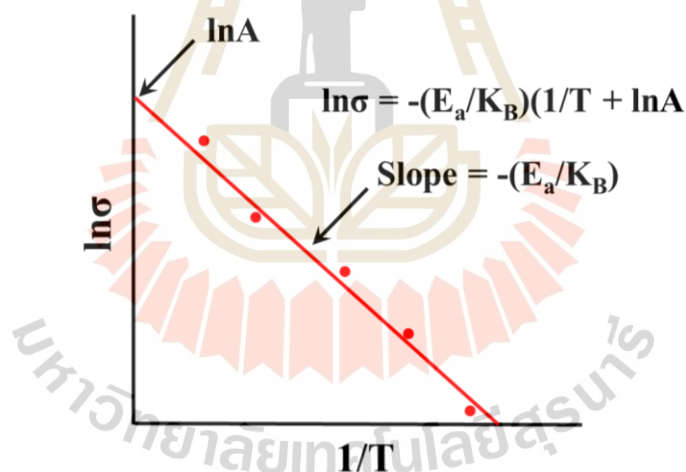
σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า

σ_0 คือ Pre-exponential factor

K_B คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (Boltzmann constant)

T คือ อุณหภูมิ

ซึ่งค่าพลังงานการกระตุ้นของวัสดุจะได้มาจากค่า slope ของกราฟที่มีความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ และ $1/T$ ดังรูปที่ 3.9

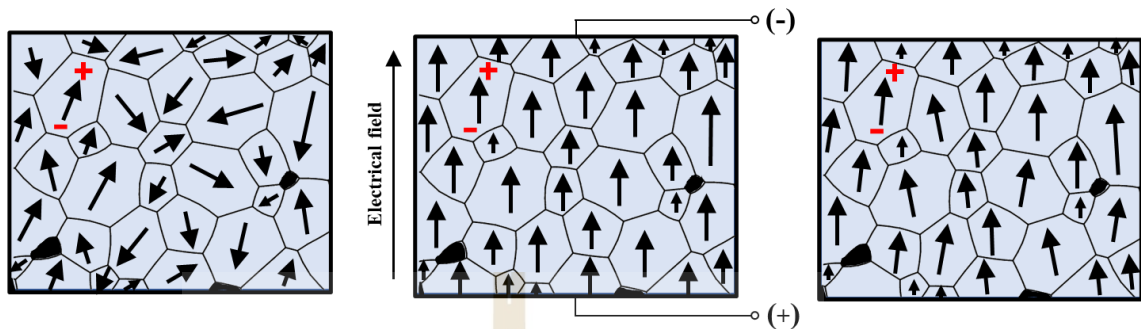


รูปที่ 3.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ และ $1/T$

3.1.7 โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อพิจารณาวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกันหรืออยู่ในทิศทางแบบสุ่ม การที่ไดโพลไม่เรียงตัวกันเป็นระเบียบจึงมีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกจะเป็นการสร้างขั้วให้แก่วัสดุ (Poling) นี้จะทำให้เกิดโพไรเซชันหรือไดโพลที่มีทิศทางเดียวกันหรือใกล้เคียงกันกับ

ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 3.10 เพื่อความเป็นคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าให้แก่วัสดุอีกด้วย



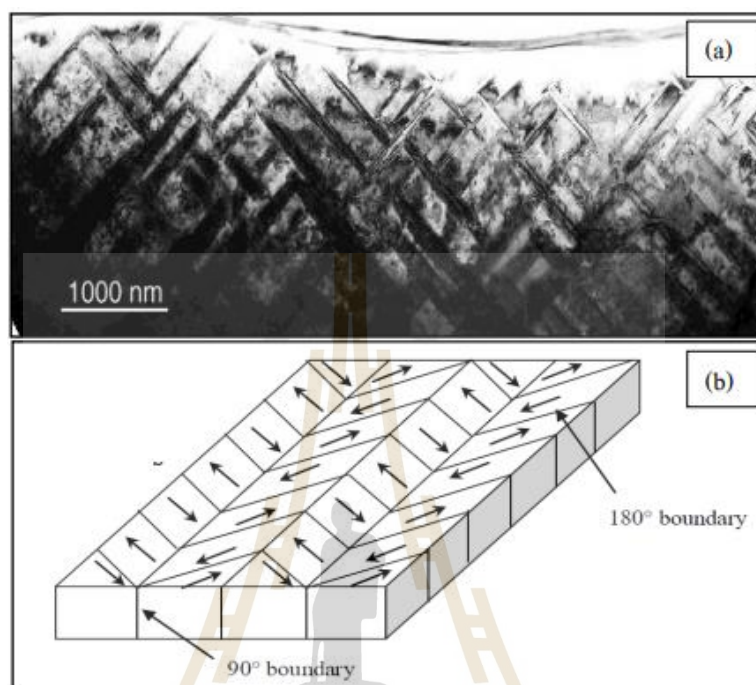
รูปที่ 3.10 การจัดเรียงโดเมน a) ก่อนให้สนามไฟฟ้า (แบบสุ่ม) b) ขณะให้สนามไฟฟ้า และ c) หลังให้สนามไฟฟ้า [15]

3.1.8 โดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก

โดเมนของเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสิ่งสำคัญเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อพิจารณาเกรนเพียงหนึ่งเกรนสำหรับวัสดุพหุผลึกพบว่าภายในหนึ่งเกรนจะมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองเรียงตัวกันในทิศทางต่าง ๆ เนื่องจากหนึ่งเกรนประกอบด้วยหน่วยเซลล์จำนวนมาก (Unit cell) บริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันในทิศทางเดียวกัน เรียกว่าโดเมน (Domain) หรืออาจกล่าวได้ว่าบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันอย่างสม่ำเสมอ (P_s) เรียกว่าโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domains) และรอยต่อระหว่างโดเมน (Domain) เรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) ผนังโดเมนมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับเฟสของผลึกของวัสดุ สำหรับ เฟสเตตระโกนอลจะมีผนังโดเมนอยู่ 2 แบบ คือ ผนังโดเมนแบบ 180° ซึ่งผนังโดเมนกั้นระหว่างโดเมนที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันตรงกันข้ามกัน และผนังโดเมนแบบ 90° ซึ่งผนังโดเมนกั้นระหว่างโดเมนที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของโพลาริเซชันตั้งฉากกันดังรูปที่ 3.11 ในกรณีของวัสดุที่มีผลึกแบบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) จะมีผนังโดเมนสามแบบคือ ผนังโดเมนแบบ 70.5° , 110° และ 180° ความกว้างของขนาดผนังโดเมนอยู่ในช่วง 10 นาโนเมตร และอาจเปลี่ยนแปลงได้ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความบริสุทธิ์ของผลึก

พฤติกรรมการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้สามารถสับเปลี่ยนโดเมนหรือจัดเรียงโดเมนใหม่ได้โดยการให้สนามไฟฟ้า เรียกว่า การสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domain switching) ในขณะที่การสับเปลี่ยนทิศทางของ

โดเมนเนื่องจากแรงเชิงกลจะเรียกว่า การสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนอีลาสติก (Ferroelastic domain switching)

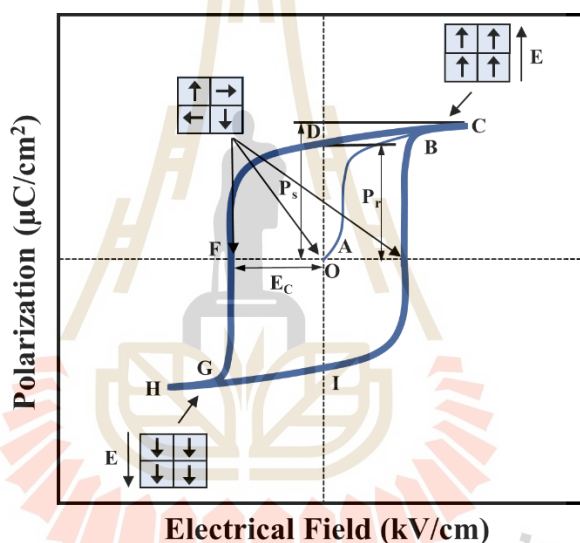


รูปที่ 3.11 การเกิดของผนังโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ 90° และ 180° [16]

การสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric domain switching)

โดยปกติแล้วพฤติกรรมการสับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าสามารถแสดงให้เห็นได้โดยวงวนฮิสเตอรีซิสของโพลาริเซชัน (Polarization hysteresis loop) ซึ่งจะใช้อุปกรณ์ Sawyer-Tower ในการวัดหรือวงวนฮิสเตอรีซิสของไดอิเล็กทริก (Dielectric hysteresis loop) เช่น กราฟความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.12 ในสถานะอุดมคติวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก บริเวณที่มีค่าสนามไฟฟ้าต่ำ (เส้นทาง 0-A) มีลักษณะทิศทางของโดเมนโพลาริเซชันอย่างไม่เจาะจง เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าขึ้นไป (เส้นทาง A-B) ลักษณะทิศทางของโดเมนโพลาริเซชันส่วนใหญ่มีทิศทางเดียวกันกับสนามไฟฟ้า จากนั้นให้สนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกจนถึงบริเวณจุด B โดเมนจะอิมิตัวและมีทิศทางโพลาริเซชันเดียวกับสนามไฟฟ้า โดยจากจุด B เป็นต้นไปจนถึงจุด C พบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสนามไฟฟ้าและค่าโพลาริเซชัน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโดเมน ในทางกลับกัน เมื่อลดสนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันมีค่าลดลง แต่พฤติกรรมการสับเปลี่ยนของค่าโพลาริเซชันไม่ได้

เดินทางตามเส้นทางเริ่มต้นที่ B-A-0 จากนั้น ลดค่าสนามไฟฟ้าลงจนมีค่าเป็นศูนย์ แต่ค่าโพลาริเซชันมีค่าไม่เป็นศูนย์ ซึ่งตำแหน่งที่มีค่าโพลาริเซชันไม่เป็นศูนย์นั้น เรียกว่า สภาพการมีขั้วคงค้าง (Remanent polarization) ที่บริเวณจุด D เมื่อทำการลดค่าโพลาริเซชันจนมีค่าเป็นศูนย์ ต้องใช้สนามไฟฟ้าลบเลี้ยง ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางเริ่มต้น หรือเรียกว่า สนามไฟฟ้าลบเลี้ยง (Coeive field) เมื่อลดค่าสนามไฟฟ้าในทิศลบลงเรื่อยๆ ลักษณะทิศทางของโดเมนโพลาริเซชันส่วนใหญ่มีทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า จากนั้นให้สนามไฟฟ้าลดลงอีกจนถึงจุด G โดเมนจะอ้อมตัวอีกครั้ง โดยที่ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสนามไฟฟ้ากับค่าโพลาริเซชันอีกครั้งในบริเวณ G-H พฤติกรรมของเส้น G-I มีลักษณะเดียวกับเส้น B-D โดยค่าสนามไฟฟ้าลดลงเป็นศูนย์ และวงวนฮิสเทอรีซิสสิ้นสุดลงที่จุด B ผ่านทางเส้น G-B-C

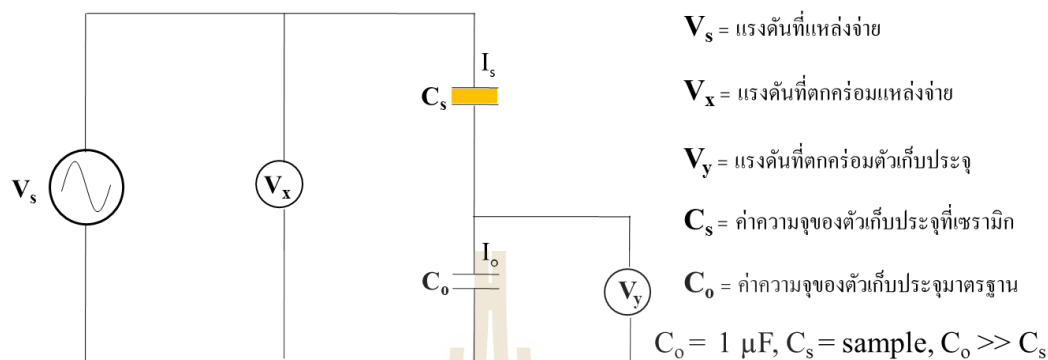


รูปที่ 3.12 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงทิศทางการเกิดโพลาริเซชัน (ดัดแปลงมาจาก Damjanovic, 1998) [1]

3.1.8.1 วงจร Sawyer-Tower

วงจร Sawyer-Tower ถูกใช้สำหรับวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่มีคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ดังแสดงในรูปที่ 3.13 โดยที่ V_x และ V_y แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันที่ป้อนจากแหล่งจ่าย (V_x) และประจุที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดบนพื้นผิวของชิ้นงานเซรามิกเนื่องจากแรงดัน V_x สำหรับการวัดประจุบนพื้นผิวของเซรามิกนั้น จะอาศัยความสัมพันธ์ จากสมการ $Q = CV$ โดยทั่วไปจะทำการวัดค่าประจุจากตัวเก็บประจุมาตรฐานแทนการวัดค่าประจุบนชิ้นงานเซรามิกซึ่งเราทราบค่าความเก็บประจุอยู่แล้ว และจากหลักการที่ว่าประจุบนพื้นผิวของตัวเก็บประจุ

จะมีค่าเท่ากันเมื่อตัวเก็บประจุต่อกันแบบอนุกรมในวงจรไฟฟ้า ($Q_{\text{เซรามิก}} = Q_{\text{ตัวเก็บประจุ}}$) ดังนั้น ค่าประจุบนชิ้นงานเซรามิกจึงหาได้จาก $Q_{\text{เซรามิก}} = Q_{\text{ตัวเก็บประจุ}} = C_0 V_y$



รูปที่ 3.13 วงจร Sawyer-Tower

ในทางปฏิบัติแล้วค่า V_x และ V_y จะถูกบันทึกโดยออสซิลโลสโคปและจะแสดงลักษณะของกราฟวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส โดยที่ แกนนอนและแกนตั้งของวงวนฮิสเทอรีซิสบนหน้าจอแทนค่าแรงดันที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย (V_x) และค่าแรงดันที่ตกคร่อมตัวเก็บประจุมาตรฐาน (V_y) ซึ่งแปรผันตรงกับประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิก การเกิดโพลาริเซชันคือจำนวนประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการที่ 3.11

$$P_{\text{sample}} = \frac{C_0 V_y}{A} \quad (3.11)$$

โดยที่

V_y คือ แรงดันที่ตกคร่อมตัวเก็บประจุมาตรฐาน

C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุมาตรฐาน

ค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซรามิก สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 3.12

$$E = \frac{V_x}{d} \quad (3.12)$$

โดยที่

E คือ สนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซรามิก

V_x คือ แรงดันที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย

d คือ ความหนาของชิ้นงานเซรามิก

ความสัมพันธ์ระหว่างประจุที่สะสมบนเซรามิก กับประจุที่สะสมบนตัวเก็บประจุมาตรฐานสามารถหาได้จากรูปที่ 3.13 เขียนได้เป็นดังสมการที่ 3.13

โดยที่

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

$$= \frac{\omega C_s C_0}{C_s + C_0} V_x$$

และ

$$I_0 = \omega C_0 V_y$$

$$= I_s$$

ดังนั้น

$$\omega C_0 V_y = \frac{\omega C_s C_0}{C_s + C_0} V_x$$

จะได้

$$V_x = \frac{C_s + C_0}{C_s} V_y$$

โดยที่

$$C_0 \geq C_s V_x \approx \frac{C_0}{C_s} V_y$$

ดังนั้น

$$Q_0 = Q_s \tag{3.13}$$

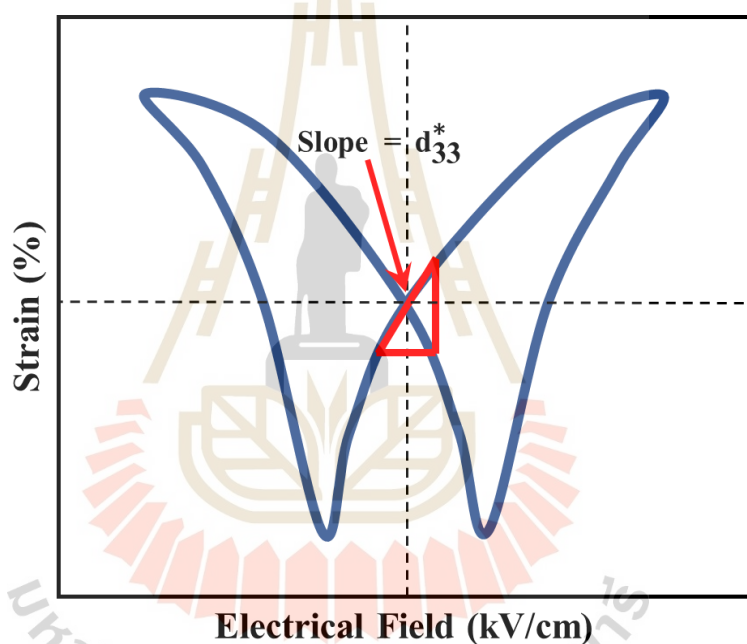
โดยที่

Q_0 คือ จำนวนประจุที่สะสมบนตัวเก็บประจุมาตรฐาน

Q_s คือ จำนวนประจุที่สะสมบนเซรามิก

หลังจากการคำนวณโดยใช้สมการข้างต้น ทำให้ได้กราฟวงวนโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิส ดังรูปที่ 3.12 โดยที่แนวแกน y แสดงค่าโพลาริเซชัน มีหน่วยเป็น C/m และแนวแกน x แสดงค่าของสนามไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายที่ผ่านชิ้นงานเซรามิก มีหน่วยเป็น V/m

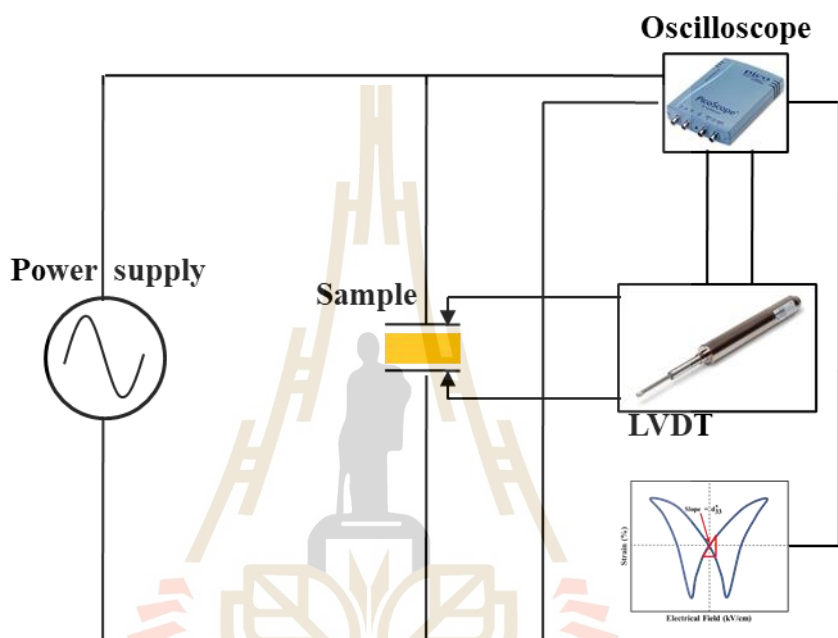
นอกจากวงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้าแล้ว การป้อนสนามไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกยังทำให้เกิดความเครียดหรือการเปลี่ยนขนาดรูปร่างของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าซึ่งแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนโดเมนด้วยเช่นกัน การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเรียกว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับได้ (Converse piezoelectric effect) และเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสที่มีรูปร่างคล้ายปีกผีเสื้อ (Butterfly hysteresis) ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 วงวนฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงความเครียดตามยาวของวัสดุ (ดัดแปลงมาจาก Damjanovic, 1998) [1]

ในกรณีของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกผลการกลับทิศของความเครียด สามารถหาความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเครียดภายในกับสนามไฟฟ้าได้ ซึ่งมีสถานะของความเครียดคงค้าง (Remanent strain) เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ ความต่างศักย์ที่เป็นบวกแสดงให้เห็นถึงการขยายตัวตามแนวยาว (Longitudinal expansion) และค่าความต่างศักย์ที่เป็นลบแสดงให้เห็นถึงการหดตัวตามแนวยาว (Longitudinal contraction) สิ่งนี้คือผลของความเครียดเชิงเส้นในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่รวมถึงผลการเปลี่ยนทิศทางของโดเมน อย่างไรก็ตาม เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปการ

เคลื่อนที่ของโพลาริเซชัน และความเครียดจะเกิดขึ้นตามค่าความเข้มของสนามไฟฟ้า การวัดการเปลี่ยนแปลงของขนาดรูปร่างของวัสดุ นั้น จะใช้ LVDT (Linear Variable Differential Transformer) เป็นเซ็นเซอร์วัดระยะการเปลี่ยนแปลงขนาดเชิงกล ซึ่งความละเอียดของการวัดการเปลี่ยนแปลงได้ถึงระดับ $0.1 \mu\text{m}$ โดยทั่วไปจะใช้จุดปลายของ LVDT สัมผัสหรือต้องแตะกับชิ้นงานเซรามิกในขณะที่ทำการวัด แสดงดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 วิธีการวัดวงวนรูปปิกมีเสื่อ โดยใช้ LVDT

ในทางปฏิบัติแล้วค่า V_x และ V_y จะถูกบันทึกโดยออสซิลโลสโคปและจะแสดงลักษณะของกราฟวงวนรูปปิกมีเสื่อ หลังจากทำการต่อวงจรตามรูปที่ 3.15 และจ่ายไฟให้กับชิ้นงานเซรามิก ออสซิลโลสโคปจะทำการแสดงผลจากการวัดในลักษณะของกราฟวงวนรูปปิกมีเสื่อดังรูปที่ 3.14

จากรูปที่ 3.14 แกนนอนและแกนตั้งของกราฟวงวนฮิสเทอรีซิสแทนค่าแรงดันที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย (V_x) และ ค่าแรงดันเอาท์พุทจาก LVDT (V_y) ซึ่งแปรผันตรงกับระยะการเปลี่ยนแปลงขนาดของชิ้นงานเซรามิก โดยที่การคำนวณหาค่าความเครียดทำได้โดยนำค่าแรงดันไฟฟ้า V_y มาเปลี่ยนเป็นระยะการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานงานเซรามิก ซึ่งค่าแรงดันไฟฟ้า $1 \text{ mV} = 0.1258 \mu\text{m}$ หลังจากนั้นนำมาคำนวณหาค่าความเครียดตามสมการที่ 3.14

$$\sigma = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.14)$$

โดยที่

σ คือ ค่าความเครียด

ΔL คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงขนาดของชิ้นงานเซรามิกเทียบกับขนาดเริ่มต้น

L_0 คือ ขนาดเริ่มต้นของชิ้นงานเซรามิก

ค่าสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซรามิก สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 3.12

หลังจากการคำนวณ โดยใช้สมการข้างต้นจะทำให้ได้กราฟวงวนรูปผีเสื้อซึ่งแนวแกน y แสดงค่าความเครียด มีหน่วยเป็น % และแนวแกน x แสดงค่าของสนามไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายที่ผ่านชิ้นงานเซรามิกมีหน่วยเป็น V/cm และนอกจากนี้ กราฟที่ได้จากวงวนรูปปีกผีเสื้อ (Butterfly hysteresis) ยังสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33}^*) ได้เช่นกัน ซึ่งหาได้โดยการหาค่าความชันของกราฟในช่วงที่กราฟตัดผ่านแกน Y และมีลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้เรียกว่า ค่า d_{33}^* ดังรูปที่ 3.14

3.2 การหาค่าความหนาแน่น (Bulk density)

นำชิ้นงานที่ผ่านขั้นตอนการรจัดที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร นำมาวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นด้วยวิธีของอาร์คิมิดีส (Archimedes method) ซึ่งทำการทดลองโดยการนำเซรามิกที่ได้จากการเตรียมมาต้มในน้ำเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานเซรามิก ไปทำการชั่งในน้ำแขวนลอย (W_3) และนำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการชั่งในน้ำแขวนลอยแล้ว มาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) ก่อนชั่งในอากาศ ควรใช้ผ้าเช็ดน้ำส่วนเกินบนผิวออกแล้วจึงทำการชั่ง หลังจากนั้นนำชิ้นงานเซรามิก ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นออกจากชิ้นงาน ก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้ง (W_1) แล้วจึงนำค่าที่ได้ทั้งหมดมาทำการคำนวณเพื่อหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานตามสมการที่ 3.15

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{H_2O} \quad (3.15)$$

โดยที่

ρ_s คือ ความหนาแน่นของเซรามิก มีหน่วยเป็น g/cm^3

ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง มีหน่วยเป็น g/cm^3

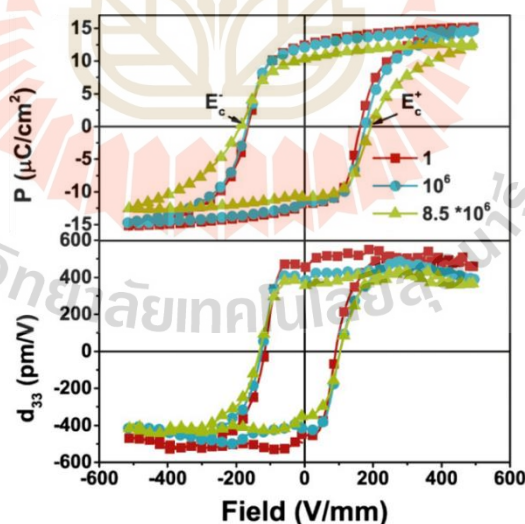
W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกหลังจากการอบแห้ง มีหน่วยเป็น กรัม

W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ มีหน่วยเป็น กรัม

W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ มีหน่วยเป็น กรัม

3.3 พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า (Electrical fatigue behavior)

ในการใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectrics) ภายใต้วัฏจักรสนามไฟฟ้า (Cyclic electric field) หรือที่เรียกว่า “ความล้าทางไฟฟ้า” เราพบว่าประสิทธิภาพของวัสดุลดลง เช่น ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลง เป็นต้น [6,7] จากการศึกษาพบว่า ปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ความสามารถในการทำงานของวัสดุลดลงนั้น เกิดมาจากความล้า (Fatigue) ภายในวัสดุ หรือเรียกว่าความล้าเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric fatigue) [6,17] ความล้าทางไฟฟ้า เฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จึงหมายถึงการสูญเสียสภาพโพลาริเซชันคงค้างที่สามารถเปลี่ยนทิศทางได้ใน วัสดุตามจำนวนรอบของการเปลี่ยนทิศแบบสองขั้ว ดังรูปที่ 3.16 การสูญเสียสภาพโพลาริเซชันคงค้างเนื่องจากกระบวนการทางความล้าทางไฟฟ้าจะสามารถย้อนกลับได้แค่บางส่วน เมื่อนำกลับมา ใช้ใหม่วัสดุจะเกิดการล้าอย่างรวดเร็ว และเมื่อวัสดุเกิดการล้าจนไม่สามารถย้อนกลับได้ส่งผลให้ สูญเสียสภาพโพลาริเซชันคงค้างไปอย่างถาวร โดยความล้าเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถศึกษาได้จาก วงวนฮิสเทอรีซิส โดยเมื่อความล้าเกิดขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของวงวนฮิสเทอรีซิส และโพลาริเซชัน คงค้างมีค่าลดลงระหว่างการให้สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.16 ตัวอย่างความล้าจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT (Yichi, 2019) [6]

สาเหตุของการเกิดความล้าทางไฟฟ้าสำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกได้เป็น 2 กลไก คือ

1. เกิดจากผลของการตรึงโดเมน (Domain pinning effect) เมื่อพิจารณาจำนวนรอบที่มากขึ้น โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ เนื่องจากถูกตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged defects) หรือช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) ส่งผลให้โพลาริเซชันหรือโดเมนภายในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางการสแกนไฟฟ้าได้ อาจกล่าวได้ว่ากระบวนการเกิดความล้าทางไฟฟ้าจากการเปลี่ยนขั้วคือการตรึงผนังโดเมนด้วยประจุที่ถูกจับไว้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลการตรึงของโดเมน

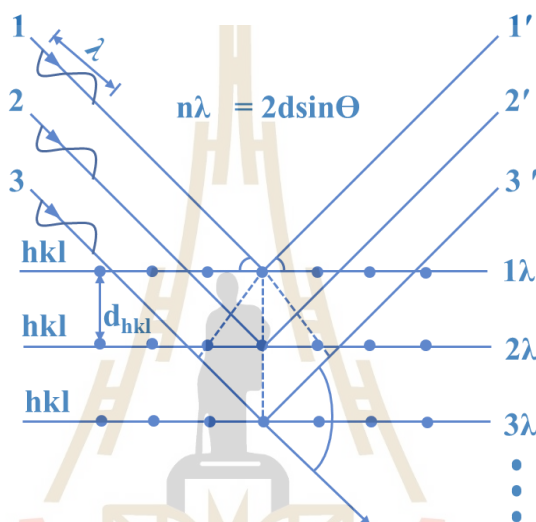
2. เกิดจากความเสียหายเชิงกล (Mechanical damage) ซึ่งเกิดเนื่องจากโดเมนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้และเกิดความเครียดสะสมบริเวณดังกล่าวไว้ เมื่อความเครียดเกินค่าขีดจำกัดของวัสดุจะทำให้วัสดุเกิดการรอยแตกขึ้นนำไปสู่ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ ความเสียหายที่เกิดขึ้นนั้น ส่งผลให้วัสดุมีค่าโพลาริเซชันที่เกิดการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าดังกล่าวมีค่าลดลงตามไปด้วย

3.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบลงบนผลึก สามารถวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและชนิดของสารประกอบ สารประกอบแต่ละชนิดจะมีขนาดหน่วยเซลล์ไม่เท่ากัน (Unit cell) ทำให้รูปแบบ (Pattern) ที่ออกมาจากการวัดด้วยเทคนิค XRD ออกมาไม่เหมือนกัน หรือจะกล่าวอีกอย่างได้ว่าเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละชนิด ผลึกทำให้เราทราบได้ว่าสารตัวอย่างที่เรานำมาวัดมีเฟสใดบ้างและมีอัตราส่วนของสารชนิดนั้น ๆ อยู่เท่าใด นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ยังสามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ (Unit cell), ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง และยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบางและคำนวณหาความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย จากที่ทราบมาว่าการศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยการใช้ลำรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic x-rays) ตกกระทบลงบนผลึกของตัวอย่างซึ่งอาจจะเป็นผลึกเดี่ยวหรือพหุผลึกก็ได้ รังสีเอกซ์บางส่วนเกิดการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์บางส่วนกระจายและบางส่วนผ่านทะลุลงไปยังผิวผลึกที่ต่ำลงไปแล้วจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนอีกครั้งและรังสีเอกซ์บางส่วนก็จะทะลุผ่านลงไปยังผลึกชั้นที่สามแล้วจะเกิดการเลี้ยวเบนอีกครั้งเป็นเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ซึ่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถอธิบายและเขียนเป็นสมการที่ 3.16 ตามกฎของแบรกก์ (Bragg Law) ดังรูปที่ 3.17

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \tag{3.16}$$

- เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- θ คือ มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์กับระนาบในผลึก
- D คือ ระยะห่างระหว่างระนาบในผลึก
- n คือ ลำดับที่ของการเลี้ยวเบน มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม คือ 1, 2, 3,...



รูปที่ 3.17 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (ตัดแปลงมาจาก Unruh, 2019) [15]

จากเทคนิค XRD ยังสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชัน (Pole density) เป็นค่าตัวเลขเชิงปริมาณที่ใช้ในการระบุสัดส่วนของโดเมน (โพลาริเซชันเรียงตัวในแนวแกน c ของ unit cell) ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีทิศของโพลาริเซชันเรียงตัวไปในแนวเดียวกับสนามไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นขั้วโพลาริเซชัน มีหน่วยที่เรียกว่า multiple of a random distribution (MRD) มีลักษณะแบบจำลองการจัดเรียงตัวดังรูปที่ 3.18 ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.17 [16] ซึ่งเป็นการคำนวณหาค่าความหนาแน่นขั้วโพลาริเซชันสำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเฟสเป็นเตตระโกนอลผสมอยู่ในผลึกได้

$$MRD_{002} = 3 \times \frac{(I_{002}^R / I_{002}^R)}{(I_{002}^R / I_{002}^R) + 2 \times (I_{200}^R / I_{200}^R)} \tag{3.17}$$

โดย

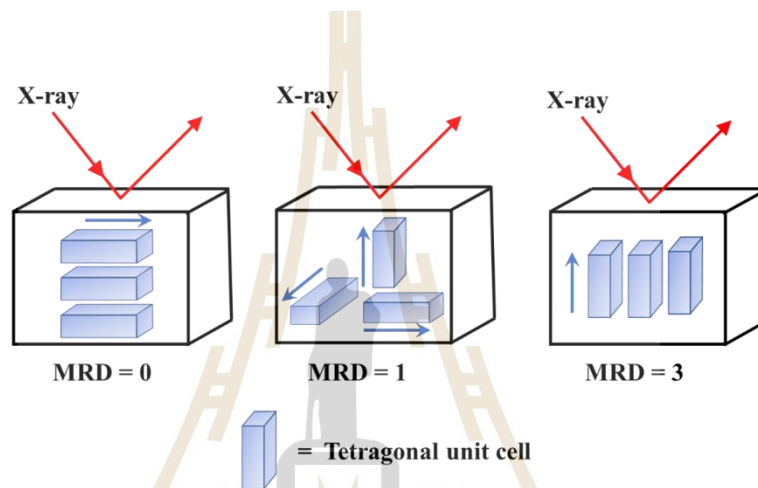
I_{002} และ I_{200} คือ พื้นที่ใต้กราฟที่มีจุดยอดมุมที่ระนาบ 002 และ 200

I_{002}^R และ I_{200}^R คือ พื้นที่ใต้กราฟของตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวของโดเมนแบบสุ่มที่มีจุดยอดมุมที่ระนาบ 002 และ 200

เมื่อ $MRD = 0$ หมายถึง โดเมนมีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับแนวสะท้อนของรังสีเอกซ์

$MRD = 1$ หมายถึง โดเมนมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม

$MRD = 3$ โดเมนมีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ขนานกับแนวสะท้อนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 3.18 แบบจำลองลักษณะการจัดเรียงตัวโดเมน (คัดแปลงมาจากชินมนัส, 2556) [4]

3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเครื่องมือที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอน ฉายหรือส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวซึ่งข้อมูลที่ได้จะปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพลงบนหน้าจอรับภาพได้

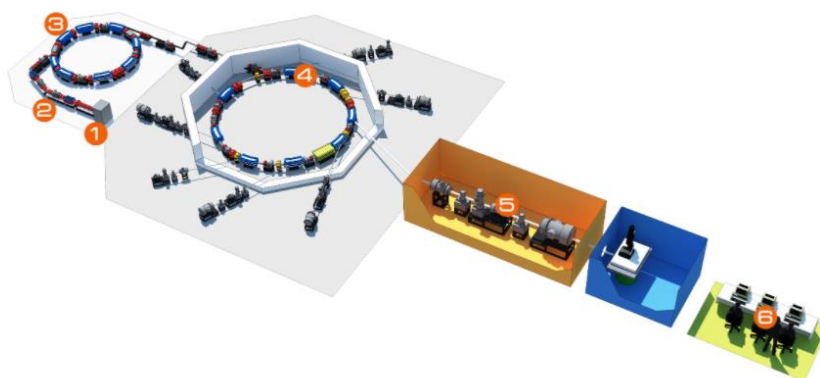
หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้น

ลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ออกมาเป็นภาพในลักษณะ 3 มิติ ที่แสดงบนหน้าจอและสามารถทำการบันทึกภาพได้โดยมีขั้นตอนในการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคดังนี้

1. นำชิ้นงานไปติดตั้งบนแท่งยึดชิ้นงานของกล้องด้วยเทปกาวคาร์บอนสองหน้า
2. นำชิ้นงานที่ติดตั้งบนแท่งของกล้องแล้วไปเคลือบทองโดยใช้วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering method)
3. นำชิ้นงานไปตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและพื้นผิวดัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.6 รังสีเอกซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน

เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) (Synchrotron Light Research Institute (Public Organization)) เป็นเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนเพื่อการวิเคราะห์วิจัยเชิงลึกทางวิทยาศาสตร์ขนาดใหญ่โดยอาศัยหลักการใช้แสงซินโครตรอนเข้าไปกระตุ้นอะตอมที่อยู่ภายในวัสดุ ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการบางอย่าง เช่น การกระเจิงหรือการดูดกลืนของรังสีเอกซ์จากวัสดุ หรืออาจจะมีบางสิ่งหลุดออกมาจากวัสดุ เช่น มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา หรือการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาจากวัสดุหลังจากการกระตุ้นด้วยแสงซินโครตรอน ระบบจะทำการวัดแสงที่กระเจิง หรือวัดการดูดกลืนแสง หรือวัดอิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาจากวัสดุ แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลออกมาเป็นองค์ประกอบ หรือลักษณะโครงสร้างวัสดุจากรูปที่ 3.19 เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนประกอบด้วย 6 ส่วน ดังต่อไปนี้

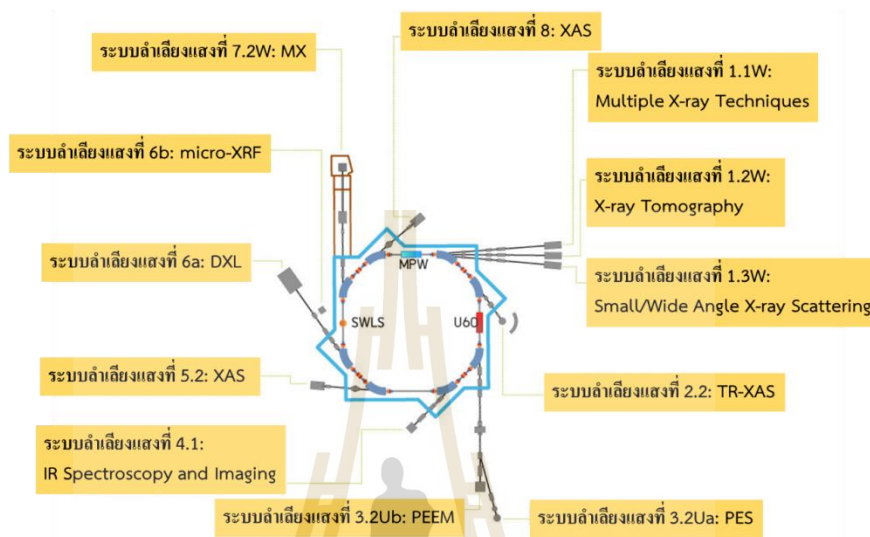


รูปที่ 3.19 เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน [18]

1. ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) ใช้สำหรับผลิตลำอนุภาคอิเล็กตรอนจำนวนมาก โดย การปล่อยกระแสไฟฟ้าให้กับไส้โลหะของปืนอิเล็กตรอนจนร้อน ทำให้อิเล็กตรอนหลุด ออกมา จากนั้น ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแรงสูงช่วยวักในการดึงอิเล็กตรอนให้วิ่งไปเข้าสู่ เครื่องเร่งอนุภาคแนวตรงต่อไป
 2. เครื่องเร่งอนุภาคแนวตรง (Linear Accelerator : Linac) ทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนที่มีความเร็ว สูงด้วยพลังงานถึง 40 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์และส่งไปยังเครื่องเร่งอนุภาคแนววงกลม
 3. เครื่องเร่งอนุภาคแนววงกลม (Booster Synchrotron) ทำหน้าที่เพิ่มพลังงานอิเล็กตรอนใน แนววงกลม เพื่อให้อิเล็กตรอนมีพลังงานมากขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งมีพลังงานเท่ากับ 1,000 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (1 GeV) แล้วจึงถูกส่งต่อไปยังวงกักเก็บอิเล็กตรอนต่อไป
 4. วงกักเก็บอิเล็กตรอน ทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงถึง 1.2 GeV จากนั้น บังคับ อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงเหล่านั้นเคลื่อนที่ภายในท่อสุญญากาศผ่านแม่เหล็กบังคับเลี้ยว สองขั้ว (Bending magnet) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนเลี้ยวโค้งที่มีความเร่งสูง และ ปลดปล่อยพลังงานออกมาให้อยู่ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่า แสงซินโครตรอน
 5. ระบบลำเลียงแสง (Beamlines: BL) ทำหน้าที่นำและเลือกแสงซินโครตรอนตามย่านที่ ต้องการเพื่อใช้ทำการวิจัยต่อไปตามสถานีทดลอง 12 สถานี
 6. สถานีทดลอง เป็นส่วนที่แสงซินโครตรอนวิ่งชนกับตัวอย่างแล้วเกิดกระบวนการบางอย่าง เช่น การกระเจิง (Scattering) การดูดกลืน (Absorption) การปลดปล่อย (Emission) หรือการ เรืองรังสี (Fluorescence) แล้วผ่านตัวตรวจวัดสัญญาณ (Detector) ซึ่งข้อมูลต่าง ๆ จะถูก ส่งไปยังคอมพิวเตอร์และประมวลผลโดยนักวิทยาศาสตร์ เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง ของสสารในระดับโมเลกุลหรือ โครงสร้างอะตอม
- ปัจจุบันห้องปฏิบัติการแสงซินโครตรอนมีระบบลำเลียงแสง 10 ระบบตามรูปที่ 3.20 ซึ่งมีการติดตั้งสถานีทดลอง 12 สถานี ทั้งที่เปิดให้บริการแล้ว
- สถานีทดลองที่ 1 คือ BL1.1W: Multiple X-ray Techniques (MXT) เทคนิคการดูดกลืน รังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) ที่พลังงานตั้งแต่ 4 ถึง 18 keV เป็นระบบลำเลียง แสงที่รวมเทคนิคการทดลองที่ใช้รังสีเอกซ์ ทั้งการดูดกลืน การแทรกสอด และการเรืองรังสีเอกซ์
 - สถานีทดลองที่ 2 คือ BL1.2W: X-ray Imaging and X-ray Tomographic Microscopy (XTM) ระบบลำเลียงแสงสำหรับการถ่ายภาพ x-ray คอมพิวเตอร์วัตถุขนาดเล็ก เป็นระบบลำเลียง แสงที่สามารถถ่ายภาพภายในของวัตถุตัวอย่างได้โดยใช้รังสีเอกซ์ และไม่ทำลายตัวอย่างสามารถ วิเคราะห์ทราบถึงองค์ประกอบของธาตุ ณ บริเวณต่าง ๆ ได้

- สถานีทดลองที่ 3 คือ BL1.3W: Small/Wide Angle X-ray Scattering (SAXS/WAXS) สำหรับการศึกษาโครงสร้างระดับนาโนเมตรโดยเทคนิค Small Angle X-ray Scattering
- สถานีทดลองที่ 4 คือ BL2.2: Time-resolved X-ray Absorption Spectroscopy (TRXAS) สำหรับการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy เป็นระบบลำแสงสเปกตรัมใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์
- สถานีทดลองที่ 5 คือ BL3.2Ua: PES (Photoelectron Emission Spectroscopy) สำหรับการศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์บริเวณพื้นผิวโดยเทคนิค Photoelectron Emission Spectroscopy และเทคนิค XAS
- สถานีทดลองที่ 6 คือ BL3.2Ub: PEEM (Photoelectron Emission Microscopy) สำหรับการถ่ายภาพพื้นผิวโดยเทคนิค Photoemission Electron Microscopy
- สถานีทดลองที่ 7 คือ BL4.1: Infrared Spectroscopy and Imaging (ISI) สำหรับการตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร โดยอาศัยการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเพื่อใช้วิเคราะห์ ตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างหมู่อะตอมที่แสดงคุณสมบัติเฉพาะ (Functional group) ของโมเลกุลสารประกอบอินทรีย์ ทำให้สามารถจำแนกชนิดของโครงสร้าง และพันธะเคมีได้
- สถานีทดลองที่ 8 คือ BL5.2: X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), SUT-NANOTEC-SLRI XAS Beamline สำหรับการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) สามารถศึกษาชนิดและองค์ประกอบทางเคมีของธาตุที่อยู่ในตัวอย่าง ทั้งยังสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอมรอบ ๆ ได้
- สถานีทดลองที่ 9 คือ BL6a: DXL (Deep X-ray Lithography) สำหรับการผลิตชิ้นส่วนเชิงกลขนาดจิ๋วโดยเทคนิค Deep X-ray Lithography เป็นเทคนิคการอาบรังสีเอกซ์ เพื่อการผลิตชิ้นส่วนจุลภาคสามมิติระดับไมโครเมตร (1 ใน 1,000 มิลลิเมตร) เทคนิคนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ชิ้นส่วนจักรกลขนาดเล็ก เพื่องานพิก้า เซนเซอร์ แม่พิมพ์ชิ้นส่วนจุลภาค รวมถึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางการถ่ายภาพเมื่อวัตถุถูกอาบด้วยรังสีเอกซ์
- สถานีทดลองที่ 10 คือ BL6b: Micro-XRF (Micro-X-ray Fluorescence) สำหรับการศึกษาชนิดและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างโดยเทคนิค micro-X-ray Fluorescence
- สถานีทดลองที่ 11 คือ BL7.2: Macromolecular Crystallography (MX) สำหรับการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่โดยเทคนิค Macromolecular Crystallography
- สถานีทดลองที่ 12 คือ BL8: X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) สำหรับการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy เป็นเทคนิคการดูดกลืน

รังสีเอกซ์ สำหรับการศึกษานิวเคลียร์ของธาตุและการจัดเรียงตัวของอะตอมรอบ ๆ อะตอมของธาตุที่สนใจ นอกจากนี้ ยังใช้ในการระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุได้ รวมถึงศึกษาลักษณะพันธะเคมี สมมาตร โคออดิเนชัน เป็นต้น



รูปที่ 3.20 ภาพรวมของระบบลำเลียงแสงและสถานีทดลอง ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) [18]

สถานีทดลองที่ทำการวิจัยคือ BL3.2Ua:PES (Photoelectron Emission Spectroscopy) ทำหน้าที่ลำเลียงแสงซินโครตรอน จากวงแหวนกักเก็บอิเล็กตรอนที่มีขนาด 1.2 GeV ไปยังสถานีทดลองที่ BL3.2Ua: PES เพื่อถูกใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง โดยให้บริการแสงซินโครตรอนในช่วงของ Vacuum Ultra-Violet (VUV) ถึง Soft X-ray (40 - 1040 eV) หรือช่วงพลังงานของแสง (Photon energy) : 40 – 160 และ 220 – 1040 eV โดยใช้เกรตติ้งชนิด Varied Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS-PGM) ดังตารางที่ 3.2 ในการคัดเลือกพลังงานแสงซินโครตรอน ระบบลำเลียงแสงที่ BL3.2Ua: PES ถูกใช้ในการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์บริเวณพื้นผิวของวัสดุโดยอาศัยเทคนิค XAS ข้อมูลทางเทคนิคของ BL3.2 แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 การคัดเลือกพลังงานแสงโดยใช้ชนิดของเกรตติง (Varied Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS-PGM))

เกรตติง (Grating)	ช่วงพลังงาน
G#1 (600 lines/mm)	40 - 160 eV
G#2 (1200 lines/mm)	220 - 650 eV
G#3 (2400 lines/mm)	440 - 1040 eV

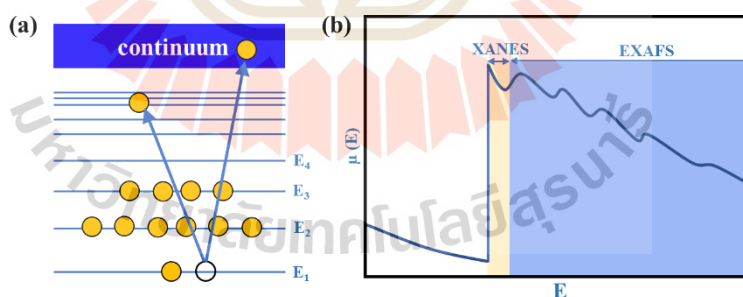
ตารางที่ 3.3 ข้อมูลทางเทคนิคของสถานีทดลองที่ BL3.2Ua: PES

แหล่งที่มาของรังสี (Radiation Source)	Plana Halbach-type undulator U60, 41 periods 0.5467 Tesla at gap 26.5mm
เครื่องคัดเลือกแสง (Monochromator)	Varied Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS-PGM)
ช่วงพลังงานแสง (Photon Energy)	40-160eV และ 220-1040eV
ขนาดลำแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (Beam size at sample position:)	800 μm x 100 μm (HxV)
ความสามารถในการคัดแยกของแสง (Resolving Power)	$\Delta E/E = 10^{-5}$ at 1×10^{10} ph/s
โหมดการถ่ายภาพ (Imaging Modes)	1. Real space imaging e.g. X-PEEM, UV-PEEM, MEM and bright/dark field LEEM 2. Reciprocal space imaging e.g. PEEAD, PED, LEEM and μ -LEEM 3. Energy dispersion e.g. XPS, EELS
วิธีการวัด XAS	1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS) 2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescent-mode XAS) 3. การวัด XAS แบบกระแสนี้เล็กตรอน (Electron-yield XAS)
ความดันที่ใช้ในการวัด (Pressure Condition):	UHV (ultra-high vacuum) < 10 ⁻⁹ mbar
อุณหภูมิในการวัดที่ปรับค่าได้ (Temperature Variation)	อุณหภูมิห้องถึง 1600°C

3.7 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)

เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ คือเทคนิคที่ใช้ในการทดลองและศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดียวที่สามารถปรับค่าได้ (Tunable monochromatic x-rays) และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม

การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอนโดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K, L, หรือ M ซึ่งเป็นชั้นพลังงานระดับลึกในอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในชั้น K, L, หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่าคือ สถานะพลังงานชั้นเวเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นเวเลนซ์ จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึก เราสามารถเรียกการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับที่เกิดขึ้นนี้ได้ เช่น การดูดกลืนรังสีเอกซ์ชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืนรังสีเอกซ์ชั้น L1, L2 และ L3 (L-, M-edge absorption) เป็นต้น แสดงดังรูปที่ 3.21

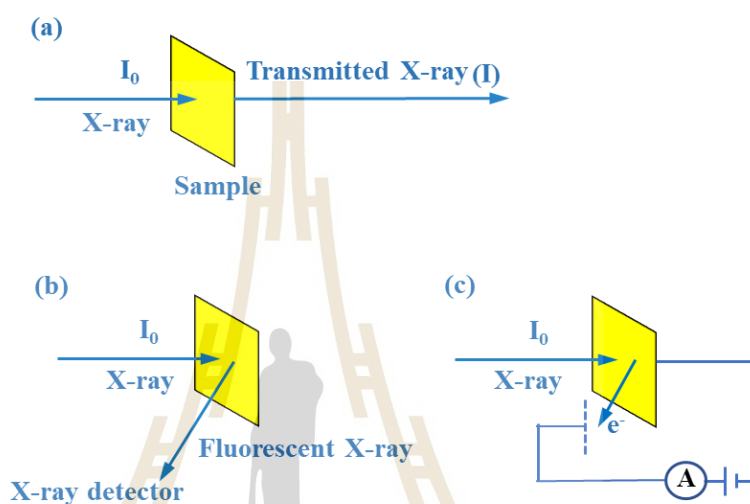


รูปที่ 3.21 a) การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ และ b) สเปกตรัมของ XAS (ดัดแปลงมาจาก Penner-Hahn, 1999) [19]

กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์คือการกลับคืนสู่สถานะพื้นของอะตอม ซึ่งจึงทำให้เกิดการเรืองแสงและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ ในอะตอมออกมา ดังนั้น ในทาง

ปฏิบัติเราสามารถวัดการเรืองแสงและการสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างได้ 3 วิธี

1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS)
2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescent-mode XAS)
3. การวัด XAS แบบกระแสอิเล็กตรอน (Electron-yield XAS)



รูปที่ 3.22 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (a) การวัดค่าการทะลุผ่านรังสีเอกซ์ (b) การวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์และ (c) การวัดค่ากระแสอิเล็กตรอน (ดัดแปลงมาจาก Schnohr, 2015) [20]

สำหรับการวัดแบบทะลุผ่าน ดังรูปที่ 3.22 (a) เราจะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ลดลงจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง คือ ความเข้มของรังสีก่อน (I_0) และหลังตัวอย่าง (I) มีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3.18

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.18)$$

โดยตัวแปร μ และ x คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ เราใช้สมการที่ 3.18 นี้ เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีที่แต่ละพลังงานโฟตอน โดยในการทดลองเราจะปรับค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง

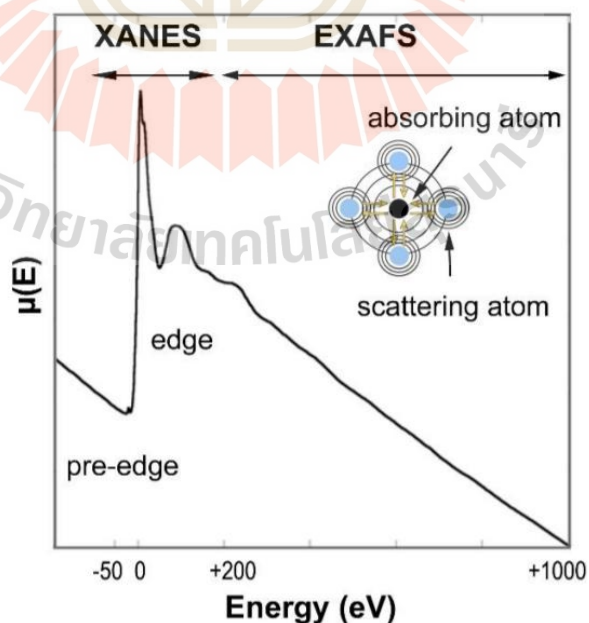
(X-ray monochromator) เมื่อนำค่า $\mu(E)$ มาแสดงเป็นกราฟกับค่าพลังงานโฟตอน E เราจะได้สเปกตรัม XAS ของตัวอย่างดังรูปที่ 3.22 b) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 3.19

$$\mu(E) = \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.19)$$

เทคนิคการวัด XAS ในอีกวิธีที่สามารถทำได้ นั่นคือการวัดสัญญาณเรืองแสง (I_f) ดังรูปที่ 3.22 (b) และการวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (I_e) ดังรูปที่ 3.22 c) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (μ) จะถูกกำหนดด้วยสมการที่แตกต่างกับสมการที่ 3.20 คือ

$$I_{f,e} = \mu I_0 \quad (3.20)$$

ไม่ว่าจะใช้วิธีการวัดแบบทะลุผ่าน แบบเรืองแสงหรือแบบกระแสอิเล็กตรอน หากเป็นสารตัวอย่างชนิดเดียวกันก็ควรให้ผลการวัดสเปกตรัม XAS ที่มีลักษณะเหมือนกัน สเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลักสองชนิดคือ โครงสร้าง X-ray absorption near edge structure (XANES) และ โครงสร้าง Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) ดังรูปที่ 3.21 b)



รูปที่ 3.23 ลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ [21]

3.7.1 โครงสร้าง X-ray absorption near edge structure (XANES)

โครงสร้าง XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอมซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบด้วยสถานะพลังงานเดี่ยว และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โดยโครงสร้าง XANES จะปรากฏขึ้นในสเปกตรัมตั้งแต่ขอบการดูดกลืนของอะตอมจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนเหนือขอบการดูดกลืนไปประมาณ 40 – 50 eV ส่วนค่าพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าขอบการดูดกลืนจนถึงค่าพลังงานเริ่มต้นของสเปกตรัม จะถูกเรียกว่า pre-edge ซึ่งจะปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัดในสเปกตรัมดังรูปที่ 3.23 เมื่อทำการวัดอะตอมของธาตุในกลุ่มธาตุทรานซิชัน อาทิเช่น ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรัทเทอร์ฟอร์เดียม เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำเนื่องจากค่าพลังงานนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้าง XANES เป็นการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) ที่มีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอม หรือความยาวพันธะการกระเจิงแบบซ้อนยังขึ้นอยู่กับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วย ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล การแยกองค์ประกอบทางเคมี และวิเคราะห์ชนิดของอะตอมความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน (λ_e) สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.21

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (3.21)$$

โดยที่ k คือ เลขคลื่น (Wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน ทั้งนี้เลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอน (E) ของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน ตามสมการที่ 3.22

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (3.22)$$

โดยที่

- m คือ มวลอิเล็กตรอนมีค่า $0.510998928 \text{ MeV}/c^2$
- \hbar คือ ค่าคงตัวของพลังค์แบบลดค่า (Reduced Planck constant) มีค่า $6.58211925 \times 10^{-16} \text{ eVs}$
- E_0 คือ พลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่อง ในกรณีอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ตัวแปร E_0 จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม

3.7.2 โครงสร้าง Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

โครงสร้าง EXAFS คือ บริเวณที่ถัดจากโครงสร้าง XANES ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมตั้งแต่ประมาณ 50 eV จนถึงประมาณ 1000 eV มีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่มีขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น โครงสร้าง EXAFS เกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพุดตัวแบบคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกจากอะตอม ในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้าง ทำให้การสะท้อนกลับมาแทรกสอดของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างสลับกันดังปรากฏให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS ดังรูปที่ 3.23 โดยที่โครงสร้าง EXAFS ถูกนิยามโดยสมการที่ 3.23

$$X(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.23)$$

โดยที่

- $\mu(E)$ คือ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง
- $\mu_0(E)$ คือ การดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption) โครงสร้างของอะตอมที่อยู่ข้างเคียงอะตอม

โครงสร้าง EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันของชาเยนน์ ของตัวแปร k และตัวแปร R ได้ดังสมการ 3.24

$$X(k) = \left| \sum_j A_j(k) \right| \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (3.24)$$

โดยที่ตัวแปร k คือ เลขคลื่น (Wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานของรังสีเอกซ์ตามสมการ 3.17 และตัวแปร R คือ ระยะทางระหว่างอะตอมที่ถูกคลื่นรังสีถึงอะตอมข้างเคียง (หรือความยาวระหว่างพันธะระหว่างอะตอม)

ตัวแปร $X(k)$ ในสมการที่ 3.19 ถูกเขียนให้อยู่ในรูปของผลรวมของหลายพจน์ แต่ละพจน์เป็นสัญญาณที่เกิดจากคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกกระเจิงกับอะตอมข้างรอบข้างชนิดที่ j และอะตอมชนิดที่ j หมายถึงอะตอมที่อยู่ห่างจากอะตอมกลาง หรืออะตอมที่ถูกดูดคลื่นรังสีเอกซ์ ในระยะรัศมี R_j ดังนั้นเราจึงสามารถพิจารณาการกระเจิงออกเป็นชั้น ๆ ตามชนิดของอะตอม โดยแต่ละพจน์ของสมการที่ 3.19 หรือแต่ละชั้นของการกระเจิงกับอะตอมชนิดเดียวกันประกอบด้วยปริมาณที่บอกถึงขนาด (แอมพลิจูด) และเฟสของการกระเจิง (ตัวแปรในฟังก์ชันซายน์)

แอมพลิจูดของโครงสร้าง EXAFS ถูกกำหนดด้วยสมการ 3.25

$$A_j(k) = S_0 \frac{N_j S_j(k, R_j) F_j(k, R_j)}{k R_j^2} \exp \left[\frac{-2R_j}{\lambda(k, R_j)} \right] \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (3.25)$$

โดยที่

S_0 คือ ค่า Scale factor เป็นค่าคงที่ที่ใช้เป็นตัวลดขนาดของแอมพลิจูดโดยรวม มีที่มาจากผลของ Shake-up และ Shake-off ของอะตอมกลางที่ส่งผลกระทบต่อผลการกระเจิง

N_j คือ ค่า coordination number หรือจำนวนอะตอมชนิดที่ j

S_j คือ ค่า total loss factor ของอะตอมกลาง

F_j คือ ค่ายังผลของขนาดของการกระเจิง (effective EXAFS scattering amplitude)

R_j คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับอะตอมกลาง

λ_j คือ ค่าเฉลี่ยของระยะเคลื่อนที่แบบปราศจากการชนของโฟโตอิเล็กตรอน (Photo electron mean free path)

σ_j คือ ค่าคงที่ของ Debye-waller (debywaller factor) เป็นค่าที่แสดง mean square deviation ของตัวแปร R_j

เฟสของการกระเจิงที่เป็นตัวแปรของฟังก์ชันซายน์ในสมการที่ 3.24 เป็นเฟสรวมของอะตอม ซึ่งถูกกำหนดด้วยสมการที่ 3.26

$$\delta_j(k) = \phi_j(k, R_j) + \phi_c(k) \quad (3.26)$$

โดยที่

ϕ_j คือ เฟสของอะตอมรอบข้างที่เป็นตัวกระเจิง

ϕ_c คือ เฟสของอะตอมกลาง

การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS อาศัยการแปลงแบบฟูริเยร์ (Fourier transform) ซึ่งเป็นการแปลงฟังก์ชันของตัวแปร k ให้เป็นของตัวแปร R ซึ่งวิธีดังกล่าวใช้วิเคราะห์สัญญาณ EXAFS ออกเป็นชั้น ๆ โดยที่แต่ละชั้น ($j = 1, 2, 3, \dots$) เป็นการกระเจิงกับอะตอมรอบข้างชนิดเดียวกันที่อยู่ห่างจากอะตอมกลางในระยะเท่ากัน

โครงสร้าง EXAFS ถูกใช้ในการค้นหาจำนวนโดยเฉลี่ยของอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Coordination number) และความยาวพันธะเฉลี่ยระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์กับอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง (Interatomic distance)

จากทฤษฎีที่เกี่ยวข้องตามที่ศึกษามาในบทที่ 3 ได้กล่าวถึงวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก รวมไปถึงคุณสมบัติและคุณลักษณะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สามารถทำให้เกิดโพลาไรเซชัน โดเมนภายในวัสดุ การเกิดวงวนฮิสเทอรีซิส นอกจากนี้ยังได้กล่าวถึงการศึกษาคุณสมบัติ ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิส และโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุ เมื่อผ่านการให้สนามไฟฟ้าเป็นจำนวนหลายๆ ครั้ง หรือเรียกว่าการให้ความล้าทางไฟฟ้าแก่วัสดุ ซึ่งทำการศึกษาจากเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้นในหัวข้อที่ 3.1-3.7 รวมถึงเทคนิค XAS ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์กรมมหาชน) ที่สามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงภายในระดับอะตอมของโครงสร้างวัสดุ ซึ่งเนื้อหาที่กล่าวมาในบทที่ 3 ทำให้เราได้สมมุติฐานของการวิจัย ดังต่อไปนี้

1. การทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT จะส่งผลให้เกิดความล้าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของสนามไฟฟ้า
2. หลังจากเซรามิกผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว จะส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง นำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุ
3. ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิก จะมีสาเหตุหลักมาจาก 1) การตึงของผนังโดเมนซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และ 2) ความเสียหายเชิงกลซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค SEM
4. ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิกภายใต้บรรยากาศปกติอาจจะเกิดการเสื่อมสภาพน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิกที่ทดสอบภายใต้บรรยากาศในโตรเจน อาจเป็นเพราะว่าระหว่าง

กระบวนการให้ความส่ำทางไฟฟ้า อาจเกิดปริมาณของช่องว่างออกซิเจนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก NS-BCZT จึงจะส่งผลให้เกิดสาเหตุของการตริงผนัง โดเมนลดลง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และ XAS รวมไปถึงการจำลองตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนที่มีอยู่ภายในโครงสร้างด้วยโปรแกรม FEFF เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริงของ XAS ซึ่งคาดว่าผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณช่องว่างออกซิเจนนั้นจะส่งผลต่อพฤติกรรมทางความส่ำไฟฟ้า ซึ่งทำให้คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกลดลง



บทที่ 4

วิธีการดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนและระเบียบวิธีวิจัยที่ใช้ในการดำเนินงานเพื่อศึกษาพฤติกรรมความถี่ของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ

4.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือวัดและเครื่องมือวิเคราะห์

4.1.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

4.1.1.1 สารเคมีที่ใช้การดำเนินงานวิจัย

อะซิโตน

4.1.1.2 วัสดุที่ใช้การดำเนินงานวิจัย

เซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics)

ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร ความหนา 1 มิลลิเมตร

4.1.1.3 อุปกรณ์ที่ใช้การดำเนินงานวิจัย

ก. กระดาษทรายเบอร์ 800 1,000, 1,200 และ 1,500

ข. ผงขัดเพชรขนาด 0.25, 1 และ 5 μm

ค. ผ้าสักหลาดขัดเงา

ง. ตู้อบ

จ. เต้าเผา

ฉ. เครื่องชั่งวัดความหนาแน่น

ช. เครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงกระแสตรง (Matsusada, AU-30*40)

ซ. เครื่องเคลือบผิว

ฅ. เครื่องล้างระบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath)

ญ. เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)

ฎ. เครื่องขัดงานละเอียด (Buehler, Phoenix Beta)

ฏ. เครื่องปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

4.1.2 เครื่องมือวัดและเครื่องมือวิเคราะห์

4.1.2.1 เครื่องมือวัดที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

ก. เครื่องขยายแรงดันไฟฟ้า (TREK Model 20/20C High Voltage Amplifier) และวงจร Sawyer-Tower เพื่อใช้สำหรับวัดวงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก

ข. เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33} Meter) (บริษัท APC International Ltd. รุ่น APC 90-2030)

ค. เครื่องวัดออกซิเจน เพื่อใช้วัดปริมาณออกซิเจน (รุ่น DO-5512SD ยี่ห้อ LUTRON)

ง. เครื่องวัดแอลซีอาร์ (Precision LCR Meter) เพื่อใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก (Dielectric loss) (รุ่น E4980A ยี่ห้อ Keysight)

จ. เครื่องวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ (Impedance Analyzer E4990A) เพื่อใช้ในการหาค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation Energy) (รุ่น E4990A ยี่ห้อ Keysight)

4.1.2.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

ก. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer: XRD) รุ่น Bruker D8 ADVANCE เพื่อตรวจสอบเฟสและโครงสร้างของวัสดุโดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

ข. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JEOL JSM-6010LV เพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ

ค. เครื่องสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy: XAS) ระบบลำแสงที่ 3 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุ

4.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

4.2.1 การเตรียมวัสดุทดสอบ

เซรามิก BCZT ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (conventional solid-state-reaction (SSR)) เซรามิก BCZT ที่ใช้ในการวิจัยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตรและความหนา 1 มิลลิเมตร วัสดุเซรามิก BCZT ทุกชิ้นต้องผ่านการเตรียมให้มีลักษณะ

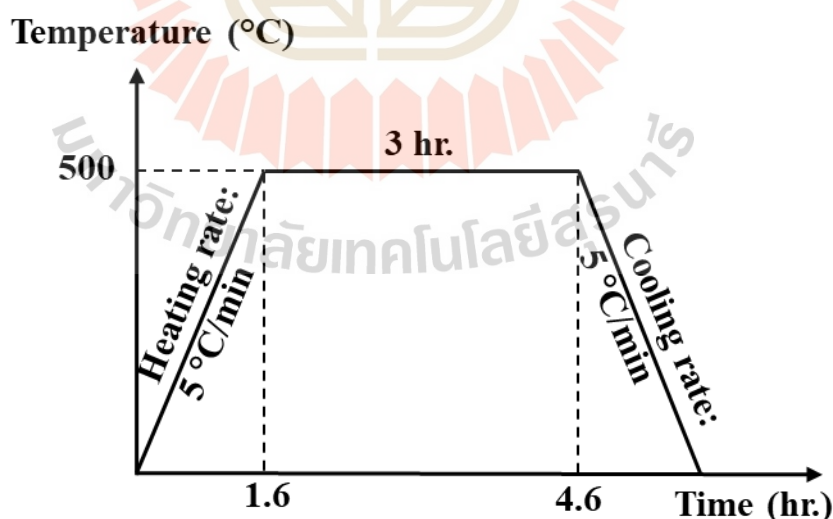
พื้นผิวที่เรียบ ขนาดและความหนาใกล้เคียงกัน เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนจากความไม่สม่ำเสมอของผิว สิ่งปนเปื้อน และรอยร้าวของชิ้นงาน ขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

4.2.1.1 การขัดผิวด้านระนาบทั้ง 2 ด้านของชิ้นงานด้วยเครื่องขัดละเอียด (Buehler, Phoenix Beta) ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 จากนั้นนำไปตรวจสอบคุณลักษณะพื้นผิว ด้วยเครื่องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (OM) จนกว่าจะได้ชิ้นงานที่มีผิวหน้าเรียบเนียนสม่ำเสมอ ไม่มีรอยแตกร้าว เพื่อความถูกต้อง และแม่นยำในระหว่างการทดลอง เนื่องจากพื้นผิวและความหนาของชิ้นงานมีผลต่อการให้สนามไฟฟ้า

4.2.1.2 จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างมาตัด Cross-section แล้วจึงขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800, 1,000, 1,200, 1,500 และขัดเงาด้วยผงเพชรขนาด 1, 0.25 และ 5 ไมครอน ตามลำดับ

4.2.1.3 ทำความสะอาดชิ้นงาน ด้วยเครื่องล้างระบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath) เพื่อกำจัดฝุ่นละออง และสิ่งสกปรกต่างๆ ที่เกาะติดกับชิ้นงานเซรามิก BCZT หลุดออกมา โดยใช้อะซิโตนในการล้างทำความสะอาดชิ้นงานนาน 1 ชั่วโมง

4.2.1.4 ชิ้นงานที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างระบบอัลตราโซนิก นำชิ้นงานไปอบอ่อน (Annealing) ดังกราฟที่แสดงในรูปที่ 4.2 เพื่อลดความเครียดจากการขัดผิวหน้า โดยใช้อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัว 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อเผาไล่ความชื้นที่มาจาก การล้างทำความสะอาดระเหยออกจนหมด



รูปที่ 4.1 อุณหภูมิสำหรับการอบอ่อน

4.2.1.5 หลังจากขึ้นงานได้ผ่านการอบอ่อนแล้วมาทำการวัดความหนาแน่น โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle)

4.2.1.6 ทำอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าให้กับชิ้นงาน BCZT ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (DC Sputtering) โดยชิ้นงานถูกฉาบด้วยทอง (Gold paste) ลงบนผิวระนาบของชิ้นงาน BCZT ทั้งสองด้านด้วยเครื่องเคลือบผิวเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้น ใช้มัลติมิเตอร์วัดการลัดวงจร เพื่อป้องกันการลัดวงจร ในขณะที่เหนี่ยวนำให้เกิดสภาพการมีขั้วไฟฟ้า

4.2.1.7 ก่อนการทดสอบความล้า ชิ้นงาน BCZT ได้ทำการตรวจสอบคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

ก. วัดความหนาแน่นโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle)

ข. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและเฟส ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer: XRD) รุ่น Bruker D8 ADVANCE

ค. ตรวจสอบลักษณะพื้นผิว รูพรุนภาพตัดขวาง ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบทางเคมี ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JEOL JSM-6010LV

ง. วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) ด้วยเครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter)

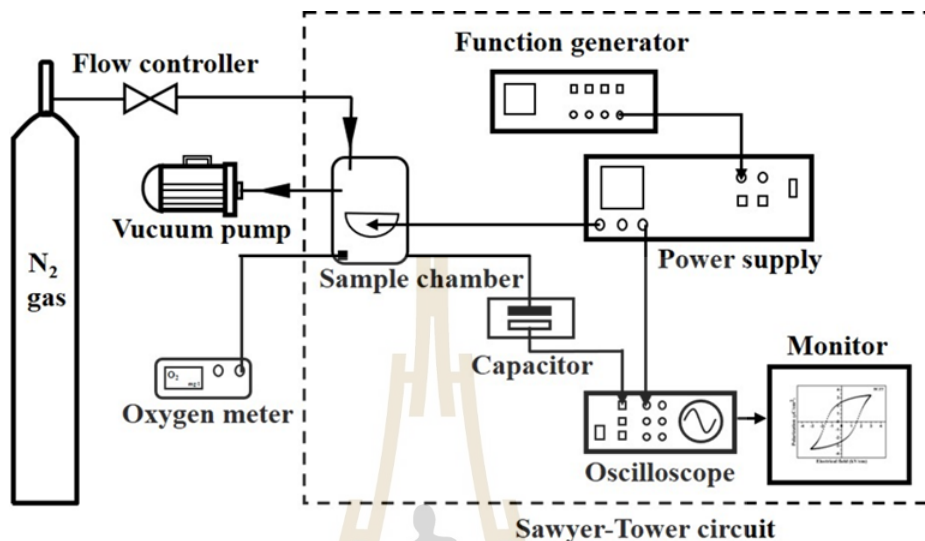
จ. วัดค่าอิมพีแดนซ์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ (Impedance Analyzer E4990A) เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy)

4.2.2 ขั้นตอนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

ความล้าของเซรามิก BCZT สามารถศึกษาได้จากวงวนฮิสเทอรีซิส โดยเมื่อความล้าที่เกิดขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของวงวนฮิสเทอรีซิสมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากโครงสร้างภายในเกิดการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันขึ้น ขั้นตอนการทดสอบความล้ามีดังนี้

4.2.2.1 นำชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมในหัวข้อที่ 4.2.1 มาหาค่าความถี่ และสนามไฟฟ้าที่เหมาะสมในการศึกษาความล้า ด้วยเครื่องทดสอบความล้าจากวงจร Sawyer-Tower จากนั้นจึงนำค่าที่เหมาะสมมาทำการทดสอบความล้า โดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสตรงที่มีความถี่ 50 เฮิรตซ์ จำนวน 10^6 รอบ ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนดังรูปที่ 4.3 จากการหาค่าสนามไฟฟ้าที่เหมาะสม เราได้ใช้สนามไฟฟ้าที่ 3 kV/cm สำหรับการทดลองในครั้งนี้ ซึ่งในระหว่างการทดสอบความล้า ได้ทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่ $1, 10^3, 10^4, 10^5$ และ 10^6 รอบ หลังจากบทที่ 4

เซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนถูกเรียกว่า RS-BCZT และ NS-BCZT ตามลำดับ



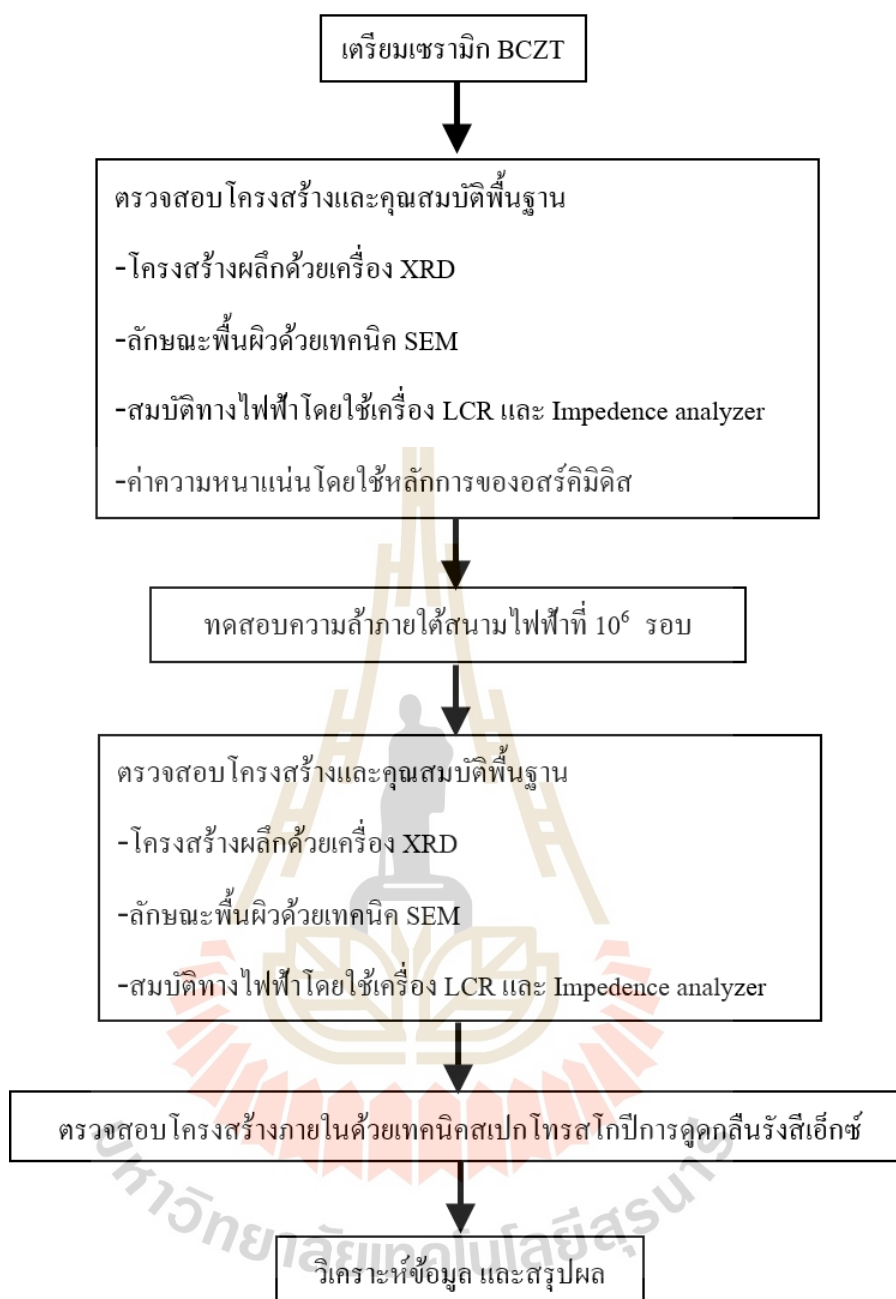
รูปที่ 4.2 ขั้นตอนและวิธีการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

4.2.2.2 นำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความล้าแล้วมาตรวจสอบคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติพื้นฐานอีกครั้ง

4.2.2.3 จากนั้น นำชิ้นงานทั้งหมดที่ผ่านการตรวจสอบคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุแล้วมาตรวจสอบโครงสร้างภายในด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS)

4.2.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์ และสรุปผลการทดสอบ

นำข้อมูลที่ได้จากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้ามาวิเคราะห์เพื่อศึกษาหาข้อสรุปตามวัตถุประสงค์จากนั้น รวบรวมข้อมูล และจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์ โดยขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.3 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 5

ผลการวิจัย

5.1 บทนำ

ในบทนี้เป็นส่วนของผลการทดลอง การวิเคราะห์และอภิปรายผลการศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางจุลภาค และการเสื่อมสภาพทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก BCZT ภายใต้สนามไฟฟ้าที่มีความถี่ 50 เฮิรตซ์ จำนวน 10^6 รอบที่บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจน (ในระหว่างการทดสอบความล้าได้ทำการวัดวงวนฮีสเทอรีซิสที่ $1, 10^3, 10^4, 10^5$ และ 10^6 รอบ ตามลำดับ) แล้วนำผลที่ได้จากวงวนฮีสเทอรีซิสมาศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไป เช่น ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากการเปลี่ยนแปลงของวงวนฮีสเทอรีซิส, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก รวมทั้งคำนวณหาพลังงานการกระตุ้นของวัสดุ และวิเคราะห์ความเสียหายทางกายภาพของวัสดุเซรามิก BCZT ที่เกิดขึ้นจากความล้าทางไฟฟ้าซึ่งได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกและเฟสภายในวัสดุเซรามิก BCZT สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) รวมทั้งคำนวณหาค่าความหนาของชั้นโพลาริเซชันและการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุเซรามิก BCZT ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากผลของเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) แล้วนำผลที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการจำลองโดยใช้โปรแกรม FEEF8.4 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

5.2 ผลการศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก BCZT ภายหลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

5.2.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสของโพลาริเซชัน (P-E loop)

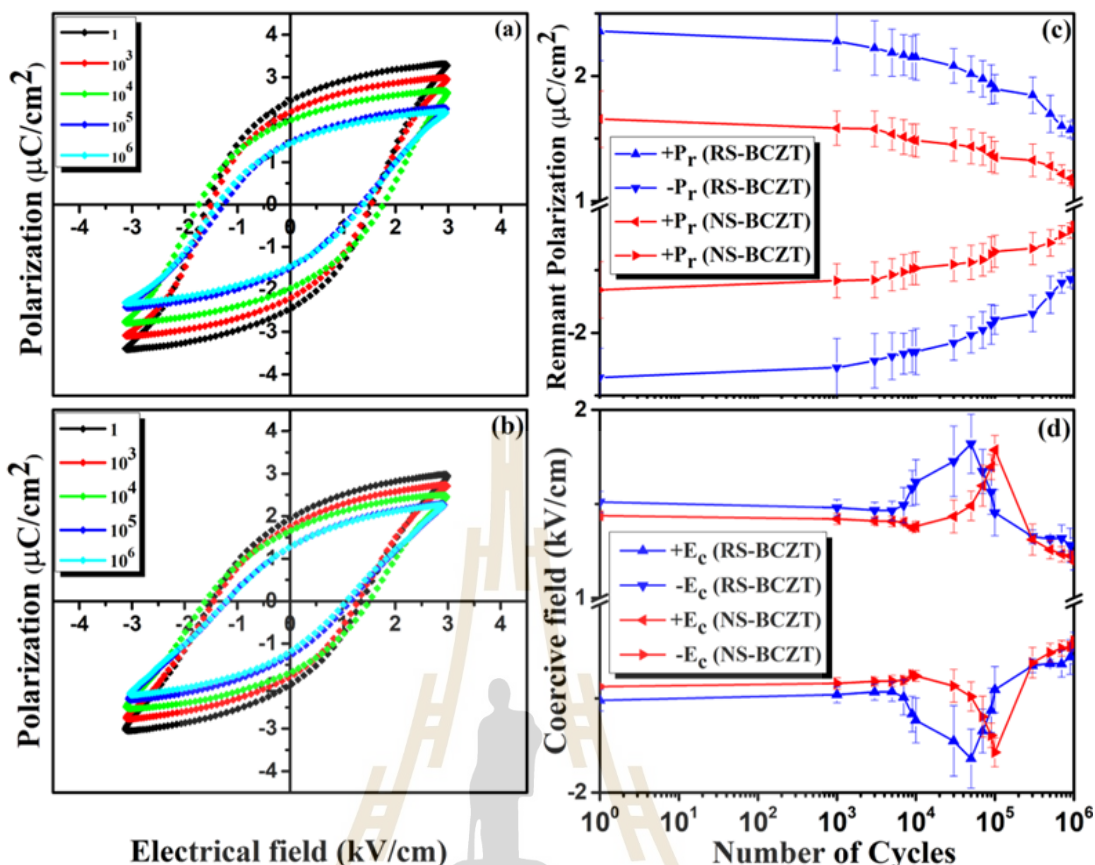
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันและพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก BCZT หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความล้าทางไฟฟ้าจากวงจร Sawyer-Tower (รายละเอียดเครื่องมือที่ใช้แสดงไว้ในบทที่ 4) เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (Remnant polarization) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (Coercive field) ของวงวนฮีสเทอรีซิสที่เปลี่ยนแปลงไป ผลที่ได้จากการทดสอบ

มีลักษณะเป็นวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E loop) เมื่อเซรามิก BCZT ถูกให้สนามไฟฟ้าจนถึง 10^6 รอบที่ อุณหภูมิห้อง ด้วยสนามไฟฟ้า 3 kV/cm ที่ความถี่ 50 Hz ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศ ในโตรเจน ดังรูปที่ 5.1(a) และ (b) แสดงให้เห็นถึงขนาดของวงวนฮิสเทอรีซิสที่จำนวนรอบ สนามไฟฟ้า 10^3 10^4 10^5 และ 10^6 รอบ ค่าโพลาริเซชันและค่าสนามไฟฟ้าคงค้างที่บรรยากาศ แยกต่างหาก จากวงวนฮิสเทอรีซิสทั้งในบรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจน พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงอย่างช้า ๆ เมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 5.1 (c) ภายใต้ บรรยากาศปกติจะมีค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงจาก $2.27 \mu\text{C/cm}^2$ จนถึง $1.57 \mu\text{C/cm}^2$ ในทาง กลับกันภายใต้บรรยากาศในโตรเจนจะมีค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงจาก $1.65 \mu\text{C/cm}^2$ จนถึง $1.14 \mu\text{C/cm}^2$ ค่าโพลาริเซชันคงค้างที่ลดลงภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนคิดเป็น ร้อยละ 70 และ 44 ตามลำดับ จากรูปที่ 5.1 (d) แสดงให้เห็นถึงค่าสนามไฟฟ้าลบค้าง (Coercive field) ภายใต้บรรยากาศที่แตกต่างกัน พบว่าความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT ภายใต้ทั้งสอง บรรยากาศมีค่าสนามไฟฟ้าลบค้างลดลงเรื่อยๆ และเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในช่วง 5×10^3 ถึง 5×10^4 รอบ ที่บรรยากาศปกติ และ ในช่วง 10^4 ถึง 10^5 รอบ ที่บรรยากาศในโตรเจนพบว่า ค่าสนามไฟฟ้าลบค้างเพิ่มขึ้นและค่าสนามไฟฟ้าลบค้างจะลดลงในเวลาต่อมาจนถึงจำนวนรอบของ สนามไฟฟ้าที่ 10^6 รอบ ค่าสนามไฟฟ้าลบค้างที่สูงขึ้นในช่วงดังกล่าวเกิดมาจากความต้องการ ปริมาณสนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นเพื่อใช้ในการกลับทิศของโดเมนไปยังทิศตรงข้ามจึงส่งผลให้ค่า สนามไฟฟ้าลบค้างมีค่ามากขึ้น นอกจากนี้ยังมีสาเหตุอื่นที่ทำให้เกิดผลดังกล่าว คือ อาจเกิดจาก ข้อบกพร่องที่มีประจุ เช่น ช่องว่างออกซิเจน ซึ่งเกิดการรวมตัวกันของพาหะประจุไฟฟ้า ณ จุด ตำแหน่งภายในโครงสร้าง เช่น ขอบเกรนในเนื้อเซรามิก การสะสมประจุไฟฟ้ายังสามารถมีอิทธิพล ต่อการสลับเปลี่ยน โดเมน (Domain switching) ส่งผลให้ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน ระหว่างการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชัน ดังนั้นการเคลื่อนที่ของโดเมนจึงต้องใช้พลังงานภายนอก หรือพลังงานจากสนามไฟฟ้ามากขึ้นซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าสนามไฟฟ้าลบค้าง ร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงค้างและค่าสนามไฟฟ้าลบค้างหลังจากการทดสอบความล้าทาง ไฟฟ้าจำนวนสนามไฟฟ้า 10^6 รอบ แสดงให้เห็นดังตารางที่ 5.1 ผลการวิเคราะห์ยังแสดงให้เห็นถึง ค่าโพลาริเซชันเริ่มต้นที่แตกต่างกันภายใต้ความแตกต่างของบรรยากาศทั้งสองอย่างมีนัยสำคัญ โดยภายใต้บรรยากาศปกติ เซรามิก BCZT มีค่าโพลาริเซชันคงค้างที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับบรรยากาศ ในโตรเจน แต่อัตราการลดลงของ โพลาริเซชันคงค้างภายใต้บรรยากาศปกติมีค่าสูงกว่าใน บรรยากาศในโตรเจน ผลจากค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงนำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุซึ่งเกิด จากความล้าของเซรามิก BCZT ภายใต้สนามไฟฟ้า การเสื่อมสภาพความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุมีผล อันเนื่องมาจากความสามารถการสลับเปลี่ยน โดเมน (Domain switchability) ความสามารถของการ

สลับเปลี่ยนโดเมนลดลงอาจเกิดจากสาเหตุหลัก 2 ประการ คือ (1) เกิดจากผลการตรึงของโดเมน (Domain pinning effect) เช่น ช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy), ช่องว่างแคทไอออน (Cation vacancies) และไอออนแปลกปลอม (Impurity ions) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และ (2) เกิดจากความเสียหายเชิงกล (Mechanical damage) [19-22] ซึ่งวิเคราะห์ได้จากผลของภาพถ่ายโครงสร้างทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากผลการตรึงโดเมนส่งผลให้เกิดการสลับเปลี่ยนโดเมนที่ไม่สมบูรณ์นำไปสู่การยึดหรือการจับของตำแหน่งดังกล่าวจึงทำให้โดเมนหรือโพลาริเซชันเกิดการสลับเปลี่ยนได้ยากขึ้นหรือไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าได้ เมื่อจำนวนรอบสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นส่งผลให้การโพลาริเซชันหรือค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลง ผลจากการทดลองดังกล่าวมีพฤติกรรมของค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลงและสอดคล้องกับผลการทดลองการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

ตารางที่ 5.1 ผลของบรรยากาศที่แตกต่างกันต่อค่าโพลาริเซชันคงค้างและค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT

Cycles	Normal atmosphere (RS-BCZT)				Nitrogen gas modification (NS-BCZT)			
	+Pr/-Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	%change	+Ec/-Ec (kV/cm)	%change	+Pr/-Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	%change	+Ec/-Ec (kV/cm)	%change
1	2.48	0	1.51	-	1.65	-	1.43	-
10^3	2.27	-21	1.48	-3	1.58	-7	1.42	-1
10^4	2.15	-33	1.61	+10	1.48	-17	1.38	-5
10^5	1.89	-59	1.45	-6	1.34	-31	1.78	+35
10^6	1.57	-91	1.23	-28	1.14	-51	1.19	-24

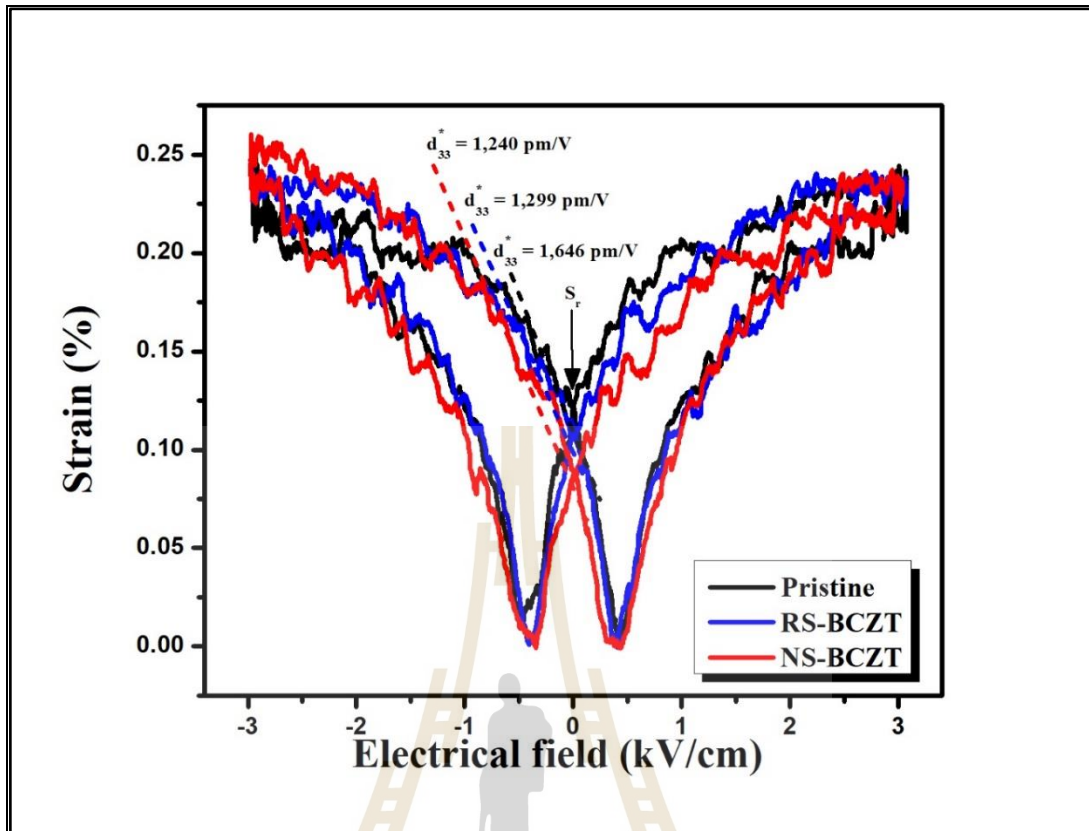


รูปที่ 5.1 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BCZT ตามจำนวนรอบสนามไฟฟ้าภายใต้ (a) บรรยากาศปกติ และ (b) บรรยากาศไนโตรเจน, (c) ค่าโพลาไรเซชันคงค้างและ (d) ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ที่บรรยากาศแตกต่างกัน

5.2.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของวงวนรูปปีกผีเสื้อ (Butterfly hysteresis)

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะของวงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนแสดงให้เห็นดังรูปที่ 5.2 ซึ่งพบว่ารูปร่างของวงวนรูปปีกผีเสื้อมีลักษณะไม่สมมาตรเนื่องจากชิ้นงานได้ผ่านการให้สนามไฟฟ้ามาแล้วและเกิดจากความไม่สมบูรณ์รูปแบบของความสมมาตรเนื่องจากการจัดเรียงตัวในวัสดุพหุผลึก ค่าความเครียดสูงสุด (Maximum strain; S_{max}) ของเซรามิกก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 0.241%, 0.239% และ 0.235% ตามลำดับ และค่าความเครียดคงค้าง (Remnant strain; S_r) ของเซรามิกก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 0.132%, 0.107% และ 0.087% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาความสัมพันธ์เพียโซ

อิลีคทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33}^*) จากความชันกราฟของวงวนรูปปึกสี่เหลี่ยมซึ่ง พบว่า เซรามิก BCZT ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนมีค่า d_{33}^* เท่ากับ 1,646 pm/V, 1,299 pm/V และ 1,240 pm/V ตามลำดับ หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า พบว่าค่าความเครียดสูงสุดของเซรามิกในบรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนลดลงเป็น 0.82% และ 2.48% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับเซรามิกก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และค่าความเครียดคงค้างของเซรามิกในบรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนลดลงเป็น 18.93% และ 34.09% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับเซรามิกก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และค่า d_{33}^* ของเซรามิกในบรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนลดลงเป็น 21.08% และ 24.66% ตามลำดับเมื่อเทียบกับเซรามิกก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า จากผลการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT แสดงให้เห็นว่าค่าความเครียดสูงสุด, ค่าความเครียดคงค้างและค่า d_{33}^* ของเซรามิกหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าในบรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนมีค่าลดลง ซึ่งพฤติกรรมเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนภายในโครงสร้างของวัสดุ นั่นหมายความว่าหลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าส่งผลให้โดเมนมีการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าลดลง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการตรึงของผนังโดเมน และส่งผลให้โดเมนไม่สามารถจัดเรียงตัวตามทิศทางของสนามไฟฟ้า

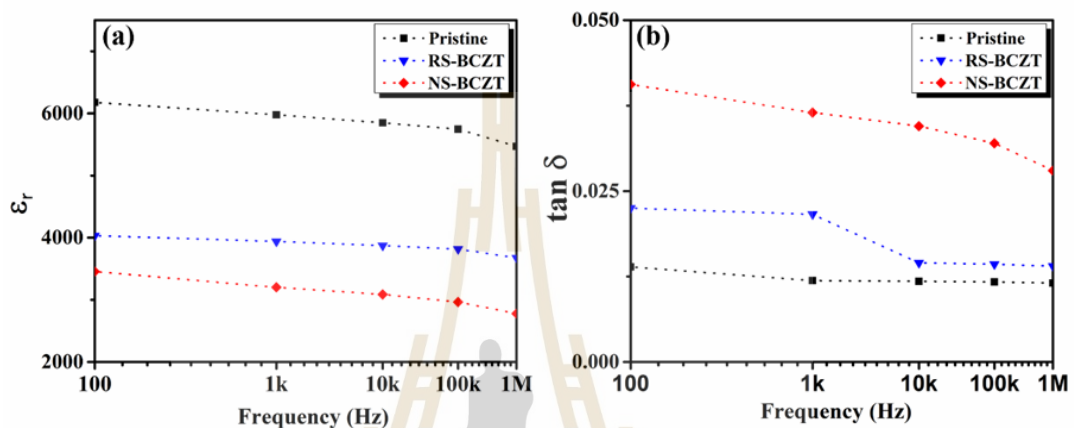


รูปที่ 5.2 วงวนปิกพีเอของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกัน

5.2.3 ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric constant and dielectric loss)

สำหรับการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจน ที่ความถี่ 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz และ 1 MHz ดังแสดงในรูปที่ 5.3 และที่ความถี่ 1 kHz พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนมีค่าเท่ากับ 5,978, 3,939 และ 3,201 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกก่อนการทดสอบมีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับเซรามิกหลังการทดสอบ และที่ความถี่ 1 kHz พบว่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกก่อนและหลังการทดสอบความล้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนมีค่าเท่ากับ 0.0119%, 0.0216% และ 0.365% ตามลำดับ จากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก

พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเซรามิกทุกชั้นลดลงในขณะที่ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของข้อบกพร่องภายในโครงสร้าง เช่น ช่องว่างของออกซิเจน [24-27] โดยข้อบกพร่องดังกล่าวเป็นหนึ่งในสาเหตุที่ทำให้วัสดุเกิดการเสื่อมสภาพที่สามารถส่งผลให้เกิดการสูญเสียคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุนั้นเอง ซึ่งการตรวจสอบข้อบกพร่องภายในโครงสร้างที่เกิดจากช่องว่างของออกซิเจนจะกล่าวในหัวข้อที่ 5.4.2

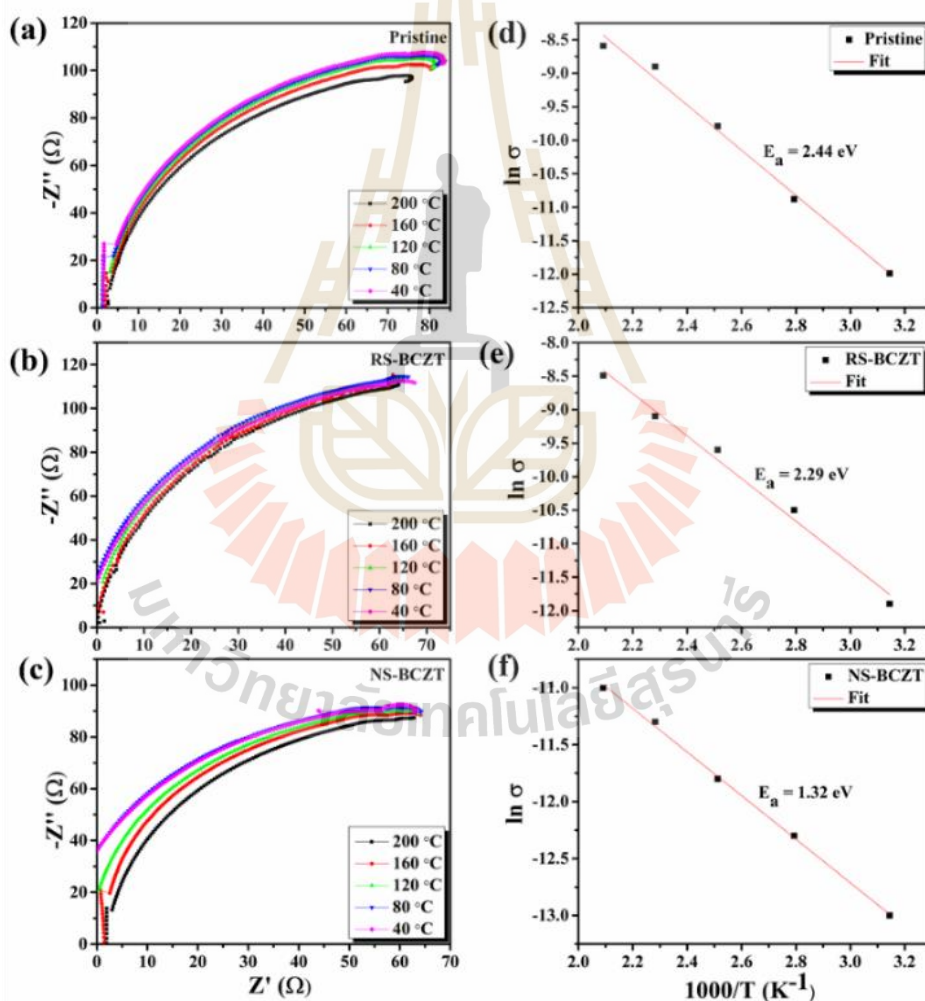


รูปที่ 5.3 a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ b) ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric constant and dielectric loss) ของเซรามิกBCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกัน

5.2.4 ผลการวิเคราะห์ค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation Energy)

จากรูปที่ 5.4(a-c) เป็นการวัดอิมพีแดนซ์หรือค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT หลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศที่แตกต่างกัน เพื่อนำข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณหาการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยใช้เทคนิค Cole-Cole plot [26-27] ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุมีความสัมพันธ์กับความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างภายในผลึก เช่น ช่องว่างของออกซิเจนหรือสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างจุลภาค นั้นหมายถึงการมีช่องว่างหรือช่องทางการเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างตำแหน่ง ซึ่งความบกพร่องของไอออนดังกล่าว เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าในวัสดุ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าหรือค่าการนำไฟฟ้านี้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation energy; E_a) ที่เกิดขึ้นกับวัสดุและสามารถคำนวณได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังสมการที่ 3.10 [24, 26-27] จากรูปที่ 5.4(d-f) เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ และ $1/T$ ของเซรามิก BCZT และผลการคำนวณจากกราฟ $\ln \sigma$ และ $1/T$ พบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นของเซรามิกก่อนและหลัง

การทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 2.15 eV, 1.57 eV และ 1.10 eV ตามลำดับ สำหรับในงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นที่สูงสุดมีผลมาจากความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนต่ำที่สุด [23, 27] ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นของเซรามิกก่อนการทดสอบความต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงที่สุดแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับเซรามิกทั้งหมด ในทางกลับกันพบว่าเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนมีค่าพลังงานการกระตุ้นต่ำที่สุดนั้นแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างภายในของเซรามิกนั้นมีช่องว่างของออกซิเจนสูงที่สุด เมื่อเทียบกับเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติ



รูปที่ 5.4 (a-c) ค่าอิมพีแดนซ์ และ (d-f) ค่าพลังงานการกระตุ้น (Activation Enaergy) ของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกัน

จากการศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก BCZT ภายหลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกันสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.2 ซึ่งจากผลการทดลองในหัวข้อที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกลดลง เช่น ค่าโพลาริเซชัน, ค่าโพลาริเซชันคงค้างและค่าความเครียดคงค้าง และคุณสมบัติทางไฟฟ้าลดลง เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก นอกจากนี้ ผลของการทดลองของค่าพลังงานการกระตุ้นแสดงให้เห็นว่า เมื่อเซรามิกผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว คาดว่าปริมาณของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนสูงขึ้น ซึ่งเห็นได้จากค่าพลังงานการกระตุ้นของเซรามิกที่ลดลง ด้วยช่องว่างของออกซิเจนดังกล่าวนี้จะเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการตรึงของผนังโดเมน และนำไปสู่ความเสียหายที่เกิดขึ้นภายในเนื้อเซรามิก จากสาเหตุหลัก เราสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และ SEM ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

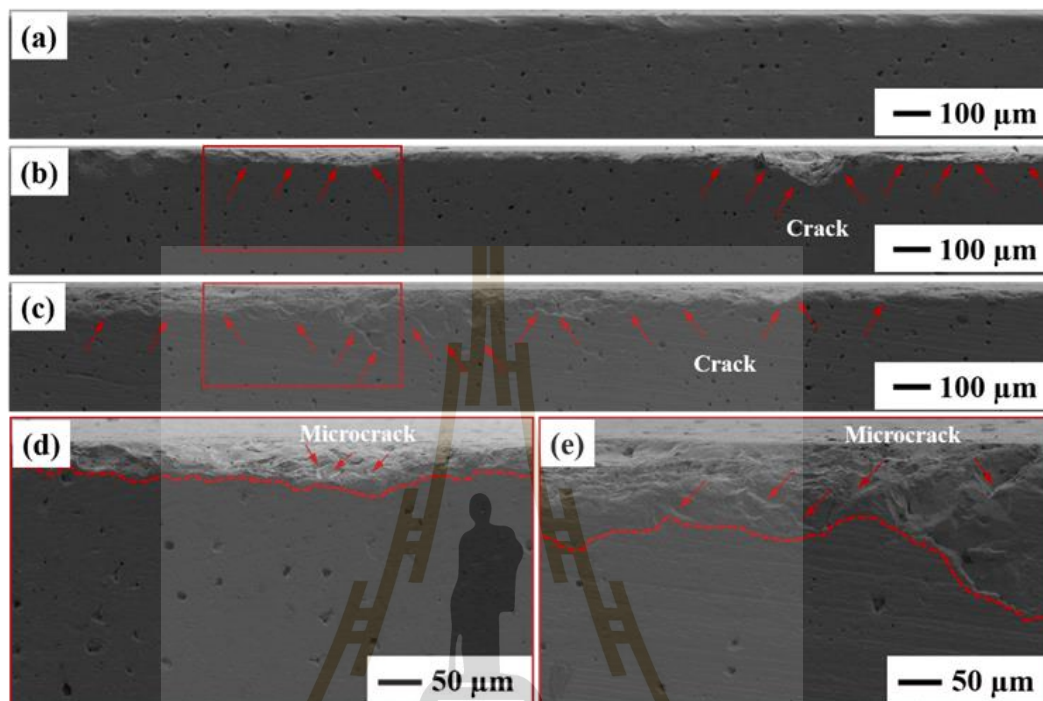
ตารางที่ 5.2 แสดงค่าคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT

Sample	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c(\text{kV}/\text{cm})$	$S_{\text{max}}(\%)$	$S_r(\%)$	$E_{\text{max}}(\text{kV}/\text{cm})$	$d_{33}^*(\text{pm}/\text{V})$	$\epsilon_r(\text{at } 1 \text{ kHz})$	$\text{Tan}\delta(\%, \text{at } 1 \text{ kHz})$	$E_a(\text{eV})$
Unfatigued	2.48(BCZT-RS)	1.51 (BCZT-RS)	0.241	0.132	0.98	1,646	5,978	0.0119	2.33
	1.65 (BCZT-NS)	1.43 (BCZT-NS)							
BCZT-RS	1.57	1.23	0.239	0.107	0.94	1,299	3,939	0.0216	2.29
BCZT-NS	1.14	1.19	0.235	0.087	0.83	1,240	3,201	0.365	1.32

5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างกายภาพของวัสดุเซรามิก BCZT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ในส่วนนี้จะศึกษาลักษณะพื้นผิวของเซรามิก BCZT ที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเสียหายที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากความล้าทางไฟฟ้า และลักษณะความเสียหายที่เกิดขึ้นภายใต้ความล้าทางไฟฟ้า ณ บรรยากาศที่แตกต่างกัน จากรูปที่ 5.5 (a-e) แสดงให้เห็นภาพตัดขวางของเซรามิกก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า หลังจากเซรามิก BCZT ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้สนามไฟฟ้า 3 kV/cm ที่ความถี่ 50 Hz จำนวน 10^6 รอบ ผลปรากฏว่าเกิดความเสียหายบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างพื้นผิวของวัสดุกับอิเล็กโทรดได้อย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมาในรายงานการวิจัย [28-30] บริเวณรอยต่อหรือขอบพื้นผิวของเซรามิก BCZT แสดง

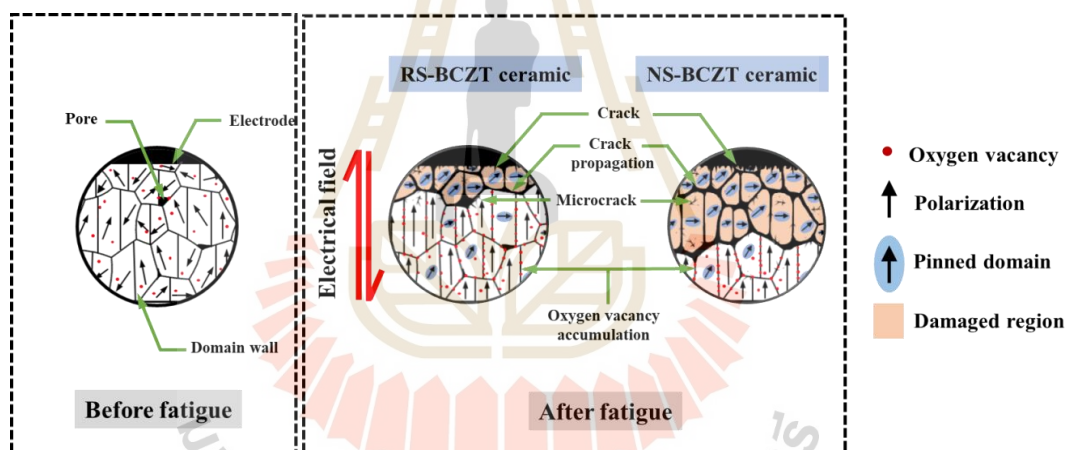
การแตกของพื้นผิวและหลุดออกได้อย่างชัดเจน และพบความเสียหายของชั้นที่อยู่ใต้ของอิเล็กโทรดลงมาสู่ในส่วนของชั้นเนื้อเซรามิก



รูปที่ 5.5 ลักษณะพื้นผิวภาพตัดขวาง (Cross-section) (a) ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า และหลังการทดสอบ (b และ d) ภายใต้บรรยากาศปกติและ (c และ e) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนของเซรามิก BCZT

นอกจากนี้จากภาพตัดขวางของเซรามิกยังพบได้ว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นหลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติมีความเสียหายน้อยกว่าเมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจนดังรูปที่ 5.5 (d-e) ความเสียหายหรือรอยแตกที่เกิดขึ้นนั้นมีผลอันเนื่องมาจากการตึงของผนังโดเมน เช่น ช่องว่างออกซิเจน [29, 31] การตึงของผนังโดเมนเกิดมาจากการที่โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงส่งผลให้เกิดความเครียดสะสมที่บริเวณดังกล่าว เมื่อความเครียดสะสมเพิ่มขึ้นที่บริเวณดังกล่าวจึงทำให้เกิดรอยร้าวขนาดเล็กอยู่ภายในเนื้อของวัสดุเซรามิก การปรากฏตัวของรอยแตกร้าวขนาดเล็ก (Microcrack) มีผลต่อพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนของโดเมนในวัสดุความสามารถในการสลับเปลี่ยนโดเมนจะลดลงหรือเกิดการตึงของผนังโดเมนมากขึ้นระหว่างการให้สนามไฟฟ้าอย่างต่อเนื่องหรือเมื่อจำนวนรอบของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการตึงของผนัง

โดเมนส่งผลให้เกิดความเครียดสะสมมากขึ้นที่ปลายรอยแตก (Crack tips) นำไปสู่การแพร่ขยายตัวของรอยแตก (Crack propagation) ซึ่งจะเห็นความเสียหายที่เกิดขึ้นบนผิวของเซรามิก BCZT ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงเมื่อจำนวนรอบสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น [29, 31-33] พฤติกรรมดังกล่าวสามารถเขียนเป็นแบบจำลองอย่างง่ายจากสาเหตุของการเกิดรอยแตกบนเซรามิกที่มีผลมาจากการตริงของผนังโดเมนดังรูปที่ 5.6 ทั้งนี้การขยายตัวของรอยร้าวสามารถได้รับอิทธิพลอย่างมากจากการมีสิ่งแปลกปลอม ตัวอย่างเช่น เซรามิก BCZT ที่ต้องผ่านการแช่น้ำมันซิลิโคนในระหว่างการให้สนามไฟฟ้า ส่งผลให้น้ำมันซิลิโคนแทรกตัวอยู่บริเวณรอยแตกร้าวภายในเนื้อเซรามิก BCZT ซึ่งทำหน้าที่เป็นฉนวนส่งผลให้เกิดเป็นชั้นประจุอากาศ (space charge layers) สูญเสียประจุบนพื้นผิวของเซรามิก BCZT ก่อให้เกิดการลดลงของค่าโพลาไรเซชันดังนั้นจากผลการทดลอง พบว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นบนเซรามิกเนื่องจากการขยายตัวของรอยแตกจึงเป็นสาเหตุของการเกิดความล้าทางไฟฟ้าในเซรามิก BCZT



รูปที่ 5.6 แบบจำลองการเกิดของรอยแตกร้าวบนเซรามิก

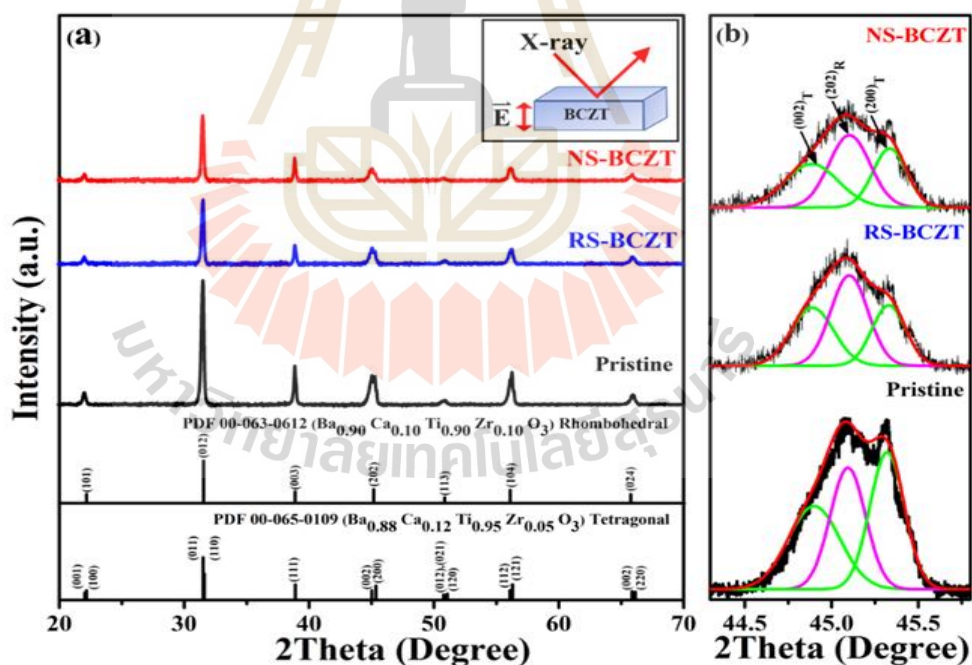
จากผลของ SEM สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของการลดลงของค่าโพลาไรเซชันและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการเพิ่มขึ้นของค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก ซึ่งพฤติกรรมเหล่านี้ เกิดอันเนื่องมาจากความเสียหายที่เกิดขึ้นบนเซรามิกระหว่างชิ้นงานและอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถเห็นได้จากภาพตัดขวางซึ่งวิเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด นักวิจัยหลายท่านและงานวิจัยหลายฉบับ ได้พบว่า ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนเซรามิกเกิดมาจากการตริงของผนังโดเมน เช่น ช่องว่างของออกซิเจน สิ่งเจือปน เป็นต้น ซึ่งในหัวข้อถัดไปจะเป็นการวิเคราะห์หาสาเหตุที่

ส่งผลให้คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุลดลงเนื่องจากช่องว่างของตำแหน่งออกซิเจน ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้วัสดุเกิดการเสื่อมสภาพลงนั่นเอง

5.4 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุเซรามิก BCZT หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า

5.4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาพฤติกรรมการสลับเปลี่ยนโพลาริเซชันในวัสดุเซรามิก BCZT ก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในช่วงสแกนที่ $2\theta = 20-70^\circ$ เพื่อวิเคราะห์หาอัตราส่วนของโครงสร้างอะตอมในตัวอย่างก่อนและหลังทดสอบความล้าทางไฟฟ้า รวมทั้งคำนวณหาค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชัน (Pole density)



รูปที่ 5.7 ผลการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก BCZT ในช่วงสแกนที่ (a) $2\theta = 20-70^\circ$ และ (b) $2\theta = 44-46^\circ$ ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจน

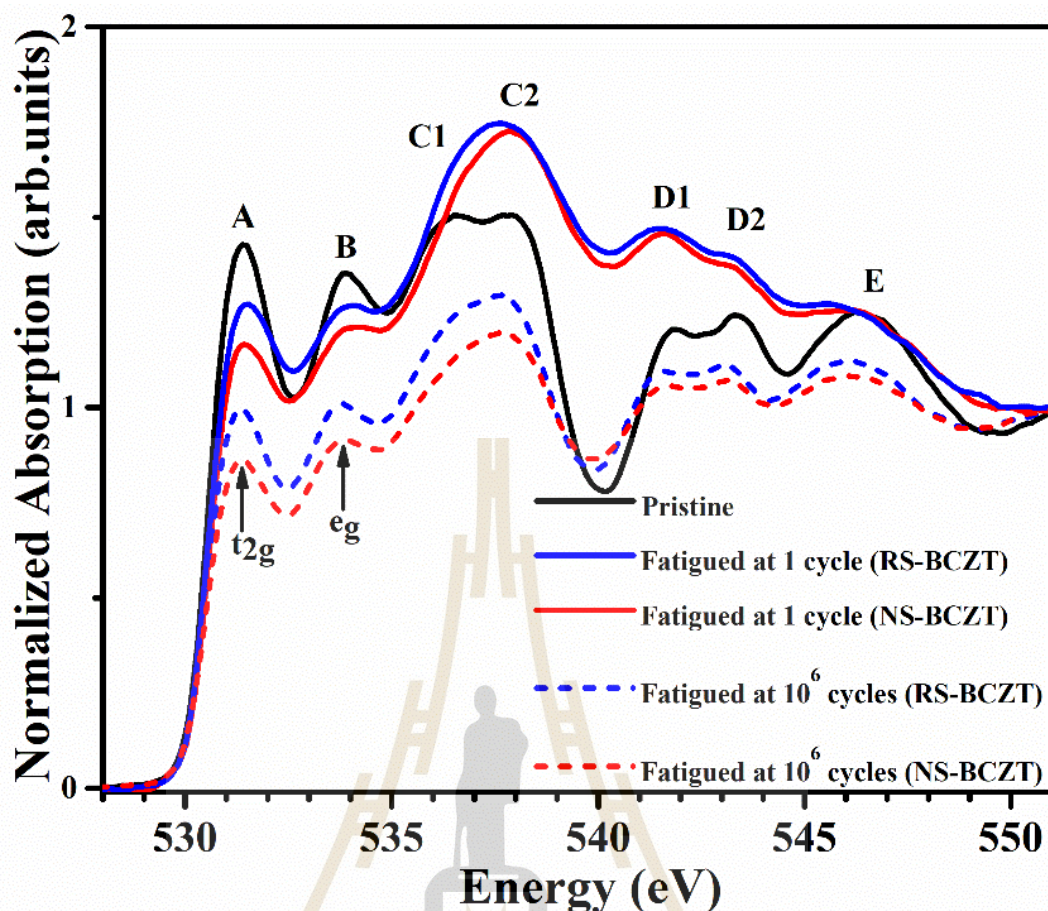
จากรูปที่ 5.7 (a) แสดงให้เห็นว่าฟิสิกทั้งหมดที่ปรากฏนั้น เป็นโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [34-36] โดยปราศจากฟิสิกแปลกปลอม (Second phase) จากผลที่ได้ก็นำ ข้อมูลของตำแหน่งและความสูงของค่ายอดการดูดกลืนรังสีเอกซ์มาคำนวณหาอัตราส่วนของ โครงสร้างอะตอม โดยใช้โปรแกรม OriginPro9.0 พบว่าวัสดุเซรามิก BCZT ก่อนและหลัง การทดสอบความล้าทางไฟฟ้ามีโครงสร้างอะตอมแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และแบบรอม โบฮีดรอล (Rhombohedral) และพบว่าที่มุม $2\theta = 44-46^\circ$ ดังแสดงในรูปที่ 5.7 (b) ปรากฏ โครงสร้างเตตระโกนอลที่ระนาบ $(002)_T$ และ $(200)_T$ (โดยเทียบจาก PDF 00-065-0109) และ โครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่ระนาบ $(202)_R$ (โดยเทียบจาก PDF 00-063-0612) ผลการวิเคราะห์ สำหรับตัวอย่างก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าประกอบด้วยโครงสร้างเตตระโกนอลที่ระนาบ $(002)_T$ และ $(200)_T$ ประมาณ 22.57% และ 33.02% ตามลำดับ และโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่ระนาบ $(202)_R$ ประมาณ 44.42% หลังจากตัวอย่างได้รับการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้วพบว่าใน บรรยากาศปกติประกอบด้วยโครงสร้างเตตระโกนอลที่ระนาบ $(002)_T$ และ $(200)_T$ ประมาณ 31.32% และ 25.90% ตามลำดับ และโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่ระนาบ $(202)_R$ ประมาณ 42.78% และในบรรยากาศในโตรเจนประกอบด้วยโครงสร้างเตตระโกนอลที่ระนาบ $(002)_T$ และ $(200)_T$ ประมาณ 30.66 และ 26.21% ตามลำดับ และโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่ระนาบ $(202)_R$ ประมาณ 43.12% ผลจากการคำนวณอัตราส่วนของโครงสร้างอะตอมก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของ เซรามิก BCZT พบว่าโครงสร้างของโดเมนภายในมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มหรือโดเมนภายในยังไม่ มีการเรียงตัวในทิศทางใดทิศทางหนึ่งซึ่งจะเห็นได้จากอัตราส่วนของระนาบ $(002)_T$ และ $(200)_T$ และหลังจากให้ความล้าทางไฟฟ้าแก่เซรามิก BCZT พบว่าโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงโดย โดเมนภายในพยายามจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ ระนาบ $(002)_T$ เพิ่มขึ้น โดยที่ระนาบ $(002)_T$ นั้นจะมีทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้า จาก รูปที่ 5.6 แสดงให้เห็นว่าความสูงของฟิสิกทั้งหมดของทุกฟิสิกลดลง เนื่องจากผลของความสามารถใน การสลับเปลี่ยนโดเมนภายในโครงสร้างลดลง โดยทั่วไปเราทราบกันดีอยู่แล้วว่าวัสดุเซรามิกหลัง จากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า โดเมนภายในไม่สามารถกลับทิศตามสนามไฟฟ้าได้ทั้งหมด อาจจะมีบางส่วนที่วางตัวในแนวทิศทางอื่นเนื่องจากผลการตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged defects) ตัวอย่างเช่น ช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) นำไปสู่การตรึงของผนังโดเมนหรือ เรียกว่าปรากฏการณ์ ผลการตรึงของโดเมน (Domain pinning effect) ทำให้โดเมนไม่สามารถ เคลื่อนที่ได้ส่งผลให้โพลาริเซชันไม่สามารถสลับเปลี่ยนตามทิศทางของสนามไฟฟ้าได้และทำให้ ค่าโพลาริเซชันคงค้างลดลง และการเปลี่ยนแปลงของโดเมนภายในโครงสร้างสามารถคำนวณได้ จากสมการที่ 3.12 ซึ่งค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชัน (Pole density) [37-38] ถูกใช้ในการ

ประมาณค่าตัวเลขเชิงปริมาณของสัดส่วนโดเมนที่มีทิศทางโพลาริเซชันเรียงตัวไปในแนวเดียวกันกับสนามไฟฟ้า จากการคำนวณพบว่าค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชันของเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนมีค่าเท่ากับ 1.41 m.r.d. และ 1.38 m.r.d. ตามลำดับ ดังนั้น ค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชันที่สูงกว่าในเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าภายใต้บรรยากาศปกติจะมีโดเมนที่มีทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้ามากกว่าในเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าภายใต้บรรยากาศในโตรเจน ซึ่งการลดลงของค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชันมีผลประการหนึ่งมาจากการตรึงของผนังโดเมน

5.4.2 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS)

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาโครงสร้างภายในระดับอะตอมของวัสดุเซรามิก BCZT หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศในโตรเจนโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ในช่วงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (XANES) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไป หลังจากการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าจำนวน 10^6 รอบ ด้วยสนามไฟฟ้า 3 kV/cm ที่ความถี่ 50 Hz ภายใต้บรรยากาศที่แตกต่างกัน หลังจากทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT แล้ว เซรามิก BCZT ถูกนำไปทำการวัดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure หรือ XANES) ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมออกซิเจน โดยวัดในโหมดเรืองแสง (Fluorescent-mode XAS) และนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Atena จากนั้นจะได้สเปกตรัมแบบ Normalized Spectrum และนำผลที่ได้มาทำการปรับเส้นโค้ง (Curve Fitting) ด้วยโปรแกรม OriginPro9.0 เพื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของแต่ละค่าของการดูดกลืน เพื่อใช้ผลการปรับเส้นโค้งมาเปรียบเทียบและวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างอะตอมในเซรามิก BCZT โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การวิเคราะห์วัสดุเซรามิก BCZT ด้วยเทคนิค XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมออกซิเจน (O K-edge) หลังจากตัวอย่างถูกทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว พบว่าโครงสร้างอะตอมรอบ ๆ อะตอมออกซิเจนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดดังรูปที่ 5.8



รูปที่ 5.8 สเปกตรัม O K-edge XANES

จากรูปที่ 5.8 แสดงสเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge ของอะตอมออกซิเจน ภายใต้ความถี่ทางไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกันเทียบกับสเปกตรัม XANES ก่อนการทดสอบความถี่ทางไฟฟ้า ผลการวิเคราะห์จากสเปกตรัม XANES ของ O K-edge จะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องการผสมกันของสถานะโลหะกับออกซิเจน (Covalent mixing of metal and oxygen states) ลักษณะของสเปกตรัมที่สังเกตได้ในสเปกตรัม O K-edge XANES เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย $1s$ ไปสู่สถานะที่ว่างของระดับพลังงานย่อย $2p$ โดยสเปกตรัมนี้ จะแสดงพีคหลักของเซรามิก BCZT คือ A, B, C1, C2, D1, D2 และ E ตามลำดับ พีค A (t_{2g}) และ B (e_g) เกิดขึ้นเนื่องจากสถานะการไฮบริดระหว่าง O $2p$ และ Ti $3d$ [39-41] โดยการแยกของสนามผลึก (Crystal field splittings) ในโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอลของ TiO_6 (TiO_6 octahedra) โดยทั่วไปในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์จะมีการไฮบริดไอโซชัน (Hybridization) ที่มีรูปร่างทรงเหลี่ยมแปดหน้าซึ่งมีลิแกนด์ 6 ตัวล้อมรอบไอออนของโลหะอยู่นั้น ผลจากการแยก

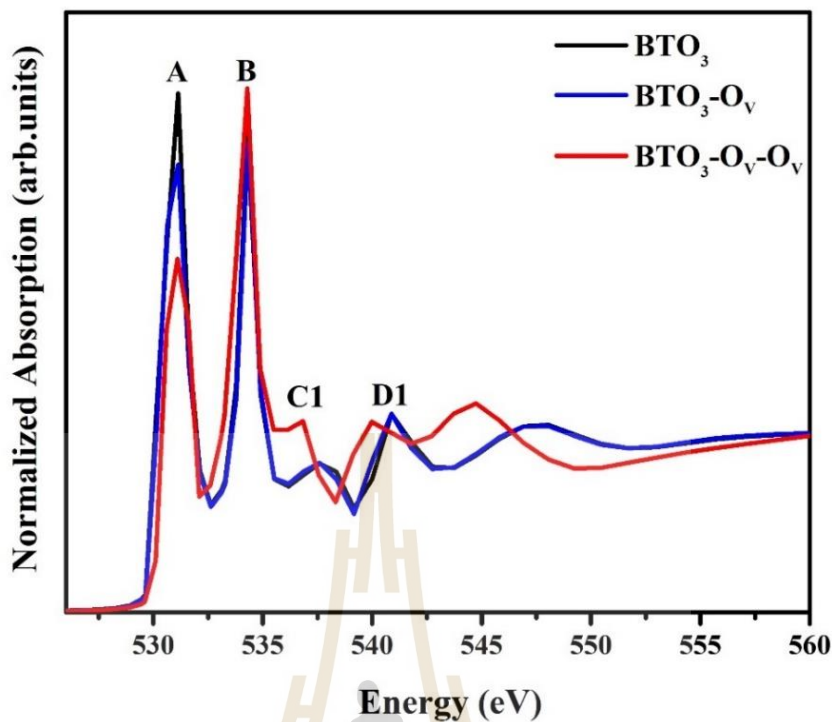
ของสนามผลึกที่มีต่อ d ออร์บิทัลไม่เท่ากันของ ไอออน โลหะเมื่ออยู่ในสนามลิแกนด์แบบทรงแปดหน้าสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม โดยกลุ่มที่ 1 ประกอบด้วย 3 ออร์บิทัล คือ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} ผลของสนามผลึกทำให้ออร์บิทัลกลุ่มนี้มีพลังงานสูงขึ้นเท่ากันทั้ง 3 ออร์บิทัล เรียกว่า triply degenerate level มีสัญลักษณ์ว่า t_{2g} ส่วนกลุ่มที่ 2 ประกอบด้วย 2 ออร์บิทัล คือ d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ ผลของสนามผลึกทำให้ออร์บิทัลกลุ่มนี้มีพลังงานสูงขึ้นเท่ากันทั้ง 2 ออร์บิทัล แต่มีพลังงานสูงกว่า t_{2g} ออร์บิทัล เนื่องจากได้รับอิทธิพลโดยตรงจากสนามลิแกนด์ เรียกว่า doubly degenerate level มีสัญลักษณ์ว่า e_g โดยพิก C1 และ C2 เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนจากระดับพลังงานย่อย O 1s ไปสู่ระดับพลังงานย่อย O 2p ซึ่งถูกไฮบริดด้วย Ca 3d หรือ Ba 5d [42] และ พิก D1 และ D2 เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะการไฮบริดระหว่าง O-2p กับ Ba-5f [43] และใน ส่วนพิก E เกี่ยวข้องกับการไฮบริดระหว่าง O-2p ด้วย Ti 2p กับ Ca-4f [44] หลังจากเซรามิก BCZT ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า พบว่าความสูงของทุกพิกมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับเซรามิก BCZT ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า โดยพื้นที่ใต้กราฟของพิก A และ B ซึ่งหาได้จากความสูงของพิกแต่ละพิกจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจน ผลการทำการปรับเส้นโค้งของพื้นที่ใต้กราฟแต่ละพิกของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิก BCZT ที่ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้วมีความเข้มข้น (Intensity: I) ของพิก A และ B ลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิก BCZT ก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า โดยพิก A มีความเข้มข้นลดลงประมาณ 48% และ 57% ภายใต้อุณหภูมิปกติและบรรยากาศใน โตรเจนตามลำดับ และพิก B มีความเข้มข้นลดลงประมาณ 8% และ 8% ภายใต้อุณหภูมิปกติและบรรยากาศใน โตรเจนตามลำดับ ในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอัตราส่วนความเข้มข้นของพิก A และ B (t_{2g}/e_g) เกี่ยวข้องโดยตรงกับการไฮบริดเซชันของออร์บิทัล ซึ่งพิก A ที่ต่ำกว่าพิก B นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากการมีช่องว่างของออกซิเจน ซึ่งนั่นหมายความว่าอัตราส่วนของความเข้มข้นของพิก A (t_{2g}) และ B (e_g) ลดลงจะแสดงให้เห็นถึงการไฮบริดเซชันระหว่าง O 2p และ Ti 3d ลดลงเนื่องจากตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น [39-40] จากการคำนวณหาอัตราส่วนของความเข้มข้นของพิก $I_{(A)}/I_{(B)}$ ของสเปกตรัมก่อนการทดสอบความล้าทางไฟฟ้ามีค่ามากกว่าอัตราส่วนของความเข้มข้นของพิก $I_{(A)}/I_{(B)}$ ของสเปกตรัมหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าภายใต้อุณหภูมิปกติและบรรยากาศใน โตรเจนตามลำดับ แสดงให้เห็นดังตารางที่ 5.3 จากผลการวิเคราะห์ของสเปกตรัม XANES ของ O K-edge แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศปกติมีตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนน้อยกว่าเซรามิกที่ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศใน โตรเจน

ตารางที่ 5.3 ตำแหน่งและความเข้มข้นของพีคแต่ละพีคในสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BCZT ก่อนและหลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าที่บรรยากาศแตกต่างกัน

Peak	Peak position	Intensity				
		Pristine	RS-BCZT		NS-BCZT	
			1 cycle	10 ⁶ cycles	1 cycle	10 ⁶ cycles
A(t _{2g})	531	1.37	0.87	0.71	0.64	0.58
B(e _g)	534	0.12	0.08	0.11	0.08	0.11
A/B	--	11.42	10.87	6.45	8.00	5.27
C1	537	0.71	0.46	0.48	0.43	0.44
C2	538	0.88	0.6	0.56	0.63	0.38
C1/C2	--	0.80	0.76	0.85	0.68	1.15

5.5 ผลการจำลองสเปกตรัม XANES ของเซรามิก BCZT หลังการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าโดยใช้โปรแกรม FEF8.4

ในส่วนนี้เป็นผลการจำลองของสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃ โดยใช้โปรแกรม FEF8.4 เนื่องด้วยตัวอย่าง BTO₃ มีโครงสร้างเป็นเพอโรพสไกต์เช่นเดียวกับเซรามิก BCZT [45] ดังนั้น จึงใช้เป็นตัวอย่างในการจำลองเพื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองจริง จากผลการทดลองที่ผ่านมา พบว่าสาเหตุหลักที่ทำให้เซรามิกเกิดการสูญเสียคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เช่น สูญเสียค่าโพลาไรเซชัน และการสูญเสียคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สูญเสียค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เนื่องจากการตรึงโดเมนด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged defects) ตัวอย่าง เช่น ช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ทำให้โดเมนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ส่งผลให้โพลาไรเซชันไม่สามารถสลับเปลี่ยนตามทิศทางของสนามไฟฟ้าได้และทำให้ค่าโพลาไรเซชันคงค้างลดลง งานวิจัยจำนวนมากได้กล่าวถึง ช่องว่างออกซิเจนซึ่งเป็นสาเหตุส่วนใหญ่ที่มีผลต่อคุณสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ทำให้วัสดุเกิดการสูญเสียสภาพโพลาไรเซชัน หรือสูญเสียค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงทำการจำลองสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃ ซึ่งเป็นโครงสร้างเพอโรพสไกต์ เพื่อจำลองสเปกตรัมของโครงสร้างเพอโรพสไกต์ที่มีข้อบกพร่อง คือ ช่องว่างออกซิเจน อยู่ในโครงสร้างภายใน BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v (โครงสร้างที่มีช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่ง และ 2 ตำแหน่งถูกแทนด้วย BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v ตามลำดับ) เพื่อนำมาวิเคราะห์ถึงการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม XANES แล้วนำผลที่ได้จากการจำลองมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BCZT ที่ได้จากการทดลองจริง



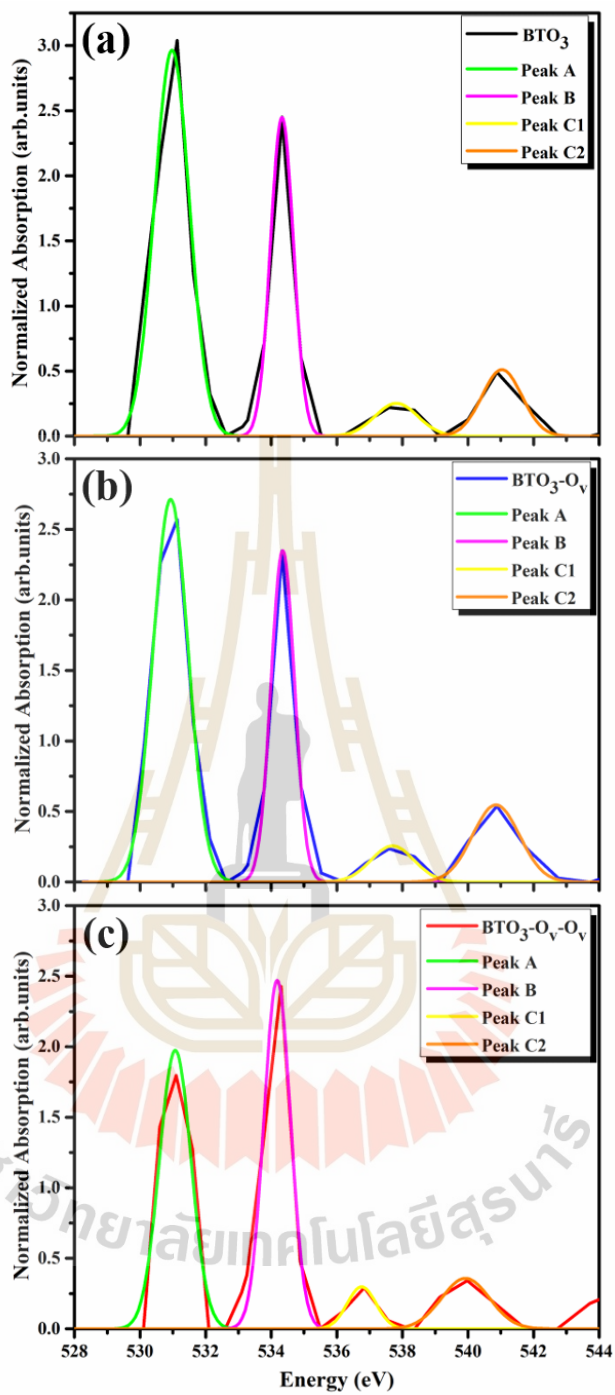
รูปที่ 5.9 ผลการจำลองสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃, BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v (โครงสร้างที่มีช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่งและ 2 ตำแหน่งตามลำดับ)

จากรูปที่ 5.9 แสดงผลการจำลองสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃, BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v ซึ่งแสดงพีคหลักอยู่ 4 พีค ได้อย่างชัด คือ A, B, C1 และ C2 โดยสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃ พบว่าพีค A สูงกว่าพีค B และสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v พบว่าพีค A ต่ำกว่าพีค B ผลจากการทำ Curve Fitting ของพื้นที่ใต้กราฟพีค A และพีค B ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 5.10 พบว่า อัตราส่วนของความเข้มข้นพีค $I_{(A)}/I_{(B)}$ ของสเปกตรัม BTO₃ มีค่ามากกว่าสเปกตรัมของ BTO₃-O_v และ BTO₃-O_v-O_v ตามลำดับ ดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของแต่ละพีคในสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO_3 , $\text{BTO}_3\text{-O}_v$ และ $\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$

Peak symbol	Peak position	Intensity			Percentage change	
		BTO_3	$\text{BTO}_3\text{-O}_v$	$\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$	$\text{BTO}_3\text{-O}_v$	$\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$
A	531	3.95	3.64	2.39	7.84	39.49
B	534	2.13	2.09	2.5	1.87	17.37
C	537	0.41	0.42	0.32	2.43	21.95
D	541	0.77	0.97	0.65	25.97	15.58

จากผลการจำลองของสเปกตรัม O K-edge XANES ของเซรามิก BTO_3 , $\text{BTO}_3\text{-O}_v$ และ $\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$ พบว่าพื้นที่ใต้พีคของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นเนื่องจากช่องว่างของออกซิเจนซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 5.2 และสอดคล้องกับทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับผลการทดลอง ผลการจำลองสเปกตรัมของ O K-edge XANES ของเซรามิก BTO_3 , $\text{BTO}_3\text{-O}_v$ และ $\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$ แสดงให้เห็นว่าสาเหตุที่ทำให้เซรามิก BCZT เกิดการสูญเสียสภาพโพลาไรเซชัน, สูญเสียค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและเกิดการเสื่อมสภาพของวัสดุนั้นมาจากตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนนำไปสู่ปรากฏการณ์การตรึงของผนังโดเมนซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่สำคัญที่จะสามารถอธิบายได้ด้วยผลการทดลอง XAS และผลของการจำลองนี้ด้วยโปรแกรม FEFF8.4



รูปที่ 5.10 ผลจากการทำ Curve Fitting ของพื้นที่ใต้กราฟแต่ละฟิตของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซรามิก

a) BTO_3 , b) $\text{BTO}_3\text{-O}_v$ และ c) $\text{BTO}_3\text{-O}_v\text{-O}_v$

ผลจากการทดลองความต้านทานไฟฟ้าของเซรามิก BCZT พบว่าคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เช่น ค่าโพลาไรเซชัน, ค่าโพลาไรเซชันคงค้างและค่าความเครียดคงค้างของวัสดุลดลง และคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง มีสาเหตุหลักมาจากการตรึงของผนังโดเมนที่สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และผลจากเทคนิค XAS พบว่า ตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนนั้นเกิดขึ้นภายในโครงสร้างของวัสดุหลังจากเซรามิกผ่านการทดสอบความต้านทานไฟฟ้า ซึ่งผลการทดลองของ XAS สอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 5.2 นั่นคือ สาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการตรึงของผนังโดเมนมาจากช่องว่างของออกซิเจน และความเสียหายเชิงกลที่เกิดขึ้นบนเซรามิกที่สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค SEM ซึ่งความเสียหายดังกล่าวมีสาเหตุมาจากการตรึงของผนังโดเมนส่งผลให้โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงส่งผลให้เกิดความเครียดสะสมที่บริเวณดังกล่าว เมื่อความเครียดสะสมเพิ่มขึ้นที่บริเวณดังกล่าวจึงทำให้เกิดรอยร้าวขนาดเล็กและนำไปสู่การแตกร้าวในเนื้อของเซรามิก พฤติกรรมเหล่านี้จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้วัสดุเกิดความต้านทานไฟฟ้าและนำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุ นอกจากนี้ยังพบว่า ความต้านทานไฟฟ้าของเซรามิกภายใต้บรรยากาศปกติเกิดความเสื่อมสภาพของวัสดุน้อยกว่าเมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งเห็นได้จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 5.2.1-5.2.4 การเสื่อมสภาพของเซรามิก NS-BCZT เป็นผลมาจากของการตรึงผนังโดเมนที่มากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก RS-BCZT ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และพบว่า การลดลงของค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาไรเซชันซึ่งมีผลประการหนึ่งมาจากการตรึงของผนังโดเมน และจากผลการทดลองของ XAS ยืนยันได้ว่าเซรามิก NS-BCZT มีปริมาณช่องว่างของออกซิเจนมากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก RS-BCZT ซึ่งช่องว่างของออกซิเจนดังกล่าวนี้เป็นสาเหตุหลักที่สำคัญที่ทำให้เกิดการตรึงของผนังโดเมน

บทที่ 6

สรุป และข้อเสนอแนะ

6.1 สรุป

ในงานวิจัยวิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นการศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics) ณ บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจน ที่สนามไฟฟ้า 3 kV/cm จำนวน 10^6 รอบ ที่มีผลต่อคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ รวมไปถึงศึกษาโครงสร้างภายในระดับอะตอมด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เพื่อนำไปวิเคราะห์หาสาเหตุความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิกอันเนื่องมาจากช่องว่างของออกซิเจนที่ส่งผลต่อการตรึงของผนังโดเมน ซึ่งงานวิจัยวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์และสมมุติฐานที่ตั้งไว้ โดยสามารถสรุปผลการดำเนินงานวิจัยได้เป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

1. หลังจากเซรามิก BCZT ผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้า ส่งผลให้วัสดุเกิดความล้าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของสนามไฟฟ้า ซึ่งเห็นได้จากผลการทดลองของวงวนฮิสเตอร์ซิส นั่นคือ เมื่อเราเพิ่มจำนวนของสนามไฟฟ้า ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันค่อย ๆ ลดลง

2. หลังจากเซรามิกผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าแล้ว ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันและค่าไดอิเล็กทริกลดลง นำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุ เนื่องจากเกิดการตรึงของผนังโดเมนและความเสียหายที่เกิดขึ้นบนเซรามิก

3. ความล้าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนเซรามิก มีสาเหตุหลักมาจาก

- 3.1 เกิดจากผลของการตรึงโดเมน (Domain pinning effect) เมื่อพิจารณาจำนวนรอบที่เพิ่มมากขึ้น โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ เนื่องจากถูกตรึงด้วยมลทินที่มีประจุ (Charged defects) หรือช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ส่งผลให้โพลาริเซชันหรือโดเมนภายในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเปลี่ยนทิศทางการสแกนไฟฟ้าได้ อาจกล่าวได้ว่ากระบวนการเกิดความล้าทางไฟฟ้าจากการเปลี่ยนขั้วคือการตรึงของผนังโดเมนด้วยประจุที่ถูกจับไว้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า ผลการตรึงของโดเมน ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และจากการวิเคราะห์ผลการทดลองของเทคนิค XRD พบว่า ค่าความหนาแน่นของขั้วโพลาริเซชันของเซรามิก RS-BCZT มีค่ามากกว่าเซรามิก NS-BCZT นั้นแสดงให้เห็นว่าสำหรับเซรามิก RS-

BCZT ยังคงมีโดเมนที่สามารถกลับทิศทางตามสนามไฟฟ้าได้มากกว่าเซรามิก RS-BCZT ซึ่งค่าความหนาแน่นของข้อั้วโพลาริเซชันสามารถบ่งบอกค่าตัวเลขเชิงปริมาณของสัดส่วนโดเมนได้อย่างคร่าว ๆ ซึ่งมีผลประการหนึ่งมากจากการตรึงของผนังโดเมน

3.2 เกิดจากความเสียหายเชิงกล (Mechanical damage) ซึ่งเกิดเนื่องจากโดเมนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้และเกิดความเครียดสะสม เมื่อพิจารณาจำนวนรอบที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดความเครียดสะสมภายในชิ้นงานเซรามิก BCZT เมื่อความเครียดเกินค่าขีดจำกัดของวัสดุจะทำให้วัสดุเกิดรอยแตกร้าวขึ้น และจะเห็นบริเวณการแตกร้าวที่ชัดเจน บริเวณบนพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่อยู่ติดกับพื้นผิวของตัวอย่างความเสียหายที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลให้วัสดุมีค่าโพลาริเซชันที่เกิดการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าดังกล่าวมีค่าลดลงตามไปด้วย ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวอย่างสามารถตรวจสอบได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นอกจากนี้ความเสียหายที่เกิดขึ้นบนเซรามิกยังส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุลดลงเนื่องจากเกิดช่องว่างอากาศหรือสิ่งเจือปนต่าง ๆ ที่มากขึ้น โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะแปรผันตรงกับค่าโพลาริเซชันนั่นเอง จากผลการทดลองของ SEM ยืนยันได้ว่าเซรามิก NS-BCZT เกิดความเสียหายมากกว่าเซรามิก RS-BCZT จึงส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าโพลาริเซชันลดลงมากกว่าเซรามิก RS-BCZT พฤติกรรมเหล่านี้อาจจะมีผลมาจากการตรึงของผนังโดเมนส่งผลให้โดเมนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงส่งผลให้เกิดความเครียดสะสมที่บริเวณดังกล่าวและนำไปสู่รอยแตกร้าวภายในเนื้อเซรามิก ซึ่งการตรึงของผนังโดเมนมีผลมาจากช่องว่าง ณ ตำแหน่งออกซิเจน จากผลการทดลองในบทที่ 5 พบว่าปริมาณตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนของเซรามิก NS-BCZT มีมากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก RS-BCZT ส่งผลให้เซรามิกเกิดความเสียหายบนชิ้นงานมากกว่าและยังส่งผลให้คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าลดลงมากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก RS-BCZT ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมาในบทที่ 5

4. ผลจากการศึกษาพฤติกรรมและโครงสร้างภายในระดับอะตอมของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไทเทเนตภายใต้สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ พบว่าพฤติกรรมความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายในของตัวอย่าง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ผลการทดลองของ XAS แสดงให้เห็นว่าปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างของเซรามิก NS-BCZT มีมากกว่าเซรามิก RS-BCZT และยังพบอีกว่าเซรามิกหลังจากผ่านการทดสอบความต้านทานไฟฟ้ามีตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนสูงกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิกก่อนการทดสอบความต้านทานไฟฟ้า และผลการจำลองของสเปกตรัม XANES ของเซรามิก BTO_3 ยืนยันได้ว่าผลการทดลองจากการจำลองของตำแหน่งช่องว่างภายในโครงสร้างสอดคล้องกันกับผลการทดลองจริงที่ได้จากสเปกตรัมของเซรามิก BCZT อีกด้วย

6.2 ข้อเสนอแนะ

จากการดำเนินงานวิจัยวิทยานิพนธ์ที่ผ่านมา มีข้อเสนอแนะในการดำเนินวิจัยดังนี้

1. ควรมีการใช้เทคนิค XPS ร่วมกันกับเทคนิค XAS เพื่อวิเคราะห์หาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างในระดับอะตอมของเซรามิก

2. ควรมีการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกภายใต้บรรยากาศที่ใช้งานจริง หรือทดสอบภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางความล้าทางไฟฟ้าของวัสดุที่มีผลมาจากอุณหภูมิต่าง ๆ ของการใช้งานจริง



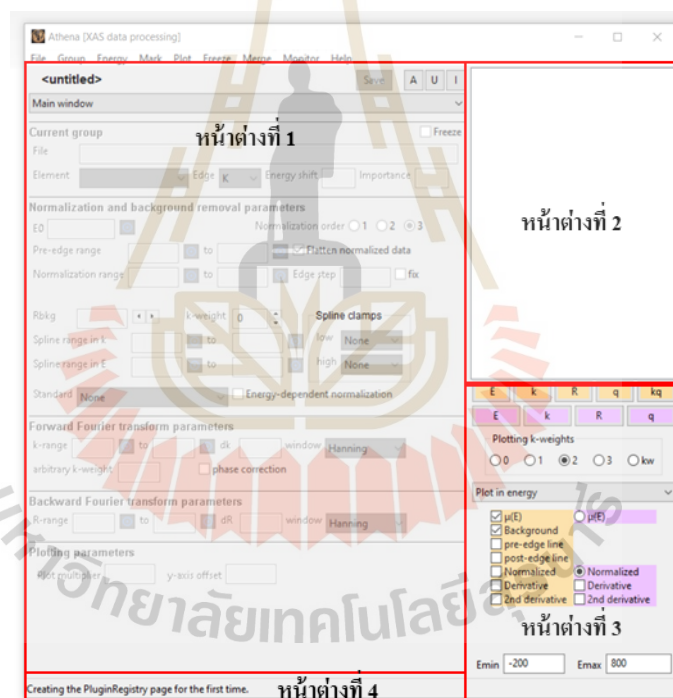


โปรแกรม Athena

โปรแกรม Athena เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลของสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) โดยสามารถทำการดาวน์โหลดได้จากลิงก์ <https://bruceravel.github.io/demeter/>

วิธีใช้โปรแกรม Athena

1. เปิดโปรแกรม Athena ซึ่งหน้าจอแสดงหน้าต่างโปรแกรมประกอบด้วย 4 หน้าต่างย่อย ดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 โปรแกรม Athena

หน้าต่างที่ 1 คือ หน้าต่างหลักทำหน้าที่แสดงและปรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ ให้กับข้อมูลปัจจุบัน

หน้าต่างที่ 2 คือ หน้าต่างแสดงรายการทำหน้าที่แสดงรายการของข้อมูลจากการนำเข้าไปในโปรแกรม Athena

หน้าต่างที่ 3 คือ หน้าต่างแสดงตัวเลือกสำหรับการ plot spectrum

หน้าต่างที่ 4 คือ หน้าต่างแสดงรายละเอียดโปรแกรมทำหน้าที่แสดงรายละเอียดของข้อมูลที่ผิดพลาด หรือแสดงข้อมูลที่ช่วยแนะนำในการวิเคราะห์ข้อมูล

2. เปิดไฟล์ โดยเข้าไปที่ File → Import data → Open file ดังรูปที่ ก.2 จากนั้น click open file หน้าจอจะแสดงข้อมูลที่ได้จากผลการทดลองดังรูปที่ ก.3 ประกอบไปด้วย 8 คอลัมน์ ดังนี้

คอลัมน์ที่ 1 แสดงค่า Energy (eV)

คอลัมน์ที่ 2 แสดงค่า Ie

คอลัมน์ที่ 3 แสดงค่า Ip

คอลัมน์ที่ 4 แสดงค่า Is

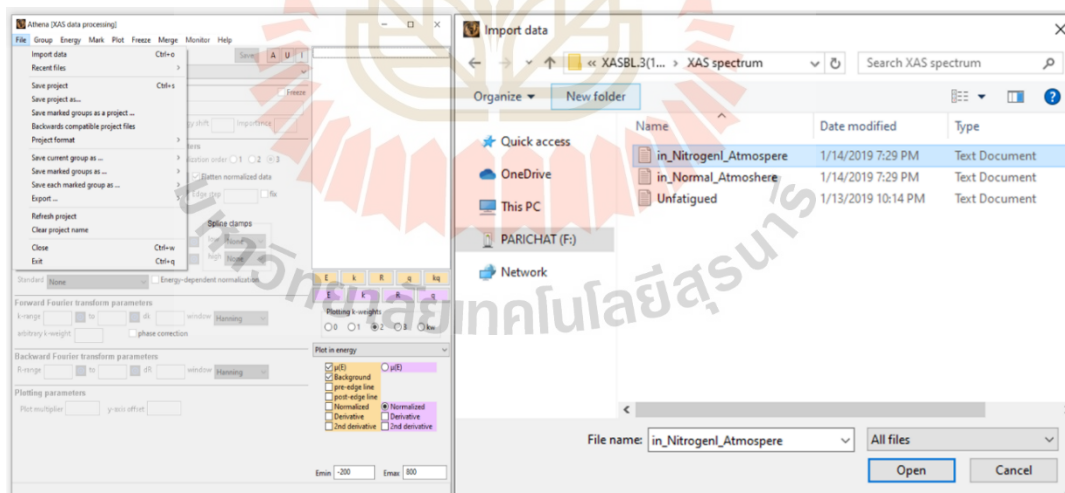
คอลัมน์ที่ 5 แสดงค่า Is/Ip

คอลัมน์ที่ 6 แสดงค่า If

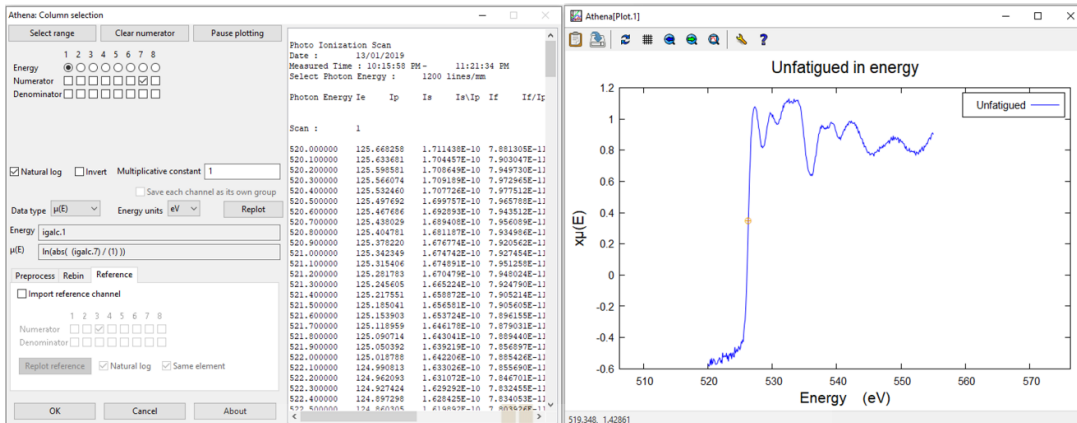
คอลัมน์ที่ 7 แสดงค่า If/Ip

คอลัมน์ที่ 8 แสดงค่า GAP

ทำการเลือก Numerator คอลัมน์ที่ 7, กดเลือก Natural log และเลือก Data type: $\mu(E)$ จากนั้นกด OK จะปรากฏเป็นสเปกตรัมอยู่บนหน้าต่างแสดงผลอีก 1 หน้าต่าง ดังรูปที่ ก.3

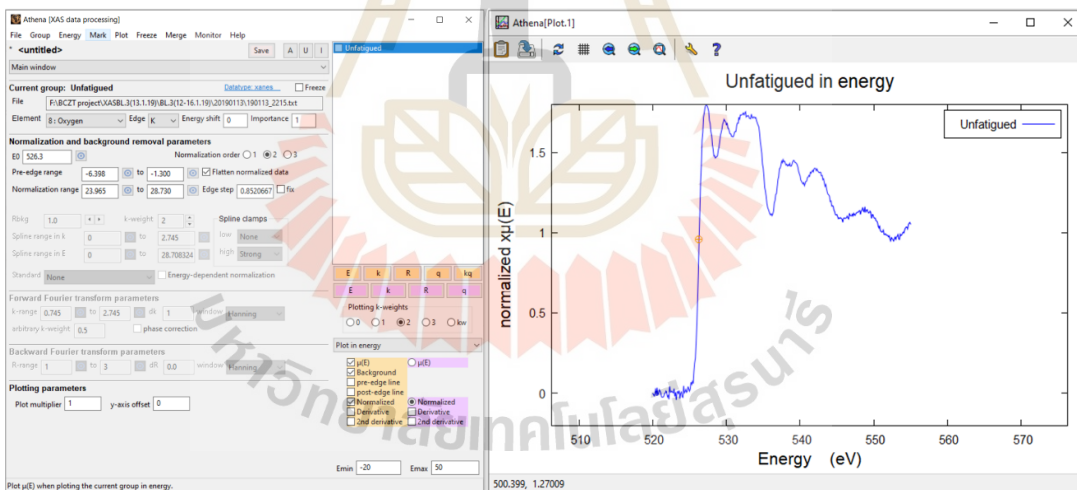


รูปที่ ก.2 วิธีการเปิดไฟล์ข้อมูลการทดลอง



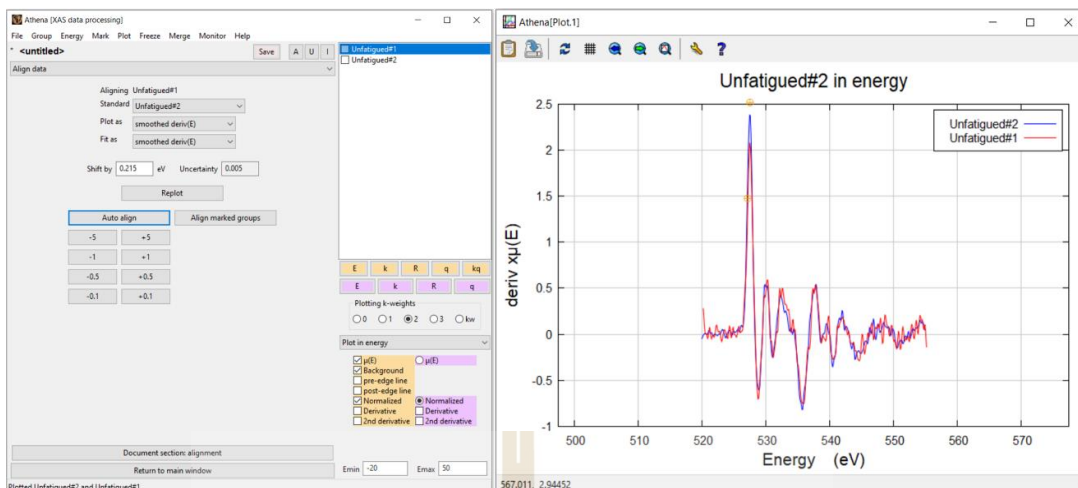
รูปที่ ก.3 สเปกตรัมของออกซิเจน

3. ทำการเลือก pre-edge line และ post-edge line จากนั้นเลือกช่วงการทำ pre-edge และ post edge line จากนั้นกดเลือกช่อง Normalized ดังรูปที่ ก.4

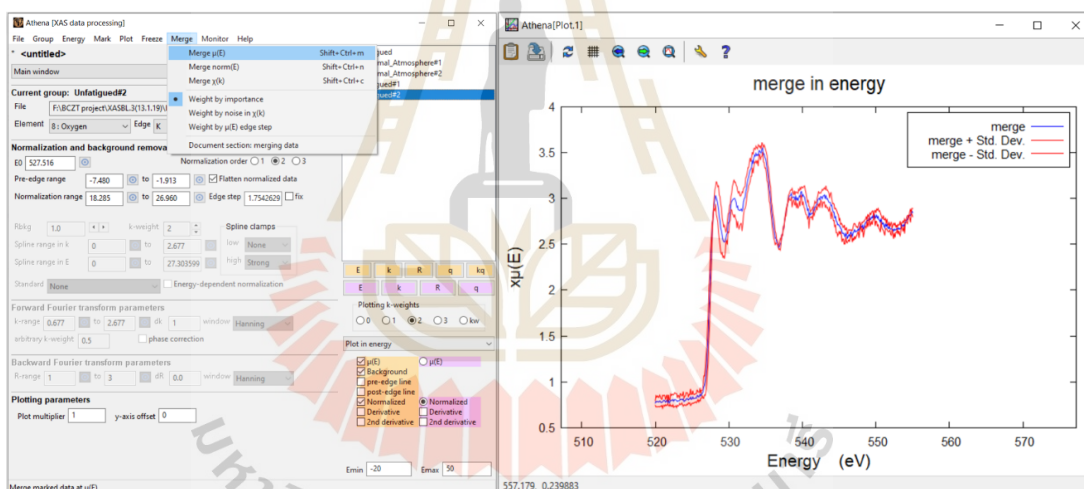


รูปที่ ก.4 การ Normalized สเปกตรัม

4. ในกรณีที่วัดสเปกตรัมนั้น ๆ หลายครั้ง ต้องทำการ Align data ของแต่ละสเปกตรัมดังรูปที่ ก.5 ก่อนนำข้อมูลทั้งหมดมา Merge ข้อมูลให้อยู่ใน group เดียวกัน ดังรูปที่ ก.5 และ ก.6 จากนั้นทำเช่นเดียวกันกับข้อที่ 3 เพื่อให้สเปกตรัมได้ค่าที่แม่นยำมากขึ้น

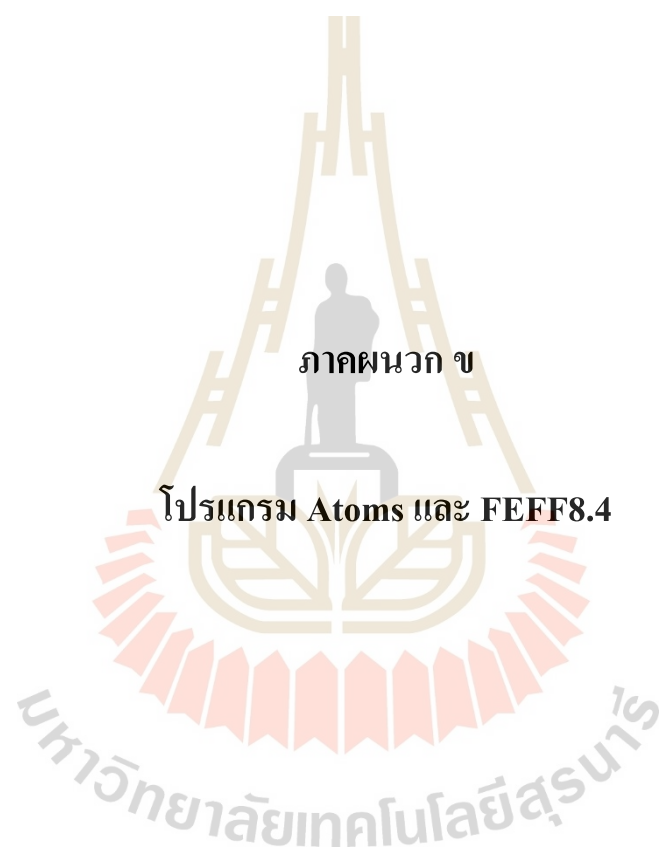


รูปที่ ก.5 การทำการ Align data ของแต่ละสเปกตรัม



รูปที่ ก.6 การ Merge สเปกตรัม

5. ทำการบันทึกข้อมูล โดยโปรแกรม Athena สามารถบันทึกข้อมูลได้หลายรูปแบบ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผ่านโปรแกรม Athena ไปทำการ curve fitting ด้วยโปรแกรม OriginPro9.0 เพื่อวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจากการทดลองต่อไป



ภาคผนวก ข

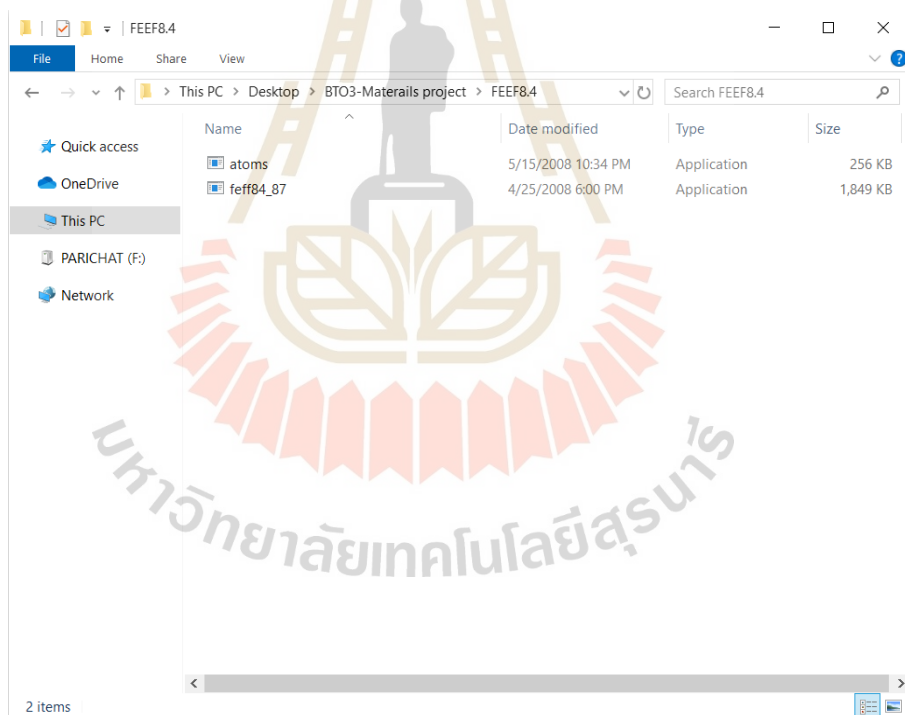
โปรแกรม Atoms และ FEFF8.4

โปรแกรม Atoms และ FEEF8.4

โปรแกรม Atoms และ FEEF8.4 เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองและทำนายผลของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์

วิธีใช้โปรแกรม Atoms และ FEEF8.4

1. หาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก BCZT จาก <https://materialsproject.org> แต่เนื่องจากโครงสร้างของเซรามิก BCZT ไม่มีในอ้างอิง ดังนั้น จึงใช้โครงสร้างของ BTO_3 แทนโครงสร้างเซรามิก BCZT เพราะทั้งสองเป็นโครงสร้างเพอรอฟสไกต์
2. สร้างโฟลเดอร์ เพื่อเก็บ โปรแกรม Atoms และ FEEF8.4 ดังรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 วิธีการสร้างโฟลเดอร์ เพื่อเก็บ โปรแกรม Atoms และ FEEF8.4

3. เปิดโปรแกรม Notepad เพื่อสร้างข้อมูลตามรูปที่ ข.2 ประกอบด้วย ชื่อ โครงสร้าง ชนิดกลุ่ม ขนาดของด้านในหน่วยเซลล์ (a, b, c) รัศมีของโครงสร้างที่ใช้ในการจำลอง อะตอมของธาตุที่ต้องการพิจารณา และระบุตำแหน่งของแต่ละธาตุที่อยู่ในโครงสร้าง จากนั้นทำการบันทึกลงใน


```

* This feff.inp file generated by ATOMS, version 2.50
* ATOMS written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1992-1999

* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --*
*   total mu = 48308.8 cm^-1, delta mu = 26553.1 cm^-1
*   specific gravity = 5.173, cluster contains 231 atoms.
* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --*
*   mcmaster corrections: 0.00766 ang^2 and 0.365E-04 ang^4
* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --* --*

TITLE BCZTO3
EDGE K
S02 1.0
*   pot xspfhms paths genfmt ff2chi
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 1 0 0 0 0 0
*   r_scf [l_scfn_scf ca]
SCF 4.52320 0 15 0.1
*   ixc [Vr Vi]
EXCHANGE 0 0 0
* EXAFS
* RPATH 9.04640
*   kmax [delta_kdelta_e]
XANES 4.0 0.07 0.5
*   r_fms [l_fms]
FMS 4.52320 0
RPATH 0.10000
*   eminemax resolution
* LDOS -20 20 0.1
POTENTIALS

```

* ipot z [label l_scmtrl_fms stoichiometry]

0 8 O -1 -1 0

1 8 O -1 -1 5

2 22 Ti -1 -1 1

3 56 Ba -1 -1 1

ATOMS

0.00000 0.00000 0.00000 0 O1 0.00000

0.00000 2.05600 0.00000 1 O2 2.05600

-2.05600 0.00000 0.00000 2 Ti 2.05600

0.00000 -2.05600 0.00000 1 O2 2.05600

2.05600 0.00000 0.00000 2 Ti 2.05600

2.05600 2.05600 0.00000 1 O3 2.90762

-2.05600 2.05600 0.00000 1 O3 2.90762

.

.

.

8.22400 -2.05600 5.03600 1 O2 9.86015

8.22400 -2.05600 -5.03600 1 O2 9.86015

2.05600 -8.22400 5.03600 2 Ti 9.86015

2.05600 -8.22400 -5.03600 2 Ti 9.86015

-2.05600 8.22400 5.03600 2 Ti 9.86015

END

5. จากนั้นทำการ double click ที่โปรแกรม feff82 โปรแกรมจะทำการ run ข้อมูลทั้งหมด ดังรูปที่ ข.3

```

C:\Users\May_P\Desktop\BTO3-Materials project\BTO\feff84_87.exe
1 3 0.000
2 0 0.532
2 1 6.697
2 2 8.791
2 3 0.000
3 0 2.181
3 1 6.145
3 2 0.818
3 3 0.000
mu_new= -11.862
Charge transfer: iph charge(iph)
0 -0.118
1 -0.149
2 0.181
3 0.567
SCF ITERATION NUMBER 2 OUT OF 15
Calculating energy and space dependent 1-DOS.
It takes time ...
point # 1 energy = -54.500
Doing FMS for a cluster of 17 atoms around iph = 0
0 FMS matrix (LUD) at point 1, number of state kets = 153
Doing FMS for a cluster of 15 atoms around iph = 1
0 FMS matrix (LUD) at point 1, number of state kets = 135
Doing FMS for a cluster of 21 atoms around iph = 2
0 FMS matrix (LUD) at point 1, number of state kets = 189
Doing FMS for a cluster of 23 atoms around iph = 3
0 FMS matrix (LUD) at point 1, number of state kets = 207
point # 20 energy = -43.333
point # 40 energy = -23.029

```

รูปที่ ข.3 วิธีการ run ข้อมูลที่ใช้ในการจำลองสเปกตรัม

6. เมื่อโปรแกรม run เสร็จจะปรากฏไฟล์ที่มีชื่อว่า xmu ซึ่งไฟล์ดังกล่าวนี้ คือผลการจำลองของสเปกตรัมที่ต้องนำไปวิเคราะห์ผลต่อไปด้วยโปรแกรม Athena และ OriginPro9.0 ต่อไป

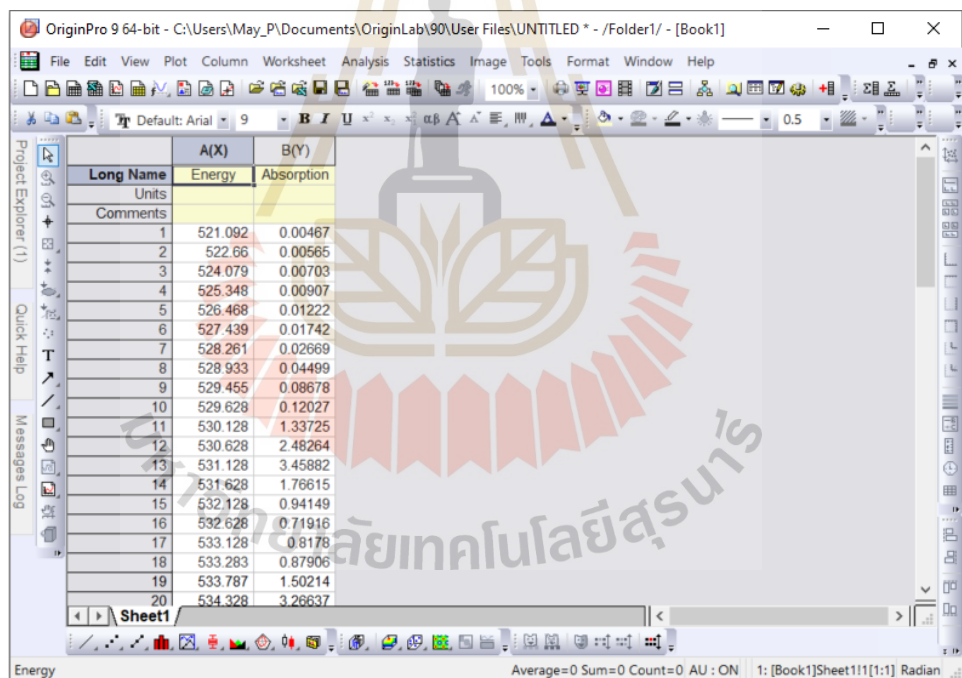


โปรแกรม OriginPro9.0

โปรแกรม OriginPro9.0 เป็นโปรแกรมที่ใช้ในคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เพื่อนำไปวิเคราะห์ผลการทดลอง

วิธีการหาพื้นที่ใต้กราฟด้วยโปรแกรม OriginPro 9.0

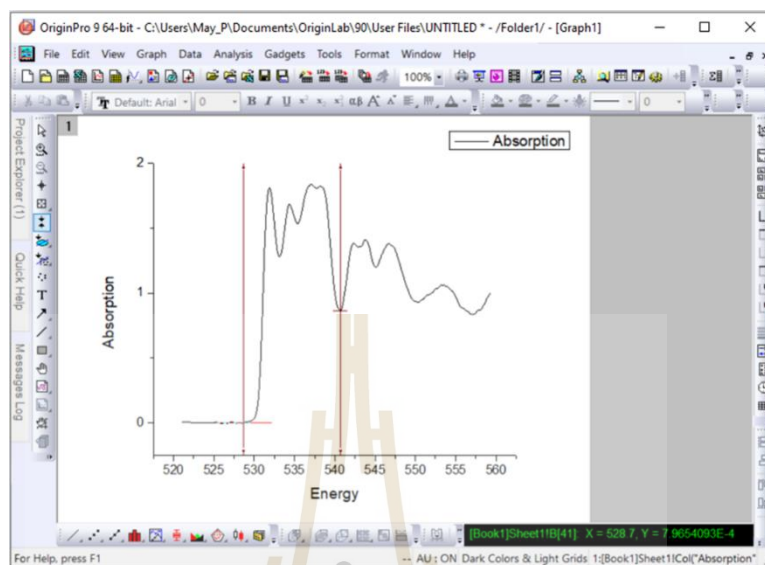
1. เปิดโปรแกรม OriginPro9.0
2. นำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งวิเคราะห์ได้จากโปรแกรม Athena และสเปกตรัมที่ได้จากการจำลองด้วยโปรแกรม FEFF8.4 ลงในโปรแกรม OriginPro9.0 ดังรูปที่ ก.1



	A(X)	B(Y)
Long Name	Energy	Absorption
Units		
Comments		
1	521.092	0.00467
2	522.66	0.00565
3	524.079	0.00703
4	525.348	0.00907
5	526.468	0.01222
6	527.439	0.01742
7	528.261	0.02669
8	528.933	0.04499
9	529.455	0.08678
10	529.628	0.12027
11	530.128	1.33725
12	530.628	2.48264
13	531.128	3.45882
14	531.628	1.76615
15	532.128	0.94149
16	532.628	0.71916
17	533.128	0.8178
18	533.283	0.87906
19	533.787	1.50214
20	534.328	3.26637

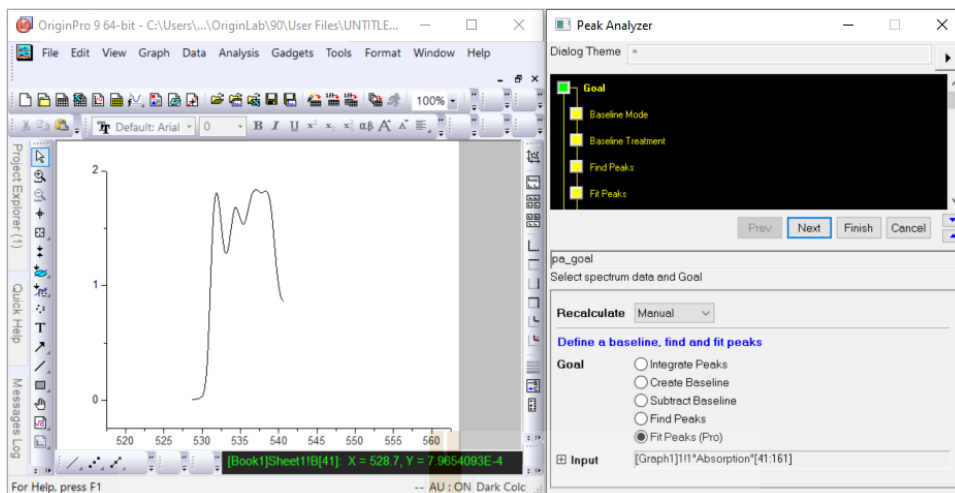
รูปที่ ก.1 วิธีการนำข้อมูลสเปกตรัมเข้าสู่โปรแกรม OriginPro9.0

3. จากนั้นทำการเลือกขอบเขตช่วงพลังงานที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ ดังรูปที่ ค.2

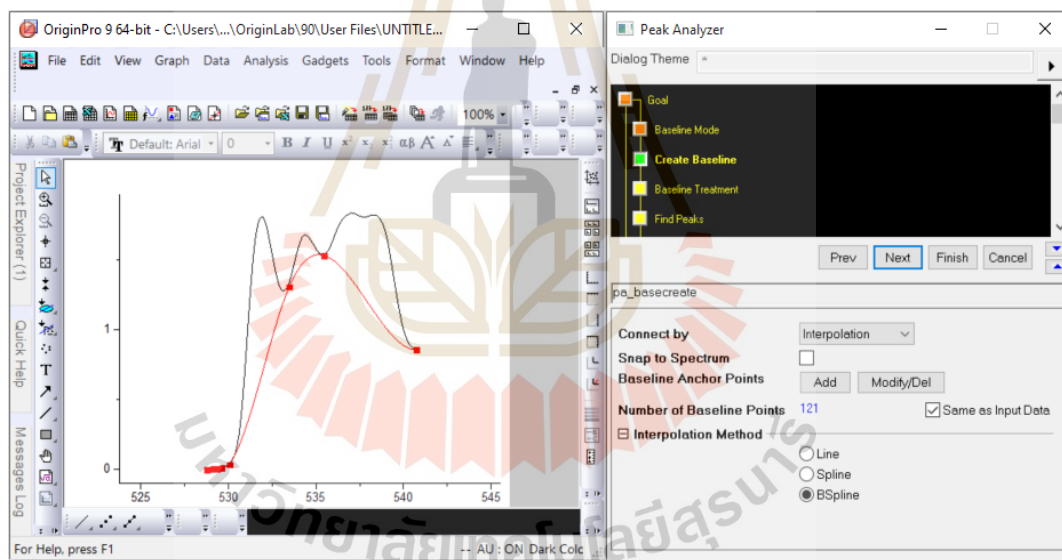


รูปที่ ค.2 วิธีการเลือกขอบเขตช่วงพลังงานที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ

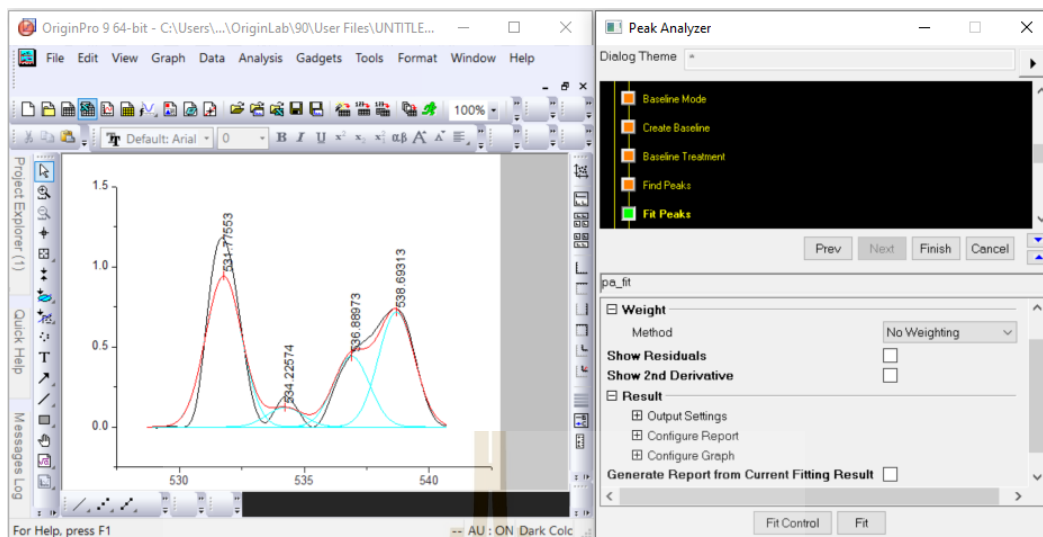
4. เริ่มต้นการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ โดยการเลือก Analysis → Peaks and Baseline → Peaks analyzer → open dialog จะปรากฏดังรูปที่ค.3 ซึ่งแสดงหน้าต่างย่อยพร้อมทั้งปรากฏขั้นตอนย่อยสำหรับการคำนวณทั้งหมดจากนั้นทำการเลือกที่ Fit Peaks (Pro) → กด Next → เลือก Baseline เป็น User Defined จากนั้นทำการเลือกจุดในการสร้าง Baseline จากนั้นกด Next ดังรูปที่ ค.4 หลังจากนั้นเลือก Auto Subtract Baseline และ Auto Rescale จากนั้นกด Next → เลือก ตำแหน่งของพีคที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟจะได้ดังรูปที่ ค.5 จากนั้นเลือก Fit Control เพื่อทำการ curve fitting จะปรากฏหน้าต่างย่อยขึ้นมีชื่อว่า Peak Fit Parameters ดังรูปที่ ค.6 จากนั้น ทำการ Fit spectrum ที่ต้องการคำนวณ หลังจากทำ curve fitting เสร็จแล้วจะแสดงดังรูปที่ ค.7 หลังจากนั้น กด Finish เพื่อสิ้นสุดการคำนวณ



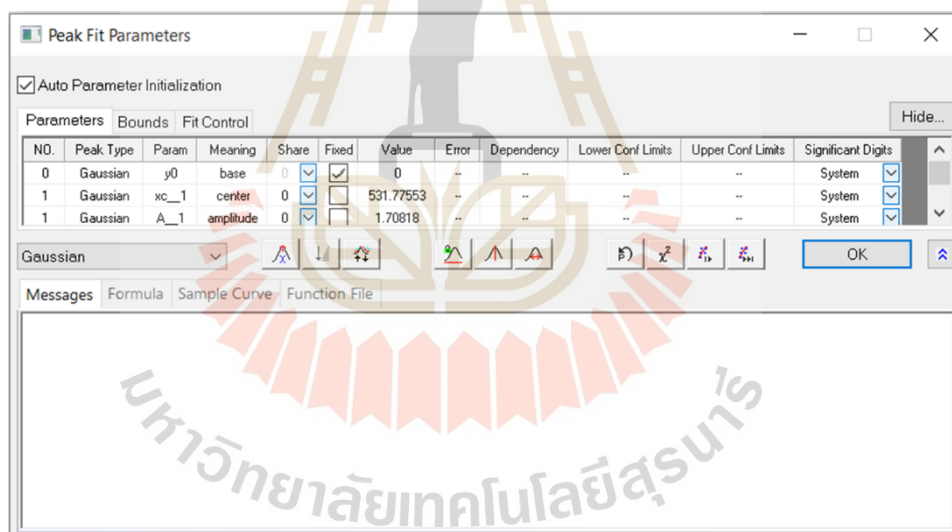
รูปที่ ค.3 วิธีการ Analysis ข้อมูล



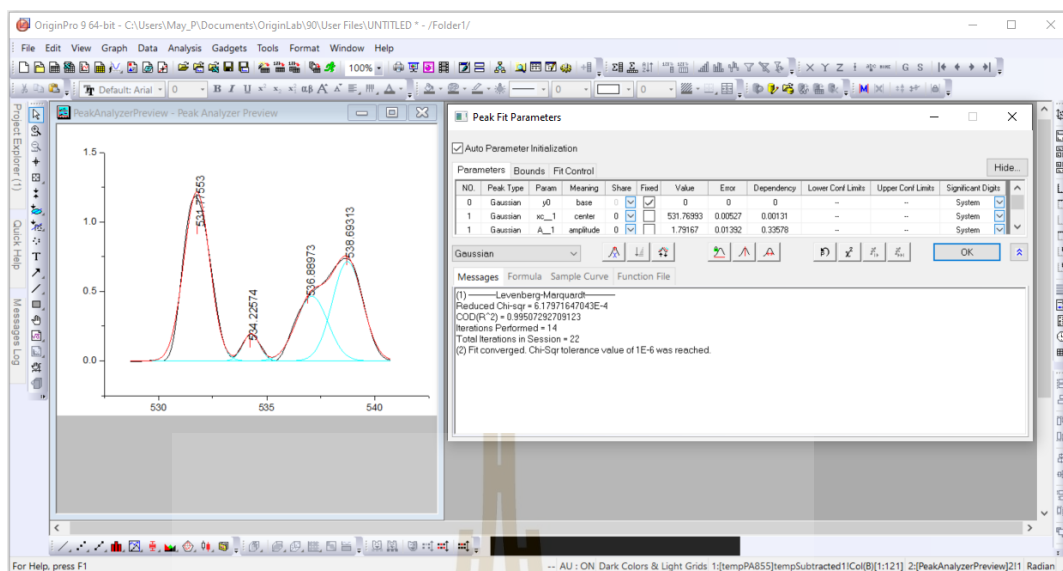
รูปที่ ค.4 วิธีการเลือกจุดในการสร้าง Baseline



รูปที่ ค.5 วิธีการเลือกตำแหน่งของพีคที่ต้องการหาพื้นที่ใต้กราฟ

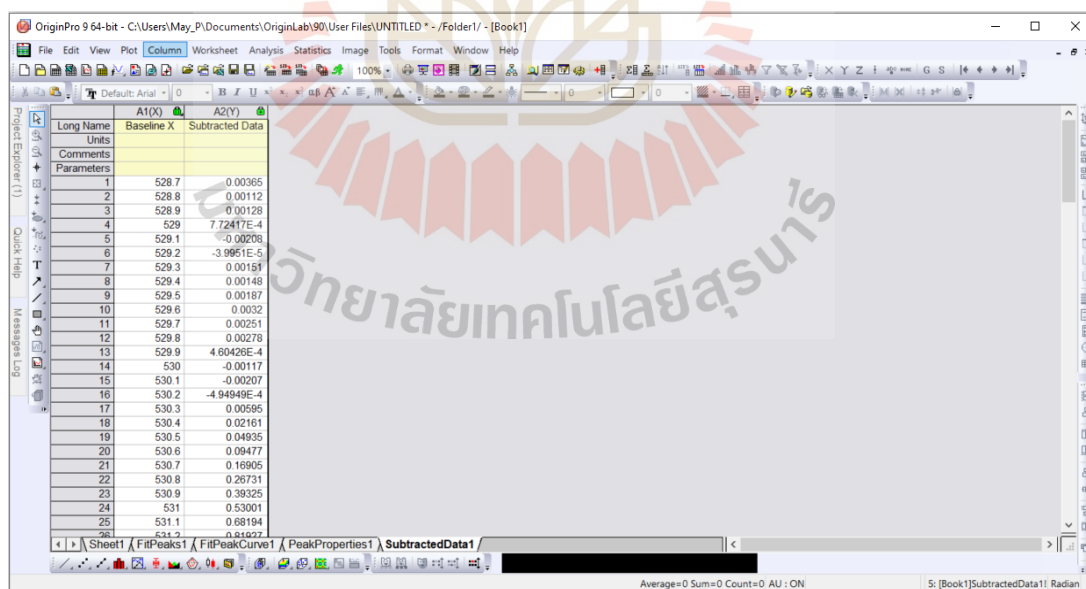


รูปที่ ค.6 วิธีการทำ curve fitting



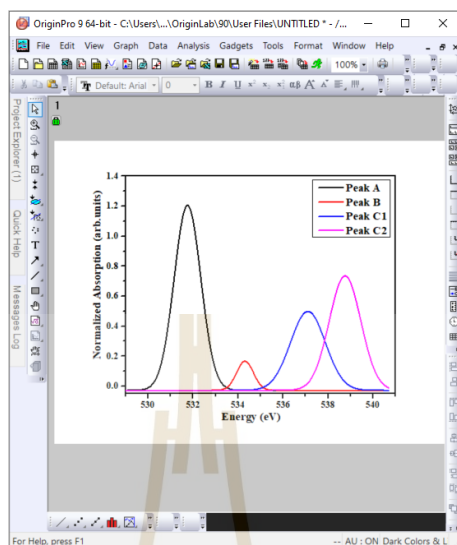
รูปที่ ค.7 แสดงผลจากการทำ curve fitting

5. หลังจากทำ curve fitting แล้วจะได้ข้อมูลทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ แสดงเป็นแถบข้อมูลอยู่ในโปรแกรม OriginPro9.0 ดังรูปที่ ค.8



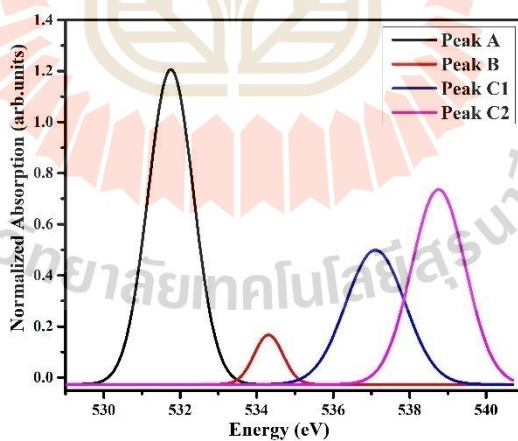
รูปที่ ค.8 แสดงข้อมูลของการทำ curve fitting

6. นำข้อมูลที่ได้มา plot เป็นกราฟ และทำการปรับเปลี่ยนขนาดเส้น สี และอื่น ๆ ดังรูปที่ ค.9

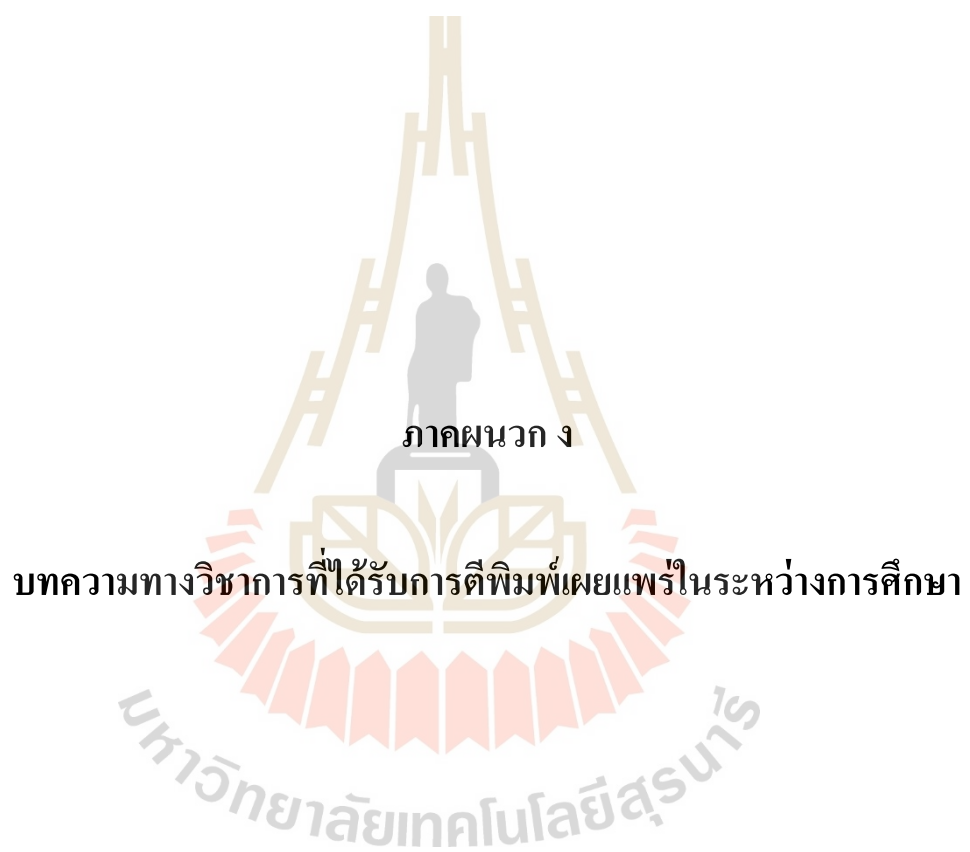


รูปที่ ค.9 แสดงการ plot สเปกตรัมที่ได้จากการทำ curve fitting

7. จากนั้น Export files ออกมาจาก โปรแกรม OriginPro9.0 แสดงได้ดังรูปที่ ค.10



รูปที่ ค.10 แสดง curve หรือ peak ของสเปกตรัมหลังจากการ plot



ภาคผนวก ง

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

P.Pomyaia, D.Munthala, T.Sonklin, R.Supruangnet, H.Nakajima, P.Janphuang, S.M.Dale, J.Glaum, and S.Pojprapai, Electrical fatigue behavior of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics under different oxygen concentrations, **Journal of the European Ceramic Society**, (2021).



รายการอ้างอิง

- [1] Bertotti, G., Mayergoyz, I., & Damjanovic, D. (2006). Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials.
- [2] Balke, N., Kungl, H., Granzow, T., Lupascu, D., Hoffmann, M., & Rödel, J. (2007). Bipolar Fatigue Caused by Field Screening in Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 3869-3874. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02041.x
- [3] Kamposiri, S., Pojprapai, S., Yimnirunand, R., & Marungsri, B. (2012). Effect of Electric Field Amplitude on Electrical Fatigue Behavior of Lead Zirconate Titanate Ceramic. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering*, 6, 1456-1460.
- [4] ชื่นมนัส อุทัยสาร, อิทธิพลของสารเจือแทนทาลัมที่มีผลต่อพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของ เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกปลอดสารตะกั่ว (K_{0.50}Na_{0.46}Li_{0.04})(Nb_(0.96-x)Sb_{0.04}Tax)O₃, 2556.
- [5] วิชชุดา เข้มเพชร, การศึกษาการสลับเปลี่ยนของโพลาริเซชันของเลดเซอร์โคเนตไททานเต ภายใต้สนามไฟฟ้าโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสี, 2557.
- [6] Zhang, Y., Glaum, J., Ehmke, M. C., Blendell, J. E., Bowman, K. J., Hoffman, M. J., & Zhang, S. (2016). High Bipolar Fatigue Resistance of BCTZ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(1), 174-182. doi:10.1111/jace.13927
- [7] Namsar, O., Uthaisar, C., & Pojprapai, S. (2018). Ferroelectric fatigue mechanism under bipolar electrical loading in KNN lead free piezoelectric ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29. doi:10.1007/s10854-018-8706-z
- [8] Wei Cai, Qianwei Zhang, Chuang Zhou, Rongli Gao, Fengqi Wang, Gang Chen, Xiaoling Deng, Zhenhua Wang, Nengyun Deng, Li Cheng, and Chunlin Fu, Effects of oxygen partial pressure on the electrical properties and phase transitions in (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ ceramics, *J Mater Sci*, doi.org/10.1007/s10853-020-04771-8.

- [9] Mastelaro, V. R., Favarim, H. R., Mesquita, A., Michalowicz, A., Moscovici, J., & Eiras, J. A. (2015). Local structure and hybridization states in $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ceramic compounds: correlation with a normal or relaxor ferroelectric character. *Acta Materialia*, 84, 164-171.
- [10] Panchal, G., Shukla, D., Choudhary, R., Reddy, V. R., & Phase, D. (2017). X-ray absorption spectroscopy on epitaxial BaTiO₃ thin film. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- [11] Panchal, G., Shukla, D. K., Choudhary, R. J., Reddy, V. R., & Phase, D. M. (2017). The effect of oxygen stoichiometry at the interface of epitaxial BaTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ bilayers on its electronic and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 122(8). doi:10.1063/1.5000133
- [12] Gene H. Haertling (2004), *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, American Ceramic Society, doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [13] Coondoo, I., Panwar, N., Alikin, D., Bdikin, I., Islam, S. S., Turygin, A., . . . Kholkin, A. L. (2018). A comparative study of structural and electrical properties in lead-free BCZT ceramics: Influence of the synthesis method. *Acta Materialia*, 155, 331-342.
- [14] Fontananova, E. (2015). Impedance Spectroscopy, Membrane Characterization by. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 1-3). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [15] Unruh, D. K., & Forbes, T. Z. (2019). X-ray Diffraction Techniques. In D. S. Alessi, H. Veeramani, & J. P. L. Kenney (Eds.), *Analytical Geomicrobiology: A Handbook of Instrumental Techniques* (pp. 215-237). Cambridge: Cambridge University Press.
- [16] S. Pojprapai, J. Russell, H. Man, J. Jones, J. Daniels, and M. Hoffman, "Frequency Effects on Fatigue Crack Growth and Crack Tip Domain-Switching Behavior in a Lead Zirconate Titanate Ceramic," *Acta Materialia*, 57 (2009) 3932-3940, doi: 10.1016/j.actamat.2009.04.054.
- [17] Penner-Hahn, J. E. (1999). X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192, 1101-1123. doi:https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00160-5.

- [18] Schnohr, C., & Ridgway, M. (2015). X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors.
- [19] Z. Luo, "Electrical Fatigue of Lead Zirconate Titanate and Bismuth Sodium Titanate-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics " University of New South Wales. Materials Science & Engineering, (2011).
- [20] Y. Zhang et al., "High Bipolar Fatigue Resistance of BCTZ Lead-Free Piezoelectric Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, 99 (2016) 174-182, doi: 10.1111/jace.13927.
- [21] J. Glaum and M. Hoffman, "Electric fatigue of lead-free piezoelectric materials," Journal of the American Ceramic Society, 97 (2014) 665-680, doi.org/10.1111/jace.12811.
- [22] S. Pojprapai and J. Glaum, "The effect of temperature on bipolar electrical fatigue behavior of lead zirconate titanate ceramics," Functional Materials Letters, 5 (2012) 1250027, doi: 10.1142/S1793604712500270.
- [23] Wei Cai, Qianwei Zhang, Chuang Zhou, Rongli Gao, Fengqi Wang, Gang Chen, Xiaoling Deng, Zhenhua Wang, Nengyun Deng, Li Cheng, and Chunlin Fu, Effects of oxygen partial pressure on the electrical properties and phase transitions in (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ ceramics, J Mater Sci, doi.org/10.1007/s10853-020-04771-8.
- [24] Venkata Sreenivas Puli, Dhiren K. Pradhan, Douglas B. Chrisey, M. Tomozawa, G. L. Sharma, J. F. Scott, Ram S. Katiyar, Structure, dielectric, ferroelectric, and energy density properties of (1 - x)BZT-xBCT ceramic capacitors for energy storage applications, J Mater Sci (2013) 48:2151-2157, DOI 10.1007/s10853-012-6990-1.
- [25] Qianwei Zhang, Wei Cai, Chuang Zhou, Ruicheng Xu, Shilong Zhang, Zhendong Li, Rongli Gao, Chunlin Fu, Electric fatigue of BCZT ceramics sintered in different atmospheres, Applied Physics A, (2019) 125:759, doi.org/10.1007/s00339-019-3062-2.
- [26] Giant electro-strain and enhanced energy storage performance of (Y_{0.5}Ta_{0.5})₄₊ co-doped 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free ceramics, Ceramics International (2020) 281-288, doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.261.
- [27] Enhanced energy-storage performance of (1-x)(0.72Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.28Bi_{0.2}Sr_{0.7}(0.1)TiO₃-xLa) ceramics, J. Alloys Compd (2019) 775: 116-123, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.092.
- [28] Z. Luo, "Electrical Fatigue of Lead Zirconate Titanate and Bismuth Sodium Titanate-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics " University of New South Wales. Materials Science & Engineering, (2011).

- [29] J. Glaum and M. Hoffman, "Electric fatigue of lead free piezoelectric materials," *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014) 665-680, doi.org/10.1111/jace.12811.
- [30] O. Namsar, C. Uthaisar, and S. Pojprapai, "Ferroelectric fatigue mechanism under bipolar electrical loading in KNN lead free piezoelectric ceramic," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018), doi: 10.1007/s10854-018-8706-z.
- [31] M. Promsawat, M. Deluca, S. Kamposiri, B. Marungsri, and S. Pojprapai, "Electrical fatigue behavior of lead zirconatetitanate ceramic under elevated temperatures," *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017) 2047-2055, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.037.
- [32] S. Pojprapai, J. Russell, H. Man, J. Jones, J. Daniels, and M. Hoffman, "Frequency Effects on Fatigue Crack Growth and Crack Tip Domain-Switching Behavior in a Lead ZirconateTitanate Ceramic," *Acta Materialia*, 57 (2009) 3932-3940, doi:10.1016/j.actamat.2009.04.054.
- [33] J. Shieh et al., "Fatigue crack growth in ferroelectrics under electrical loading," *Journal of the European Ceramic Society*, (2006) 95-109, doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.002.
- [34] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, "Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics," *Physica B: Condensed Matter*, 405 (2010) 4513-4516, doi: 10.1016/j.physb.2010.08.028.
- [35] N. Buatip et al., "Investigation on electrical properties of BCZT ferroelectric ceramics prepared at various sintering conditions," *Integrated Ferroelectrics*, 187 (2018) 45-52, doi: 10.1080/10584587.2018.1445395.
- [36] I. Coondoo et al., "A comparative study of structural and electrical properties in lead-free BCZT ceramics: Influence of the synthesis method," *Acta Materialia*, 155 (2018) 331-342, doi: 10.1016/j.actamat.2018.05.029.
- [37] S. Pojprapai, H. Simons, A. Studer, Z. Luo, and M. Hoffman. "Temperature Dependence on Domain Switching Behavior in Lead ZirconateTitanate Under Electrical Load Via In Situ Neutron Diffraction," *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011), doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04783.x.
- [38] L. Daniel, D. Hall, J. Koruza, K. Webber, A. King, and P. Withers, "Revisiting the blocking force test on ferroelectric ceramics using high energy x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, 117 (2015) 174104, doi: 10.1063/1.4918928.

- [39] G. Panchal, R. Choudhary, S. Yadav, and D. Phase, "Probing the effect of ferroelectric to paraelectric phase transition on the Ti-3 d and O-2 p hybridization in BaTiO₃," *Journal of Applied Physics*, 125 (2019) 214102, doi: 10.1063/1.5089731.
- [40] G. Panchal, D. K. Shukla, R. J. Choudhary, V. R. Reddy, and D. M. Phase, "The effect of oxygen stoichiometry at the interface of epitaxial BaTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ bilayers on its electronic and magnetic properties," *Journal of Applied Physics*, 122 (2017) 085310, doi: 10.1063/1.5000133.
- [41] V. R. Mastelaro, H. R. Favarim, A. Mesquita, A. Michalowicz, J. Moscovici, and J. A. Eiras, "Local structure and hybridization states in Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{1-x}Zr_xO₃ ceramic compounds: correlation with a normal or relaxor ferroelectric character," *Acta Materialia*, 84 (2015) 164-171, doi: 10.1016/j.actamat.2014.10.059.
- [42] J. C. Jan et al., "Effect of the Ca content on the electronic structure of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ perovskites," *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3311-3313, doi: 10.1063/1.1618375.
- [43] J. C. Jan et al., "Direct experimental evidence of hybridization of Pb states with O 2p states in ferroelectric perovskite oxides," *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 012103-012103, doi: 10.1063/1.1988984.
- [44] V. R. Mastelaro, P. P. Neves, A. Michalowicz, and J. A. Eiras, "Electronic structure of Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ ferroelectric compounds probed by soft x-ray absorption spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 192 (2007) 26212, doi: 10.1088/0953-8984/19/22/226212.
- [45] K. Nakanishi and T. Ohta, "Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009)104214, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104214.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวปาริฉัตร ป้อมไย เกิดเมื่อวันที่ 3 พฤษภาคม 2537 ที่อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ เริ่มศึกษาระดับอนุบาลถึงประถมศึกษาปีที่ 6 ที่โรงเรียนบ้านสระงาม อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ และสำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนนวมินทราชูทิศ มัชฌิม อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ ภายหลังได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมวัสดุ) มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก และสำเร็จการศึกษาในปี 2559 จากนั้นจึงได้ศึกษาต่อระดับปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

