

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}$ ($\text{CCT}_{0.35}\text{O}$) โดยที่ $x=0.35$ โมล และผงของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}$ ที่เจือ Pr, Sr เข้าไปใน Ca และเจือ Sn เข้าไปใน Ti ด้วยปริมาณ 3 และ 6 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส แล้วศึกษาองค์ประกอบของพิกหลักของผงที่เตรียมได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) และศึกษาขนาดอนุภาคของผงและปริมาณสารเจือที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) และศึกษาการกระจายตัวของผงวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) แล้วนำผงที่ได้ไปขึ้นรูป (ceramics) แล้วเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1060°C ด้วยเวลา 6 ชั่วโมง และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ นำวัสดุที่เผาผนึกแล้วศึกษาผลของปริมาณ Ti ที่เพิ่มขึ้น และสารเจือ Sr, Pr และ Sn ต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรน สมคุณสมบัติไดโอิเล็กตริก การสูญเสียไดโอิเล็กตริก และความเป็นเชิงเส้นในการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (non-ohmic) ดังนั้นในบทนี้จึงประกอบด้วยเนื้อหาที่แบ่งออกเป็นวิธีการเตรียม เงื่อนไขการเตรียม เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงและเซรามิก รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งผงและเซรามิก $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CSrCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ ที่เตรียมได้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงวัสดุ $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CSrCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ โดยวิธีการเตรียมแบบสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส ในงานวิจัยนี้ใช้สารเคมีตั้งต้นดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมผง $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CSrCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	มวลโมเลกุล (g/mol)	บริษัท
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.99	79.87	Siama – Aldrich Germany
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.99	205.71	Siama – Aldrich Chame, Riedstr.2, D – 89555, Steinem, Germany

ตารางที่ 3-2 (ต่อ) สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมผง CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, CSrCT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	มวลโมเลกุล (g/mol)	บริษัท
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99.99	434.99	Siama – Aldrich Germany
(CH ₃ CO ₂) ₂ Sr	99.95	211.62	Siama – Aldrich Germany
Sn(CH ₃ CO ₂) ₂	99.95	236.8	Siama – Aldrich Germany
C ₁₆ H ₂₈ O ₆ Ti	99.99	56.11	VWR, PROLABO Germany
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	99.99	46.07	RCLLABSCAN, AR1069 – G ₂ 5L
acrylic acid	99.99	404.00	KENTO CHEMICAL.CO Germany

2. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยจะประกอบด้วยส่วนในการเตรียมผง และการเตรียมวัสดุเซรามิกเพื่อศึกษาคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกซึ่งมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

1. เตรียมผง CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, CSrCT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
2. เผาแคลไซด์ (calicle) ผง ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 850 °C/9h
3. เตรียมเม็ดวัสดุจากผงที่เผาแคลไซด์แล้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 3 มิลลิเมตร และหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร
5. เผาผนึก (sinter) เม็ดวัสดุที่อุณหภูมิ 1060 °C ด้วยเวลาที่ต่างกันเป็น 6 และ 10 ชั่วโมง
6. ศึกษาโครงสร้างของผงและวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD และ TEM
7. ถ่ายภาพเชิงลึกโดยเทคนิค SEM-EDS ของผงและศึกษาปริมาณสารเจือที่เกรน และขอบเกรน ในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้
8. วัดค่าไดอิเล็กตริกและค่าเฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกพร้อมทั้งศึกษาผลของ เวลา ต่อขนาดของเกรน และขอบเกรน รวมทั้งผลของปริมาณ Ti และ ปริมาณสารเจือ Pr, Sr และ Sn โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง และที่ความถี่เปลี่ยนแปลงจาก 1k-1MHz
9. วัดค่าความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ (non-ohmic) ในเม็ดวัสดุ ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง

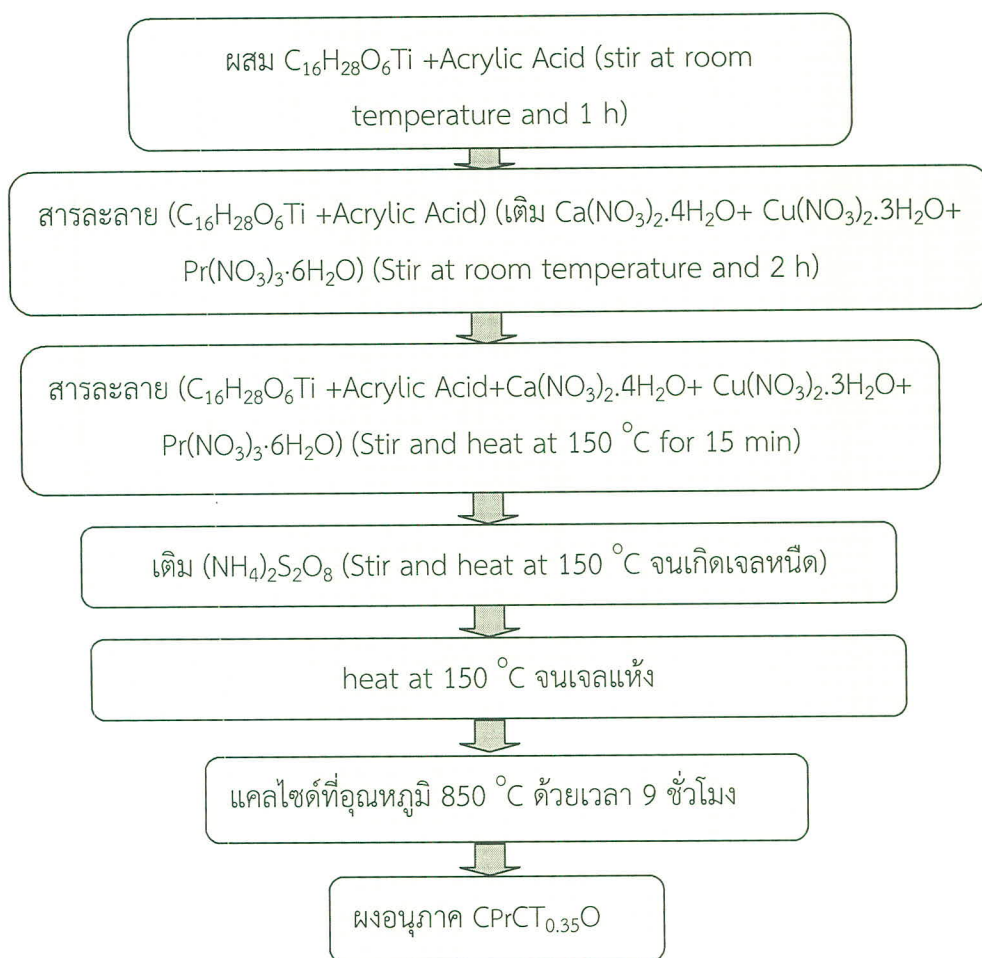
10. ศึกษาค่าไดอิเล็กตริกและเพกเตอร์การสูญเสียกับความถี่ และอุณหภูมิ ศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ที่ขอบเกรน (non-ohmic) ในเม็ดวัสดุ

11. สรุปและเขียนรายงานและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับชาติ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาผลของ Ti ที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งปริมาณสารเจือ Sr, Pr และ Sn ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) และความไม่เป็นเชิงเส้น ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้โดยวิธีสลายละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis method, PP) โดยเริ่มต้นด้วยการนำผงวัสดุ $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CsCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ ที่สังเคราะห์ได้ มาศึกษาสมบัติพื้นฐานต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เทคนิคการหาขนาดอนุภาคจากรูป ด้วยเทคนิคแบกกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION (Transmission Electron Microscope, TEM) และ เทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) สำหรับการขึ้นรูปวัสดุ เป็นวัสดุเซรามิก นั้นใช้วิธีการเผาผนึกแบบไร้แรงดัน (pressurless sintering) วัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาองค์ประกอบของสารเจือโดยเทคนิค XRD และศึกษาด้วยลักษณะพื้นผิวโดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM-EDS ซึ่งสามารถหาขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกและปริมาณสารเจือ Sr, Pr และ Sn ว่าเกิดเป็นองค์ประกอบที่เกรน (grain) และขอบเกรน (grain boundary) สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก และผลของความต่างศักย์ย้อนกลับกระแสตรง ศึกษาโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า HP-4194A impedance analyzer ที่อุณหภูมิห้อง โดยความถี่เปลี่ยนแปลงจาก 100 Hz ถึง 1 MHz ขั้นตอนสุดท้ายของโครงการวิจัยเป็นการศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CsCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ เพื่อเป็นข้อมูลสำหรับประยุกต์ใช้งาน วาริสเตอร์ (varistor) โดยขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผง การขึ้นรูป และการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก ตลอดจนเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ และการวัดค่าไดอิเล็กตริกและความไม่เป็นเชิงเส้นของค่ากระแสและความต่างศักย์ (Non linear current voltage) มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลิเมอร์ไพโรไลซิส

งานวิจัยนี้แบ่งการสังเคราะห์วัสดุผง $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CsCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ ออกเป็น 5 ขั้นตอนด้วยกัน โดยตอนที่ 1 จะเป็นการเตรียมผง $\text{CCT}_{0.35}\text{O}$ ส่วนขั้นตอนที่ 2 จะเป็นการเตรียมผง $\text{CPrCT}_{0.35}\text{O}$, $\text{CsCT}_{0.35}\text{O}$ และ $\text{CCT}_{0.35}\text{SnO}$ โดยสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมประกอบด้วย คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99.5% Carlo Erba) แคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.99% Kanto) สารละลายไททาเนียม ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ 75 wt.% in isopropanol) พาสซีโอไดเมียมไนเตรต ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99.99% Sigma Aldrich) สทรอนเทียมอะซิเตต



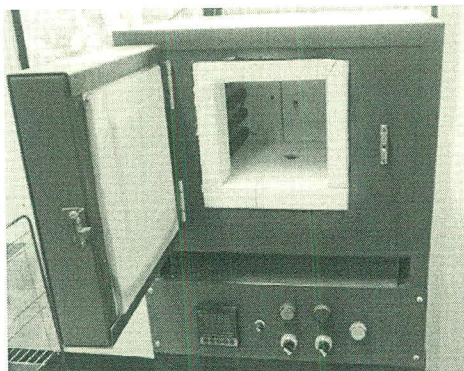
ภาพที่ 3-1 แผนภาพการสังเคราะห์วัสดุผง CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, CSrCT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO โดยวิธีโพลิเมอร์โฟโรไลซิส

3. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ดำเนินงานวิจัย

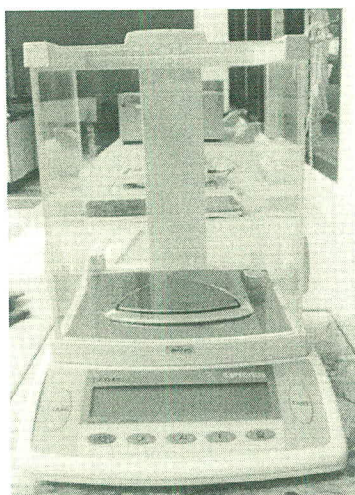
เทคนิคในการวิเคราะห์โครงสร้างและศึกษาลักษณะของวัสดุผงและวัสดุเซรามิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) เทคนิคการหาขนาดอนุภาคแบบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) มีรายละเอียดดังนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผงและเม็ดวัสดุ

การทดลองนี้ใช้เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส และสามารถตั้งอัตราการไต่ขึ้นของอุณหภูมิได้ ซึ่งการทดลองนี้ใช้อัตราการไต่ขึ้นของอุณหภูมิ (heating rate) เท่ากับ 5 °C/นาที ดังแสดงในภาพที่ 3-2



ภาพที่ 3-2 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-3 เครื่องชั่งดิจิตอลที่ให้ความละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง



ภาพที่ 3-4 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผง CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, CSrCT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO

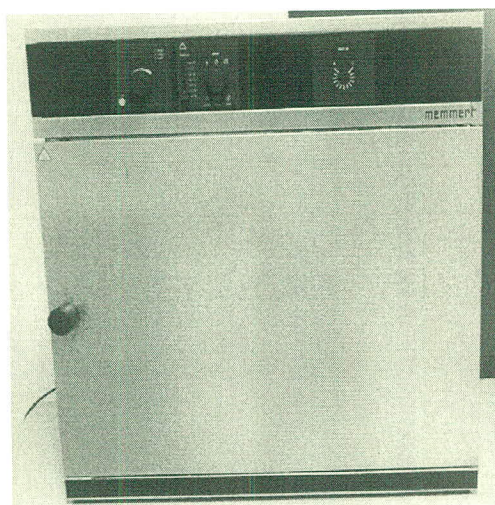
วัสดุผง	สารเจือ	อุณหภูมิเผาแคลไซต์ (°C)	เวลาในการเผา (h)
CCT _{0.35} O	เพิ่ม Ti 0.35 โมล	850	9
CSrCT _{0.35} O-3	เจือ Sr 3% โดยโมล	850	9
CPrCT _{0.35} O-3	เจือ Pr 3% โดยโมล	850	9
CCT _{0.35} SnO-3	เจือ Sn 3% โดยโมล	850	9
CSrCT _{0.35} O-6	เจือ Sr 6% โดยโมล	850	9
CPrCT _{0.35} O-6	เจือ Pr 6% โดยโมล	850	9
CCT _{0.35} SnO-6	เจือ Sn 6% โดยโมล	850	9

2.2 การเตรียมวัสดุเซรามิก

การเตรียมวัสดุเซรามิก CCT_{0.35}O เริ่มต้นด้วยการนำวัสดุผงมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียว (uniaxial stress) ที่ความดัน 150 MPa โดยใช้เป้าอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร ภายหลังการอัดจะได้เม็ดของสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.5-1.0 เซนติเมตร หลังจากนั้นนำเม็ดสารไปเผาผนึก (sintering) โดยใช้วิธีการเผาผนึกแบบไร้แรงดันที่อุณหภูมิ 1060 °C เป็นเวลา 6 และ 10 h ในอากาศ โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดลงของอุณหภูมิคือ 5 °C/นาที และเงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิกทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3-3 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิก CCT_{0.35}O และวัสดุที่เจือด้วย Sr, Pr และ Sn

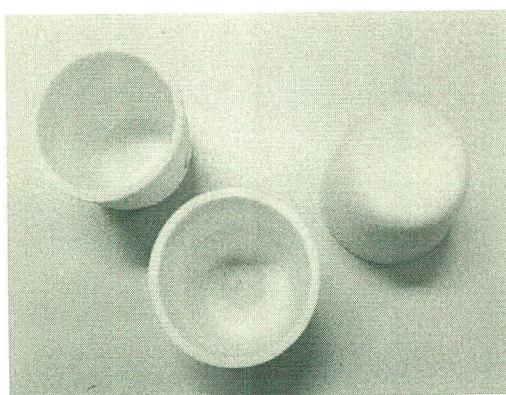
วัสดุเซรามิกส์	สารเจือ	อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	เวลาในการเผาผนึก (h)
CCT _{0.35} O-A6	เพิ่ม Ti 0.35 โมล	1060	6
CCT _{0.35} O-A10	เพิ่ม Ti 0.35 โมล	1060	10
CSrCT _{0.35} O-3A6	เจือ Sr 3% โดยโมล	1060	6
CPrCT _{0.35} O-3A6	เจือ Pr 3% โดยโมล	1060	6
CCT _{0.35} SnO-3A6	เจือ Sn 3% โดยโมล	1060	6
CSrCT _{0.35} O-6 A10	เจือ Sr 6% โดยโมล	1060	10
CPrCT _{0.35} O-6 A10	เจือ Pr 6% โดยโมล	1060	10
CCT _{0.35} SnO-6 A10	เจือ Sn 6% โดยโมล	1060	10



ภาพที่ 3-5 เตาอบที่เพิ่มอุณหภูมิได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-6 บีกเกอร์ที่ใช้ในการทดลอง

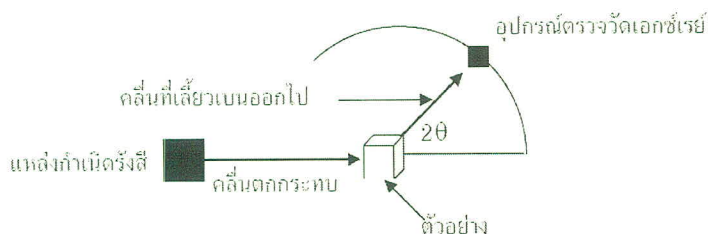


ภาพที่ 3-7 ถ้วยอลูมินา (Alumina Crucible)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ผงและเม็ดวัสดุ

3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อศึกษาเฟสของโครงสร้างผลึก (crystal phase identification) ด้วยการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งเชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพ และเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายวัสดุตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ซึ่งเกิดจากการปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าขั้วแคโทดเพื่อให้จ่ายอิเล็กตรอนออกมา แล้วให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพื่อเร่งให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด เป็นผลให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาชนกับวัสดุตัวอย่าง ส่วนรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนจากสารจะถูกตรวจวัดด้วยชุดอุปกรณ์ตรวจวัดรังสี (detector) เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกันส่งผลให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก ซึ่งเทคนิคนี้ใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยวตกกระทบตัวอย่าง โดยอาศัยกฎของแบรกก์ที่เสนอว่า สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (layer) หรือระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมีมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อนคลื่นที่สะท้อนจากระนาบจะแทรกสอดกัน ในเทคนิคนี้ตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ ดังแสดงในภาพที่ 3-8



ภาพที่ 3-8 ลักษณะการจัดวางตัวอย่าง เมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ และอุปกรณ์ตรวจวัด

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ที่ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ผลิตโดยบริษัท PHILIPS มี generator รุ่น PW 1730 และใช้เป้าทองแดง (Cu, K_{α}) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดและเป้าทองแดงในการกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 40 kV และใช้กระแสเท่ากับ 35 mA ใช้มุมเริ่มต้นในการวัดมุม 2θ เท่ากับ 10 องศา และมุมสุดท้ายของ 2θ เท่ากับ 80 องศา ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่าง คือ θ เท่ากับ 0.02 องศา ในแต่ละครั้งที่ทำการตรวจสอบวัสดุตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD จะได้กราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุมของแบรกก์ 2θ หลังจากนั้นสามารถนำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์และคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} ของแต่ละพีคที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ โดยเมื่อทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองคือ λ เท่ากับ $1.54065 \text{ \AA}$ ดังนั้นจากกฎของแบรกก์สามารถหาค่า d_{hkl} ได้ดังสมการที่ (3-1)

$$d_{hkl} = \frac{1.54056}{2 \sin \theta} \text{ \AA} \quad (3-1)$$

เมื่อคำนวณหาค่า d_{hkl} ของทุกยอดกราฟได้แล้ว นำค่า d_{hkl} ที่คำนวณได้จากการทดลองไปเทียบกับฐานข้อมูลจาก ASTM (the American Society for Testing Material) ของสารประกอบหรือของธาตุแต่ละธาตุ

นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดของผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดกราฟการเลี้ยวเบนหรือ Full Width at Half Maximum (FWHM) ดังสมการ (3-2)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

โดย D คือ ขนาดของผลึก (nm)

K คือ ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเมล็ดผลึก ในทางทฤษฎีพิสูจน์ได้ว่า $0.89 \leq k \leq 1.39$ แต่ในทางปฏิบัติอาจใช้ค่าประมาณ $K \sim 1$ (Suryanarayana and Grant Norton, 1998)

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray (ในกรณีของ Cu, $k_\alpha = 0.154056 \text{ nm}$)

β คือ Full width at half maximum (FWHM) (radian)

θ คือ มุมเลี้ยวเบน (radian)

3.2.2 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ได้ถูกสร้างขึ้นโดย เอิร์นส์ ทูรסקา ในปี พ.ศ. 2475 เพื่อใช้ศึกษาโครงสร้างภายในของเซลล์โดยลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ทะลุผ่านเซลล์หรือสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษา TEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาสารตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้นด้วยวิธีเฉพาะ เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างนั่นเอง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของสาร

((CH₃CO₂)₂Sr 99.95% Sigma Aldrich) ทินอะซิเตต (Sn(CH₃CO₂)₂ 99.95% Sigma Aldrich) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ((NH₄)₂S₂O₄, 99.99% Sigma Aldrich) และกรดอะคริลิก (acrylic acid) ซึ่งมีรายละเอียดการเตรียมดังแสดงในภาพที่ 3-1

ขั้นตอนที่ 1 เตรียม CCT_{0.35}O โดยการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล Ca : Cu : Ti เท่ากับ 1 : 3 : 4.35 เริ่มต้นด้วย (1) ผสมสารละลายไททานเนียมกับ กรดอะคริลิกในอัตราส่วน 10:20 มิลลิลิตร (mL) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมงโดยใช้ hot plate พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) หลังจากนั้น (2) เติมหอปเปอร์ไนเตรตและ แคลเซียมไนเตรต ในสารละลายในข้อ (1) และหยด สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 5% โดยใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (°C) พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็กจนส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด นำเจลที่ได้ไปอบในตู้อบ 50 °C เป็นเวลา 2 h

ขั้นตอนที่ 2 เตรียม CPrCT_{0.35}O โดยการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล Ca : Pr: Cu : Ti เท่ากับ 0.97 : 0.03 : 3 : 4.35 เริ่มต้นด้วย (1) ผสมสารละลายไททานเนียมกับ กรดอะคริลิกในอัตราส่วน 10:20 มิลลิลิตร (mL) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมงโดยใช้ hot plate พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) หลังจากนั้น (2) เติมหอปเปอร์ไนเตรต แคลเซียมไนเตรต และพาซีโอโดเมียมไนเตรต ในสารละลายในข้อ (1) และหยด สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 5% โดยใช้ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (°C) พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็กจนส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด นำเจลที่ได้ไปอบในตู้อบ 50 °C เป็นเวลา 2 h

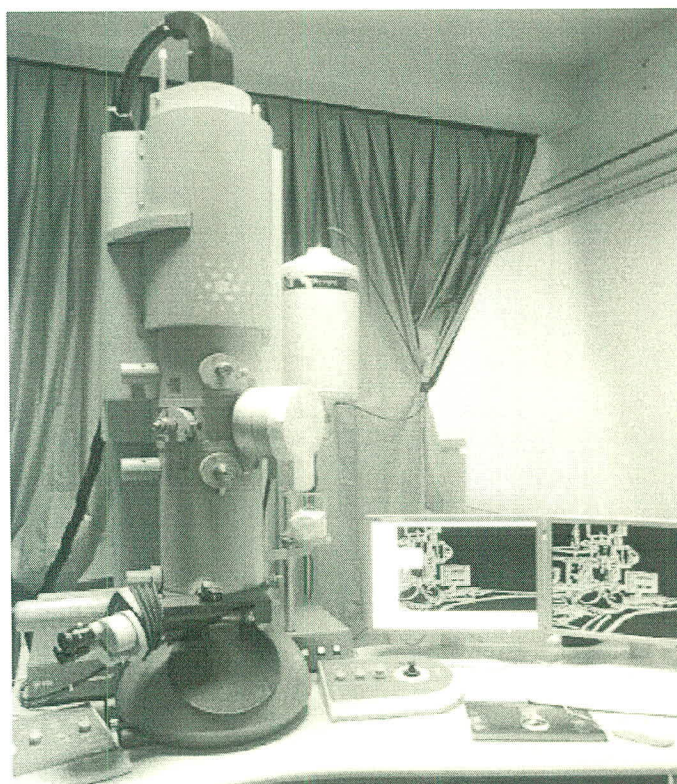
ขั้นตอนที่ 3 ในการเตรียม Cs₂CT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO ให้ทำเหมือนเตรียมเหมือนกับขั้นตอนที่ 2 ทุกประการเพียงแต่เปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลมาเป็น Ca : Sr: Cu : Ti เท่ากับ 0.97 : 0.03 : 3 : 4.35 สำหรับสารเจือ Sr และ Ca : Cu : Ti : Sn เท่ากับ 1 : 3 : 4.32 : 0.03 สำหรับ Sn

ขั้นตอนที่ 4 เปลี่ยนปริมาณสารเจือ Sr, Pr และ Sn จาก 0.03 เป็น 0.06 แล้วทำตามขั้นตอนที่ 3

ขั้นตอนที่ 5 นำวัสดุผงที่แห้งบดให้ละเอียด แล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 °C ด้วยเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำออกมาบดอย่างละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 850 °C ในอากาศเป็นเวลา 9 ชั่วโมง เพื่อให้วัสดุผงเกิดเป็นสารประกอบ CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, Cs₂CT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO สำหรับผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ถูกนำไปบดให้ละเอียด แล้วนำไปอัดเม็ดขึ้นรูปแล้วเผาผกเม็ดที่เตรียมได้ ที่อุณหภูมิ 1060 °C ด้วยเวลา 6 และ 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเม็ดที่เตรียมได้ไปศึกษาผลของปริมาณ Ti ที่เพิ่มขึ้น และปริมาณสารเจือต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยเงื่อนไขและสัญลักษณ์ของผงวัสดุ และเม็ดวัสดุที่เตรียมได้ ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดไว้ดังตารางที่ 3-2

ตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (ประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

หลักการทำงานของ TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้ผ่านไปยังเลนส์รวบรวม (Condenser Lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารตัวอย่าง (Specimen) ที่จะศึกษาไป ซึ่งสารตัวอย่างที่ศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก หรือเป็นอนุภาคผงที่ละเอียดมาก (อยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) นอกจากจะมีการกระเจิงของอนุภาคแล้วยังมีการเลี้ยวเบนแทรกสอดเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านสารตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายสัญญาณเพื่อให้ได้ภาพที่มีรายละเอียดชัดเจนมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector Lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง ซึ่งสามารถบันทึกภาพในรูปแบบต่างๆ ได้ด้วยกล้อง CCD ความละเอียดสูง ดังแสดงในภาพที่ (3-9)



ภาพที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM)

วิธีการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อนำมาถ่ายภาพด้วย TEM จึงมีหลายวิธีในที่นี้จะนำเสนอกรณีที่วัสดุหรือสารตัวอย่างนั้นเป็นผงละเอียด ซึ่งขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานก่อนนำไปถ่ายมีดังนี้ นำสารตัวอย่างผสมกับเอทิลแอลกอฮอล์ แล้วจึงนำเข้าเครื่องอัลตราโซนิก เพื่อใช้คลื่นเสียงความถี่สูงช่วยให้เกิดการกระจายตัวของผงผลึก จากนั้นพักทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง แล้วหยดสารที่ได้ลงบนแผ่น Grid ที่ทำด้วยทองแดงเคลือบด้วยคาร์บอนเมื่อแห้งแล้วจึงนำเข้าเครื่อง TEM จากภาพรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นวงกลม สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสปลอมปนที่มีในสารตัวอย่างได้ โดยการวัดระยะเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละวงที่ปรากฏ แล้วทำการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบจากสมการ (3-3)

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (3-3)$$

โดยที่ R คือ ระยะจากจุดศูนย์กลาง (000) ถึงตำแหน่งบนเส้นรอบวงของวงกลมที่ปรากฏลดทลายการเลี้ยวเบนของระนาบ (hkl) ใด ๆ

d_{hkl} คือ ค่าระยะระหว่างระนาบ (hkl)

λ คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้ (ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 0.0025 nm)

L คือ ความยาวกล้อง (Camera Length, ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 0.680 m)

โดยงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง TEM ซึ่งตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น รุ่น TECNAI G² 20 ผลิตโดยบริษัท FEI ประเทศอังกฤษ

3.2.3 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) เป็นเทคนิคการถ่ายภาพที่มีระยะชัดลึกและอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสง เนื่องจากใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความยาวคลื่นสั้น (คลื่นอิเล็กตรอน) เป็นตัวสร้างภาพและความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ทำให้ภาพที่ได้มีความชัดลึกสูง หลักการทำงานของเครื่องโดยทั่วไปคือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) โดยอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นเป็นลำตกกระทบบนวัสดุตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของวัสดุตัวอย่างและเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบวัสดุตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของวัสดุตัวอย่าง ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งถูกนำไปขยายและแปลสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอซีอาร์ที (CRT) โดยสามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกได้บนฟิล์ม สัญญาณชนิดนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณนี้เรียกว่า ภาพ

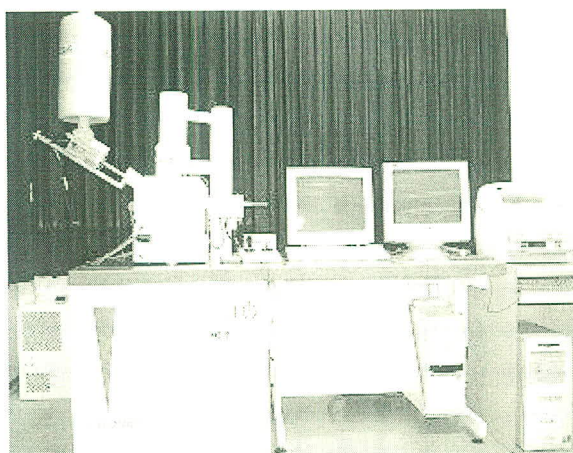
อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) ความสว่างของภาพขึ้นอยู่กับพื้นผิวของวัสดุตัวอย่าง ถ้าพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างมีความราบเรียบภาพที่ได้จะสว่างน้อยกว่าพื้นผิวที่ขรุขระ นอกจากนี้แล้วยังสามารถติดตั้งอุปกรณ์พิเศษเพื่อตรวจสอบสัญญาณในรูปแบบอื่นๆ ที่เกิดขึ้น เช่น

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) ตรวจวัดได้โดยการติดตั้งหัววัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons detector) สัญญาณชนิดนี้เกิดจากอิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนกลับหมด โดยช่วยในการบอกรายละเอียดของรูปร่างและองค์ประกอบของตัวอย่างในส่วนที่ลึกเกินกว่าที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิทำการตรวจสอบได้ โดย BSE จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง โดยให้ความแตกต่างบนพื้นผิวในลักษณะที่แบ่งออกเป็น เฟสสว่างและเฟสมืด ขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ (Z) ที่ผสมอยู่ในวัตถุนั้น ธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่าจะมีเฟสที่สว่าง กว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า

เอกซเรย์ (X-Ray) ตรวจวัดได้โดยการติดตั้งระบบ อีดีเอส (EDS: X-ray dispersive spectroscopy) โดยให้ข้อมูลลักษณะบอกเป็นธาตุที่ประกอบอยู่ในวัตถุนั้น โดยแสดงออกมาเป็นกราฟหรือพื้นที่ภาพที่แทนด้วยสีเพื่อบอกตำแหน่งที่อยู่ของธาตุนั้นๆ

การเตรียมวัสดุสำหรับการศึกษาด้วย SEM เตรียมโดยการเคลือบทองลงบนผิวของวัสดุเพื่อให้วัสดุสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งเครื่องเคลือบทอง (sputter coater) ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ผลิตโดยบริษัท FISON รุ่น POLARON SC500 โดยใช้กระแส 25 mA เวลาที่ใช้เคลือบนาน 3 นาที และในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ตั้งอยู่ที่ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ รุ่น 1450VP รูปภาพดังแสดงในภาพที่ 3-10

จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM สามารถหาขนาดของเกรนของวัสดุเซรามิกได้โดยวิธีการวิเคราะห์จากภาพ (image analysis) โดยการเทียบสเกลจากภาพถ่ายแล้วทำการหาขนาดเกรนเฉลี่ย



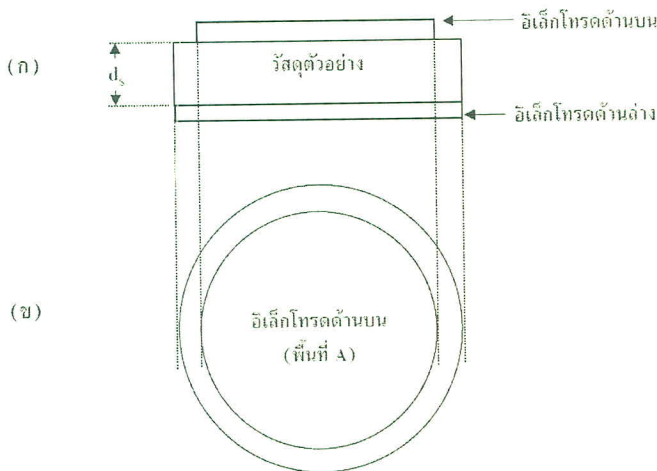
ภาพที่ 3-10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

3.3 การศึกษาผลของปริมาณ Ti และสารเจือ Pr, Sr, และ Sn ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก

สำหรับวัสดุตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคโครงสร้างและคุณลักษณะพื้นฐานแล้ว ได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและ นอนโอห์มมิก (non-ohmics) ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz โดยศึกษาผลของเวลาที่แตกต่างกัน 6 และ 10 ชั่วโมง ในการเผาผนึกวัสดุ CCT_{0.35}O ที่อุณหภูมิ 1060 °C แล้วศึกษาผลของสารเจือ Pr, Sr และ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ นอนโอห์มมิก (non-ohmics) ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz โดยการวัดใช้โวลเตจของการสั้น 1 โวลต์ สำหรับขั้นตอนการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก ระบบและหลักการทำงานของเครื่อง และขั้นตอนการวัด มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.3.1 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

ในการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCT_{0.35}O, CPrCT_{0.35}O, CSrCT_{0.35}O และ CCT_{0.35}SnO เริ่มต้นด้วยการขัดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างทั้งสองด้านให้เรียบและมีความหนาสม่ำเสมอด้วยกระดาษทรายที่มีความละเอียด 1,500 ไมครอน (μm) หลังจากนั้นทำความสะอาดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดยการล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดผงขัดที่ตกค้างจากการขัดด้วยกระดาษทราย แล้วทำให้แห้งด้วยการเป่าด้วยลมร้อน หลังจากนั้นวัดความหนาของวัสดุตัวอย่างด้วยไมโครมิเตอร์ โดยทำการวัดที่จุดต่างๆ 5 จุดแล้วนำมาเฉลี่ยเป็นค่าความหนา (d_s) ของวัสดุตัวอย่าง ขั้นตอนสุดท้ายนำวัสดุตัวอย่างมาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrodes) ที่บริเวณผิวทั้งสองด้าน และวัสดุที่ใช้ทำขั้วอิเล็กโทรดในงานวิจัยนี้คือ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ใช้ทองในการทำขั้วไฟฟ้า โดยใช้เครื่องเคลือบทอง (sputter coater) ซึ่งเป็นเครื่องเคลือบทองที่มีอยู่ที่ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น รุ่น POLARON SC500 ของบริษัท FISONs โดยใช้กระแสในการเคลือบ 25 มิลลิแอมป์ (mA) และเคลือบ 2 ครั้ง ครั้งละ 8 นาที โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดด้านล่าง (bottom electrode) ต้องเคลือบด้วยทองจนเต็มพื้นที่ ส่วนอิเล็กโทรดด้านบน (top electrode) ต้องเคลือบด้วยทองเป็นพื้นที่วงกลม A ที่มีขนาดเล็กกว่าพื้นที่หน้าตัดของเม็दวัสดุ โดยแผนภาพแสดงการเคลือบทองของเม็दวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 3-11



ภาพที่ 3-11 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า อิเล็กโทรดด้านบน

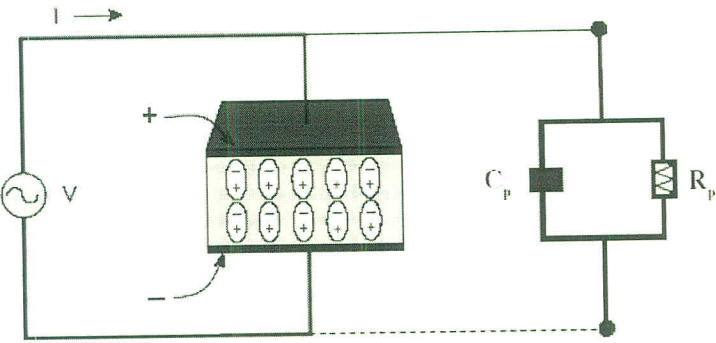
3.3.2 ระบบและหลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

การทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างในงานวิจัยนี้ ทดสอบโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) ที่ตั้งอยู่ ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ข้อดีของเครื่องมือดังกล่าวนี้คือสามารถวัดได้ในช่วงความถี่กว้าง (100 Hz – 40 MHz) และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง อีกทั้งมีราคาต่ำ (เมื่อเทียบกับอุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์ในย่านความถี่ไมโครเวฟ) โดยการใช้การวัดค่าในโหมดของการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (impedance measurement) ตัวแปรที่สามารถวัดได้ประกอบด้วยค่าต่างๆ ดังต่อไปนี้คือ อิมพีแดนซ์ (impedance, $|Z|$), แอดมิตแตนซ์ (admittance, $|Y|$), θ (phase), ความต้านทานไฟฟ้า (resistance, R), รีแอกแตนซ์ (reactance, X), ความนำไฟฟ้า (conductance, G), ซัสเซปแตนซ์ (susceptance, B), ความเหนี่ยวนำไฟฟ้า (inductance, L), ความจุไฟฟ้า (capacitance, C), แฟกเตอร์การสูญเสีย (dissipation factor, D) และ Q (quality factor) สำหรับหลักการทำงานของเครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) คือ วงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายในเครื่องทำหน้าที่ผลิตคลื่นไฟฟ้าที่มีความถี่ต่างๆ ในช่วงของการใช้งานเพื่อส่งให้กับวงจรในการวัดและนำค่าที่ได้นี้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์เพื่อแปลผลดังแสดงในแผนภาพที่ 3-12



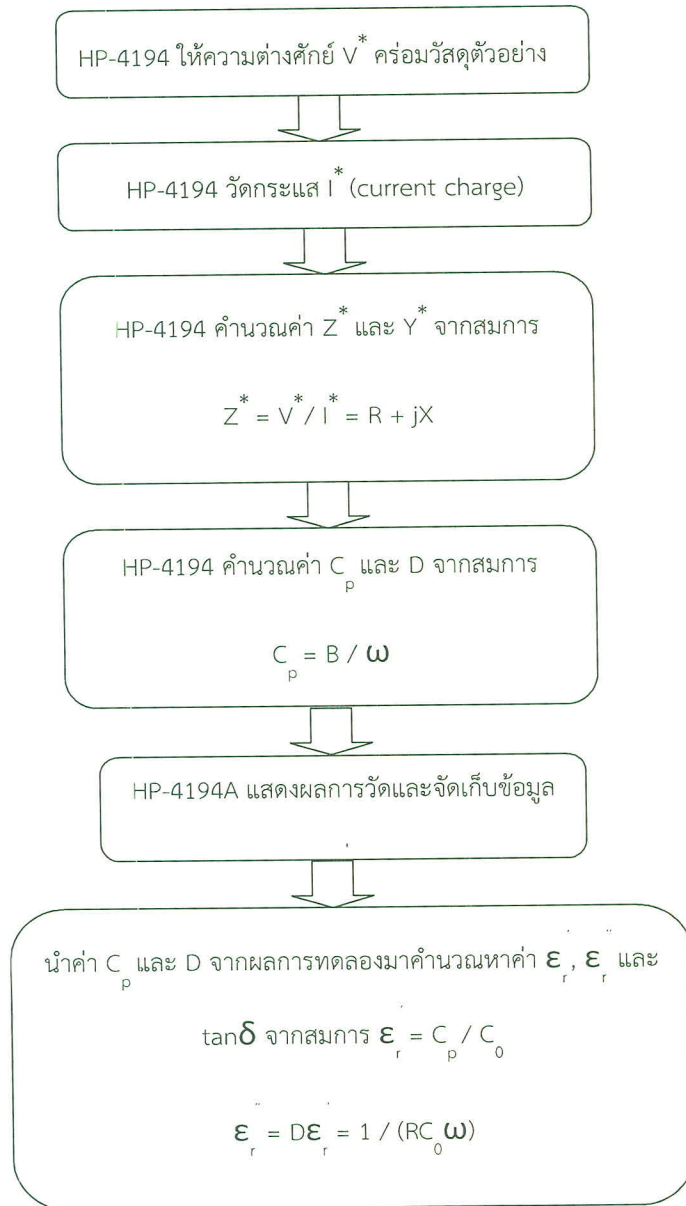
ภาพที่ 3-12 หลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A)

สำหรับหลักการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้ ใช้หลักการของตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนาน โดยไดอิเล็กตริกแทนด้วยวัสดุเซรามิกที่นำมาทดสอบและส่วนของแผ่นคู่ขนานแทนด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมบนผิวหน้าทั้งสองด้านของวัสดุตัวอย่าง ดังแสดงในภาพที่ 3-13



ภาพที่ 3-13 ระบบทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก

จากภาพที่ 3-13 เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคลื่นไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ ต่อเชื่อมกับส่วนที่ออกแบบมาเป็นเซลล์เพื่อทดสอบตัวเก็บประจุ ในการทดลอง เซลล์ดังกล่าวนี้แทนด้วยวัสดุเซรามิก ไดอิเล็กตริกที่ขั้วอิเล็กโทรดจากการเคลือบด้วยทอง และเซลล์ดังกล่าวนี้ถูกพิจารณาว่าเป็นวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวเก็บประจุ (C_p) และตัวต้านทาน (R_p) ที่ต่อกันแบบขนาน โดย C_p เป็นส่วนที่แสดงถึงการเก็บประจุไฟฟ้า และ R_p เป็นส่วนที่แสดงการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าในรูปของความร้อน แผนภาพแสดงหลักการคำนวณและประมวลผลข้อมูลแสดงดังภาพที่ 3-14



ภาพที่ 3-14 หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้

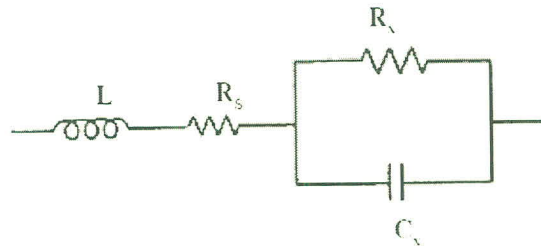
หมายเหตุ $\omega = 2\pi f$ เมื่อ f คือ ความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้

$C_0 = A\epsilon_0/d_s$ เมื่อ A คือ พื้นที่ของอิเล็กโทรด (m^2), d_s คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (m) และ

ϵ_0 คือ สภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ (permittivity of free space) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.845×10^{-12} F/m

ภาพที่ 3-13 และ 3-14 เป็นการแสดงหลักคำนวณและประมวลผลโดยไม่พิจารณาถึงความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยทั่วไปแล้วการประมวลผลของเครื่อง

ในการทดลองได้พิจารณาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากชุดอุปกรณ์ของการทดลองด้วย ดังแสดงในภาพที่ 3-15



ภาพที่ 3-15 วงจรไฟฟ้าแสดงระบบการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกเมื่อพิจารณาผลของความผิดพลาดเนื่องจาก สายส่งสัญญาณและอิเล็กทรอนิกส์

ดังนั้น Z^* ของวงจรไฟฟ้าในภาพที่ 3-15 คือ

$$\begin{aligned} Z^* &= R + Xj \\ &= R_s + \frac{R_x}{1 + (\omega R_x C_x)^2} + j \frac{\omega L - \omega^2 R_x C_x (1 - \omega L)}{1 + (\omega R_x C_x)^2} \end{aligned} \quad (3-4)$$

เมื่อ R_s และ L คือความต้านทานไฟฟ้าและค่าความเหนี่ยวนำไฟฟ้าเนื่องจากสายส่งสัญญาณและอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นเพื่อต้องการลดค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องออกแบบให้สายส่งสัญญาณมีความยาวน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้และกันสัญญาณรบกวนได้ดี โดยผลของความเหนี่ยวนำไฟฟ้าจะแปรตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อความถี่สูงมากพอ (มากกว่า 1 MHz) อาจทำให้เกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ (resonance) ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz

สำหรับความผิดพลาดที่มีสาเหตุมาจากอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการโพลาไรเซชันระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง (Electrode polarization, $\bar{P}_{ie}$) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดย $\bar{P}_{ie}$ จะมีขนาดเพิ่มมากขึ้นเมื่อสภาพนำไฟฟ้าของผิวหน้าวัสดุตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นและความถี่ต่ำลง ผลที่ตามมาเนื่องจากการเกิด $\bar{P}_{ie}$ คือการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่าง สำหรับในงานวิจัยนี้ไม่พิจารณาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากสายส่งสัญญาณเนื่องจากมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุไดอิเล็กตริกที่เตรียมได้ และในส่วนของผล $\bar{P}_{ie}$ ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของเม็ดวัสดุ และยังถือว่าเป็นข้อโต้แย้งในหลายกลุ่มนักวิจัย เนื่องจากนักวิจัยจากบางกลุ่มเชื่อว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบ วัสดุ CCTO เกิดจาก

ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ [14, 21] ในขณะที่อีกกลุ่มเชื่อว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ ที่มีองค์ประกอบ แบบ CCTO มีสาเหตุมาจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายกับ IBLC และ $\bar{P}_{ie}$ มีผลน้อยมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO [13] โดยในส่วนของงานวิจัยนี้ไม่พิจารณาผลของ $\bar{P}_{ie}$

3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

1) เปิดเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า HP-4194 และเปิดโปรแกรมควบคุมการวัด และบันทึกข้อมูล

2) รอให้เครื่องพร้อมทำงานประมาณ 30 นาที

3) ตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวัด ดังนี้

- ความถี่เริ่มต้นและความถี่สุดท้ายของการวัด คือ 100 Hz และ 10 MHz

ตามลำดับ

- ตั้งค่าการวัดตามแกนความถี่เป็นแบบลอการิทึม และวัดทั้งหมด 51 จุดตลอด

ช่วงของความถี่ที่วัด

- ตั้งค่าโวลเตจการสั่น (oscillation voltage) 1 โวลต์

- ตั้งค่าในโหมดของการวัดค่าอิมพีแดนซ์เป็นการวัดค่า C_p , D ซึ่งหมายถึงการวัด

ค่าความจุไฟฟ้า และ แฟกเตอร์การสูญเสีย ($\tan\delta$)

4) ใส่วัสดุตัวอย่างในระบบที่สามารถปรับอุณหภูมิได้

5) ทำการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง

200 °C โดยทำการวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 10 °C

6) นำข้อมูลที่ได้จากการวัดไปคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (คำนวณโดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel)

3.4 การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของวัสดุเซรามิก

การศึกษาลักษณะเฉพาะของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (I) และความต่างศักย์ (V) ของวัสดุเซรามิก เป็นการศึกษาเพื่อหาค่าของสนามไฟฟ้าที่ส่งผงให้วัสดุไดอิเล็กตริกเริ่มสูญเสียสภาพความเป็นฉนวน (Breakdown electric field) และศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear properties) ทางไฟฟ้าของวัสดุโดยรายละเอียดการวัด การคำนวณ และการประมวลผล มีดังต่อไปนี้

ในการเตรียมวัสดุตัวอย่างเพื่อใช้ศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุที่เตรียมได้นั้นใช้วัสดุตัวอย่างเดียวกันกับที่ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก โดยการเคลือบด้วยทองทั้งสองข้าง ดังแสดงรายละเอียด ในภาพที่ 3-11

3.4.1 หลักการทำงานของเครื่องมือ Resistivity Adapter (Keithley Model 6105)

ชุดเครื่องมือ Resistivity Adapter (Keithley Model 6105) เป็นเครื่องมือที่วัดได้ทั้งค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งการวัดค่ากระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าสูง (High Voltage Supply Keithley Model 247) ซึ่งทำหน้าที่ให้ความต่างศักย์เพื่อสร้างสนามไฟฟ้าภายในวัสดุ สำหรับการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ในวัสดุทดสอบทำได้โดยการเพิ่มความเร็วนรอบในการหมุนของมอเตอร์ ที่เป็นระบบในการทดลอง ซึ่งมีความเร็วของมอเตอร์ ดังแสดงในตารางที่ 3-4 และใช้ programmable Electrometer (Keithley Model 617) วัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อค่ากระแสไฟฟ้า (I) ที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 5.5 mA จะต้องหยุดให้ความต่างศักย์แก่วัสดุ เนื่องจากชุดทดสอบสามารถทนกระแสไฟฟ้าได้สูงสุดแค่ 7 mA

ตารางที่ 3-4 แสดงความเร็วในการหมุนมอเตอร์ในเครื่องทดสอบกระแสและความต่างศักย์

ระดับความเร็วมอเตอร์	อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา (V/s)
1	0.45
2	0.95
3	1.33
4	1.93

ในงานวิจัยนี้ทดลองความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ที่อุณหภูมิห้อง โดยค่าที่ได้จากการทดลองประกอบด้วย ค่ากระแสไฟฟ้า (I) และเวลาที่วัดกระแสไฟฟ้า (t) ซึ่งสามารถคำนวณเป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าได้โดยนำเวลาที่ใช้ในการวัดค่ากระแสไปคูณกับอัตราการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3-4 สำหรับวัสดุที่เตรียมในการทดลองนี้เป็นวัสดุแบบแผ่นคู่ขนานทำให้ภายในวัสดุมีความสม่ำเสมอ ดังนั้นกระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองสามารถพิจารณาเป็นกรณีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) ในหน่วยมิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร (mA/m²) และสนามไฟฟ้า (Electric Field, E) ในหน่วย โวลต์ต่อเซนติเมตร (V/cm) ตามลำดับ

จากกฎของโอห์ม (Ohm’s Law) กล่าวว่า “สำหรับวัสดุบางชนิดมีอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) ต่อสนามไฟฟ้า (E) เป็นค่าคงตัวหรือเท่ากับค่าสภาพนำไฟฟ้าของ (σ) ตัวนำดังสมการ”

$$\sigma = \frac{J}{E}$$

(3-5)

จากสมการที่ (3-5) วัสดุที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เป็นไปตามกฎของโอห์ม จะเรียกวัดค่าเหล่านั้นว่า โอห์มมิก (Ohmic) ส่วนวัสดุที่ไม่เป็นไปตามกฎของโอห์มจะเรียกว่า นอนโอห์มมิก (Non-Ohmic) โดยสังเกตได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและสนามไฟฟ้า ซึ่งวัสดุชนิดใดเป็นไปตามกฎของโอห์มกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง ส่วนวัสดุใดที่ไม่เป็นไปตามกฎของโอห์มวัสดุนั้นจะเป็นกราฟแบบพาราโบลา ซึ่งเมื่อวัสดุที่นำมาทดสอบการนำไฟฟ้าแล้วพบว่าไม่เป็นไปตาม กฎของโอห์มจะสามารถหาสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear coefficient, α) ในวัสดุทดสอบนั้นได้ ดังสมการที่ 3-6

$$\alpha = \frac{\log(J_2 / J_1)}{\log(E_2 / E_1)} \tag{3-6}$$

เมื่อ

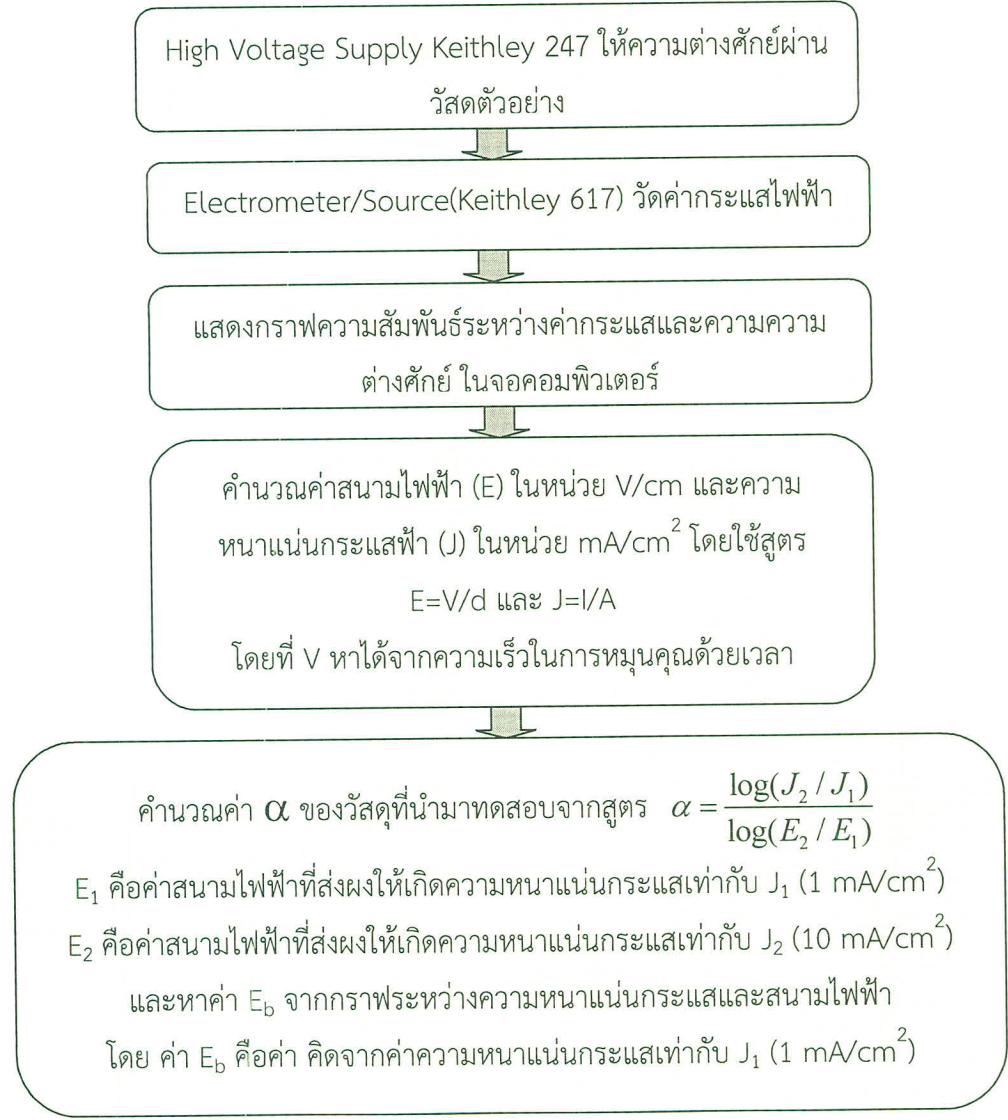
- E_1 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_1 (1 mA/cm²)
- E_2 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_2 (10 mA/cm²)

โดยที่จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และค่าสนามไฟฟ้า (E) ค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) เท่ากับ 1 mA/cm² เป็นค่าสนามไฟฟ้า (Breakdown Electric Field, E_b) ที่บ่งบอกถึงการเริ่มสูญเสียสภาพความเป็นฉนวนในวัสดุที่นำมาทดสอบ

3.4.2 ขั้นตอนการทดลอง

- 1) เปิดเครื่อง Resistivity Adapter Keithley Model 6105 โปรแกรมควบคุม และบันทึกข้อมูล จากนั้นรอประมาณ 20 นาทีเพื่อให้เครื่องพร้อมใช้งาน
- 2) Setup เพื่อตั้งชื่อไฟล์ที่จะบันทึกในคอมพิวเตอร์
- 3) ตั้งความเร็วมอเตอร์ เพื่อเพิ่มความต่างศักย์ในระบบการทดลอง โดยมีให้เลือก 4 ระดับขึ้นอยู่กับความเป็นฉนวนของวัสดุที่นำมาทดสอบว่าจะใช้ระดับใดขึ้นอยู่กับความเหมาะสม โดยแต่ละระดับแสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 3-4
- 4) เตรียมวัสดุทดสอบในซิลิโคนเหลว แล้วเริ่มทดลองโดยการเปิดโปรแกรมบันทึกข้อมูล พร้อมกับการเปิดเครื่องให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า
- 5) หยุดให้ความต่างศักย์และปิดอุปกรณ์การทดลองพร้อมกัน เมื่อกระแสไฟฟ้าที่อ่านที่โปรแกรมเท่ากับ 5.5 mA
- 6) บันทึกข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งประกอบด้วยกระแสไฟฟ้า (I) และเวลาที่ใช้ในการวัดกระแสไฟฟ้า (t)
- 7) นำค่าที่ได้จากการทดลองมาคำนวณเพื่อหาค่า สัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear coefficient, α) และ ค่าสนามไฟฟ้า (Breakdown Electric Field, E_b) ในวัสดุที่นำมา

ทดสอบ โดยแผนภาพการศึกษาค่าความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ในวัสดุที่เตรียมได้ แสดงในภาพที่ 3-16



ภาพที่ 3-16 แผนภาพแสดงการวัดและคำนวณค่า α และ E_b ในวัสดุเซรามิกด้วยเครื่อง Resistivity Adapter Keithley Model 6105