



การเตรียม โครงสร้างจุลภาค และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น

(กระแส-ความต่างศักย์)ของอนุภาคนาโน

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ เตรียมด้วย

วิธีสารละลายโพลีเมอร์

ไฟโลโรซิส

โดย

ธานินทร์ ปัจจุโส

สนับสนุนงบประมาณโดย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2558

Preparation, microstructure, and nonlinear (I-V)
properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ nanoparticles
prepared by polymer pyrolysis
solution method

By

Thanin Putjuso

Granted by

Rajamangala University of Technology Rattanakosin

Fiscal year 2015

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ร่วมวิจัยทุกท่านที่กรุณาให้แนวคิดและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนแนวทางการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาในการดำเนินงานวิจัย สาขาศึกษาทั่วไป คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตวังไกลกังวล ที่ให้เวลาส่วนหนึ่งกับผู้วิจัยในการทำการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง ณ สถานที่ต่างๆ และขอขอบคุณ รศ.ดร. เอกพรรณ สวัสดิ์คีติง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่กรุณาให้คำแนะนำในเรื่องการวิเคราะห์ผลงานวิจัย และการส่งผลงานวิจัยเพื่อเผยแพร่

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานต่างๆ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยนี้ โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีให้การสนับสนุนด้านงบประมาณการวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวัดค่าไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสีย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำการทดลองและการใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตวังไกลกังวล ที่ให้การช่วยเหลือในการทดลองงานวิจัย รวมทั้งทุนสนับสนุนงานวิจัยที่ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ธานินทร์ ปัจจุโส และคณะ
สิงหาคม 2558

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : A38/2558

ชื่อโครงการ : การเตรียม โครงสร้างจุลภาค และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (กระแส-ความต่างศักย์) ของอนุภาคนาโน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร.ธานินทร์ ปัจจุโส รศ.ดร. เอกพรรณ สวัสดิ์ชิตัง และ ดร. ธีระพนธ์ แยมวงษ์

งานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ (CCTSO) โดยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส องค์ประกอบเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่เตรียมได้ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM-EDS) ผลการศึกษาด้วย XRD พบว่า อนุภาคผงและวัสดุเซรามิก CCTSO ประกอบด้วยพีคหลักของวัสดุแคลเซียมไททานेट (CCTO) ผลการศึกษาด้วย SEM พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ และเกรนที่มีขนาดเล็ก โดยพบปริมาณ Sn เพิ่มขึ้นเมื่อศึกษาด้วย EDS ในวัสดุเซรามิก CCTSO ที่เจือ Sn เพิ่มขึ้น วัสดุเซรามิกไม่เจือ Sn ที่เผาที่ $1015^\circ\text{C}/10\text{h}$ แสดงพฤติกรรมความเป็นวัสดุไดอิเล็กตริก (ϵ') และมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียต่ำ ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.017 และมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วง -50 ถึง 125°C ซึ่งผลที่การทดลองที่ได้รับนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้นี้สามารถนำไปประยุกต์ในตัวเก็บประจุได้ ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ สำหรับวัสดุเซรามิกที่เจือ Sn มีค่าสูงขึ้นเมื่อเจือด้วย Sn เพิ่มขึ้น โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 190,182 เมื่อเจือ Sn เท่ากับ 15% นอกจากนี้ วัสดุเซรามิก CCTSO ที่เตรียมได้แสดงพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้น โดยพบว่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) และ ค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้วัสดุไดอิเล็กตริกสูญเสียสภาพความเป็นฉนวน (E_b) มีค่าสูงสุดเท่ากับ 10.75 และ 2293.3 ตามลำดับ

คำสำคัญ : ใจแอนที่ไดอิเล็กตริก, การสูญเสียไดอิเล็กตริก, SEM, XRD.

E-mail Address : thanin.put@rmutr.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 ตุลาคม 2557 - 30 กันยายน 2558

Abstract

- Code of project** : A38/2558
- Project name** : Preparation, microstructure, and nonlinear (I-V) properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared by polymer pyrolysis solution method
- Researcher** : Asst. Prof. Dr. Thanin Putjuso, Assoc. Prof. Dr. Ekaphan Swatsithang and Dr. Teerapon Yamwong

This research is prepared the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ (CCTSO) powders by using the polymerpyrolysis (PP) method. Phase composition and microstructure were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD result displays the main peaks of CCTO for all powders and ceramics. The SEM study showed small and large grain sizes for the Sn-doped samples and the EDS displays increase amount of Sn with increasing Sn-doped sample. Interestingly, the undoped sample sintered at 1015°C for 10h displayed very low loss tangents ($\tan\delta\sim 0.017$) and giant dielectric constants ($\epsilon'\sim 10,942$) with temperature coefficients less than $\pm 15\%$ in the temperature range of $-50\text{--}125^\circ\text{C}$. These results indicate that the CCTSO prepared by PP method is a promising high- ϵ' material for practical capacitor application. For the Sn-doped samples, both dielectric constant and $\tan\delta$ are increase with increased Sn-doping. The highest dielectric constant of Sn-doped is about of 190,182 for 15% Sn-doped. In additionally, all samples ceramics showed non-linear characteristic and found that the highest non-linear coefficient (α) and breakdown field (E_b) values of 10.75 and 2293.3, respectively.

Keyword: giant dielectric, Dielectric loss tangent, SEM, XRD.

E-mail Address : thanin.put@rmutr.ac.th

Period of Project : October,1 2014 – September,30 2015

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1	
บทนำ	1
1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
3. ขอบเขตโครงการวิจัย	3
4. นิยามศัพท์	3
5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2	
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO	5
2. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO	9
3. การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก	39
บทที่ 3	
วิธีการดำเนินการวิจัย	44
1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	44
2. ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	45
3. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิจัย	49
บทที่ 4	
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	64
1. การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุผง CCTSO ด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อน (TG-DTA)	64
2. การศึกษาการศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของวัสดุผง	79

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. การศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกด้วย XRD และ SEM-EDS	72
4. การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก	81
5. ผลการศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear Properties)	99
บทที่ 5	
สรุป ผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	105
1. สรุปผลการวิจัย	105
2. ข้อเสนอแนะ	106
บรรณานุกรม	107
ประวัติผู้วิจัย	109



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอนที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศาเซลเซียส	9
2-2	สรุปรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเจือไอออนโลหะต่างๆ ในวัสดุ CCTO	35
2-3	ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (volumetric efficiency) และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ	40
2-4	รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ	41
3-1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผง CCTSO	44
3-2	เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกเผาเคลือบที่ 900 °C/10h	47
3-3	เงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h	48
3-4	แสดงความเร็วในการหมุนมอเตอร์ในเครื่องทดสอบกระแสและความต่างศักย์	61
4-1	แสดงขนาดผลึกเฉลี่ย (D) ของวัสดุผงที่เผาเคลือบที่ 900 °C/10h เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	70
4-2	แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุเซรามิก และสารเจือ Sn ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h	78
4-3	แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุเซรามิก และสารเจือ Sn ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h	80
4-4	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') $\tan\delta$ (ที่ความถี่ 1 kHz และ 30 °C) และช่วงอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลง ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ (เปรียบเทียบกับความถี่ 1 kHz และ 30 °C), ของวัสดุเซรามิก เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง	89
4-5	แสดงค่าความต้านทานของเกรน (R_g) และความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) (ที่อุณหภูมิ 150 °C) สำหรับวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h และ 1020 °C/10h	99
4-6	แสดง ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (α) และค่า E_b ที่ 1 mA/cm ² ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h และ 1020 °C/10h	104

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	แสดงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ BaTiO ₃	6
2-2	การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าไดอิเล็กตริก สำหรับวัสดุ BaTiO ₃	6
2-3	แสดงโครงสร้างของ CaTiO ₃ ซึ่งประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO ₆ เชื่อมต่อกันด้วย ระนาบของ CuO ₄	7
2-4	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายพื้นผิววัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM)	8
2-5	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (tanδ) ของวัสดุ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450 °C ที่ความถี่ 1 MHz	10
2-6	แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่ 1 kHz ในวัสดุเซรามิก CCTO	11
2-7	แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) ค่า แทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) และ ความถี่ ω _o (ค) ณ ตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก CCTO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz	13
2-8	แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และ ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) ของผลึกเดี่ยว CCTO ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz	16
2-9	(ก) แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากผลการทดลอง (จุด) กับแบบจำลองของเดบาย (เส้นทึบ) ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log ₁₀ (T) กับ 100/T	17
2-10	แผนภาพแสดงวงจรไฟฟ้าที่ใช้แทนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน (R _g , C _g) และขอบเกรน (R _{gb} , C _{gb}) ในวัสดุ CCTO	19
2-11	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log(σ(S.cm) ⁻¹) กับ 1000/T (K ⁻¹)	20

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-12	แสดงโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว	21
2-13	การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรด ทำจากโลหะ และวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (silver paint) (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N ₂ และอิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N ₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม (ง) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้ บรรยากาศ O ₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม	23
2-14	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเทียบกับความถี่ที่ความหนาแตกต่างกันของวัสดุเซรามิก CCTO	23
2-15	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน (ก) ขนาดเกรน 1.3 ± 0.4 μm (ข) ขนาดเกรน 1.2 ± 0.4 μm (ค) ขนาดเกรน 4.1 ± 1.8 μm	24
2-16	แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน 1.2 ± 0.4 μm (ก) ขนาดเกรน 1.3 ± 0.4 μm (ข) และ ขนาดเกรน 4.1 ± 1.8 μm (ค)	25
2-17	ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1,100 °C (ก) วัสดุเซรามิก MP1-3 (ภาพแทรกแสดงลักษณะของเกรนขนาดเล็ก) (ข) วัสดุเซรามิก AM1-3 (ค) วัสดุเซรามิก AM1-16 (ง) วัสดุเซรามิก AM2-3	27

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-18	การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดโพลีแลกทริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดโพลีแลกทริก ของ CCTO ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C ภายใต้อุณหภูมิบรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	28
2-19	แสดงพีคหลักของ CCTO ที่เจือด้วย Sr ที่ตำแหน่ง Ca ที่ปริมาณสารเจือที่แตกต่างกัน	29
2-20	แสดงค่าคงที่ไดโพลีแลกทริก (ก) และค่า $\tan\delta$ (ข) เทียบกับความถี่ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25)	30
2-21	แสดงการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่แลคทริก เมื่อปริมาณสารเจือ x เพิ่มขึ้น (ก) และ (ข) แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20) เมื่อเผาผนึกที่ 1080 °C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมงในอากาศ	31
2-22	แสดงความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20)	31
2-23	แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง	32
2-24	แสดงค่าคงที่ไดโพลีแลกทริกและค่า $\tan\delta$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง	33
2-25	แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง	34
2-26	แสดงภาพสเปกตรัมของ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ที่ตำแหน่ง (ก) Ti และ (ข) Cu วัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$)	34
2-27	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V curve) ที่เกิดในวาริสเตอร์	37
2-28	แผนภาพการต่อวงจรไฟฟ้าเข้ากับวาริสเตอร์	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-29	แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เป็นวาริสเตอร์ที่ประกอบองค์ประกอบที่เป็นเกรน และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (IGLs) (ก) โครงสร้างจากการทดลอง และ (ข) โครงสร้างในทางอุดมคติ	38
2-30	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแส (I) และสนามไฟฟ้า (E) ที่แสดงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุวาริสเตอร์	38
2-31	ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ	40
2-32	สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประดิษฐ์ เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ	42
3-1	แผนภาพการสังเคราะห์วัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	49
3-2	เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส	50
3-3	เครื่องชั่งดิจิทัลที่ให้ความละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง	50
3-4	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	50
3-5	เตาอบที่เพิ่มอุณหภูมิได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส	51
3-6	บีกเกอร์ที่ใช้ในการทดลอง	51
3-7	ถ้วยอลูมินา (Alumina Crucible)	51
3-8	ลักษณะการจัดวางตัวอย่าง เมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ และอุปกรณ์ตรวจวัด	52
3-9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	55
3-10	การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า อิเล็กโทรดด้านบน	56
3-11	หลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A)	57
3-12	ระบบทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก	57
3-13	หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้	58

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
3-14	หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้	59
3-15	แผนภาพแสดงการวัดและคำนวณค่า α และ E_b ในวัสดุเซรามิกด้วยเครื่อง Resistivity Adapter Keithley Model 6105	61
4-1	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-0	65
4-2	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-1	65
4-3	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-5	66
4-4	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-10	66
4-5	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-15	67
4-6	แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-20	67
4-7	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-2.5, CCTSO-5, CCTSO-10 และ CCTSO-20 เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรโรซิส	70
4-8	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สำหรับวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1015 °C (CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-2.5A, CCTSO-5A, CCTSO-10A และ CCTSO-20A) (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จาก 34-34.8 องศา	74
4-9	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ขยายที่ระนาบ 220 สำหรับวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1020 °C (CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-2.5B, CCTSO-5B, CCTSO-10B และ CCTSO-20B) โดยใช้เวลา 10 h	75

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-10	77
<p>ภาพถ่าย SEM สำหรับวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h (ก) CCTSO-0A (ข) CCTSO-1A (ค) CCTSO-5A (ง) CCTSO-10A (จ) CCTSO-15A และ (ฉ) CCTSO-20A</p>	
4-11	78
<p>กราฟแสดงการศึกษาปริมาณสารเจือ Sn ด้วยเทคนิค EDS ในตัวอย่างวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h</p>	
4-12	79
<p>ภาพถ่าย SEM สำหรับวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h (ก) CCTSO-0B (ข) CCTSO-1B (ค) CCTSO-5B (ง) CCTSO-10B (จ) CCTSO-15B และ (ฉ) CCTSO-20B</p>	
4-13	80
<p>กราฟแสดงการศึกษาปริมาณสารเจือ Sn ด้วยเทคนิค EDS ในตัวอย่างวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h</p>	
4-14	82
<p>การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ (ที่อุณหภูมิห้อง) ของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ สำหรับวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h (ก, ข) 1020 °C/10h (ค, ง)</p>	
4-15	85
<p>กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-ฉ1) และ ค่า $\tan\delta$ (ก2-ฉ2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง</p>	
4-16	87
<p>กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-ฉ1) และ ค่า $\tan\delta$ (ก2-ฉ2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง</p>	
4-17	90
<p>แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิจาก -50 °C ถึง 200 °C และช่วงอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลง ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h (ก และ ข) และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C/10h (ค และ ง)</p>	

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-18	(ก1-ฉ1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (ก2-ฉ2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1015 °C/10h	94
4-19	(ก1-ฉ1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (ก2-ฉ2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1020 °C/10h	96
4-20	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1000/T$ สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1015 °C/10h และ (ข) 1020 °C/10h	98
4-21	(ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(E)$ กับ $\text{Log}(J)$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ที่อุณหภูมิห้อง (30 °C)	101
4-22	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(E)$ กับ $\text{Log}(J)$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ที่อุณหภูมิห้อง (30 °C)	102



บทที่ 1

บทนำ

1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้มีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากความต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็กลงมากๆ และมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น ดังนั้นวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจึงได้เข้ามามีบทบาทสำคัญทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเหล่านี้สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่างๆ ดังเช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และสิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory device) โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุจะเป็นปัจจัยหลักในการลดขนาดและคงประสิทธิภาพของอุปกรณ์เหล่านี้ได้ โดยทั่วไปวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงหรือที่เรียกว่า “ไอออนไดอิเล็กตริก” จะมีอยู่หลายกลุ่มด้วยกันแต่ที่ได้รับความสนใจและทำการศึกษากันอย่างต่อเนื่อง คือ วัสดุ แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO) [1], นิเกิลออกไซด์เจือลิเทียมไททาเนียม ($\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$, LTNO) [2,3] และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) [4,5] ในบรรดาวัสดุไอออนไดอิเล็กตริกที่ไดกล่าวถึงมาแล้วนั้น CCTO เป็นวัสดุไอออนไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจมากเป็นพิเศษและมีรายงานการวิจัยอย่างกว้างขวาง เนื่องจาก มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก ประมาณ 10^4 (ที่อุณหภูมิห้องและในช่วงค่าความถี่ต่ำกว่า 1 กิโลเฮิร์ตซ์) และที่สำคัญค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ 173-325 °C ตามรายงานการวิจัยครั้งแรกโดยกลุ่มของ Subramanian (2000) [1] นอกจากนี้ CCTO ยังเป็นวัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (lead-free) จากคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศดังกล่าวนี้ทำให้ CCTO เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านของการวิจัยพื้นฐานและการนำไปประยุกต์ใช้งาน [6] อย่างไรก็ตามจากรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุ CCTO ที่ผ่านมามีพบว่า ค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ยังมีค่าที่สูงอยู่มากประมาณ 0.20-0.40 ซึ่งไม่เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานจริง ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งค่าแทนเจนต์การสูญเสียไม่ควรมากกว่า 0.05 จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมามีการศึกษาผลของการเติมสารเจือต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) ในวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่ เป็นการเตรียม ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึก (sintering temperature) สูง และใช้เวลาในการเตรียมนานมากเพื่อให้สารเจือเข้าไปแทนที่องค์ประกอบหลักของ CCTO ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจในการเตรียมวัสดุ CCTO ที่ต่างออกไปจากวิธีเดิม เมื่อไม่นานมานี้มีรายงานการวิจัยการเตรียม CCTO บริสุทธิ์ด้วยวิธีสารละลาย [7-14] ซึ่งทำให้อุณหภูมิในการแคลไซต์ต่ำเพื่อให้ได้ผง CCTO ที่บริสุทธิ์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธี ปฏิกิริยาแบบของแข็ง อีกทั้งยังมีรายงานการเตรียมวัสดุ CCTO ด้วยวิธีสารละลายเจือด้วย

Zr[15], Ta [16], Zn [17], Er[18], Co [19] เมื่อไม่นานมานี้กลุ่มของ Lei Ni. (2010) [20] ได้ศึกษาโครงสร้าง และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction) พบว่าที่ความถี่ 10 กิโลเฮิรตซ์ เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือ Sn จาก 0 ถึง 0.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงจาก 79,846 เป็น 31,324 และค่า $\tan\delta$ ลดลงจาก 0.083 เป็น 0.062 และจากการศึกษาด้วย เครื่องมือวิเคราะห์ผิววัสดุ ((X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ลดลงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ต่อมากลุ่มของ Willian C. (2011) [21] ได้ศึกษาผลของสารเจือ ทินไอออน (Sn^{4+}) ใน ไทนาเนียมไอออน (Ti^{4+}) ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{12}$ โดยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (solid state reaction) ที่ใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ ($\text{CaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{CuO}, \text{SnO}_2$) ซึ่งผลของสารเจือ Sn ทำให้ค่าคุณสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear) ในวัสดุ CCTO ดีขึ้น แต่คุณสมบัติด้านไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO มีค่าลดลงเมื่อ ปริมาณสารเจือ Sn มีเพิ่มขึ้น จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่าการเตรียมผงวัสดุ CCTO ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน หรือใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างของอนุภาค CCTO มีคุณสมบัติที่ต่างกันออกไปและก็มีผลกับค่าความไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear) ในวัสดุ CCTO และจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีการศึกษาโครงสร้าง และความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุ CCTO เจือด้วย Sn ที่เตรียมจากผงวัสดุ CCTO ด้วยวิธีสารละลาย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายเพื่อเตรียมผงวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15$) โดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส (Polymer pyrolysis method) วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วย Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA), ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของผลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays diffraction, XRD), ศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM-EDX) ศึกษาสถานะออกซิเดชันของอะตอมเมื่อเจือด้วย Sn โดยเครื่องมือวิเคราะห์ผิววัสดุ ((X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) และความไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear) เมื่อเจือด้วย Sn ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 โมลเปอร์เซ็นต์

2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

2.1 เพื่อเตรียม ผงวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ [CCTSO] ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

2.2 เพื่อศึกษา การสลายตัวทางความร้อน โครงสร้างพื้นฐานและขนาดของอนุภาคของผงวัสดุ CCTSO โดยเทคนิค TG-DTA, XRD แล้วศึกษาภาพถ่ายพื้นผิวของผงและวัสดุ ด้วยเทคนิค SEM-EDX

2.3 เพื่อศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสีย และความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุเซรามิก CCTSO

3. ขอบเขตของโครงการวิจัย

3.1 เตรียมผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ [CCTSO] $x=0.00, 0.01, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20) โดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

3.2 ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของผงวัสดุ CCTSO ด้วย TG-DTA เพื่อหาช่วงอุณหภูมิ แคลไซต์

3.3 เผาแคลไซต์วัสดุผง CCTSO ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง (h)

3.4 ศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานของ เซรามิก และผงวัสดุ CCTSO โดยเทคนิค XRD, SEM-EDX

3.5 เผาผนึก (sinter) ผงวัสดุ CCTSO ที่อุณหภูมิ 1030 และ 1080 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง (h)

3.6 ศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) และความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุ CCTSO

4. นิยามศัพท์

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี รวมถึงผลของเวลาที่มีผลต่อคุณสมบัติ ไดอิเล็กตริก และสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น ดังนั้น จึงมีนิยามศัพท์ที่เกี่ยวข้องกับการวิจัยดังนี้

สัญลักษณ์	ความหมาย (ไทย)	ความหมาย (อังกฤษ)
A	พื้นที่หน้าตัดแผ่นเพลต	The plate capacitor of area
Z^*	อิมพีแดนซ์เชิงซ้อน	The complex impedance
Z'	ส่วนจริงของอิมพีแดนซ์	The real part of complex impedance
Z''	ส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์	The imaginary part of complex impedance
β	ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูง	The full width at half maximum
β_o	ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งจาก X-ray	The widths from the observed X-ray
β_i	ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งจากผลการวัด	The width due to instrumental effects
C^*	คาปาซิเทนเชิงซ้อน	The complex capacitance
C_g	คาปาซิเทนส่วนเกรน	The grain capacitance
C_{gb}	คาปาซิเทนส่วนขอบเกรน	The grain boundary capacitance
C_o	คาปาซิเทนสุญญากาศ	The vacuum capacitance
D	ขนาดผลึก	The crystallite size

d_{hkl}	ระยะห่างระหว่างระนาบ	The d-spacing
\vec{E}	สนามไฟฟ้า	The electric field
E_r	พลังงานกระตุ้น	The activation energy
ϵ^*	สภาพยอมไฟฟ้าเชิงซ้อน	The complex permittivity
ϵ'	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	The dielectric constant
ϵ''	ค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก	The dielectric loss
ϵ_0	ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ	The permittivity of free space ($8.8542 \times 10^{-14} F.cm^{-1}$)
d_s	ความหนาของตัวอย่าง	The thickness of the sample
I	กระแสไฟฟ้า	The current
k	ค่าคงที่ของโบลซ์มาน	The Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} J/K$)
R_{gb}	ความต้านทานขอบเกรน	The grain boundary resistance
R_g	ความต้านทานเกรน	The grain resistance
σ	ค่าสภาพนำไฟฟ้า	The conductivity
α	สัมประสิทธิ์ความเป็นเชิงเส้น	The nonlinear coefficient
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์	Temperature (Kelvin)
t	เวลา	Time
$\tan \delta$	ค่าแทนเจนต์การสูญเสีย	The dielectric loss tangent
τ	เวลาที่เกิดการผ่อนคลาย	The relaxation time

5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 5.1 สร้างองค์ความรู้ใหม่ ในวัสดุ CCTSO โดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไรซิส
- 5.2 ได้ศึกษาผลของการเตรียมที่มีต่อลักษณะเฉพาะ จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของพฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนของผงวัสดุ CCTSO ที่เตรียมได้
- 5.3 ได้ศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสีย ($\tan \delta$) และความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุ CCTSO เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไรซิส
- 5.4 ได้ผลงานวิจัยที่สามารถนำไปเสนอในที่ประชุมวิชาการ หรือตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานลงในวารสารทางวิชาการระดับชาติ/นานาชาติ ตลอดจนการนำไปเป็นกรณีศึกษาสำหรับอนาคตนาโน CCTSO โดยการใช้สารละลายโพลีเมอร์ไพโรไรซิส รวมทั้งใช้ประกอบการเรียนการสอนในวิชาต่างๆ ที่เกี่ยวกับการเตรียมวัสดุด้วยสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไรซิส

บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ได้กล่าวถึงวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ซึ่งประกอบด้วย พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ในตอนแรกของบทกล่าวถึงวัสดุที่ใช้เป็นเมทริกซ์คือ CCTO ซึ่งรายละเอียดประกอบด้วย ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี ผลของค่าคงที่ อุณหภูมิและปัจจัยอื่นๆ ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จุดเริ่มต้นของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO รวมทั้งผลของสารเจือ ที่เจือในตำแหน่ง Ca ตำแหน่ง Cu และตำแหน่ง Ti ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ค่าแทนเจนการสูญเสีย ($\tan\delta$) และ ค่าความไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และในหัวข้อสุดท้ายในบทนี้จะกล่าวถึงการประยุกต์ใช้งานของวัสดุเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ในวัสดุ CCTO ที่สามารถนำไปประยุกต์ในงานได้จริง

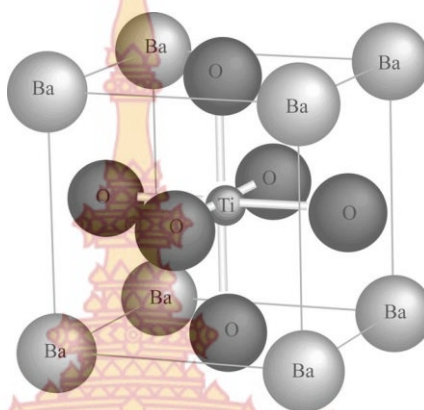
1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

1.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างของ CCTO

โดยทั่วไปวัสดุออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้างในอุดมคติของเพอโรฟสไกต์เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic structure) และมีสูตรทางเคมีคือ AMO_3 โดยมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) ของไอออนบวก M และ A คือ 6 และ 12 ตามลำดับ ภายในลูกบาศก์ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้า (octahedral) ของ MO_6 และมีมุมระหว่าง M-O-M ภายในรูปทรงแปดหน้า คือ 180 องศา หรือมุมระหว่าง O-M-O คือ 90 องศา เมื่อพิจารณาในมุมมองที่กว้างแล้วพบว่าโครงสร้างมีลักษณะเป็นโครงข่ายของ MO_6 ที่เชื่อมต่อกันด้วยมุมของรูปทรงแปดหน้า MO_6 [1]

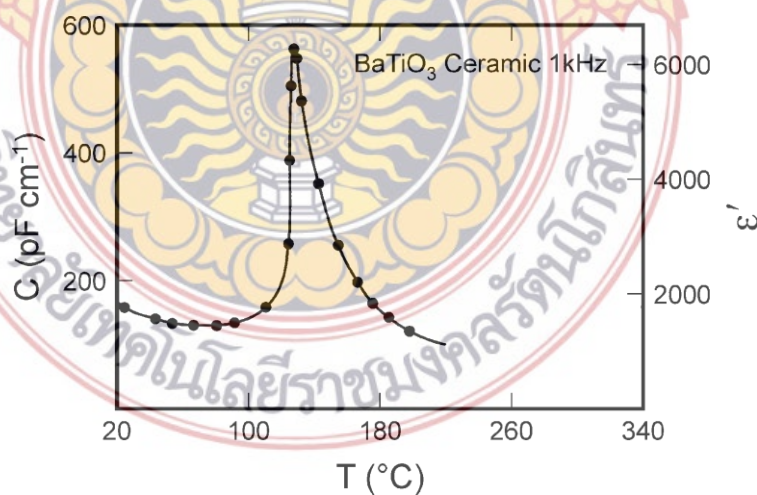
วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งปัจจุบันสามารถประดิษฐ์เป็นวัสดุตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดต่างๆ และใช้งานได้จริง ได้แก่ แบเรียมไททาเนต BaTiO_3 โดยที่ BaTiO_3 เป็นสารประกอบไททาเนต ที่มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) ประมาณ 127 °C และมีค่าไดอิเล็กตริกสูงที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าไดอิเล็กตริกประมาณ 2000 วัสดุ BaTiO_3 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ เทตระโกนัล (Tetragonal) และที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c วัสดุ BaTiO_3 จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก เทตระโกนัล เป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic) โดยมีแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) อยู่ที่มุมทั้งแปดของรูปลูกบาศก์

ส่วนออกซิเจนไอออน (O^{2-}) อยู่ที่ตรงกลางของแต่ละหน้าของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (face center) ส่วน ไททานเตไอออน (Ti^{4+}) อยู่ที่ตรงกลางของลูกบาศก์ (body center) ดังแสดงในภาพที่ 2-1



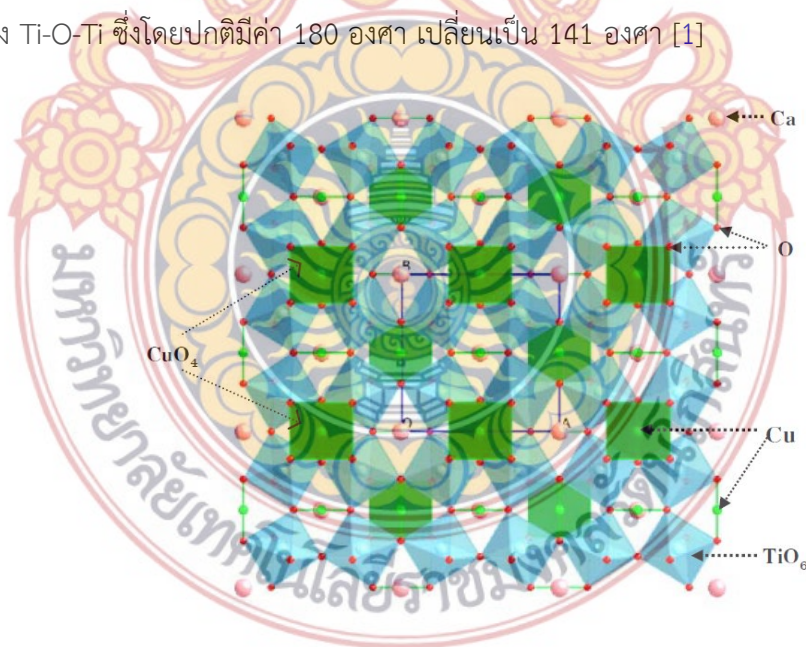
ภาพที่ 2-1 แสดงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ BaTiO₃

สำหรับวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกมากกว่า 10^3 โดยทั่วไปเป็นวัสดุที่มีแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริก เช่น BaTiO₃ จากภาพที่ 2-2 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ T_c วัสดุจะมีค่าไดอิเล็กตริกมากที่สุดและค่าไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังนั้นวัสดุ BaTiO₃ เมื่อนำไปใช้งานจริง ค่าไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อความร้อนเปลี่ยนแปลง ดังนั้นงานวิจัยที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงกับความร้อนน้อยที่สุด หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยจึงเป็นโจทย์วิจัยที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

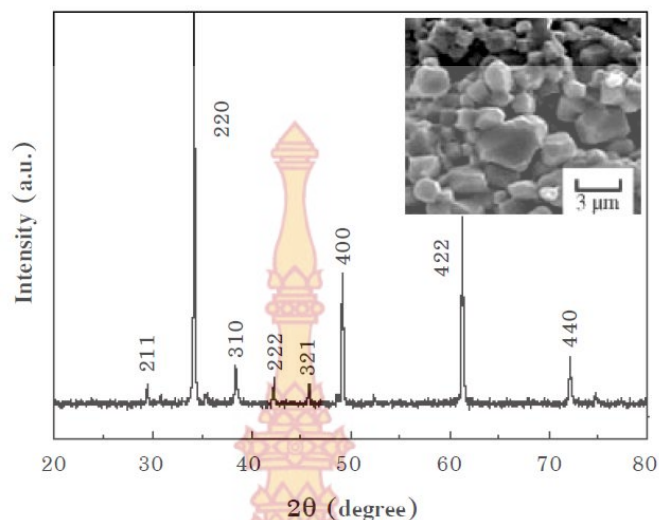


ภาพที่ 2-2 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าไดอิเล็กตริก สำหรับวัสดุ BaTiO₃

ปี ค.ศ. 2000 [1] กลุ่มของ Subramanian ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ และกลุ่ม $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (เมื่อ A คือ Ca, Cd, La, Sm, Dy, Y และ Bi) ซึ่งถือได้ว่าเป็นกลุ่มวัสดุที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างสัมพันธ์กับโครงสร้างเพอโรฟสไต์ ผลการศึกษาพบว่า วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยพบว่าวัสดุ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดคือ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 12,000 ที่ความถี่ 1 kHz และคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส ($^{\circ}C$) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ จัดเป็นโครงสร้างที่มีองค์ประกอบสัมพันธ์กับโครงสร้างแบบเพอโรฟสไต์ทั่วไป เช่น โครงสร้างของ $CaTiO_3$ ดังแสดงในภาพที่ 2-1 โดยอะตอมของแคลเซียม (Ca) อยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของลูกบาศก์ และอีกหนึ่งอะตอมอยู่ที่จุดศูนย์กลางแต่ไม่มีพันธะกับอะตอมอื่น ภายในโครงสร้างลูกบาศก์ ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 โดยมีลักษณะเอียงและเป็นโครงข่ายที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจน (O) ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของทรงแปดหน้า คล้ายว่ามีการเกิดระนาบเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของ CuO_4 ล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} ผลของการเอียงของ TiO_6 ดังกล่าวนี้ทำให้มุมระหว่าง Ti-O-Ti ซึ่งโดยปกติมีค่า 180 องศา เปลี่ยนเป็น 141 องศา [1]



ภาพที่ 2-3 แสดงโครงสร้างของ $CaTiO_3$ ซึ่งประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 เชื่อมต่อกันด้วยระนาบของ CuO_4 [13]



ภาพที่ 2-4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายพื้นผิววัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM) [14]

ภาพที่ 2-4 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid State Reaction, SSR) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุผง CCTO และบ่งชี้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกแบบหลายผลึก (polycrystalline) ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบลูกบาศก์ (cubic perovskite structure) [14] ส่วนภาพแทรกในภาพที่ 2-2 แสดงลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมโดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 2-3 ไมโครเมตร (μm) เมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน แล้วตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และลักษณะพื้นผิวอีกครั้ง พบว่าโครงสร้างของ CCTO ไม่เปลี่ยนแปลง และไม่พบการขยายขนาดของเกรน (grain growth)

โดยทั่วไปกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากกว่า 1,000 จะแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ หรือแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของกลุ่มวัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมินี้ทำให้ วัสดุนั้นมีข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งาน [15] ดังนั้นเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของ CCTO เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งเป็นการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก (ความร้อนมีผลทำให้เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^+ ภายในทรงแปดหน้าของ TiO_6 กลุ่มของ [1] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอน (neutron powder diffraction) ที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศา

เซลเซียส ดังแสดงผลการทดลองตามตารางที่ 1-1 ซึ่งพบว่า ไม่มีตัวแปรใดๆ บ่งชี้ว่ามีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในโครงสร้าง CCTO แม้ว่าจะลดอุณหภูมิลงถึง -198.15 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2-1 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอนที่ อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศาเซลเซียส

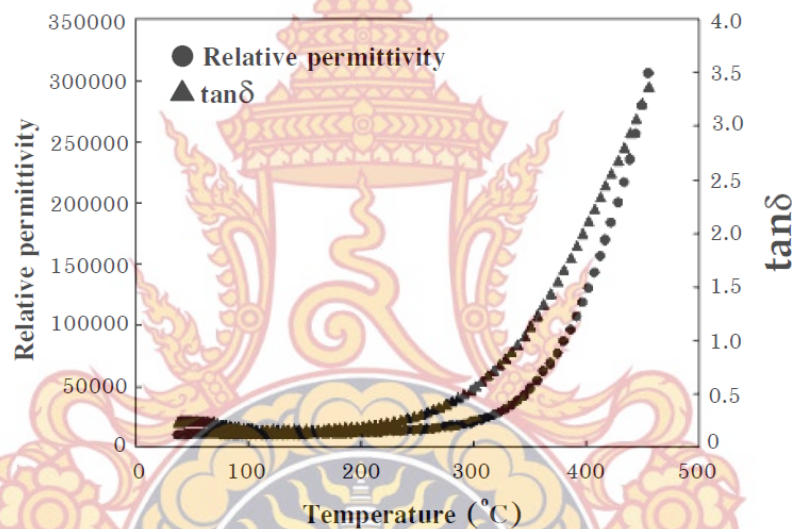
	มุมและความยาวพันธะภายในโครงสร้างของ CCTO ที่อุณหภูมิต่างกัน	
มุมระหว่างอะตอม	-173.15 องศาเซลเซียส	-198.15 องศาเซลเซียส
O-Ti-O	89.420(3) (degree)	89.479(3) (degree)
O-Ti-O	90.580(3) (degree)	90.521(3) (degree)
O-Ti-O	180.000 (degree)	179.980(0) (degree)
O-Cu-O	95.46(4) (degree)	95.39(4) (degree)
O-Cu-O	85.54(4) (degree)	84.61(4) (degree)
ความยาวพันธะ	-173.15 องศาเซลเซียส	-198.15 องศาเซลเซียส
Ca-O	2.6024(7) (Å)	2.6006(6) (Å)
Ti-O	1.9611(2) (Å)	1.95890(2) (Å)
Ca-O	1.9675(7) (Å)	1.9642(6) (Å)
ตัวแปรแลตทิซ (Lattice parameter, a)	7.39347(3) (Å)	7.38246(3) (Å)

2. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO

2.1 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO เทียบกับอุณหภูมิ

เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริก (เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) จะเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ [16] ดังนั้นการศึกษามูลของการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิในวัสดุเซรามิก CCTO จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยทั่วไปวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิจัดเป็นวัสดุที่ไม่เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกเพื่อประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีความคงที่ไดอิเล็กตริกที่เสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิแล้วอาจทำให้วงจรไฟฟ้าที่มีอุปกรณ์ดังกล่าวนี้เป็นส่วนประกอบเกิดความเสียหายได้ [17]

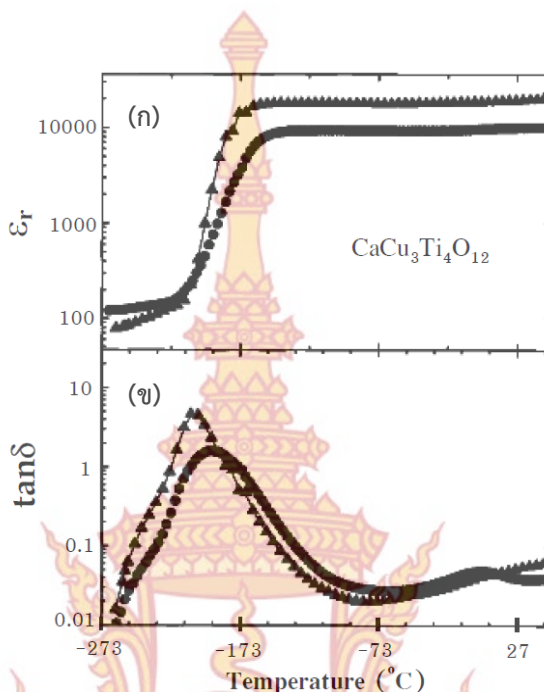
ปี ค.ศ. 2000 กลุ่มของ Subramanian [1] ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO จากอุณหภูมิห้องถึง 450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าที่สูงมาก ประมาณ 10^4 (ที่ความถี่ 1 MHz) ดังแสดงในภาพที่ 2-5 จากภาพพบว่าค่าไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาค่า $\tan\delta$ พบว่ามีค่าน้อยมากที่อุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 300 องศาเซลเซียส) ค่า $\tan\delta$ จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นอันเนื่องมาจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงในเนื้อสาร (dc conductivity) [17] โดยผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงจะปรากฏชัดเจนมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น และที่ความถี่ต่ำ



ภาพที่ 2-5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450 °C ที่ความถี่ 1 MHz [1]

ต่อมา ปี ค.ศ. 2000 [18] กลุ่มของ Ramirez ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ โดยขยายช่วงของอุณหภูมิในการศึกษาไปที่อุณหภูมิต่ำ คือจากอุณหภูมิห้องลดลงถึง -263 °C ดังแสดงในภาพที่ 2-6 (ก) จากผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ CCTO มีค่าใกล้เคียงกับค่าจากรายงานการวิจัยของกลุ่ม Subramanian (2000) [1] และมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องลงไปถึงอุณหภูมิประมาณ -173 °C แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า -173 °C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการลดลงอย่างฉับพลัน โดยที่ที่อุณหภูมิประมาณ -213 °C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงประมาณ 100 เท่าของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง ช่วงการ

ลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-6 (ข)



ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่ 1 kHz ในวัสดุเซรามิก CCTO [18]

จากรายงานการวิจัยของทั้งสองกลุ่มที่กล่าวมานี้สรุปได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250 °C และมีค่าลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิประมาณ -173 °C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟฐานกว้างขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ -213 ถึง -193 °C ในเส้นกราฟค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ซึ่งพฤติกรรมที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้ คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก แต่ในช่วงของการเกิดยอดกราฟดังกล่าวนี้ไม่มีการตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO หรือไม่มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง ซึ่งผลดังกล่าวนี้ แตกต่างกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในวัสดุ อีกทั้งเมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ พบว่าลักษณะของกราฟไม่บ่งบอกถึงพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก

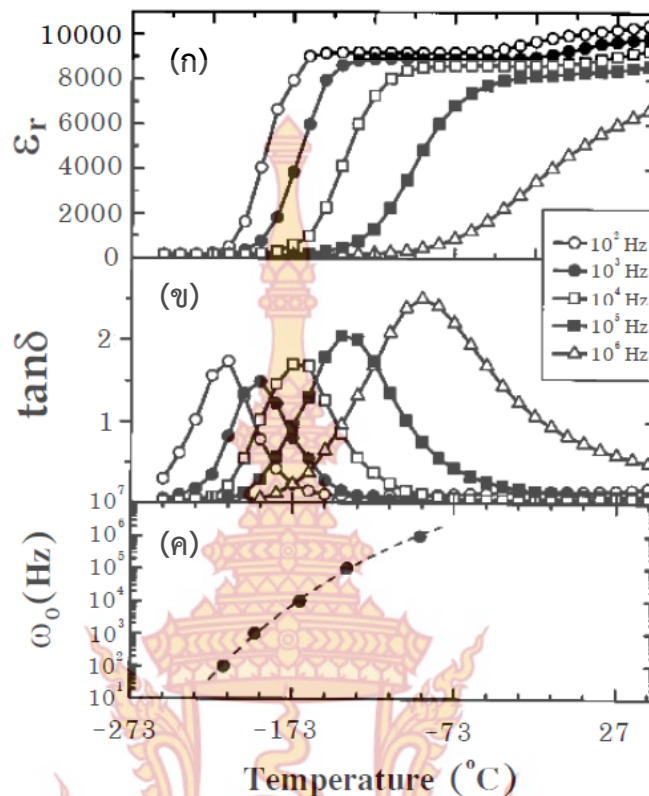
2.2 ผลของความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยทั่วไปแล้วค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทุกประเภทที่อุณหภูมิคงที่ใดๆ จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่ของสนามที่ให้เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าที่ความถี่ต่ำๆ การโพลาไรเซชันของวัสดุสามารถเกิดได้

อย่างสมบูรณ์แต่เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นการตอบสนองทางโพลาริเซชันจะลดลง ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เพื่อความเหมาะสมในการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องพิจารณาทั้งผลของความถี่และอุณหภูมิต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไป

ปี ค.ศ. 2000 [18] กลุ่มของ Ramirez ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงความถี่ระหว่าง 100 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ก) จากภาพพบว่าความถี่มีผลอย่างมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (โดยตำแหน่งที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเริ่มลดลงอย่างฉับพลันจะเลื่อนตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้คล้ายกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุจำพวกเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีลักษณะแตกต่างจากพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ การลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีสาเหตุเนื่องจากการตรึงตัวของไดโพลไฟฟ้าและทำให้เกิดกระบวนการการรีแลกเซชัน (relaxation process) ส่งผลให้การตอบสนองทางโพลาริเซชันลดลง

จากผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิต่อค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ข) ในช่วงความถี่จาก 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่าในแต่ละความถี่จะปรากฏยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (หรือเรียกว่ายอดกราฟของการรีแลกเซชัน) และสอดคล้องกับการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเลื่อนไปยังตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยพฤติกรรมดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่บ่งชี้ถึงกระบวนการเกิดรีแลกเซชันเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ส่วนภาพที่ 2-7 (ค) เป็นภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ ω กับอุณหภูมิ ณ ตำแหน่งแต่ละยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดย ω_0 ของแต่ละยอดกราฟสามารถหาได้จากข้อมูลของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-7 (ข)) การเปลี่ยนแปลงอย่างมากของ ω_0 กับอุณหภูมิเป็นพฤติกรรมที่ต่างไปจากการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากความร้อน



ภาพที่ 2-7 แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) ค่า แทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) และ ความถี่ ω_0 (ค) ณ ตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก CCTO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz [18]

2.3 สาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของ CCTO

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์โดยปรกติมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก ซึ่งสามารถแบ่งได้สองกลุ่มด้วยกัน คือ กลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และ BaTiO_3 และกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) และ $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ซึ่งวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อการประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ยังมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นเป็นข้อจำกัดสำหรับการประยุกต์ใช้งาน [17]

วัสดุออกไซด์เพอรอฟสไกต์ CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก (10^3 - 10^5) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250 °C [1, 15, 18] ด้วยคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศนี้ ทำให้วัสดุ CCTO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านของ

การศึกษามูลฐานทางวิทยาศาสตร์และด้านการประยุกต์ใช้งาน ซึ่งส่วนมากการวิจัยจะมุ่งเน้นศึกษาการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO และ ทำไมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจึงลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิต่ำกว่า -173°C เพื่อที่จะตอบคำถามดังกล่าวนี้จึงได้มีการศึกษาสมบัติทางด้านต่างๆ ของ CCTO และในส่วนของผลการศึกษสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้พบข้อมูลที่น่าสนใจสองประการที่เกี่ยวข้องกับการค้นหาคำตอบดังกล่าว ประการแรกคือเกิดยอคราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-6 (ข)) ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ และประการที่สองคือ การเลื่อนตำแหน่งของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอย่างฉับพลันตามความถี่ (ภาพที่ 2-7 (ก)) โดยลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ดังนั้นสมมติฐานข้อแรกสำหรับการค้นหาความจริงของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO จึงมุ่งประเด็นไปที่สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติและเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่สมมติฐานดังกล่าวนี้ต้องยุติลง เนื่องจากจากผลการศึกษการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างเนื่องจากความร้อนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอน [1] และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ความเข้มสูง (high-resolution X-ray) [18] ซึ่งจากการทดลองพบว่าโครงสร้างของ CCTO ยังคงเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนเดิมและไม่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นตลอดช่วงอุณหภูมิของการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากผลดังกล่าวนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO ไม่มีสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก และในส่วนของ การทดสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์สามารถยืนยันได้ว่า CCTO ไม่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้เช่นกัน เนื่องจากผลการศึกษาโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ [1, 18] พบว่า ไอออนบวกของ Cu, Ca และ Ti ในโครงสร้างยังคงจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (no cation disorder) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมिन้อยมากที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งตรงกันข้ามกับพฤติกรรมแบบคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss) ที่อุณหภูมิสูงของเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ [19]

เมื่อไม่นานมานี้มีนักวิจัยหลายกลุ่มศึกษาค้นคว้าถึงความเป็นไปได้ในแง่มุมต่างๆ อย่างกว้างขวาง สำหรับสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ CCTO โดยทุกกลุ่มได้มุ่งไปที่สองประเด็นใหญ่ๆ ด้วยกัน ประเด็นแรก คือเกิดจากผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects) ซึ่งเป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการโครงสร้างผลึก [1] และอีกประเด็นมุ่งเน้นที่ผลจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects) เช่นการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconducting grain, SG) และส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน (grain boundary, G.B.) ทำให้ดูคล้ายกับว่าภายในเนื้อสารประกอบด้วยตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (internal-barrier-layer capacitor, IBLC) โดยเกรนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดและชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรนทำหน้าที่เป็นไดอิเล็กตริก ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้เกิดได้ทั้งใน CCTO แบบหลายผลึกและแบบผลึกเดี่ยว โดยในกรณีของผลึกเดี่ยว G.B. เกิดขึ้นบริเวณขอบเขตคู่ (twin

boundary) ของหน่วยเซลล์ [1, 20] และยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่นการเกิดโพลาริเซชันระหว่างผิว (interfacial polarization) ของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด [21, 22]

2.3.1 ผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects)

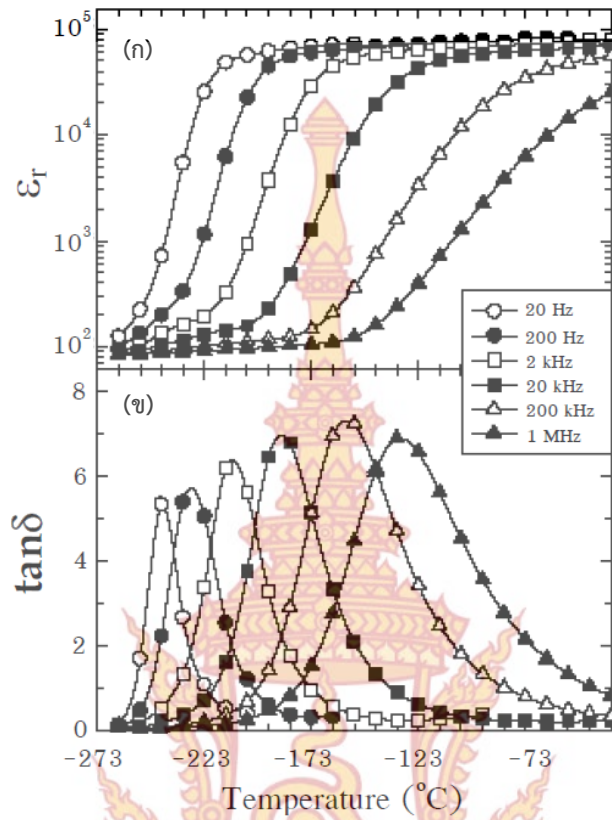
ปี ค.ศ. 2001 [15] กลุ่มของ Homes ได้รายงานการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว (single crystal) CCTO ที่อุณหภูมิจาก -263 ถึง 27 °C และความถี่จาก 20 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-8 ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงกว่า CCTO แบบหลายผลึกที่รายงานโดย Ramirez et al. (2000) [18] ($\sim 10^4$) โดยมีค่าประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ต่ำ) แต่พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะคล้ายกับที่พบใน CCTO แบบหลายผลึก คือมีการเลื่อนตำแหน่งการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและยอดกราฟของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความถี่

เพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว CCTO ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ได้มีการบ่งชี้ว่ากระบวนการทางกายภาพในระบบเกิดขึ้นเนื่องจากผลของธรรมชาติการรีแลกเซชันตามแบบจำลองของเดบาย (Debye model) ซึ่งเป็นการรีแลกเซชันเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าถาวรและปรากฏอย่างเด่นชัดมากจากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 2-8 (ข) การตอบสนองต่อความถี่ของไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (2-1) [15]

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{P_0 \tau (1 + i\omega\tau)}{1 + i(\omega\tau)^2} \quad (2-1)$$

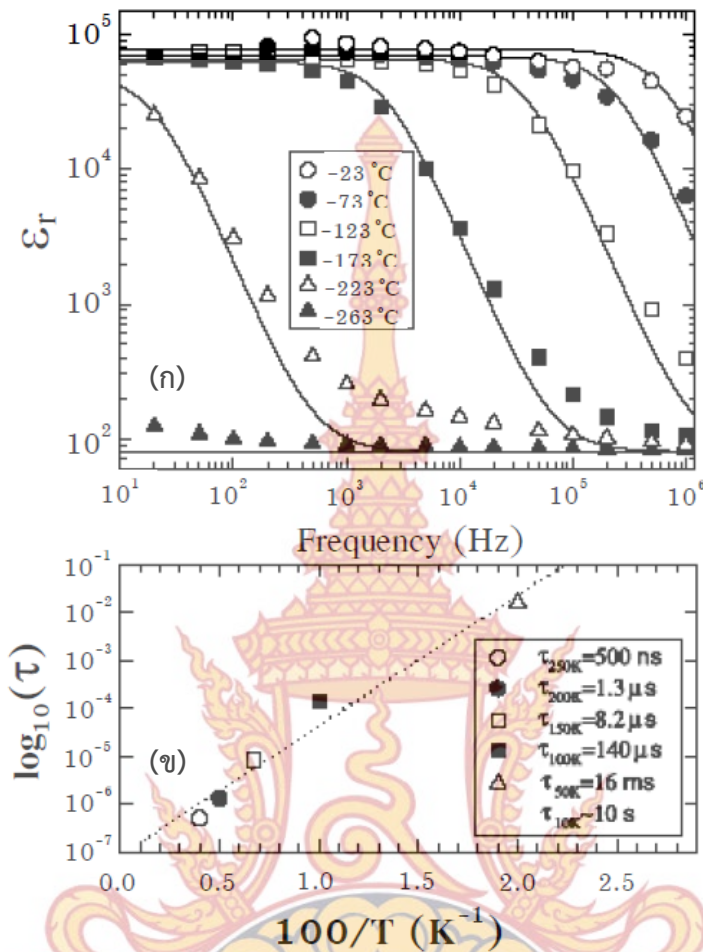
โดย $P_0 \tau = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ เมื่อ P_0 คือ ไดโพลโมเมนต์, ϵ_{∞} คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูง, ϵ_0 คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ, τ คือเวลาของการรีแลกเซชัน และ $\omega = 2\pi f$ จากการปรับตัวแปรในแบบจำลองของเดบายให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 2-9 (ก) ทำให้สามารถหาเวลาของการรีแลกเซชัน (relaxation time, τ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังแสดงในภาพที่ 2-9 (ข) จากภาพพบว่าที่อุณหภูมิต่ำการเกิดรีแลกเซชันใช้เวลาอย่างรวดเร็ว $\tau \leq 500$ ns และเริ่มช้าลงตามการลดลงของอุณหภูมิมากของค่า τ กับอุณหภูมิ โดยค่า τ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้าและมีการเกิดโพลาริเซชันอย่างรวดเร็ว และจากความชันของกราฟดังกล่าวนี้สามารถนำมาคำนวณพลังงานกระตุ้นการเกิดรีแลกเซชัน (activation energy, U) ได้ดังสมการที่ (2-2)

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2-2)$$



ภาพที่ 2-8 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และ ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) ของผลึกเดี่ยว CCTO ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz [15]

เมื่อ k_B คือค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann constant) และ τ_0 คือ pre-exponential factor และจากผลการทดลองพบว่าพลังงานกระตุ้นการเกิดรีแลกเซชันมีค่าเท่ากับ 54 meV



ภาพที่ 2-9 (ก) แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากผลการทดลอง (จุด) กับแบบจำลองของเดบาย (เส้นทึบ) ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $100/T$ [15]

จากผลการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยว กลุ่มของ Homes (2001) [15] ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ CCTO เกิดโดยธรรมชาติของตัววัสดุเอง โดยอาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีพฤติกรรมที่คล้ายกับพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ และที่อุณหภูมิต่ำไดโพลไฟฟ้าในโดเมนระดับนาโนเมตรการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกมีการลดกำลังลง ดังที่ปรากฏเด่นชัดในการเพิ่มขึ้นของเวลาของการรีแลกเซชัน และการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม การที่ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ทำให้ข้อเสนอดังกล่าวไม่ถูกต้องและเกิดคำถามที่ตามมาในการอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO

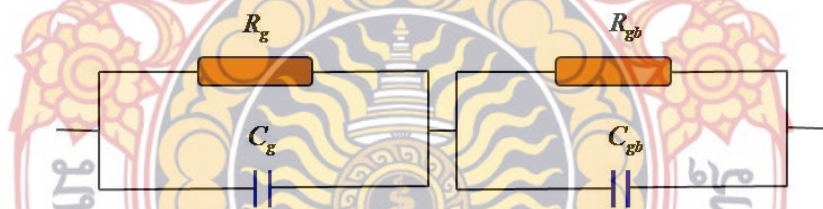
กลุ่มของ Subramanian (2000) [1] ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดของ CCTO ในกลุ่มวัสดุ $ACu_3Ti_4O_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากโครงสร้างภายในผลึก โดยได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO กับการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} เปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก $BaTiO_3$ พบว่าการสมมาตรของตำแหน่ง Ti^{4+} ใน CCTO มีความสมมาตรน้อยกว่าใน $BaTiO_3$ ส่งผลให้ความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^{4+} ลดลง

2.3.2 ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects)

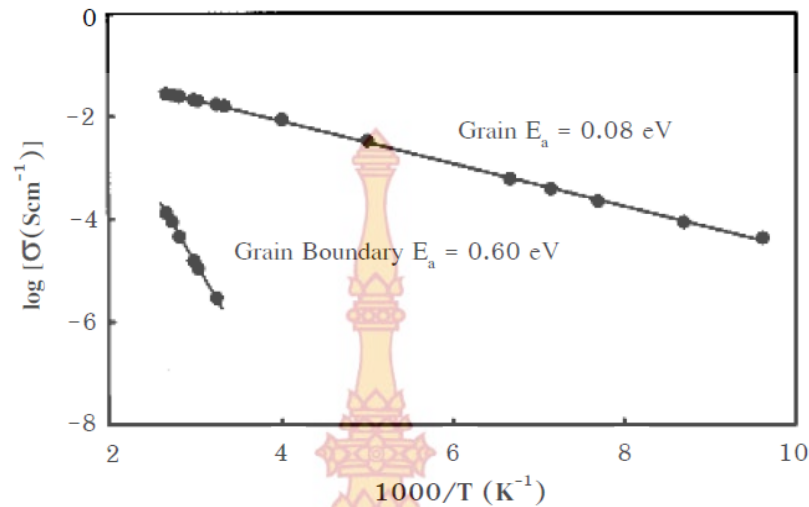
เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุออกไซด์ที่ประกอบด้วย TiO_2 และ $(Ca, Sr, Ba)TiO_3$ เป็นวัสดุฉนวนที่สามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการลดจำนวนออกซิเจนในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้าของ $BaTiO_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ $10^{12} \Omega \cdot cm$ แต่ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,300^\circ C$ ภายใต้อากาศที่ประกอบด้วย $5\% H_2/95\% N_2$ ($0.02 \leq \delta$) สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $10 \Omega \cdot cm$ และการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในวัสดุเซรามิก โดยการให้ความร้อนสูงภายใต้ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศและเงื่อนไขที่เหมาะสมอื่นๆ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นของฉนวนบางๆ ตามผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหรือเกิดตามแนวขอบเขตระหว่างเกรนและบริเวณภายนอกของแต่ละเกรนได้ โครงสร้างทางจุลภาคลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า IBLC (internal barrier layer capacitor) ซึ่งการมีโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้จะมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าสูงมาก [20] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าในปัจจุบันตัวเก็บประจุที่ประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ที่พบในท้องตลาดทั่วไปส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วย $(Ba, Sr)TiO_3$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ยุ่งยากซับซ้อนและหลายขั้นตอน คือต้องสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง และที่ความดันบรรยากาศต่ำมาก อีกทั้งต้องควบคุมการแพร่ของออกซิเจนหรือต้องเจือสารด้วยไอออนต่างๆ เพื่อสร้างชั้นฉนวนระหว่างเกรน [19] ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงจุดนี้แล้ว ความเป็นไปได้ของ CCTO ที่จะมีโครงสร้างแบบ IBLC ค่อนข้างเป็นไปได้ยากมาก

ปี ค.ศ. กลุ่มของ Sinclair (2002) [20] ได้เสนอว่า ความเป็นไปได้ที่ CCTO จะมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยได้ศึกษาสภาพนำไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าทั้งภายในเกรนและขอบเขตระหว่างเกรนของ CCTO โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (impedance spectroscopy) หลักการวิเคราะห์ คือ ใช้แบบจำลองของวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วย

วงจร RC แบบขนานสองชุดและแต่ละชุดต่อกันแบบอนุกรม ดังแสดงในภาพที่ 7 โดยชุดแรกแทนส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและชุดที่สองแทนส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน จากผลการทดลอง(ที่อุณหภูมิห้อง) พบว่า สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีการตอบสนองทางไฟฟ้าสองส่วนด้วยกัน คือ ส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ($\rho_g \sim 62 \Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_g < 250 \text{ pFcm}^{-1}$) และส่วนของชั้นฉนวน(บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน) ($\rho_{gb} \sim 4.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_{gb} \sim 2.2 \text{ nFcm}^{-1}$) จากข้อมูลของสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถคำนวณค่าสภาพนำไฟฟ้าของเกรน (σ_g) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (σ_{gb}) และสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ กับ $1000/T$ (K⁻¹) ซึ่งพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของเกรน (grain) $E_a(\sigma_g)$ และขอบเกรน (grain boundary) $E_a(\sigma_{gb})$ มีค่าเท่ากับ 0.08 และ 0.60 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 2-10 ค่าที่ต่ำมากของ $E_a(\sigma_g)$ สอดคล้องกับค่าที่พบในสารกึ่งตัวนำไททานเตเพอโรฟสเฟอไรต์ (semiconducting titanate perovskites) เช่น Li-BaTiO_3 และค่าความจุไฟฟ้าที่อุณหภูมิ -169°C ของเกรน (C_g) มีค่าประมาณ 9 pF/cm ($\epsilon_g \sim 110$) ซึ่งเป็นค่าที่เทียบเท่ากับวัสดุไททานเตเพอโรฟสเฟอไรต์กลุ่มอื่นๆ เช่น CaTiO_3 , $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$



ภาพที่ 2-10 แผนภาพแสดงวงจรไฟฟ้าที่ใช้แทนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน (R_g , C_g) และขอบเกรน (R_{gb} , C_{gb}) ในวัสดุ CCTO

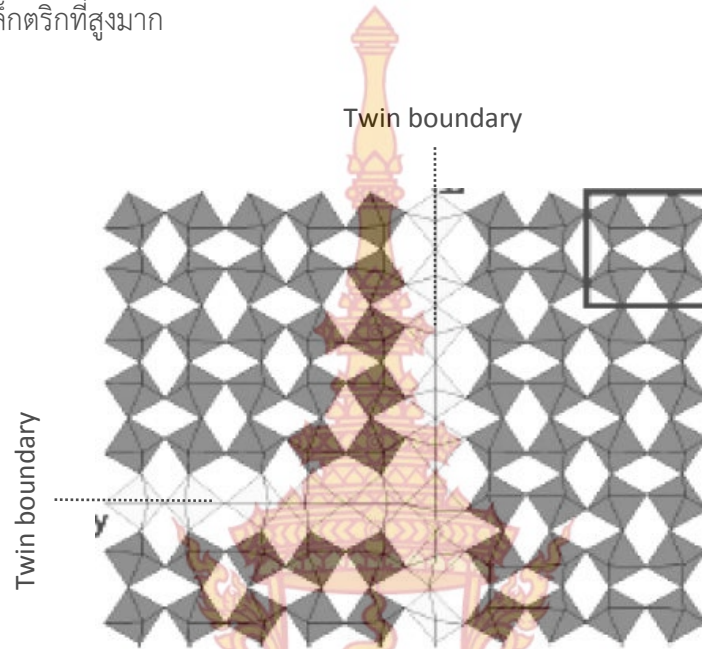


ภาพที่ 2-11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{S.cm}^{-1}))$ กับ $1000/T (\text{K}^{-1})$ [20]

หลังจากนั้นเมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1000°C ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเกรนไม่เปลี่ยนแปลง แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าของชั้นฉนวนระหว่างเกรนมีค่าลดลงจากเดิมมาก โดยมีค่าประมาณ $7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ (ที่อุณหภูมิห้อง) สมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างวัสดุตัวอย่างที่เผาในอากาศและบรรยากาศ N_2 มีผลเนื่องมาจากปริมาณที่ต่างกันของออกซิเจนในโครงสร้างของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ การจำกัดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ มีผลทำให้ความหนาของชั้นฉนวนระหว่างเกรนลดลง [19] ผลดังกล่าวนี้เป็นส่วนที่สำคัญอย่างยิ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เนื่องจากมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ดังนั้น CCTO จึงเป็นตัวอย่างของไททาเนตเพอรอฟสไคต์ที่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างแบบ IBLC ได้โดยขั้นตอนเดียว (one-step internal barrier layer capacitor)

จากการศึกษาสาเหตุของการเกิดชั้นฉนวนระหว่างเกรน พบว่ามีความเป็นไปได้ในการเกิด IBLC มีสองกรณี คือ อย่างแรกเกิดจากการสูญเสียของออกซิเจนและอีกอย่างเกิดจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้เกิดเป็นชั้นฉนวนเฟสที่สอง [23] จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยวพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงถึง 8×10^4 ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำกว่า 20 kHz [15] จากจุดดังกล่าวนี้เองส่งผลให้เกิดคำถามที่ตามมาคือ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเนื่องจาก IBLC จริงหรือไม่ และถ้าจริงเกิดขึ้นได้อย่างไร จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอนและรังสีเอกซ์ (neutron and X-ray diffraction) พบว่าโครงสร้างผลึกถูกแยกออกเป็นคู่ๆ โดยภายในผลึกประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ (twin boundary layer) ที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2-11 การเกิดองค์ประกอบของชั้นดังกล่าวนี้ขึ้นกับปริมาณของ Cu เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับอัตราส่วนของ

Cu/Ca ในโครงสร้างเป็นอย่างมาก [1] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ชั้นที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์มีผลทำให้เกิดโครงสร้างคล้าย IBLC ในผลึกของ CCTO ที่เป็นสาเหตุทำให้ผลึกเดี่ยวของ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก



ภาพที่ 2-12 แสดงโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว [21]

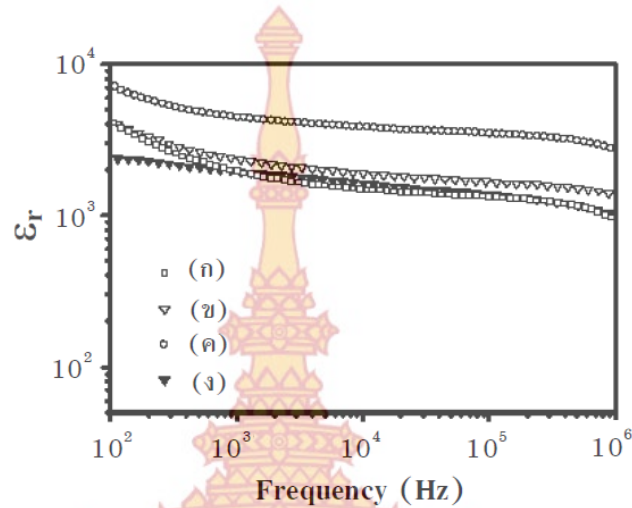
ในการศึกษาเพื่อหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO บนสมมติฐานของอิทธิพลภายนอก นอกเหนือจากการศึกษาในเรื่องของการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แล้ว ได้มีการศึกษาในแง่มุมอื่นๆ เพื่อยืนยันการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ว่ามีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลภายนอก ไม่ใช่เกิดจากธรรมชาติในตัวเอง และจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ยังขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมชั้นอิเล็กโทรดรวมทั้งความหนาของวัสดุตัวอย่าง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของ CCTO เกิดจากการโพลาไรเซชันที่ผิว (interfacial polarization) ระหว่างอิเล็กโทรดกับวัสดุตัวอย่าง หรือที่ผิวของขอบเขตระหว่างเกรน โดยได้อธิบายในเทอมของ Maxwell-Wager relaxation [13, 14, 21] แล้วยังพบว่ามีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เช่น ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน [22] ผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผง CCTO [24]

2.4 ผลของชนิดและวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดและความหนาของวัสดุตัวอย่างต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

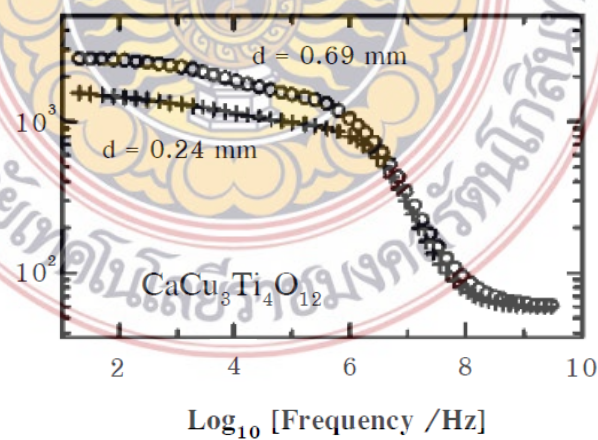
จากการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกับผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด โดยวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพลทินัม (Pt) จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากที่สุด เมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-13 ผลการทดลองดังกล่าวนี้เป็นส่วนหนึ่งที่น่าสนับสนุนว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ที่เป็นสาเหตุเนื่องจากปัจจัยภายนอก และจากการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้โดยสมมติฐานการเกิดกำแพงศักย์แบบชอตคีย์ (Schottky barriers) ระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของ CCTO [21] ในเบื้องต้นเปรียบเทียบระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดไม่สามารถเกิดเป็นรอยต่อแบบชอตคีย์ได้ เนื่องจากสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ผิวหน้าของ CCTO มีค่าสูงมาก ($1.2 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$) แต่ภายหลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผิวหน้ามีค่าลดลง โดยมีค่าประมาณ $3.1 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งผลของการลดลงของสภาพต้านทานไฟฟ้า ส่งผลให้รอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดเกิดเป็นรอยต่อแบบชอตคีย์ได้ เมื่อโลหะที่ใช้ประดิษฐ์อิเล็กโทรดมีฟังก์ชันงาน (work function) ที่เหมาะสม โดยฟังก์ชันงานของเงินและแพลตตินัมมีค่า 4.21 และ 5.36 eV ตามลำดับ ซึ่งในกรณีดังกล่าวนี้รอยต่อระหว่างแพลตตินัมกับผิวหน้าของ CCTO ที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ มีโอกาสเกิดกำแพงศักย์แบบชอตคีย์ได้มากกว่ารอยต่อระหว่างเงินกับผิวหน้าของ CCTO ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีแพลตตินัมเป็นอิเล็กโทรดมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีเงินเป็นอิเล็กโทรด ในกรณี CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของพื้นผิว CCTO มีค่าสูงมาก ($4.3 \times 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$) ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีนี้มีค่าต่ำกว่าการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ เนื่องจากรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดมีโอกาสเกิดรอยต่อแบบชอตคีย์ได้น้อยที่สุด

นอกจากนี้แล้วกลุ่มของ Lunkenheimer (2004) [21] ยังพบว่าความหนาของวัสดุตัวอย่าง ในขณะที่ทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2-13 โดยที่ความถี่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างเดียวกันเมื่อมีความหนามากกว่าจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเมื่อวัสดุตัวอย่างถูกขัดให้บางลง จากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ไม่ได้มีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลในตัวเอง แต่เป็นผลเนื่องจาก

อิทธิพลจากภายนอก คือการมีโครงสร้างแบบ IBLC และการโพลาไรเซชันที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง กับอิเล็กโทรด รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง



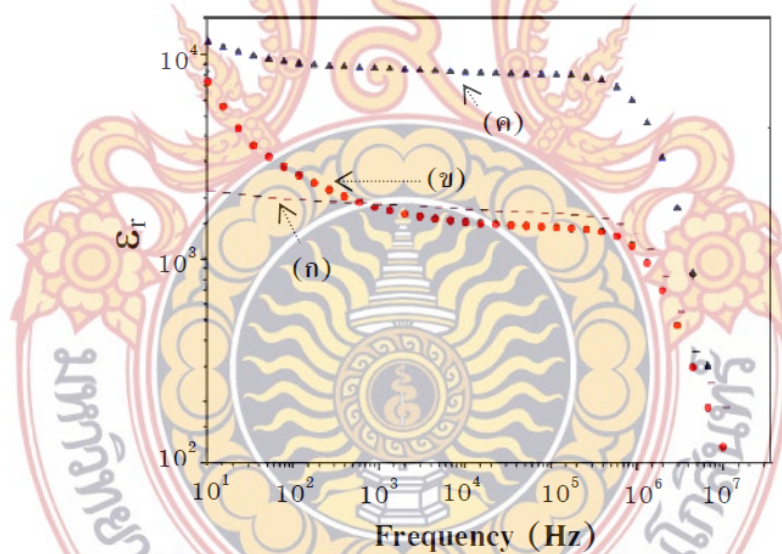
ภาพที่ 2-13 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรด ทำจากโลหะ และวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (silver paint) (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม (ง) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม [14]



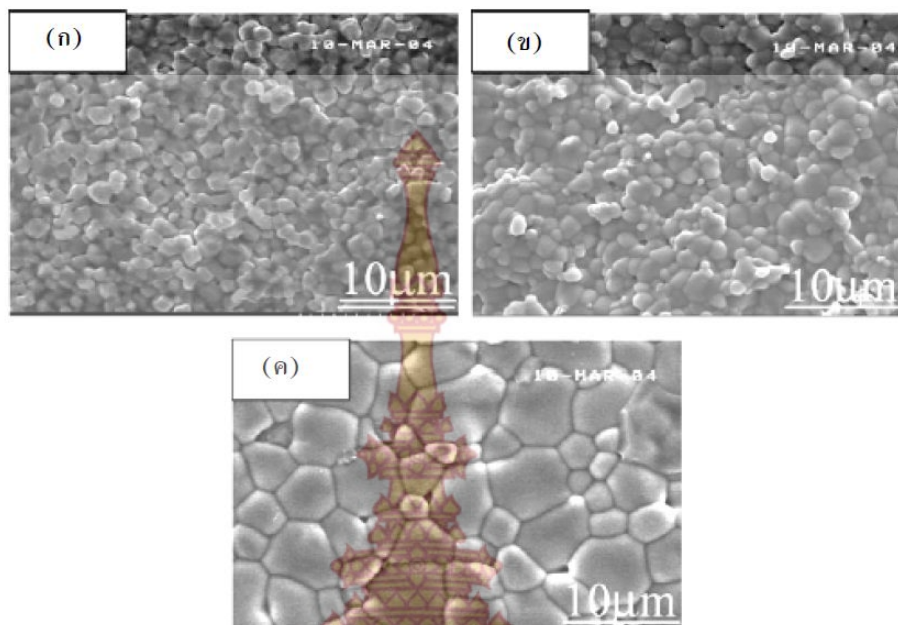
ภาพที่ 2-14 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเทียบกับความถี่ที่ความหนาแตกต่างกันของวัสดุเซรามิก CCTO [21]

2.5 ผลของขนาดเกรนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO

การศึกษาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO โดยอาศัยสมมติฐานของการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยมีแนวความคิดว่า ภายในโครงสร้างประกอบด้วยเกรนที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและมีชั้นฉนวนกั้นอยู่ระหว่างเกรนทำหน้าที่ป้องกันการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าที่สูงมาก จากแนวความคิดดังกล่าวนี้ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริก และจากการศึกษาพบว่าขนาดของเกรนมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2-14 จากการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขนาดของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยโดยกลุ่มของ Jha (2003) [25] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน $1\ \mu\text{m}$ มีค่าประมาณ 3,000 และสอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่ม Sinclair (2002) [20] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน $5\ \mu\text{m}$ มีค่าประมาณ 9,000 โดยผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมานี้สามารถใช้เป็นข้อสนับสนุนตามแบบจำลองของ IBLC ในการอธิบายสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO



ภาพที่ 2-15 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน (ก) ขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4\ \mu\text{m}$ (ข) ขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4\ \mu\text{m}$ (ค) ขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8\ \mu\text{m}$ [26]



ภาพที่ 2-16 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ก) ขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ข) และ ขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ (ค) [26]

2.6 ผลของกระบวนการเตรียมต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

กระบวนการเตรียม (processing) ถือว่าเป็นพื้นฐานและเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ในการศึกษาวิทยาศาสตร์สาขาวัสดุศาสตร์ และเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุในด้านต่างๆ เมื่อมีการตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุเซรามิกมักจะมีการเชื่อมโยงและอ้างอิงถึงกระบวนการเตรียมเสมอ ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ถือว่าผลของกระบวนการเตรียมเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญและมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากรายงานการศึกษาตลอดหลายปีที่ผ่านมา พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ทั้งผลึกเดี่ยวและหลายผลึก รวมทั้งฟิล์มบาง มีค่าอยู่ในช่วง 478 – 300,000 [1, 15, 18, 20] จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา การเตรียมวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state Reaction) โดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%)

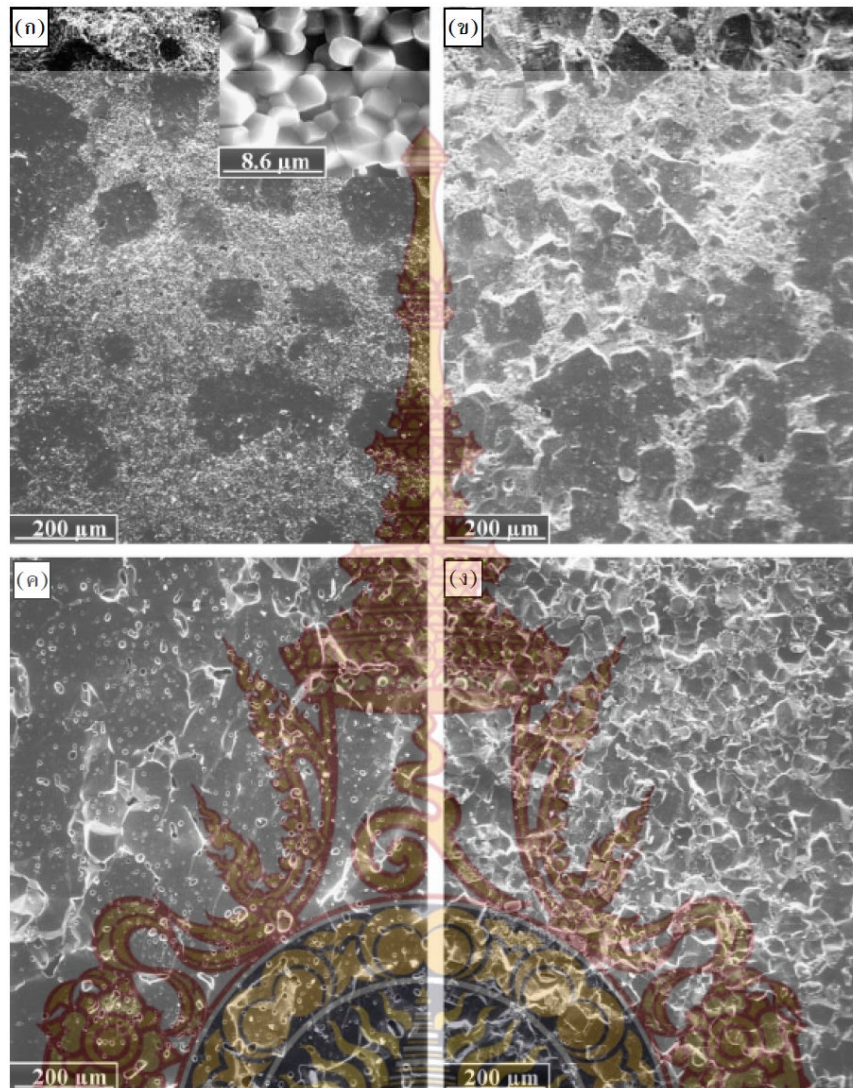
2.6.1 การเตรียมวัสดุ CCTO ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (Solid state Reaction)

จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา การเตรียมวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state Reaction) โดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%) ตัวอย่างเช่นกลุ่มของ Pan (2005) [24] ได้เตรียมวัสดุเซรามิก CCTO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และได้ศึกษาผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยได้ศึกษาผลของ เทคนิคต่างๆ ของการผสมสารตั้งต้น

อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาของการเผาผนึก และผลของการให้ความร้อนแก่วัสดุตัวอย่างอีกครั้งในบรรยากาศอาร์กอน (argon annealing) รวมทั้งศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นต่อค่าคงที่ไดโอดีลิกทริก โดยวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์จะนำไปบดให้ละเอียดอีกครั้ง (ก่อนการขึ้นรูปและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่ละเอียดสำหรับปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยา

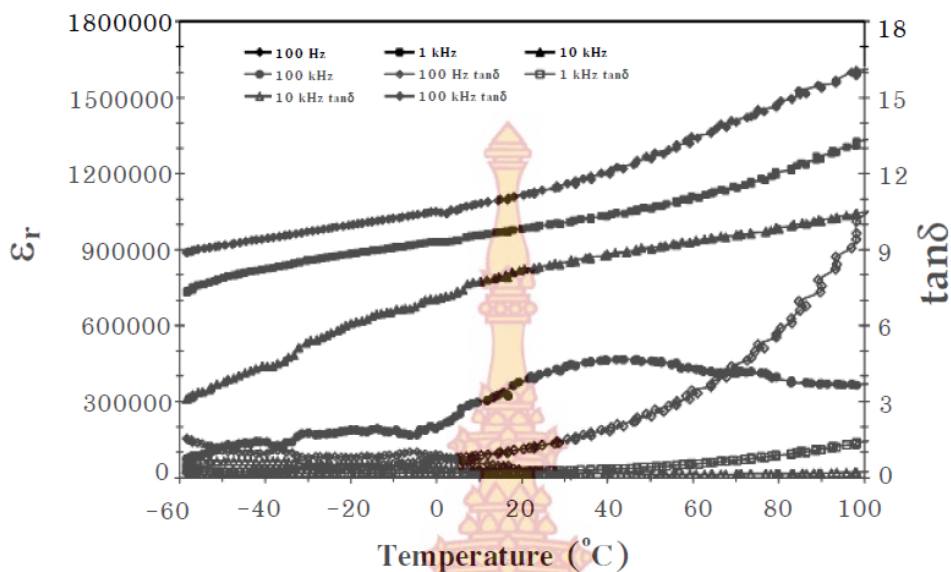
วัสดุผงทั้งสามชนิดที่เตรียมได้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยความเค้นแบบแกนเดียวเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และมีความหนา 1.5 มิลลิเมตร วัสดุที่ผ่านการขึ้นรูปถูกนำไปเผาผนึก ในช่วงอุณหภูมิ 990 – 1,100 °C โดยใช้เวลา 3 – 16 ชั่วโมง โดยเลือกวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลาเวลา 3 ชั่วโมงเป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบผลการทดลองจากผลการทดลอง พบว่าสมบัติทางไดโอดีลิกทริกของวัสดุเซรามิก CCTO ขึ้นกับกระบวนการเตรียมเป็นอย่างมาก โดยพิจารณาว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อพฤติกรรมทางไดโอดีลิกทริกคือการเกิดความบกพร่องภายในเกรน (internal defects) เนื่องจากการบดผสมวัสดุผงแบบ attrition milling ที่ใช้พลังงานในการบดมากกว่าการบดด้วยครกบดสารแบบธรรมดา รวมทั้งการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงและเวลานาน โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้มีผลต่อการนำไฟฟ้าภายในเกรนเนื่องจากการเกิดความบกพร่องภายในเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดโอดีลิกทริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนและความหนาแน่นกับค่าคงที่ไดโอดีลิกทริก พบว่าขนาดของเกรนและความหนาแน่นมีผลน้อยมากเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดโอดีลิกทริก [24]





ภาพที่ 2-17 ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาขึ้นที่ $1,100^{\circ}\text{C}$
 (ก) วัสดุเซรามิก MP1-3 (ภาพแทรกแสดงลักษณะของเกรนขนาดเล็ก)
 (ข) วัสดุเซรามิก AM1-3
 (ค) วัสดุเซรามิก AM1-16
 (ง) วัสดุเซรามิก AM2-3 [24]

ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ $1,000^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำมาทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มสูงถึง 10^6 ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 2-17



ภาพที่ 2-18 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ CCTO ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C ภายใต้อากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [24]

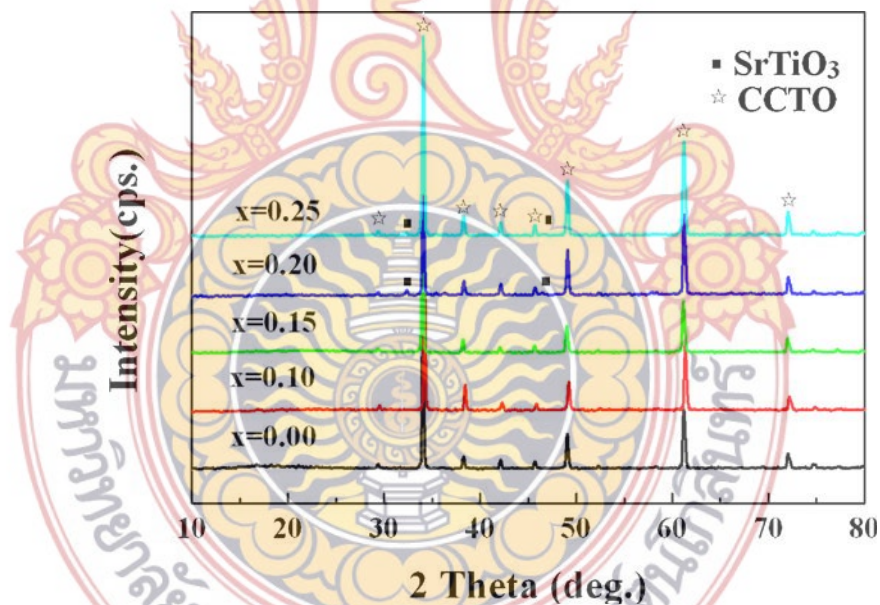
ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้ง เมื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของ CCTO ด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างหรือไม่พบการเกิดขึ้นของเฟสที่สองและไม่พบการเปลี่ยนแปลงมวลและความหนาแน่น อีกทั้งลักษณะสัญญาณของวัสดุเซรามิกยังคงมีลักษณะเช่นเดิม โดยการเพิ่มขึ้นอย่างมากของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอาจมีสาเหตุเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามด้วย [24]

2.7 ผลของการเจือไอออนต่อสมบัติไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO

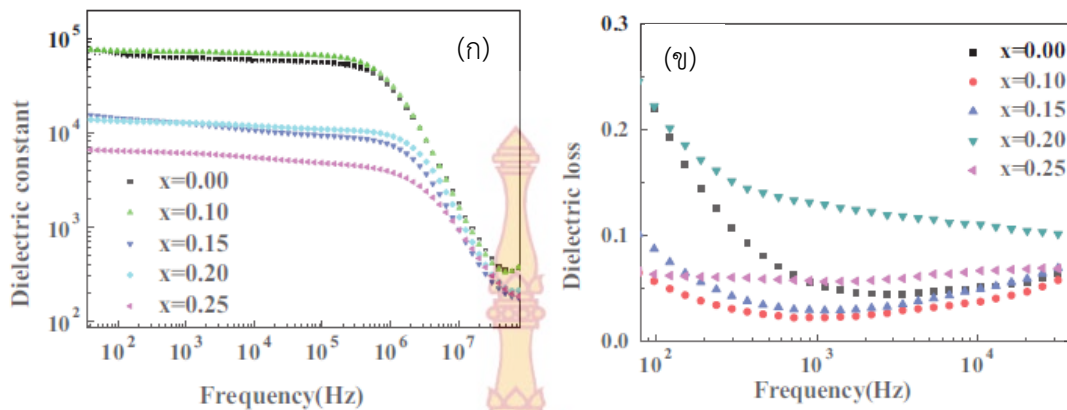
เป็นที่ทราบกันว่าวัสดุไอออนไดอิเล็กตริก CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง แต่อย่างไรก็ตามในรายงานการวิจัยของนักวิจัยหลายกลุ่มที่ผ่านมามองเห็นว่าค่า $\tan\delta$ ก็มีค่ามากตามไปด้วย ($\tan\delta > 0.05$) ที่ความถี่ 1 kHz ซึ่งการมีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงดังกล่าวนี้เป็นปัจจัยที่ยังไม่สามารถนำวัสดุ CCTO ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยทั่วไปการปรับปรุง (improve) สมบัติไดอิเล็กตริก จะทำโดยการเจือไอออนหมู่ธาตุแรเอิร์ท เช่น La^{3+} (Rai et al., 2009), Y^{3+} (Chunhong., et al 2010, Kashyap., 2012), Eu^{3+} (Li., et al 2009; Kashyap., 2012) ซึ่งจากรายงานการวิจัยผลการเจือไอออนแรเอิร์ท จะมีอิทธิพลมากต่อสมบัติ ไดอิเล็กตริก และ $\tan\delta$ ในวัสดุ

CCTO นอกจากนี้ยังมีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของผงวัสดุ เช่นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า โดยทั่วไปโครงสร้างแบบพอร์ออฟสไกต์จะมีสูตรทางเคมี เป็น $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งภายในประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 โดยมีลักษณะเอียงก่อให้เกิดรูปลี่เหลี่ยมจัตุรัส ซึ่งภายในตรงสมมาตร จะเป็นพื้นที่ของ Ca^{2+} ซึ่งการแทนที่ในตำแหน่งของไอออนบวกต้องพิจารณาที่รัศมีไอออนเป็นสิ่งสำคัญ จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาสารเจือ $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยที่ $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (7.390 Å), Gd^{3+} (7.391 Å), Sm^{3+} (7.394 Å) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแลตทิซพารามิเตอร์ของวัสดุ CCTO (7.391 Å) ดังนั้นสามารถบ่งชี้ได้ว่า ไอออนแรเอิร์ทสามารถเข้าไปแทนที่ Ca^{2+} ได้อย่างสมบูรณ์ [1]

เมื่อไม่นานมานี้ กลุ่มของ Zupei Yang (2011) ได้พบว่าการเจือ Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44$ Å) เข้าไปใน Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34$ Å), $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25) โดยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (solid state reaction) โดยจากการศึกษาโครงสร้างด้วย XRD พบว่าที่ปริมาณสารเจือ 0.10 และ 0.15 ไม่มีเฟสปลอมปนเกิดขึ้น แต่เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มเป็น 0.20 และ 0.25 เกิดองค์ประกอบของ SrTiO_3 เกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-19

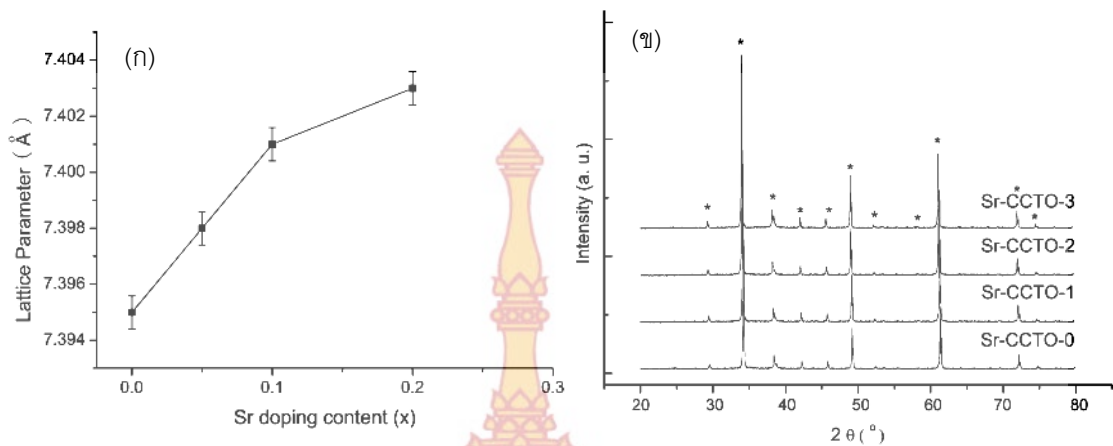


ภาพที่ 2-19 แสดงพิกัดหลักของ CCTO ที่เจือด้วย Sr ที่ตำแหน่ง Ca ที่ปริมาณสารเจือที่แตกต่างกัน



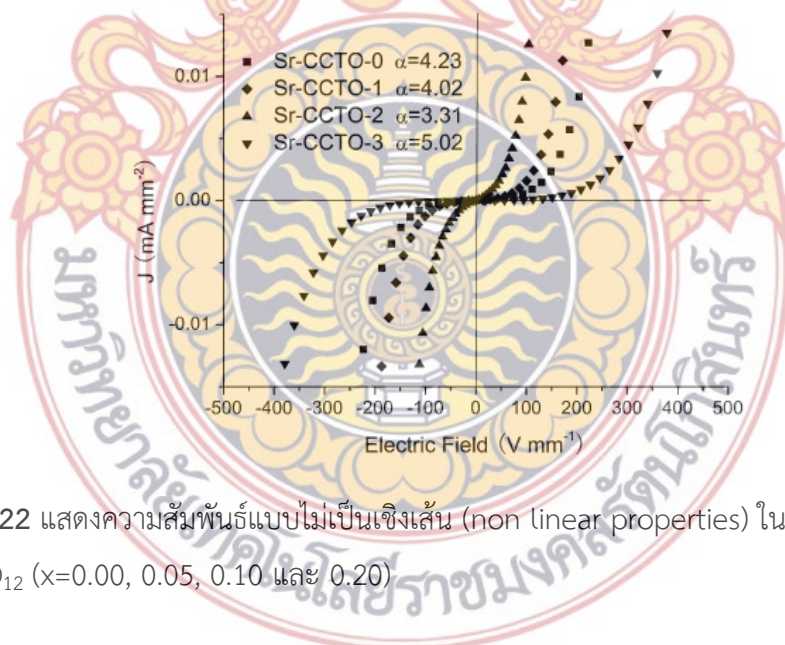
ภาพที่ 2-20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และค่า $\tan\delta$ (ข) เทียบกับความถี่ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25)

จากผลของสารเจือต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ ค่า $\tan\delta$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่ามากที่สุดที่ และค่า $\tan\delta$ มีค่าต่ำที่สุดเมื่อ $x=0.10$ ซึ่งที่ ความถี่ 1kHz ค่า $\tan\delta$ มีค่าต่ำกว่า 0.05 ซึ่ง ค่าความต้านทาน ของขอบเกรน (Grain boundary resistance) และเกรน (Grain resistance) มีค่าประมาณ $1.31 \times 10^5 \Omega$ และ 1.21Ω งานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ อย่างไรก็ตามเมื่อไม่นานมานี้ยังมีนักวิจัยกลุ่ม Hao Xue (2009) ได้ศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยที่ ($x=0.05, 0.10$ และ 0.20) โดยเผาผลาญวัสดุที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 1080°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าเมื่อเจือปริมาณ Sr^{2+} เพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2-21 (ก) โดยที่โครงสร้างของพีคหลักเมื่อศึกษาด้วย XRD ไม่ปรากฏเฟสปลอมปน (impurity) ดังแสดงในภาพที่ 2-21 (ข) บ่งบอกได้ว่า Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44 \text{ \AA}$) สามารถเข้าไปแทนใน Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.34 \text{ \AA}$) ได้โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของเฟสหลัก



ภาพที่ 2-21 แสดงการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่แลตทิซ เมื่อปริมาณสารเจือ x เพิ่มขึ้น (ก) และ (ข) แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20) เมื่อเผาผนึกที่ 1080°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมงในอากาศ

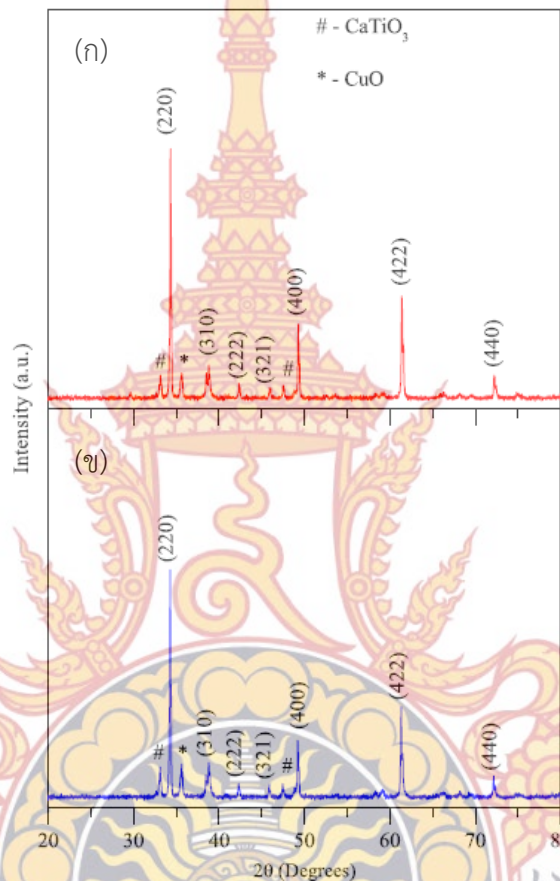
และเมื่อศึกษาผลการความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ระหว่างกระแสและความต่างศักย์พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear coefficient, α) มีค่าอยู่ในช่วง 3.31 ถึง 5.02 และมีค่ามากที่สุดเมื่อปริมาณสารเจือ Sr^{2+} ที่ $x=0.20$ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ α ดังกล่าวนี้อย่างไม่เหมาะที่จะนำวัสดุดังกล่าวนี้มาทำเป็นตัวต้านทานแบบวาริสเตอร์ (varister resistance)



ภาพที่ 2-22 แสดงความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20)

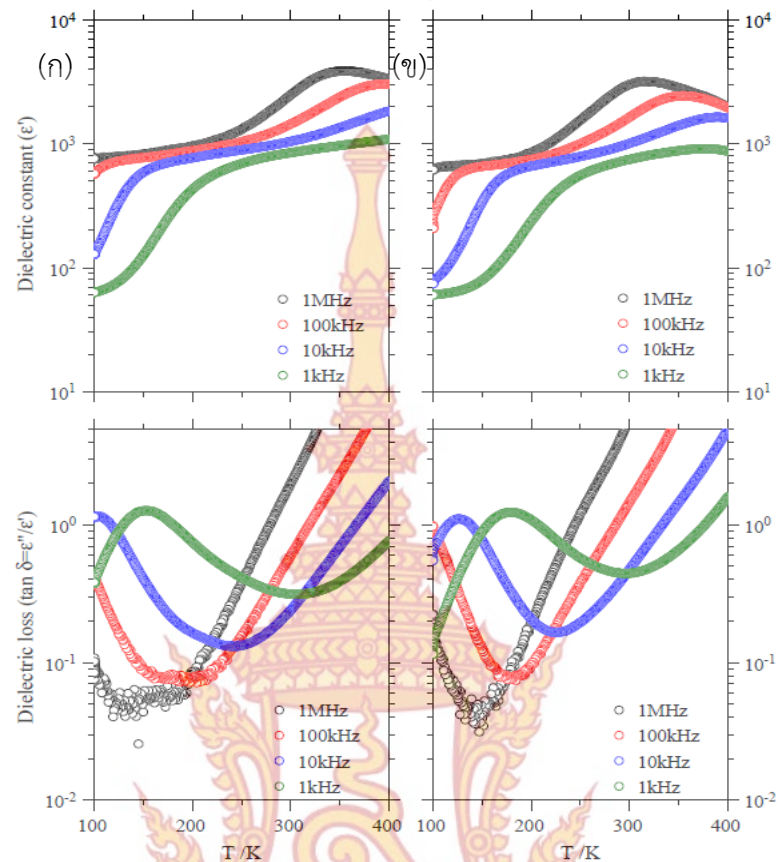
ปี ค.ศ. 2014 กลุ่มของ Alok Kumar Rai ได้รายงานผลการเจือ พาซีโอโดเมียม Pr ($r_A=1.82$ Å) ซึ่งเป็นธาตุในหมู่แรเอิร์ทเข้าไปแทนในตำแหน่ง Ca ($r_A=1.97$ Å) โดยใช้สูตร $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ และ 0.20) เตรียมด้วยวิธีทางเคมี (Chemical method) โดยใช้สารประกอบหลักในการเตรียมเป็นสารประกอบอะซิเตตและไนเตรต เช่น $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{16}\text{H}_36\text{O}_4\text{Ti}$ และใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย และวัสดุที่เตรียมได้เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าพีคหลักของวัสดุที่เตรียมได้แสดงเฟสปลอมปน (impurity) ของพีค CuO และ CaTiO_3 ในวัสดุที่เตรียมได้ โดยที่เฟสปลอมปนดังกล่าวอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิในการเผาผนึกไม่สูงพอ ดังแสดงในภาพที่ 2-23



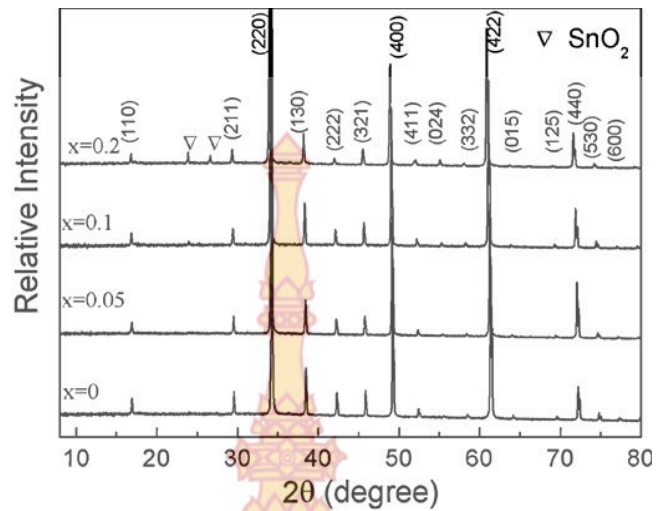
ภาพที่ 2-23 แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

และจากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ $\tan\delta$ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น และมีค่า $\tan\delta$ มากกว่า 0.05 จึงยังไม่เหมาะในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยที่ค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกและ $\tan\delta$ ในวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เมื่อ $x=0.10$ และ 0.20 แสดงดังภาพที่ 2-24



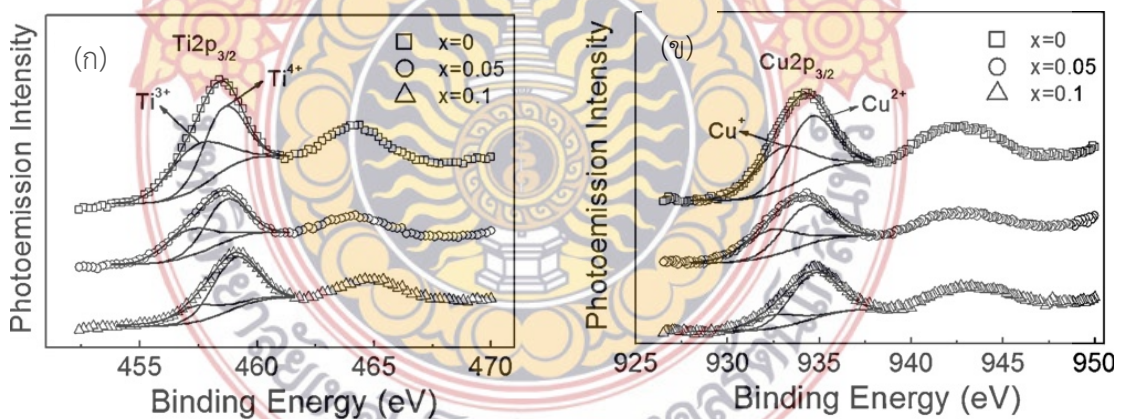
ภาพที่ 2-24 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan \delta$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

เมื่อไม่นานมานี้ กลุ่มของ Lei Ni 2010 ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan \delta$ เมื่อเจือทิน (Sn) เข้าไปยังตำแหน่ง Ti ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (Solid state reaction) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น CaCO_3 , CuO และ TiO_2 ด้วยสูตร $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) จากการศึกษาโครงสร้างของวัสดุที่เตรียมได้ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค XRD ไม่พบเฟสปลอมปน เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มจนถึง 0.1 แต่เมื่อสารเจือเพิ่มเป็น 0.2 เกิดเฟสปลอมปน SnO_2 ดังแสดงในภาพที่ 2-25 และจากการศึกษาโครงสร้างด้วยโปรแกรมรีทเวลท์ (Rietveld method) พบว่า CCTO มีโครงสร้างเป็น แบบพอร์อฟสไกท์ (perovskite) กลุ่ม $\text{Im}3$ และมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น บ่งบอกได้ว่า Sn ที่เข้าไปแทนใน Ti ได้ปริมาณเท่ากับ 0.1 ถ้าปริมาณมากกว่านั้นจะทำให้ Sn ที่เหลือไปฟอร์มตัวกันเกิดเป็นเฟสปลอมปน SnO_2



ภาพที่ 2-25 แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

จากการศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุที่เจือด้วย Sn มีค่าลดลงและมีพีคในการผ่อนคลาย (Relaxation peak) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องด้วยอัตราส่วนของพลังงานยึดเหนี่ยวไอออนระหว่าง $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ลดลงเป็น 0.94, 0.78 และ 0.45 ส่วนอัตราส่วนพลังงานยึดเหนี่ยวไอออนระหว่าง $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ลดลงเป็น 0.87, 0.80 และ 0.29 เมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มจาก 0.00 เป็น 0.05 และ 0.10 ตามลำดับ เมื่อศึกษาพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ดังแสดงในภาพที่ 2-26



ภาพที่ 2-26 แสดงภาพสเปกตรัมของ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ที่ตำแหน่ง (ก) Ti และ (ข) Cu วัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$)

และยังมีผลการเจือไอออนในตำแหน่งต่างๆ ในวัสดุ CCTO ซึ่งรวบรวมไว้ดังตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 สรุปรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเจือไอออนโลหะต่างๆ ในวัสดุ CCTO

ไอออนโลหะและ ปริมาณที่เจือ	โครงสร้างและลักษณะพื้นฐาน วิทยา	สมบัติไดอิเล็กตริกที่ 1 kHz	กลุ่มวิจัย
$\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	ค่าคงที่ผลึกเพิ่มตามปริมาณ สารเจือ	ค่า ϵ' เพิ่มเมื่อสารเจือ เพิ่มขึ้น	Schmidt, Sinclair, 2010
$\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.05$)	-ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งพีค -ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลง เมื่อ ปริมาณสารเจือ La เพิ่มขึ้น จาก 10 เป็น 50 μm	ค่า ϵ' ลดเมื่อสารเจือ เพิ่มขึ้น	Cheng etal., 2009
$\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Dy}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.10$)	-ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งพีคและ ค่าคงที่ผลึกลดลงเมื่อเจือ Dy - ขนาดเกรนเล็กมาก (0.5-5 μm) แต่เมื่อเจือมากเกินไปจะหลอม	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้น เมื่อสารเจือเพิ่มขึ้น	Kashyap et al., 2012
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.15$)	เมื่อเจือ Mn จะเกิดเฟสปลอมปน ของ Cu_2TiO_3	-ค่า ϵ' ลดจาก 10000 เป็น 100 เมื่อสารเจือเพิ่มขึ้น	Cai et al., 2007
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.1$)	-ค่าคงที่ผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณ Mg เพิ่มโดยไม่เกิดเฟส ปลอมปน -ขนาดเกรนเฉลี่ย เป็น 21.8, 36.2 และ 23.6 μm ($x=0, 0.05, 0.1$)	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเป็น 125,530 เมื่อ $\text{Mg}=0.1$ และค่า $\tan\delta$ ลดลงเมื่อ Mg เพิ่มขึ้น	Ni, Chen., 2009
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	เกิดเฟสปลอมปนสำหรับวัสดุผง แต่ไม่พบในเม็ดวัสดุ โดยที่ขนาด เกรนใกล้เคียงกันประมาณ 4 μm	เมื่อเจือ $\text{Zn}=0.06$ จะทำ ให้วัสดุมีค่า ϵ' มากที่สุด และค่า $\tan\delta=0.0987$	Xu et al., 2012

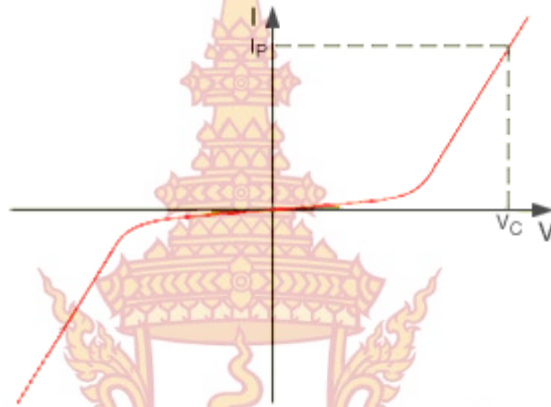
ตารางที่ 2-2 (ต่อ) สรุปรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเจือไอออนโลหะต่างๆ ในวัสดุ CCTO

ไอออนโลหะและ ปริมาณที่เจือ	โครงสร้างและลักษณะพื้นฐานวิทยา	สมบัติไดอิเล็กตริกที่ 1 kHz	กลุ่มวิจัย
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.3$)	-โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงและ ค่าคงที่ผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสารเจือ Co -ขนาดเกรนลดลงเมื่อเจือ Co และ ขนาดเกรนเฉลี่ยจะมีค่าประมาณ 2-8 μm	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเมื่อสารเจือ เพิ่มขึ้น ค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือเพิ่มจนถึง 0.2 และลดลงเมื่อเจือ 0.3	Rei et al, 2010
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.4$)	โครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลงจน $x=0.2$ แต่ค่าคงที่ผลึกเพิ่มตามปริมาณ Nb และขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อ ปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น ในช่วง ความถี่ 10^2 - 10^4 Hz และมีค่ามากที่สุด 420,000 ที่ $x=0.2$ ค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือ	Hong et al., 2007
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	เกิดเฟสปลอมปน HfTiO_4 และ CuO ขนาดเกรนลดลง เมื่อเพิ่มสารเจือ Hf	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ ลดลง เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Rubia et al., 2012
$\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	โครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงจน $x=0.1$ และขนาดเกรนลดลงเมื่อ $x=0.1$	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ ลดลง เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Ni et al., 2010
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.5$)	ไม่มีการเปลี่ยนเฟส และค่าคงที่ผลึกมี ค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และขนาดเกรนก็ เพิ่มขึ้นตาม ปริมาณ Zr	-ค่า ϵ' เพิ่มและค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้น เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Jesurani et al., 2013

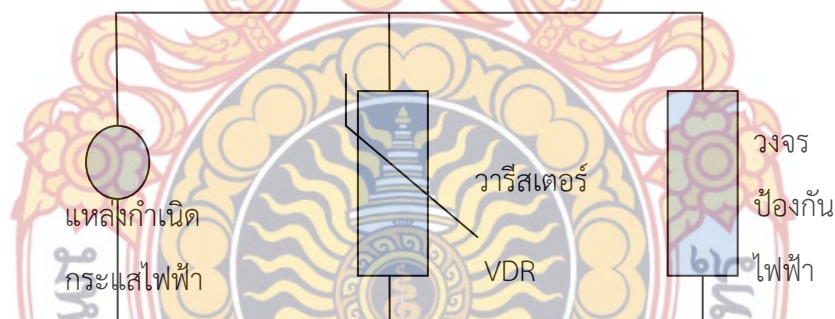
2.8 ลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ในวัสดุกลุ่ม CCTO

ตัวต้านทานที่ปรับค่าได้หรือที่เรียกว่า “วาริสเตอร์” (Voltage dependent Resistors, VDRs) โดยที่วาริสเตอร์ที่กล่าวถึงนี้คืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่มีความต้านทานเปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้า

โดยที่กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าแสดงในภาพที่ 2-27 และเมื่อนำวาริสเตอร์ไปต่อเข้ากับอุปกรณ์ไฟฟ้าดังแสดงในภาพที่ 2-28 โดยวาริสเตอร์จะทำหน้าที่ทำงานคล้ายกับซีเนอไดโอด หรืออาจนิยามได้ว่าเป็นตัวควบคุม กระแสไฟฟ้ากระชาก นั่นคือเมื่อกระแสไฟฟ้าผ่านวาริสเตอร์ได้ เพื่อที่จะสามารถรักษาระดับความต่างศักย์ไฟฟ้าให้อยู่ในสภาพปกติภายในวงจรไฟฟ้าได้ และมีบางชนิดที่มีลักษณะการทำงานคล้ายกับไดโอด แต่จุดการทำงานจะสูงกว่าที่กำหนดนั่นคือ วัสดุที่ทำงานเป็นวาริสเตอร์ จะสำคัญมากในการทำงานเป็นตัวทานที่ปรับค่าได้



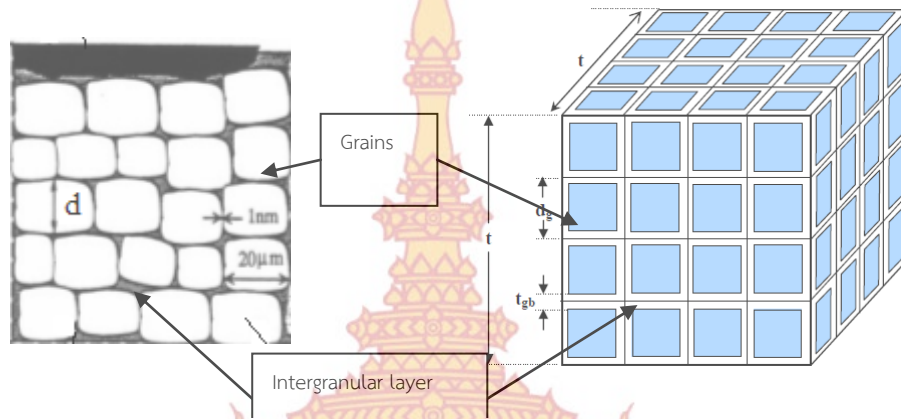
ภาพที่ 2-27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V curve) ที่เกิดในวาริสเตอร์



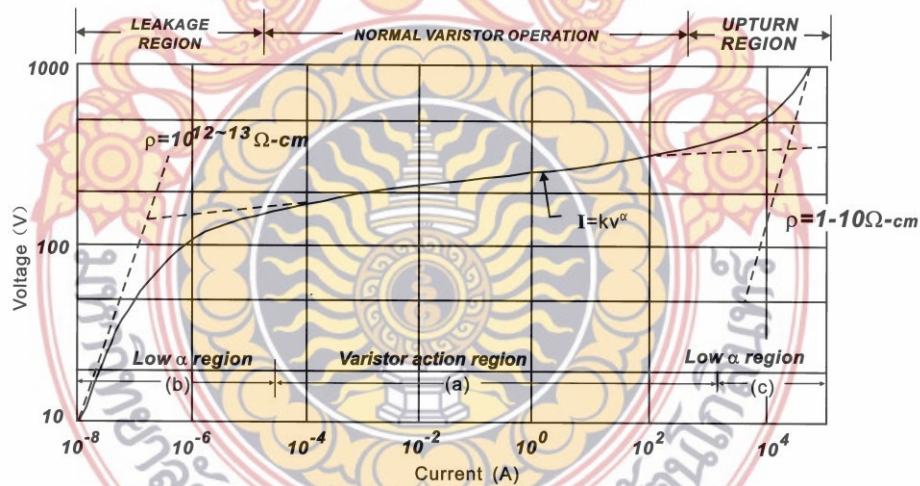
ภาพที่ 2-28 แผนภาพการต่อวงจรไฟฟ้าเข้ากับวาริสเตอร์

ในปัจจุบันเซรามิก SiC และ ZnO เป็นวัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนความต้านทานเมื่อความต่างศักย์เปลี่ยนไป แสดงในภาพที่ 2-28 โดยลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ประกอบด้วยเกรน (grain) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (intergranular Layer, IGL) ดังแสดงในภาพที่ 2-29 (ก) สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคในวัสดุเซรามิกในอดีตจะเทียบได้ว่าขนาดเกรน และชั้นฉนวนของเกรนทั้งหมดมีขนาดเท่ากันดังแสดงในภาพที่ 2-29 (ข) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งได้ว่าโครงสร้างแบบ IBLC ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.2.3 โดยที่วัสดุที่เป็นวาริสเตอร์จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่สามารถใช้โครงสร้าง IBLC อธิบายถึงความเป็นวาริสเตอร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าความหนาของชั้นฉนวน

ระหว่างเกรนจะเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านไปได้ยาก ใช้อธิบายสมบัติทางไฟฟ้าได้เหมือนกัน เนื่องจากประจุไฟฟ้าอวกั้นที่บริเวณใกล้ๆ ขอบของเกรนเกิดเป็นความหนาแน่นประจุขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้ประจุข้ามผ่านชั้นฉนวนระหว่างเกรนได้ ดังนั้นวัสดุชนิดนี้จึงประกอบด้วยเกรน (Grain) ที่มีลักษณะเหมือนสารกึ่งตัวนำ และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (Grain boundary) ที่เป็นฉนวนไฟฟ้า



ภาพที่ 2-29 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เป็นวาริสเตอร์ที่ประกอบองค์ประกอบที่เป็นเกรน และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (IGLs) (ก) โครงสร้างจากการทดลอง และ (ข) โครงสร้างในทางอุดมคติ



ภาพที่ 2-30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแส (I) และสนามไฟฟ้า (E) ที่แสดงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุวาริสเตอร์

เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดมีความหนา (thickness) ที่ต่างกัน จึงไม่สามารถนำความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความต่างศักย์ (V) ได้ ดังนั้นสามารถจัดสมการใหม่ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) ดังแสดงในภาพที่ 2-30

โดยสมการที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับสนามไฟฟ้า ซึ่งเป็นสมการที่ใช้แสดงถึงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear characteristic) ของวาริสเตอร์คือ

$$J = k_1 E^\alpha \quad (2-3)$$

เมื่อ k_1 คือค่าคงที่ และ α คือค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient) โดยที่ค่าความหนาแน่นของ J_1 และ J_2 เป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ณ ที่ค่ากระแสไฟฟ้าต่างกันอยู่ 10 จะสามารถเขียนสมการเพื่อหาค่า α ได้เป็น

$$\alpha = \text{Log}_{10} \left(\frac{J_1}{J_2} \right) \quad (2-4)$$

เมื่อ $J_1 > J_2$ หรือสามารถเขียนสมการ (2-3) ใหม่ได้เป็น

$$J = k_1 E^\beta \quad (2-5)$$

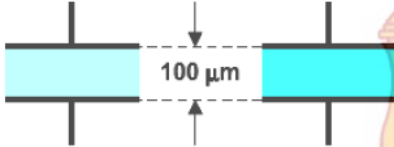

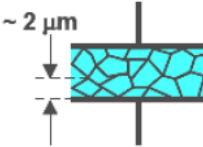
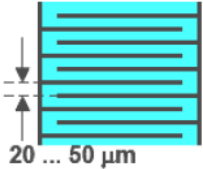
เมื่อ $\beta = 1/\alpha$ และ $k_v = k_1 E^{-\frac{1}{\alpha}}$ ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าจะสามารถหาความต้านทาน (R) ได้จากสมการ (2-6)

$$R = k_v J^{\beta-1} = \frac{1}{k_v} E^{-(1-\alpha)} \quad (2-6)$$

จากที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่า ค่า α เป็นค่าที่มีความสำคัญมากในการนำวัสดุที่ศึกษาไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุวาริสเตอร์ ซึ่งในปัจจุบัน วัสดุ ZnO ที่ใช้งานได้จริงจะมีค่า α ประมาณ 70 ดังนั้น ค่า α จึงเป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าวัสดุนั้นสามารถเปลี่ยนจากฉนวนไฟฟ้าเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดีมากที่สุด

3. การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก

วัสดุไดอิเล็กตริกหรือฉนวนเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าหรือมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงมาก จากคุณสมบัติพื้นฐานดังกล่าวนี้ทำให้ไดอิเล็กตริกบางชนิดถูกนำมาใช้งานโดยตรง คือทำหน้าที่เป็นวัสดุป้องกันการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วไดอิเล็กตริกยังเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์พื้นฐานทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ โดยตัวเก็บประจุที่พบตามท้องตลาดทั่วไปสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับรูปร่างและชนิดของสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริก ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุทุกชนิดจะขึ้นกับค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์ ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-31

	Class I	Class II	Class III boundary layer	multilayer capacitor
				
mat.:	paraelectric materials	ferroelectric mat. based on BaTiO ₃	ferroelectric mat. doped BaTiO ₃	type 1 or type 2
ϵ_r	20 ... 200	1000 ... 16000	$\epsilon_{eff} \approx 10^5$	as type 1 or 2
$\tan \delta$	0,2 ... 5·10 ⁻³	10 ... 20·10 ⁻³	20 ... 50·10 ⁻³	as type 1 or 2
C	1 pF ... 1 nF	0,2 ... 22 nF	10 ... 100 nF	10 pF ... 10 nF (type 1) 1 nF ... 1 μF (type 2)
P*	$\alpha_{el} + \alpha_{ion}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or} + \alpha_{RL}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} (+ \alpha_{or})$
*polarization mechanism				

ภาพที่ 2-31 ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ [19]

ตารางที่ 2-3 ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (volumetric efficiency) และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวเก็บประจุ (Capacitor type)	ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (Volumetric efficiency) ($\mu\text{F cm}^{-3}$)	พลังงานที่ใช้ต่อหน่วย ปริมาตร (mJcm^{-3})
Electrolytics		
Aluminium	10	500
Tantalum chip	600	30
Double layer carbon (Supercapacitors)	$\sim 3 \times 10^6$	$\sim 2,500$
Polymer film		
Wound	0.02-2	1-10
Multilayer polymer	~ 5	~ 1
Single layer ceramic		
NP0/C0G	$\sim 10^{-4}$	0.25
Z5U/Y5V	8×10^{-2}	1.5
Ceramic multilayer		
NP0/C0G	0.5	1.5
X7R	30	35
Z5U/Y5V	300	40

(Moulson, Herbert, 2003)

ตารางที่ 2-4 รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าต่างๆ

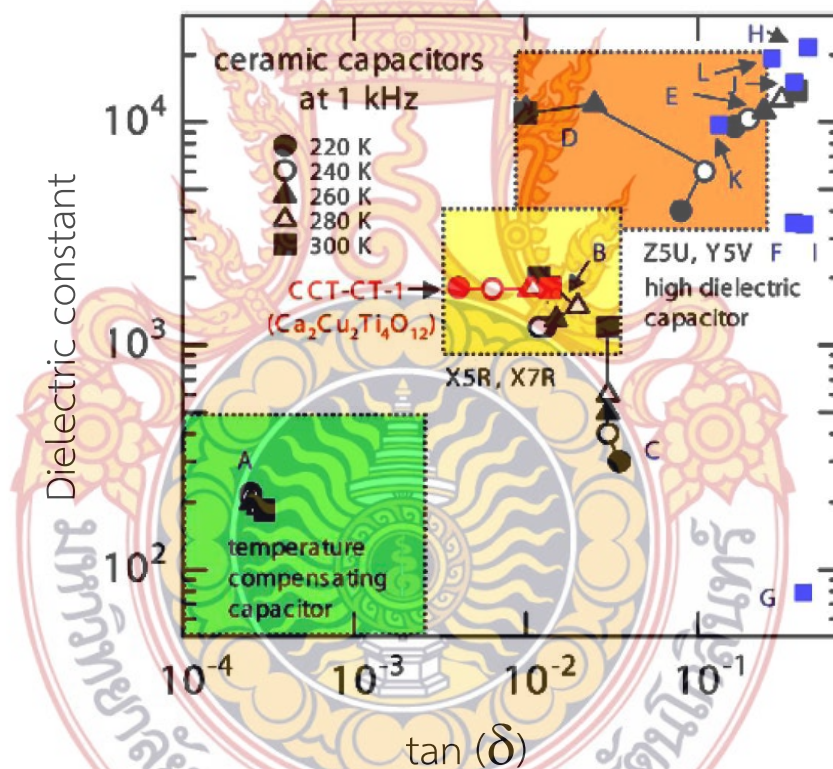
EIA Code	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	EIA Code	การเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้า (%)
X5	-55 ถึง +85	D	± 3.3
X7	-55 ถึง +125	E	± 4.7
X8	-55 ถึง +150	F	± 7.5
Y5	-30 ถึง +85	P	± 10
Z5	+10 ถึง +85	R	± 15
		S	± 22
		T	-33 ถึง +22
		U	-56 ถึง +22
		V	-82 ถึง +22

(Moulson, Herbert, 2003)

หมายเหตุ EIA (Electronics Industries Alliance) Codes D-R คือกลุ่ม 2 และ EIA Codes S-V คือกลุ่ม 3 ตัวอย่าง เช่น Z5U คือ ตัวเก็บประจุกลุ่ม 3 ที่ต้องการใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 10 °C ถึง 85 °C และมีการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าไม่เกิน -56% ถึง +22%

จากภาพที่ 2-31 และตารางที่ 2-3 และ 2-4 สามารถพิจารณาได้ว่า มีความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และสามารถจัดตัวเก็บประจุดังกล่าวนี้ในตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 แม้ว่าตัวเก็บประจุทั้งสองกลุ่มนี้ได้มีการใช้งานมาอย่างยาวนาน แต่วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มี BaTiO₃ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก อีกทั้งวัสดุดังกล่าวนี้มีการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง (complex multi-step processing) ในขณะที่ CCTO ใช้กระบวนการเตรียมที่ง่าย (one-step processing) [1] มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก (ประมาณ -200 ถึง 300 °C) ด้วยเหตุนี้จึงก่อให้เกิดความหวังในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุที่สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้นและใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำลง แต่ปัญหาของการนำ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ คือ การมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก สูง โดยค่าที่เหมาะสมสำหรับวัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บกลุ่มที่ 2 และ 3 ควรมีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.05 ดังแสดงภาพที่ 2-32 และจากผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ [27] ดังแสดงดังภาพที่ 2-32 พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R ได้ โดยวัสดุที่ใช้

ประติษฐ์ตัวเก็บประจุกลุ่มดังกล่าวนี้ประกอบไปด้วย BaTiO_3 และ $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ซึ่งวัสดุทั้งสองนี้ ได้ถูกใช้ประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ คือ $\pm 1.0\%$ ซึ่งเป็นค่าที่น้อยที่สุดในกลุ่มวัสดุที่สามารถประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R อีกทั้งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าอีกด้วย ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดในกลุ่ม X5R และ X7R และที่สำคัญอย่างยิ่งการเตรียมวัสดุ $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นในกลุ่มเดียวกัน เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่าย ไม่ต้องควบคุมในเรื่องของความดันบรรยากาศ และใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำกว่าวัสดุที่ใช้ประติษฐ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 2-32 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ ประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประติษฐ์ เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ [27]

นอกจากการประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกในการประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ทำเป็นสื่งประติษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ คือ สื่งประติษฐ์ความจำ (memory

devices) ดังเช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) ซึ่งเป็นหน่วยความจำที่มีความจุสูง โดยโครงสร้างภายในประกอบด้วย ทรานซิสเตอร์และชั้นของตัวเก็บประจุ (capacitance layer) ดังนั้นการบันทึกข้อมูลลงบน DRAM ก็คือการถ่ายประจุไฟฟ้าไปเก็บไว้ในเซลล์ของตัวเก็บประจุนั่นเอง แต่การที่ภายใน DRAM ประกอบด้วยเซลล์ของตัวเก็บประจุซึ่งทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมของประจุอันเนื่องมาจากการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้น ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ DRAM จึงต้องพัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไปด้วย ความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุที่อยู่ใน DRAM สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$C_s = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_s}{t} \quad (2-7)$$

เมื่อ C_s คือความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM, ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์เซลล์ตัวเก็บประจุ, A_s คือพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด และ t คือความหนาของของชั้นไดอิเล็กตริกภายในเซลล์ จากสมการที่ (2-7) พบว่าถ้าต้องการเพิ่มความจุไฟฟ้าของเซลล์ใน DRAM ต้องเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรดและลดความหนาเซลล์ตัวเก็บประจุภายใน DRAM และใช้วัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและสามารถเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ แต่ในการใช้งานในปัจจุบันซึ่งต้องการ DRAM ให้มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นจึงไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรด การเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าภายใน DRAM จึงต้องการวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ ทำให้การพัฒนาปรับปรุงสมบัติของ DRAM สืบเนื่องมาจากการค้นพบ CCTO ทำให้วัสดุดังกล่าวนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการที่จะนำมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM เนื่องจาก CCTO สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางได้โดยพลวัตกรรมทางไดอิเล็กตริกยังคงมีลักษณะเหมือนเดิมทุกประการและมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ในช่วง 10^3 - 10^4 แต่อย่างไรก็ตามจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO ยังมีค่ามากกว่า 0.05 เนื่องจากวัสดุที่นำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในอุตสาหกรรมจริงต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและต้องมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ ($\tan \delta$) ซึ่งเป็นโจทย์วิจัยที่ได้รับความสนใจในการศึกษาและพัฒนาอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}$ (CCTSO) โดย $x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส แล้วศึกษาองค์ประกอบของฟีดหลักของผงที่เตรียมได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) และโครงสร้างทางจุลภาคศึกษาการกระจายตัวของผงวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope along with Energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS) แล้วนำผงที่ได้ไปขึ้นรูป (ceramics) แล้วเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1015°C และ 1020°C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง ตามลำดับ นำวัสดุที่เผาผนึกแล้วศึกษาผลของปริมาณ Sn ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) สมบัติไดโอดิเล็กตริก การสูญเสียไดโอดิเล็กตริก และความเป็นเชิงเส้นในการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (non-ohmic) ดังนั้นในบทนี้จะประกอบด้วยเนื้อหาที่แบ่งออกเป็นวิธีการเตรียม เงื่อนไขการเตรียม เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงและเซรามิก รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งผงและเซรามิกของวัสดุที่เตรียมได้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}$ (CCTSO) โดยที่ $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยวิธีการเตรียมแบบสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส ในงานวิจัยนี้ใช้สารเคมีตั้งต้นดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผง CCTSO

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
$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$	99.99	56.11	VWR, PROLABO Germany
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	99.99	46.07	RCLLABSCAN, AR1069 – G ₂ 5L
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	99.95	354.89	Siama – Aldrich

ตารางที่ 3-1 (ต่อ) สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผง CCTSO

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	มวลโมเลกุล (g/mol)	บริษัท
acrylic acid	99.99	404.00	KENTO CHEMICAL.CO Germany

2. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยจะประกอบด้วยส่วนในการเตรียมวัสดุผง และวัสดุเซรามิกซึ่งมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

1. เตรียมวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}$ (CCTSO) โดยที่ $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
2. เผาแคลไซต์ (calicle) ผง ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิ $900^\circ\text{C}/10\text{h}$
3. เตรียมวัสดุเซรามิกจากผงที่เผาแคลไซต์แล้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 3 มิลลิเมตร และหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร
5. เผาผนึก (sinter) เม็ดวัสดุที่อุณหภูมิ 1015°C และ 1020°C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง
6. ศึกษาโครงสร้างของวัสดุผงและวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD
7. ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกโดยเทคนิค SEM-EDS และศึกษาปริมาณสารเจือที่เกรน และขอบเกรน ในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้
8. วัดค่าไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าเฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) พร้อมทั้งศึกษาผลของ อุณหภูมิ ต่อขนาดของเกรน และขอบเกรน รวมทั้งผลของสารเจือ Sn ในช่วงอุณหภูมิจาก -50 ถึง 220°C และในช่วงความถี่ $100\text{ Hz}-10\text{ MHz}$
9. ศึกษาพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้โดยการวัดค่าความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ (non-ohmic) ในเม็ดวัสดุเซรามิกที่อุณหภูมิห้อง
10. ศึกษาค่าไดอิเล็กตริกและเฟกเตอร์การสูญเสียกับความถี่ และอุณหภูมิศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ที่ขอบเกรน (non-ohmic) ในวัสดุเซรามิก
11. สรุปและเขียนรายงานและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับชาติ/นานาชาติ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษา ผลของสารเจือ Sn ปริมาณ 0.00 (CCTSO-0), 0.01 (CCTSO-1), 0.05 (CCTSO-5), 0.10 (CCTSO-10), 0.15 (CCTSO-15) และ 0.01 (CCTSO-20) ต่อสมบัติไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) และพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้น ในวัสดุ CCTSO ที่เตรียมได้โดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis method) โดยเริ่มต้นด้วยการ

นำวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ที่สังเคราะห์ได้ มาศึกษาสมบัติพื้นฐาน โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และ เทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) สำหรับการขึ้นรูปวัสดุ เป็นวัสดุเซรามิก นั้นใช้วิธีการเผาผนึกแบบไร้แรงดัน (pressurless sintering) วัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาองค์ประกอบของสารเจือโดยเทคนิค XRD และศึกษาด้วยลักษณะพื้นผิวโดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM-EDS ซึ่งสามารถหาขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกและปริมาณสารเจือ Sn ว่าเกิดเป็นองค์ประกอบที่เกรน (grain) และขอบเกรน (grain boundary) ปริมาณเท่าใด สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก ศึกษาโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า HP-4194A impedance analyzer จากอุณหภูมิ -50 ถึง 220 °C และในช่วงความถี่ 100 Hz-10MHz ขั้นตอนสุดท้ายของโครงการวิจัยเป็นการศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ในวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h เพื่อเป็นข้อมูลสำหรับประยุกต์ใช้งาน วาริสเตอร์ (varistor) โดยขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผง การขึ้นรูป และการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก ตลอดจนเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ และการวัดค่าไดอิเล็กตริกและ ความไม่เป็นเชิงเส้นของค่ากระแสและความต่างศักย์ (Non linear current voltage) มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 การสังเคราะห์วัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20

งานวิจัยนี้แบ่งการสังเคราะห์วัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ออกเป็น 4 ขั้นตอนด้วยกัน โดยเริ่มต้นเป็นการเตรียมวัสดุผง CCTSO-0 แล้วเตรียมผง CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ตามลำดับ 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) สารละลายไททานเนียม ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ 75 wt.% in isopropanol) ทินอะซิเตต ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 99.95% Sigma Aldrich) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.99% Sigma Aldrich) และกรดอะคริลิก (acrylic acid) ซึ่งมีรายละเอียดการเตรียมดังแสดงในภาพที่ 3-1

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมวัสดุผง CCTSO-0 โดยการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล Ca : Cu : Ti เท่ากับ 1 : 3 : 4 และเริ่มต้นด้วย (1) ผสมสารละลายไททานเนียมกับ กรดอะคริลิกในอัตราส่วน 10:20 มิลลิลิตร (mL) ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 1 ชั่วโมงโดยใช้ hot plate พร้อมกับกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) หลังจากนั้น (2) เติมคอปเปอร์ไนเตรตและ แคลเซียมไนเตรต ในสารละลายในข้อ (1) และหยุด สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 5% แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150

$^{\circ}\text{C}$ พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็กจนส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C โดยใช้ เวลาประมาณ 2 h

ขั้นตอนที่ 2 เตรียม CCTSO-1 โดยการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล Ca: Cu: Ti: Sn เท่ากับ 1 : 3 : 3.99 : 0.01 เริ่มต้นด้วย (1) ผสมสารละลายไททาเนียมกับ กรดอะคลอริกในอัตราส่วน 10:20 มิลลิลิตร (mL) ที่อุณหภูมิห้องด้วยเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ hot plate พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) หลังจากนั้น (2) เติมนิโคปเปอร์ไนเตรต แคลเซียมไนเตรต ทินอะซิเตต ใน สารละลายในข้อ (1) และหยด สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 5% ที่อุณหภูมิห้อง แล้วเพิ่ม อุณหภูมิเป็น 150°C พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็กจนส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด นำเจลหนืดอบใน ตู้อบ 50°C โดยใช้เวลาประมาณ 2 h

ขั้นตอนที่ 3 ในการเตรียม CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 โดยเตรียม เหมือนกับขั้นตอนที่ 2 ทุกประการเพียงแต่เปลี่ยนปริมาณสารเจือ Sn เป็น 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 โมลตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 4 นำวัสดุผงที่อบแห้งแล้วมาบดให้ละเอียด แล้วเผาที่อุณหภูมิ 350°C ด้วยเวลา 2 ชั่วโมงแล้วนำออกมาบดอย่างละเอียดอีกครั้งและนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 900°C ในอากาศ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อให้วัสดุผงเกิดเป็นสารประกอบ CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 สำหรับผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ถูกนำไปบดให้ละเอียด แล้วนำไปอัดเม็ดขึ้นรูปแล้วเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1015°C และ 1020°C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเม็ดที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วย XRD และ SEM-EDS และ ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก -50°C ถึง 220°C และศึกษาพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นที่อุณหภูมิห้อง (non-linear characteristic) โดยเงื่อนไข และสัญลักษณ์ของวัสดุผงที่เตรียมได้ ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดไว้ดังตารางที่ 3-2

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกเผาแคลไซด์ที่ $900^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

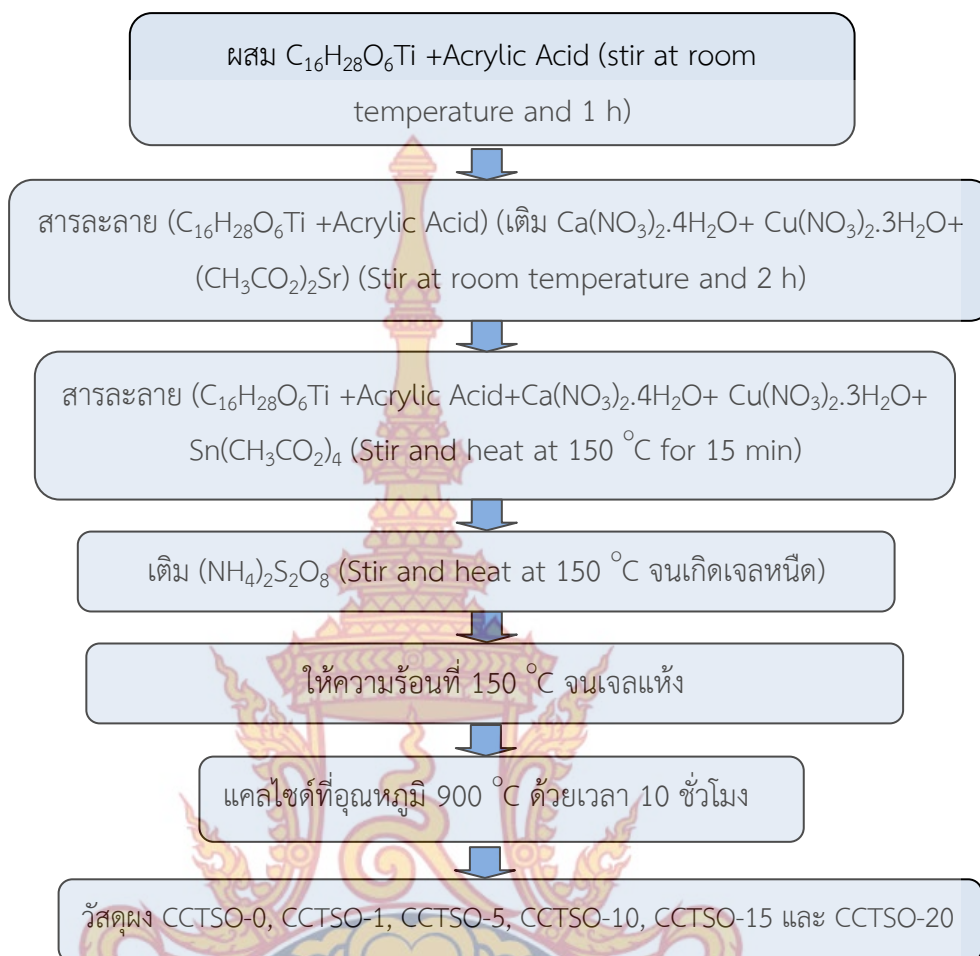
วัสดุผง	สารเจือ Sn (% โดยโมล)	อุณหภูมิแคลไซด์ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาในการเผา (h)
CCTSO-0	0	900	10
CCTSO-1	1	900	10
CCTSO-5	5	900	10
CCTSO-10	10	900	10
CCTSO-15	15	900	10
CCTSO-20	20	900	10

2.2 การเตรียมวัสดุเซรามิก

การเตรียมวัสดุเซรามิกเริ่มต้นด้วยการนำวัสดุผงมาขึ้นรูปโดยการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียว (uniaxial stress) ที่ความดัน 150 MPa โดยใช้เข้าอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร ภายหลังจากการอัดจะได้เม็ดของสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.5-1.0 เซนติเมตร หลังจากนั้นนำเม็ดสารไปเผาผนึก (sintering) โดยใช้วิธีการเผาผนึกแบบไร้แรงดันที่อุณหภูมิ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h ในอากาศ โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดลงของอุณหภูมิคือ 5 °C/min และเงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิกทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3-3 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิกเผาผนึกที่ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h

วัสดุเซรามิก	สารเจือ Sn (% โดยโมล)	อุณหภูมิในการเผา ผนึก (°C)	เวลาในการเผา ผนึก (h)
CCTSO-0A	0	1015	10
CCTSO-1A	1	1015	10
CCTSO-5A	5	1015	10
CCTSO-10A	10	1015	10
CCTSO-15A	15	1015	10
CCTSO-20A	20	1015	10
CCTSO-0B	0	1020	10
CCTSO-1B	1	1020	10
CCTSO-5B	5	1020	10
CCTSO-10B	10	1020	10
CCTSO-15B	15	1020	10
CCTSO-20B	20	1020	10



ภาพที่ 3-1 แผนภาพการสังเคราะห์วัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

3. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ดำเนินงานวิจัย

เทคนิคในการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผงและวัสดุเซรามิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) และเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM-EDS) มีรายละเอียดดังนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผงและเม็ดวัสดุ

การทดลองนี้ใช้เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 °C และสามารถตั้งอัตราการไต่ขึ้นของอุณหภูมิได้ ซึ่งการทดลองนี้ใช้อัตราการไต่ขึ้นของอุณหภูมิ (heating rate) เท่ากับ 5 °C /min และใช้เครื่องแก้วถ้วยอลูมินา เตอบ และสารเคมี ดังแสดงในภาพที่ 3-2 ถึง 3-7



ภาพที่ 3-2 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-3 เครื่องชั่งดิจิทัลที่ให้ความละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง



ภาพที่ 3-4 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ 3-5 เตาอบที่เพิ่มอุณหภูมิได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-6 ปิกเกอร์ที่ใช้ในการทดลอง

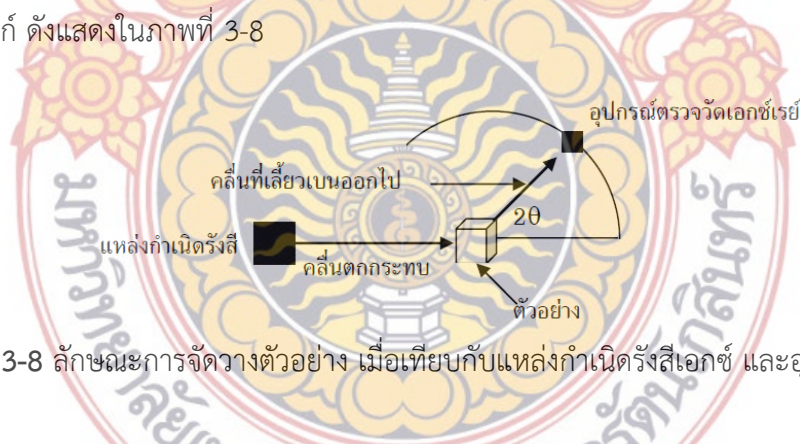


ภาพที่ 3-7 ถ้วยอลูมินา (Alumina Crucible)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ผงและเม็ดวัสดุ

3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อศึกษาเฟสของโครงสร้างผลึก (crystal phase identification) ดูการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ และวิเคราะห์หาลักษณะประกอบของธาตุได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ 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 เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้อกับกฎของแบรกก์ 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 ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่างคือ θ เท่ากับ 0.02 องศา ในแต่ละครั้งที่ทำการตรวจสอบวัสดุตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD จะได้กราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุมของแบรกก์ 2θ หลังจากนั้นสามารถนำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์และคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} ของแต่ละพีคที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ โดยเมื่อทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองคือ λ เท่ากับ 1.54065 \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 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) โฟกัสให้

อิเล็กตรอนนั้นเป็นลำตกกระทบบนวัสดุตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของวัสดุตัวอย่างและเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบวัสดุตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของวัสดุตัวอย่าง ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งถูกนำไปขยายและแปลสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอซีอาร์ที (CRT) โดยสามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกได้บนฟิล์ม สัญญาณชนิดนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณนี้เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (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 เอ็ดไอเอส (EDS: X-ray dispersive spectroscopy) โดยให้ข้อมูลลักษณะบอกเป็นธาตุที่ประกอบอยู่ในวัตถุนั้น โดยแสดงออกมาเป็นกราฟหรือพื้นที่ภาพที่แทนด้วยสีเพื่อบอกตำแหน่งที่อยู่ของธาตุนั้นๆ

การเตรียมวัสดุสำหรับการศึกษาด้วย SEM เตรียมโดยการเคลือบทองลงบนผิวของวัสดุ เพื่อให้วัสดุสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งเครื่องเคลือบทอง (sputter coater) ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ผลิตโดยบริษัท FISONs รุ่น POLARON SC500 โดยใช้กระแส 25 mA เวลาที่ใช้เคลือบนาน 3 นาที และในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ตั้งอยู่ที่ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ รุ่น 1450VP รูปภาพดังแสดงในภาพที่ 3-9

จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM สามารถหาขนาดของเกรนของวัสดุเซรามิกได้โดยวิธีการวิเคราะห์จากภาพ (image analysis) โดยการเทียบสเกลจากภาพถ่ายแล้วทำการหาขนาดเกรนเฉลี่ย



ภาพที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

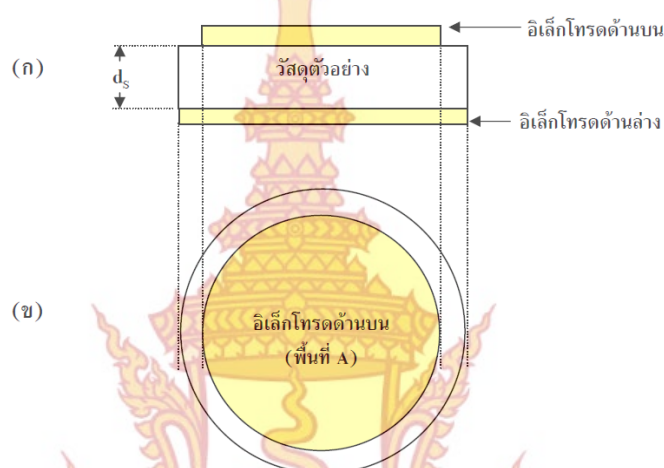
3.3 การศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก

สำหรับวัสดุตัวอย่างที่ผ่านมาเมื่อศึกษาโครงสร้างและคุณลักษณะพื้นฐานแล้ว วัสดุตัวอย่างจะถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและ นอนโอห์มมิก (non-ohmics) ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz โดยศึกษาผลของอุณหภูมิเผื่อนึกที่แตกต่างกัน 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง แล้วศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก -50 °C ถึง 220 °C และความถี่เปลี่ยนแปลงจาก 50 Hz ถึง 10 MHz และ ศึกษาพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นของวัสดุเซรามิกที่อุณหภูมิห้อง สำหรับขั้นตอนการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก ระบบและหลักการทำงานของเครื่อง และขั้นตอนการวัด มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.3.1 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

ในการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A; CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B เริ่มต้นด้วยการขัดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างทั้งสองด้านให้เรียบ ด้วยเครื่องขัดแบบ 2 จานขัด ให้มีความหนาสม่ำเสมอด้วยกระดาษทรายที่มีความละเอียด 1,500 ไมครอน (μm) หลังจากนั้นทำความสะอาดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดยการล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดผงขัดที่ตกค้างจากการขัดด้วยกระดาษทราย แล้วทำให้แห้งด้วยการเป่าด้วยลมร้อน หลังจากนั้นวัดความหนาของวัสดุตัวอย่างด้วยไมโครมิเตอร์ โดยทำการวัดที่จุดต่างๆ 5 จุดแล้วนำมาเฉลี่ยเป็นค่าความหนา (d_s) ของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง 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) เคลือบด้วยทองเป็นพื้นที่วงกลม A ที่มีขนาดเล็กกว่าพื้นที่หน้าตัดของเม็ดวัสดุ โดยแผนภาพแสดงการเคลือบทองของเม็ดวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 3-10

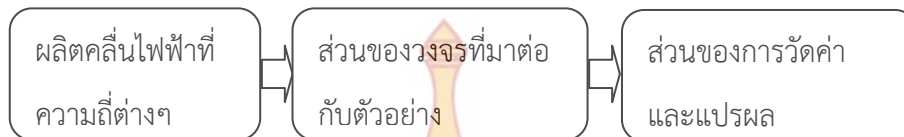


ภาพที่ 3-10 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า อิเล็กโทรดด้านบน

3.3.2 ระบบและหลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

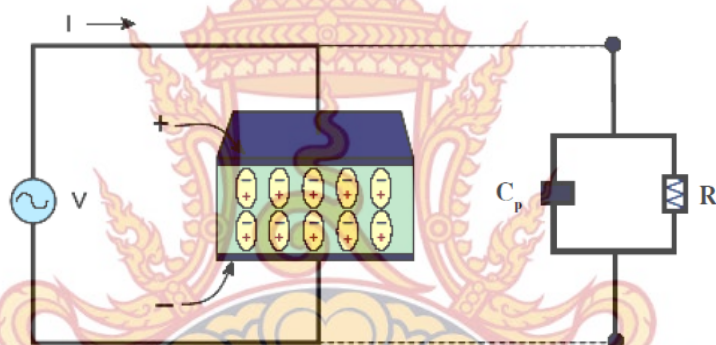
การทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างในงานวิจัยนี้ ทดสอบโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) ที่ตั้งอยู่ ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ข้อดีของเครื่องมือดังกล่าวนี้คือสามารถวัดได้ในช่วงความถี่กว้าง (50 Hz – 40 MHz) และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง 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

ในช่วงของการใช้งานเพื่อส่งให้กับวงจรในการวัดและนำค่าที่ได้นี้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์เพื่อแปลผล
 ดังแสดงในแผนภาพที่ 3-11



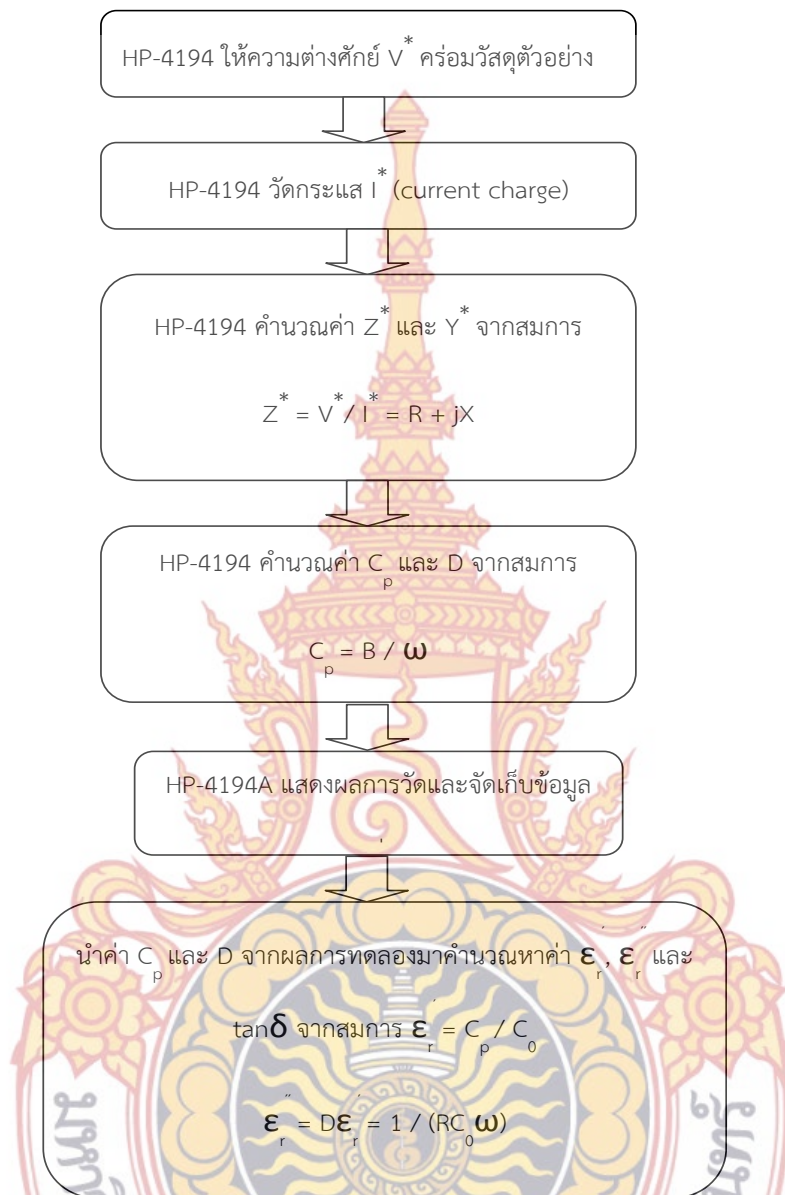
ภาพที่ 3-11 หลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A)

สำหรับหลักการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้ ใช้หลักการของตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนาน โดยไดอิเล็กตริกแทนด้วยวัสดุเซรามิกที่นำมาทดสอบและส่วนของแผ่นคู่ขนานแทนด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมบนผิวหน้าทั้งสองด้านของวัสดุตัวอย่าง ดังแสดงในภาพที่ 3-12



ภาพที่ 3-12 ระบบทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก

จากภาพที่ 3-12 เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคลื่นไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ ต่อเชื่อมกับส่วนที่ออกแบบมาเป็นเซลล์เพื่อทดสอบตัวเก็บประจุ ในการทดลอง เซลล์ดังกล่าวนี้แทนด้วยวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริกที่ขั้วอิเล็กโทรดจากการเคลือบด้วยทอง และเซลล์ดังกล่าวนี้ถูกพิจารณาว่าเป็นวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวเก็บประจุ (C_p) และตัวต้านทาน (R_p) ที่ต่อกันแบบขนาน โดย C_p เป็นส่วนที่แสดงถึงการเก็บประจุไฟฟ้า และ R_p เป็นส่วนที่แสดงการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าในรูปของความร้อน แผนภาพแสดงหลักการคำนวณและประมวลผลข้อมูลแสดงดังภาพที่ 3-13



ภาพที่ 3-13 หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้

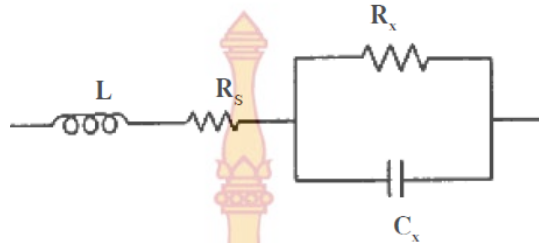
หมายเหตุ $\omega = 2\pi f$ เมื่อ f คือ ความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้

$C_0 = A\epsilon_0 / d_s$ 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 3-12 และ 3-13 เป็นการแสดงหลักคำนวณและประมวลผลโดยไม่พิจารณาถึงความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยทั่วไปแล้วการประมวลผลของเครื่อง

ในการทดลองได้พิจารณาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากชุดอุปกรณ์ของการทดลองด้วย ดังแสดงในภาพที่ 3-14



ภาพที่ 3-14 วงจรไฟฟ้าแสดงระบบการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกเมื่อพิจารณาผลของความผิดพลาดเนื่องจาก สายส่งสัญญาณและอิมพีแดนซ์

ดังนั้น Z^* ของวงจรไฟฟ้าในภาพที่ 3-14 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 คือความต้านทานไฟฟ้าและค่าความเหนี่ยวนำไฟฟ้าเนื่องจากสายส่งสัญญาณและอิมพีแดนซ์ ดังนั้นเพื่อต้องการลดค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องออกแบบให้สายส่งสัญญาณมีความยาวน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้และกันสัญญาณรบกวนได้ดี โดยผลของความเหนี่ยวนำไฟฟ้าจะแปรตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อความถี่สูงมากพอ (มากกว่า 1 MHz) อาจทำให้เกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ (resonance) ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz

สำหรับความผิดพลาดที่มีสาเหตุมาจากอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการโพลาไรเซชันระหว่างอิมพีแดนซ์และผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง (Electrode polarization, \bar{P}_{ie}) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างอิมพีแดนซ์และผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง 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 ที่มืองค์ประกอบ แบบ CCTO มีสาเหตุมาจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายกับ IBLC และ \bar{P}_{ie} มีผลน้อยมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO [13] โดยในส่วนของงานวิจัยนี้ไม่พิจารณาผลของ \bar{P}_{ie}

3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

- 1) เปิดเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า HP-4194 และเปิดโปรแกรมควบคุมการวัดและบันทึกข้อมูล
 - 2) รอให้เครื่องพร้อมทำงานประมาณ 30 นาที
 - 3) ตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวัด ดังนี้
 - ความถี่เริ่มต้นและความถี่สุดท้ายของการวัด คือ 100 Hz และ 10 MHz
- ตามลำดับ
- ตั้งค่าการวัดตามแกนความถี่เป็นแบบลอการิทึม และวัดทั้งหมด 51 จุดตลอดช่วงของความถี่ที่วัด
 - ตั้งค่าโวลเตจการสั่น (oscillation voltage) 1 โวลต์
 - ตั้งค่าในโหมดของการวัดค่าอิมพีแดนซ์เป็นการวัดค่า C_p , D ซึ่งหมายถึงการวัดค่าความจุไฟฟ้า และ แฟกเตอร์การสูญเสีย ($\tan\delta$)
- 4) ใส่วัสดุตัวอย่างในระบบที่สามารถปรับอุณหภูมิได้
 - 5) ทำการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ -70 ถึง 220 °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 3-10

3.4.1 หลักการทำงานของเครื่องมือ Resistivity Adapter (Keithley Model 6105)

ชุดเครื่องมือ Resistivity Adapter (Keithley Model 6105) เป็นเครื่องมือที่วัดได้ทั้งค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งการวัดค่ากระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง (High Voltage Supply Keithley Model 247) ซึ่งทำหน้าที่ให้ความต่างศักย์เพื่อสร้างสนามไฟฟ้าภายในวัสดุ สำหรับการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ในวัสดุทดสอบทำได้โดยการเพิ่มความเร็วยรอบในการหมุนของมอเตอร์ 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) ซึ่งสามารถคำนวณเป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าได้โดยนำเวลาที่ใช้ในการวัดค่ากระแสไปคูณกับอัตราการเพิ่มของความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3-4 สำหรับวัสดุที่เตรียมในการทดลองนี้เป็นวัสดุแบบแผ่นคู่ขนานทำให้ภายในวัสดุมีความสม่ำเสมอ ดังนั้นกระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองสามารถพิจารณาเป็นกรณีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) ในหน่วยมิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร (mA/m^2) และสนามไฟฟ้า (Electric Field, E) ในหน่วย โวลต์ต่อเซนติเมตร (V/cm) ตามลำดับ

จากกฎของโอห์ม (Ohm's Law) กล่าวว่า “สำหรับวัสดุบางชนิดมีอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) ต่อสนามไฟฟ้า (E) เป็นค่าคงตัวหรือเท่ากับค่าสภาพนำไฟฟ้าของ (σ) ตัวนำดีสมการ”

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (3-5)$$

จากสมการที่ (3-5) วัสดุที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เป็นไปตามกฎของโอห์ม จะเรียกวัดสะเหล่านี้นว่า โอห์มมิก (Ohmic) ส่วนวัสดุที่ไม่เป็นไปตามกฎของโอห์มจะเรียกว่า นอนโอห์มมิก (Non-Ohmic) โดย

สังเกตได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและสนามไฟฟ้า ซึ่งวัสดุชนิดใดเป็นไปตามกฎของโอห์มกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง ส่วนวัสดุที่ไม่เป็นไปตามกฎของโอห์มวัสดุนั้นจะเป็นกราฟแบบพาราโบลา ซึ่งเมื่อวัสดุที่นำมาทดสอบการนำไฟฟ้าแล้วพบว่าไม่เป็นไปตาม กฎของโอห์มจะสามารถหาสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear coefficient, α) ในวัสดุทดสอบนั้นได้ ดังสมการที่ 3-6

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

เมื่อ

E_1 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผงให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_1 (1 mA/cm²)

E_2 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผงให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_2 (10 mA/cm²)

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

3.4.2 ขั้นตอนการทดลอง

1) เปิดเครื่อง Resistivity Adapter Keithley Model 6105 โปรแกรมควบคุม และ บันทึกข้อมูล จากนั้นรอประมาณ 20 นาทีเพื่อให้เครื่องพร้อมใช้งาน

2) Setup เพื่อตั้งชื่อไฟล์ที่จะบันทึกในคอมพิวเตอร์

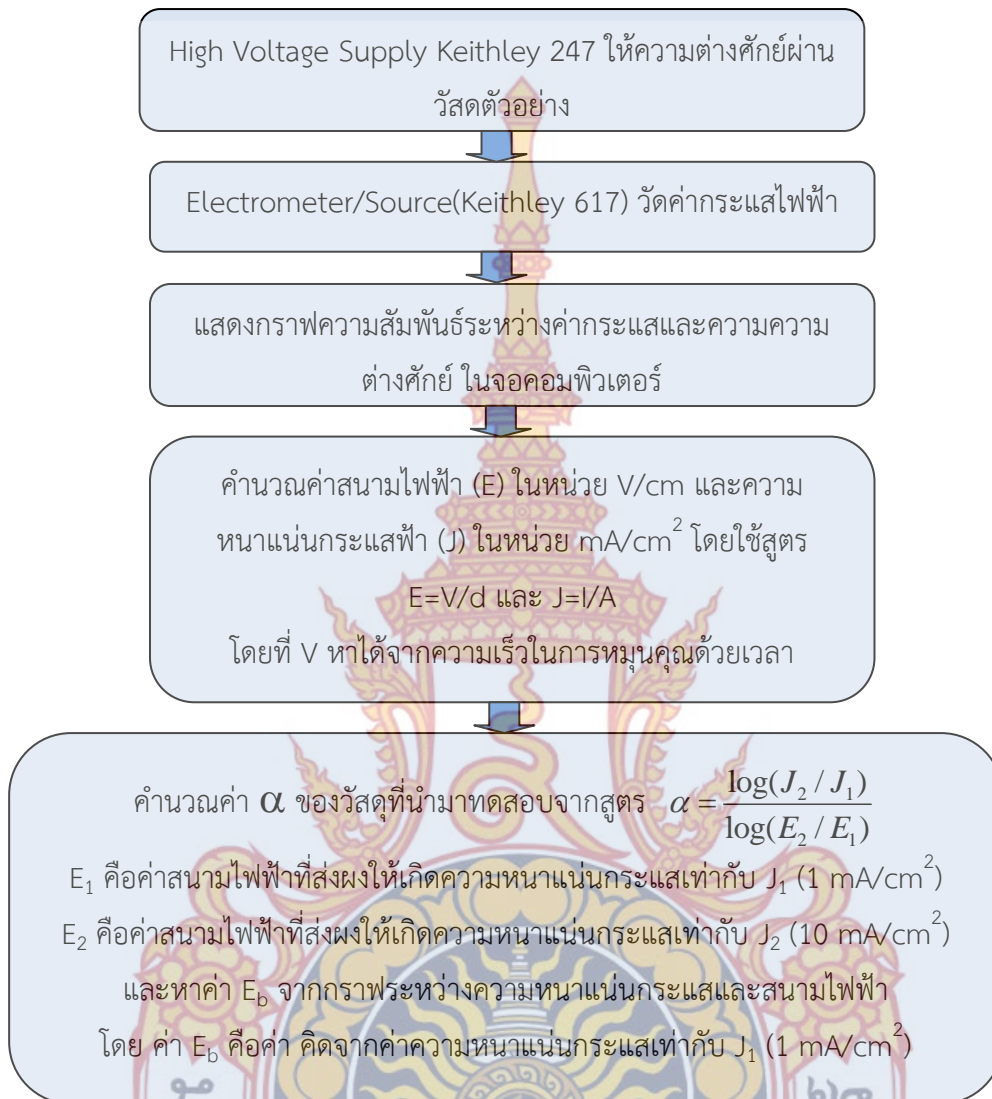
3) ตั้งความเร็วมอเตอร์ เพื่อเพิ่มความต่างศักย์ในระบบการทดลอง โดยมีให้เลือก 4 ระดับขึ้นอยู่กับความเป็นฉนวนของวัสดุที่นำมาทดสอบว่าจะใช้ระดับใดขึ้นอยู่กับความเหมาะสม โดยแต่ละระดับแสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 3-4

4) เตรียมวัสดุทดสอบในซิลิโคลนเหลว แล้วเริ่มทดลองโดยการเปิดโปรแกรมบันทึกข้อมูลพร้อมกับการเปิดเครื่องให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า

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) ในวัสดุที่นำมาทดสอบ โดยแผนภาพการศึกษาค่าความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ในวัสดุที่เตรียมได้ แสดงในภาพที่ 3-15



ภาพที่ 3-15 แผนภาพแสดงการวัดและคำนวณค่า α และ E_b ในวัสดุเซรามิกด้วยเครื่อง Resistivity Adapter Keithley Model 6105

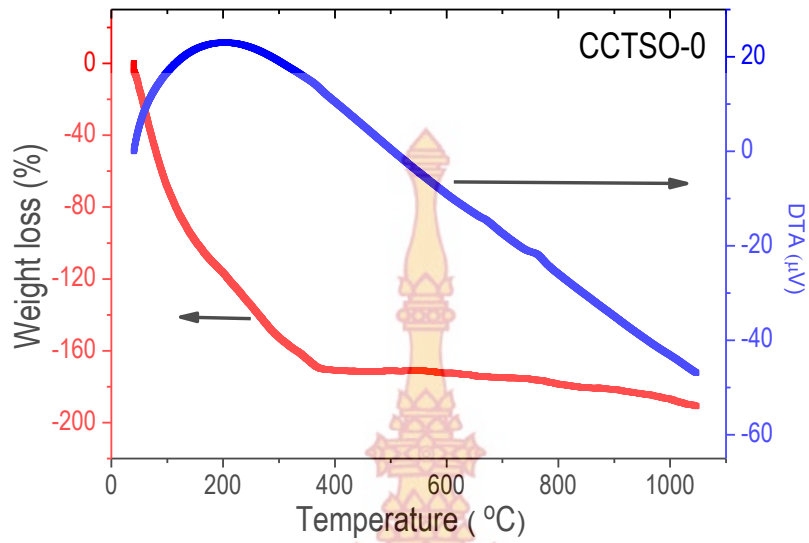
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

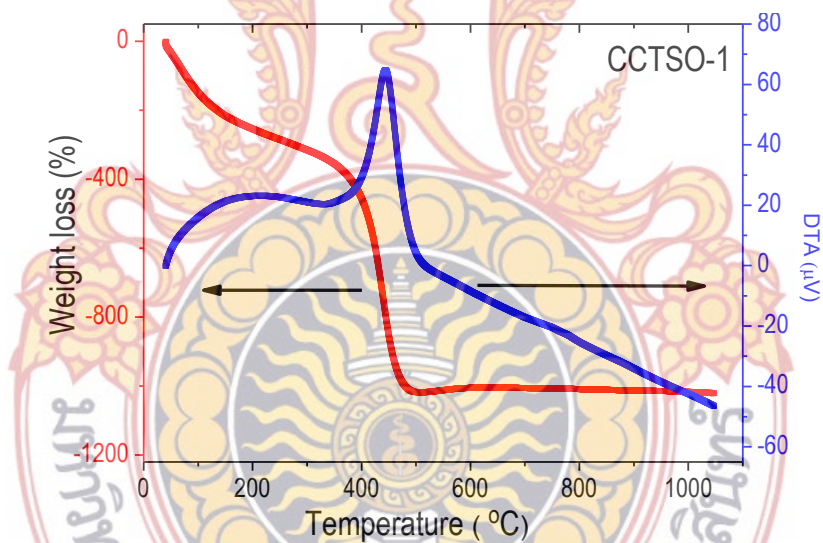
การอภิปรายผลการทดลองในบทนี้จะประกอบด้วยส่วนการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA ของวัสดุผงก่อนเผาแคลไซต์ (pre-calcined) เพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้เกิดโครงสร้างเฟสหลักของ CCTO และ CCTO เจือด้วย Sn ที่มีปริมาณสารเจือต่างกัน และนำผงที่เตรียมได้นี้ไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิที่เลือกจากการศึกษาด้วย TG-DTA โดยงานวิจัยนี้เลือกอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์ 900 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ด้วยเวลาในการ 10 ชั่วโมง (h) แล้วนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซต์ มาศึกษาโครงสร้างของเฟสหลัก (main peak) ด้วยเทคนิคเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) และเพื่อให้เกิดความเข้าใจ และความง่ายต่อการอ้างอิงถึงวัสดุผงที่เตรียมได้ รายงานการวิจัยในบทนี้ได้กำหนดสัญลักษณ์สำหรับวัสดุผง CCTO ที่เจือด้วย Sn ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.10, 0.15 และ 0.20 เป็น CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ตามลำดับ จากนั้นนำวัสดุผงที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดในแนวแกนเดียว (uniaxial compressive stress) ด้วยแรงดัน 1.5 ตัน และเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1015°C (กำหนดสัญลักษณ์ เป็น A) และ 1020°C (กำหนดสัญลักษณ์ เป็น B) ด้วยเวลา 10 h แล้วศึกษาโครงสร้างฟิสิกส์ของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD ศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกของผิวหน้าวัสดุเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาการกระจายตัวของสารเจือ Sn ในเกรน (grain) และ ขอบเกรน (grain boundary) ด้วยเทคนิค EDX แล้วนำวัสดุเซรามิกที่ได้ทำขั้ว (pole) ด้วยการโคตัดทอง เพื่อนำไปการศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') การสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่ผ่านพื้นผิวของวัสดุเซรามิก ซึ่งการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าที่ศึกษาประกอบด้วยข้อมูล และรายละเอียดของการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุผง CCTSO ด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อน (TG-DTA)

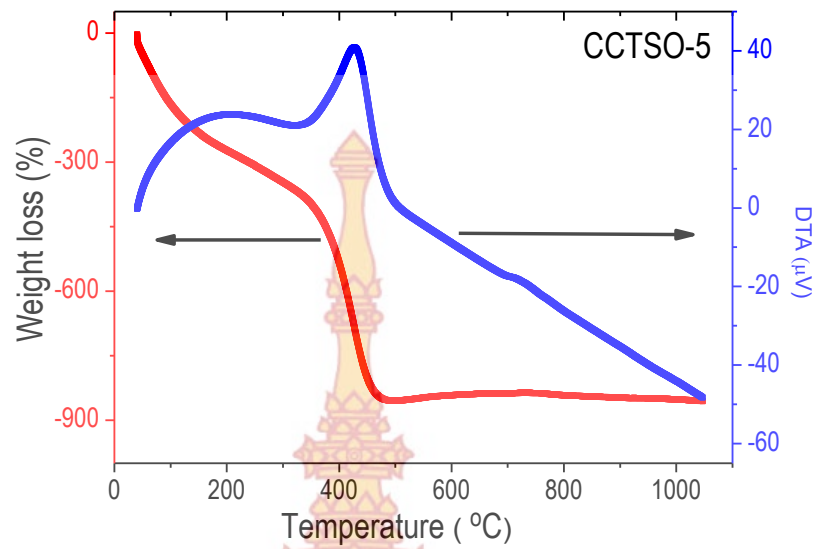
เพื่อเป็นการศึกษาผลของสารเจือต่อการสูญเสียน้ำหนักขององค์ประกอบของสารตั้งต้น เพื่อให้ได้องค์ประกอบของวัสดุผง CCTSO ตามที่เราต้องการด้วยการศึกษาด้วย TG-DTA เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซต์โดยข้อมูลที่ได้จากการศึกษาด้วย TG-DTA ของวัสดุตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงไว้ในภาพที่ 4-1 ถึง 4-6



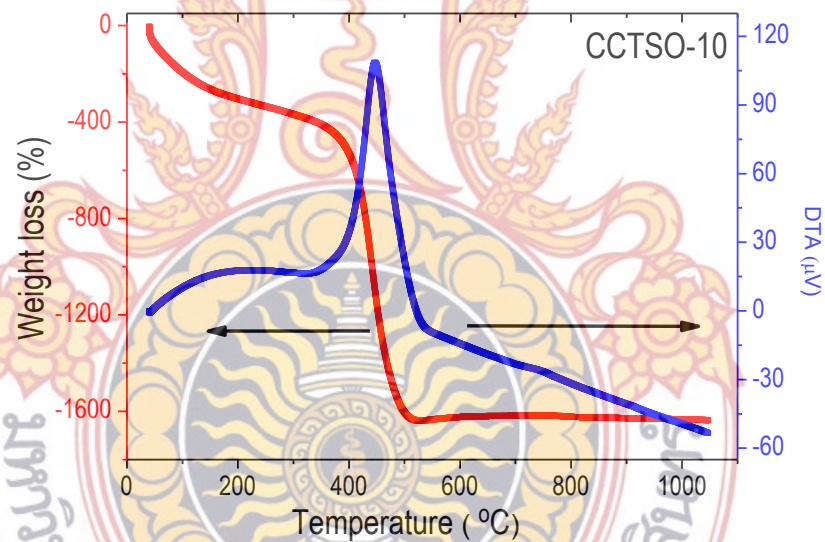
ภาพที่ 4-1 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-0



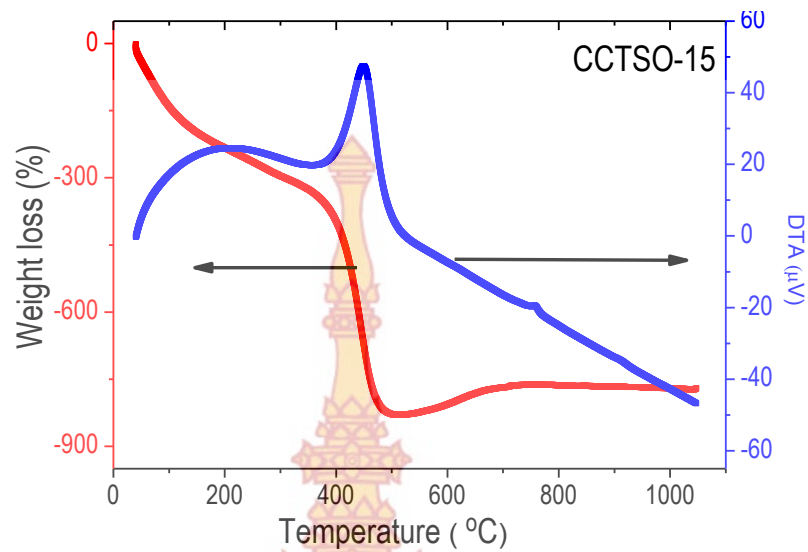
ภาพที่ 4-2 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-1



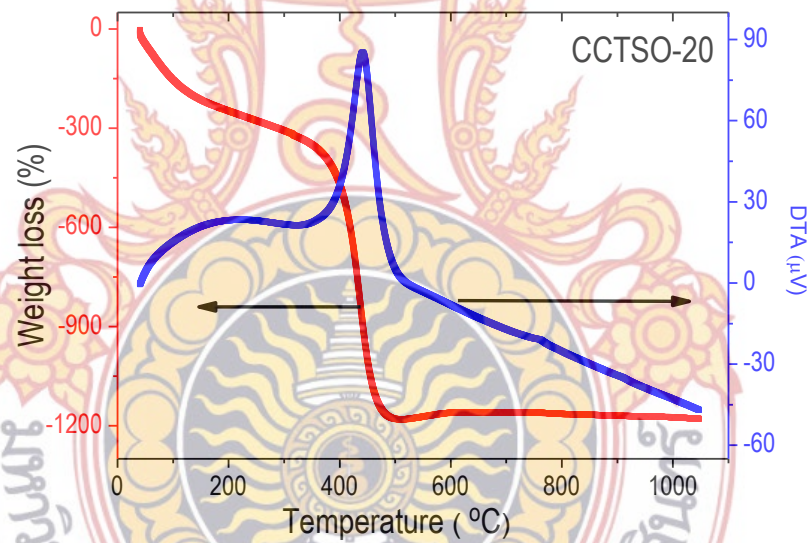
ภาพที่ 4-3 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-5



ภาพที่ 4-4 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-10



ภาพที่ 4-5 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-15



ภาพที่ 4-6 แสดงกราฟ TG-DTA ของผงวัสดุก่อนการเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-20

ภาพที่ 4-1 ถึง 4-6 แสดงภาพถ่าย TG-DTA สำหรับผงวัสดุก่อนเผาแคลไซต์ (as-prepared powders) สำหรับ CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ตามลำดับ สำหรับวัสดุผง CCTSO-0

จากรูปที่ 4-1 เป็นการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของวัสดุตัวอย่างก่อนเผาแคลไซต์ ที่ $x=0.00$ จะเห็นได้ว่ากราฟ TGA แสดงถึงน้ำหนักที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นวัสดุผงอนุภาคนาโน CCTSO ที่เตรียมได้ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 ช่วง ดังนี้ ช่วงที่ 1 อุณหภูมิจาก 40 ถึง ~ 380 °C มีการ

เปลี่ยนแปลงน้ำหนักคิดเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นได้ประมาณ 2.6% ช่วงที่ 2 อุณหภูมิจาก 380 ถึง ~ 1050 °C เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยได้ประมาณ 0.2% พบว่าอุณหภูมิในช่วงที่ 1 มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารที่มีการลดลงอย่างรวดเร็วดังกราฟ TGA ซึ่งแสดงความไม่เสถียรต่อความร้อนของสารตัวอย่างอันเนื่องมาจากมีสารบางชนิดเกิดการสลายตัวไปทำให้น้ำหนักของสารตั้งต้น และจากกราฟ DTA กราฟมีลักษณะค่อนข้างเรียบแต่มีพีคเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 762 °C ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) แสดงว่าเกิดการเผาไหม้ของสารอินทรีย์หรือเกิดการก่อตัวผลึกของสารตัวอย่าง ส่วนรูปที่ 4-2 ถึง 4-6 เป็นการกราฟแสดงการสลายตัวด้วยความร้อนของวัสดุก่อนเผาผนึก ที่เจือ Sn ปริมาณ $x=0.01, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ตามลำดับ จากกราฟจะเห็นได้ว่ากราฟ TGA มีลักษณะคล้ายกัน ซึ่งสามารถได้ 4 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงที่ 1 คือ อุณหภูมิระหว่าง 40 ถึง ~ 380 °C ช่วงที่ 2 คือ อุณหภูมิระหว่าง 380 ถึง ~ 500 °C ช่วงที่ 3 คือ อุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง ~ 650 °C ช่วงที่ 4 คือ 650 ถึง 1050 °C โดยมีเปอร์เซ็นต์ของการสูญเสียน้ำหนักของสารในแต่ละช่วงเป็น 6%, 8%, 0.3% และช่วงที่ 4 ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลง ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในช่วงที่ 1 และ 2 มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารที่มีการลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300 °C มีการชะลอการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักซึ่งแตกต่างจากปริมาณสารเจือที่ $x=0.00$ (รูปที่ 4-1) ซึ่งมีการลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเกิดจากการที่ไม่ได้มีการเจือสารเข้าไป และกราฟ DTA ของ รูปที่ 4-2 ถึง 4-6 มีลักษณะคล้ายกัน คือ เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิ 455 °C, 435 °C และ 456 °C ตามลำดับ และจะมีพีคเล็กๆเกิดขึ้นที่ประมาณอุณหภูมิ 750 °C ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับกราฟ DTA จากรูปที่ 4-1

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผาแคลไซด์ ที่ทำให้ได้ผงอนุภาคนาโนที่มีโครงสร้างคล้ายกันกับ อนุภาคนาโน CCTO มาตรฐาน ผู้วิจัยได้เลือกอุณหภูมิทำการแคลไซน์ที่เหมาะสมในการแคลไซน์วัสดุผงนาโนที่เตรียมได้ทั้งหมด โดยงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซด์เพื่อให้ได้ผงอนุภาคนาโน CCTSO ที่ 900 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง

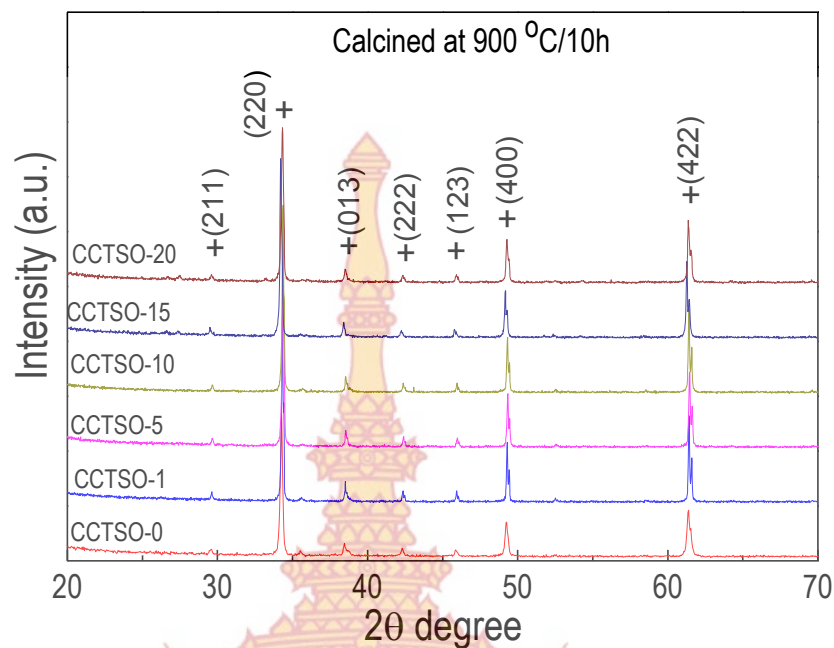
2. การศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของวัสดุผง

2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างวัสดุผง ด้วยเทคนิค XRD

จากการเลือกอุณหภูมิที่เผาแคลไซด์ 900 °C ด้วยเวลา 10 h ในหัวข้อที่ 1 ทำให้ได้วัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 แล้วนำผงอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4-7 ซึ่งจากภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ที่เตรียมโดยวิธีสลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิสเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900 °C โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง แสดงพีค

หลักของวัสดุ แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ($\text{Ca}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO) ทุกวัสดุผงตัวอย่าง โดยที่พีคหลักของวัสดุผง CCTSO-0 สำหรับระนาบ (211) (200) (013) (222) (123) (400) และระนาบ (442) เกิดที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 34.2841, 38.5033, 42.3056, 45.8828, 49.2547 และ 61.3786 ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งที่เกิดมุม 2θ มีค่าใกล้เคียงกับพีคหลักของ CCTO มาตรฐาน (ICSD. 95714) ส่วนตำแหน่งพีคหลัก 2θ ของวัสดุผงอื่นๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4-1 นำรูปแบบการเลี้ยวเบนจาก XRD หาค่า FWHM ที่ระนาบ (220) โดยใช้โปรแกรม profile fit 1. และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกตามสมการที่ 3-2 โดยพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 91 ± 27 , 28 ± 11 , 125 ± 11 และ 128 ± 7 นาโนเมตร (nm) สำหรับวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-2.5, CCTSO-5, CCTSO-10 และ CCTSO-20 ตามลำดับ โดยที่ขนาดผลึกที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4-1 จากผลของการศึกษาการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ในวัสดุผงที่เตรียมได้พบว่า ที่ระนาบ 220 วัสดุผง CCTSO-1, CCTSO-2.5, CCTSO-5 และ CCTSO-20 เกิดที่ตำแหน่งมุม 2θ มากกว่าวัสดุผง CCTSO-0 ส่วนวัสดุผง CCTSO-10 จะเกิดที่ตำแหน่งพีค 2θ น้อยกว่า วัสดุผง CCTSO-0 ซึ่งไม่เป็นไปตามหลักความเป็นจริงที่ว่าขนาดรัศมีอะตอมของ Sn (1.40 \AA) ที่มีค่าน้อยกว่ารัศมีอะตอม Ti (1.47 \AA) เมื่อเข้าไปแทนที่แล้ว ตามสมการของแบรกก์ $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ (สมการที่ 3-1) มุมที่เกิดขึ้นเนื่องจากการแทนที่ตำแหน่ง Ti ด้วย Sn อาจเนื่องจากการเข้าไปแทนที่ในอะตอมของ Ti ด้วย Sn ยังไม่สามารถเข้าไปแทนที่ได้โดยอาจเกิดเป็นเฟสปลอมปนขึ้นในโครงสร้างของผลึก ซึ่งไม่สามารถน้อยแล้วไม่สามารถหาเจดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ส่วนวัสดุผง CCTSO-10 อาจเป็นปริมาณ Sn ที่พอเหมาะที่ทำให้เกิดการแทนที่ในตำแหน่ง Ti ด้วย Sn อย่างไรก็ตามผลของอุณหภูมิอาจทำให้การแทนที่ด้วย Sn ในตำแหน่ง Ti เกิดได้ดีขึ้น ดังจะได้ศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ในหัวข้อต่อไป





ภาพที่ 4-7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-2.5, CCTSO-5, CCTSO-10 และ CCTSO-20 เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส

ตารางที่ 4-1 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ย (D) ของวัสดุผงที่เผาแคลไซต์ที่ 900 °C/10h เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส

วัสดุตัวอย่าง	ระนาบ(hkl)	2θ (องศา)	FWHM (องศา)	Crystallite size (D) (nm)
CCTSO-0	220	34.2841	0.1285	70.08
	330	38.5033	0.2055	44.36
	222	42.3056	0.0842	109.59
	231	45.8828	0.0856	109.17
	400	49.2547	0.0878	107.83
	422	61.3786	0.0952	105.12
CCTSO-1	220	34.5222	0.0772	116.73
	330	38.7154	0.0775	117.70
	222	42.5552	0.0763	121.04
	231	46.1282	0.0669	139.82
	400	49.4956	0.0685	138.34
	422	61.6105	0.0746	134.31

ตารางที่ 4-1(ต่อ) แสดงขนาดผลึกเฉลี่ย (D) ของวัสดุผงที่เผาแคลไซต์ที่ 900 °C/10h เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

วัสดุตัวอย่าง	ระนาบ(hkl)	2 θ (องศา)	FWHM (องศา)	Crystallite size (D) (nm)
CCTSO-5	220	34.4659	0.0793	113.62
	330	38.6602	0.0602	151.50
	222	42.5011	0.0799	115.57
	231	46.0734	0.0766	122.09
	400	49.441	0.0729	129.96
	422	61.7282	0.0845	118.65
CCTSO-10	220	34.2651	0.0776	116.05
	330	38.463	0.0678	134.43
	222	42.303	0.074	124.70
	231	45.8768	0.0751	124.43
	400	49.2474	0.0706	134.09
	422	61.3692	0.0755	132.54
	422	61.3509	0.0883	113.32
CCTSO-15	220	34.2651	0.0776	116.05
	330	38.463	0.0678	134.43
	222	42.303	0.074	124.70
	231	45.8768	0.0751	124.43
	400	49.2474	0.0706	134.09
	422	61.3692	0.0755	132.54
	422	61.3509	0.0883	113.32
CCTSO-20	220	34.2651	0.0776	116.05
	330	38.463	0.0678	134.43
	222	42.303	0.074	124.70
	231	45.8768	0.0751	124.43
	400	49.2474	0.0706	134.09
	422	61.3692	0.0755	132.54
	422	61.3509	0.0883	113.32

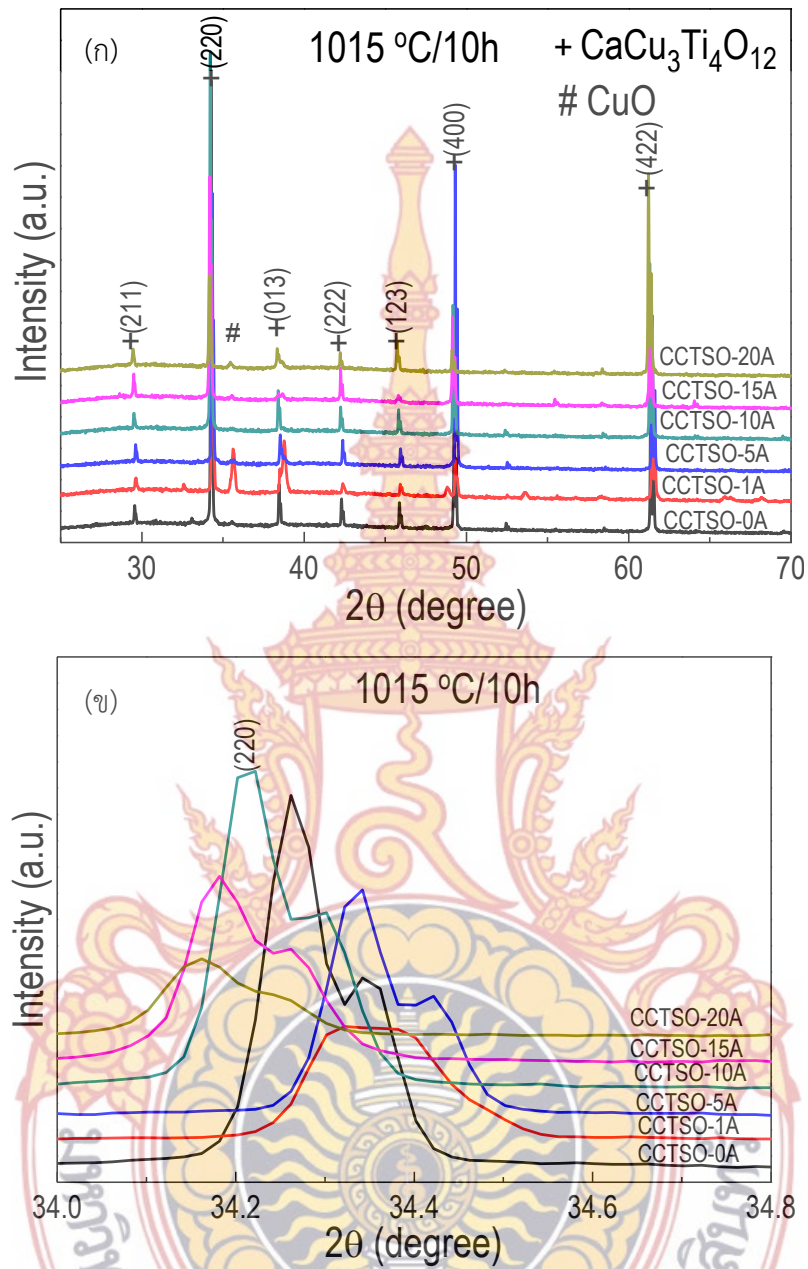
3. การศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกด้วย XRD และ SEM-EDS

3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างวัสดุเซรามิกด้วยเทคนิค XRD

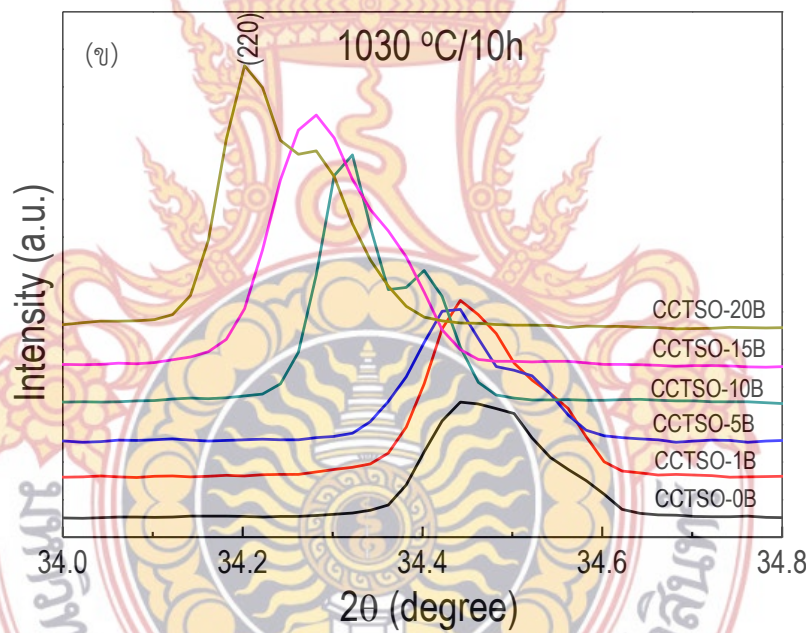
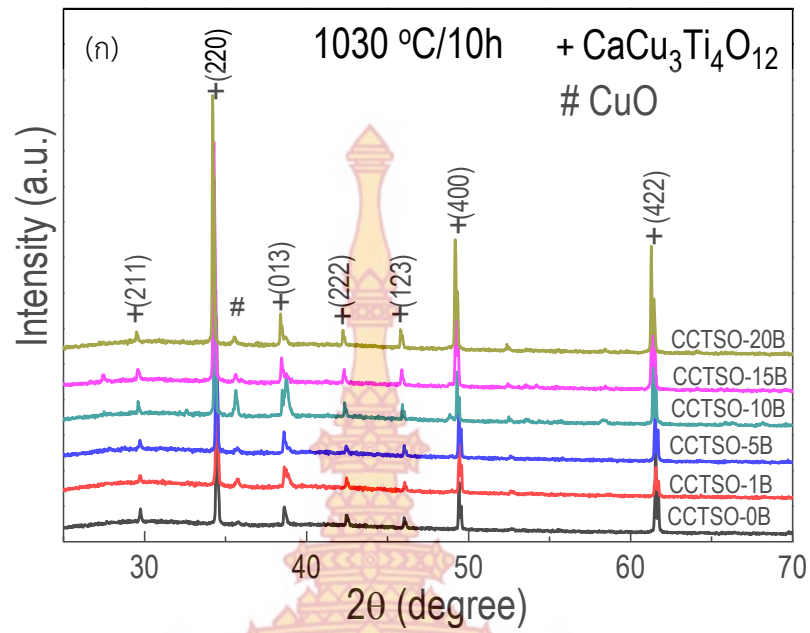
จากหัวข้อที่ผ่านมาเป็นการศึกษาโครงสร้างวัสดุผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์เมื่อนำวัสดุผงที่ได้มาขึ้นรูปให้เป็นวัสดุเซรามิกโดยเผาผนึก(sintered) ที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h และ 1020 °C/10h ก่อนนำวัสดุเซรามิกไปศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') การสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่ผ่านพื้นผิวของวัสดุเซรามิก ต้องศึกษาสมบัติพื้นฐานของวัสดุเซรามิกที่ขึ้นรูปแล้วด้วยเทคนิค XRD และศึกษาภาพถ่ายของอนุภาคผิวหน้าด้วยเทคนิค SEM โดยที่ภาพที่ 4-8 (ก) และ (ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สำหรับวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C (CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A) และ ภาพขยายที่ระนาบ (220) จากมุม 34 ถึง 34.8 °C ตามลำดับ จากภาพที่ 4-8 (ก) พบว่า วัสดุที่เตรียมได้แสดงพีคหลักทุกพีค เมื่อเทียบกับพีคมาตรฐาน (ICSD. 95714) ของวัสดุเซรามิก CCTO และพบพีคเจือปน CuO เกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุม 35.6 °C ซึ่งปริมาณ CuO จะมีมากที่สุดใวัสดุตัวอย่าง CCTSO-1A ส่วนตัวอย่างอื่นๆ นั้นมีปริมาณ CuO ที่ใกล้เคียงกัน การมีอยู่ของปริมาณ CuO นี้ อาจเนื่องมาจากการเข้าไปฟอร์มตัวเป็นเฟส CCTO ที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากผลของอุณหภูมิเผาผนึก ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้อาจมีการแก้ไขโดยการเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาในการเผาผนึก ภาพที่ 4-8 (ข) การขยายที่ระนาบ (220) ของวัสดุเซรามิก CCTSO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h จากภาพจะเห็นได้ว่าระนาบ (220) เกิดที่มุม 2 θ เท่ากับ 34.26, 34.36, 34.34, 34.22, 34.18 และ 34.15 เมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มจาก 0 เป็น 1, 5, 10, 15 และ 20% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นระนาบ (220) เกิดที่มุม 2 θ ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของ Sn ($r_A=1.39 \text{ \AA}$) ในตำแหน่ง Ti ($r_A=1.26 \text{ \AA}$) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับปริมาณสารเจือ Sn เท่ากับ 1 และ 5% ระนาบ (220) เกิดที่มุม 2 θ เพิ่มขึ้นอาจเนื่องมาจากสารเจือ Sn ที่มีปริมาณน้อย และเกิดสารเจือปนเนื่องมาจากผลของอุณหภูมิ ส่วนภาพที่ 4-9 (ก) และ (ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สำหรับวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C (CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B) และ ภาพขยายที่ระนาบ (220) จากมุม 34 ถึง 34.8 °C ตามลำดับ จากภาพ 4-9 (ก) จะเห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้แสดงพีคหลักทุกพีค เมื่อเทียบกับพีคมาตรฐาน (ICSD. 95714) ของวัสดุเซรามิก CCTO และนอกจากนี้ยังเกิดเฟสปลอมปน (impurity) CuO สำหรับจำนวนเล็กน้อย ซึ่งเมื่อขยายตำแหน่งการเลี้ยวเบน 2 θ จาก 34 และสิ้นสุดที่ 34.8 องศา จะเห็นวาระนาบ (220) จะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มุม 2 θ ลดลงเนื่องมาจากการแทนที่ด้วย Sn ($r_A=1.39 \text{ \AA}$) ที่มีขนาดรัศมีอะตอมที่ใหญ่กว่าใน Ti ($r_A=1.26 \text{ \AA}$) จากภาพเห็นว่าที่ระนาบ (220) เลื่อนไปที่

ตำแหน่ง 34.45, 34.44, 34.41, 34.32, 34.28 และ 34.20 องศา จากการศึกษาคู่หลักของวัสดุ เซรามิกที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ แตกต่างกัน 1015 และ 1020 °C พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึก เพิ่มขึ้นจาก 1015 เป็น 1020 °C ทำให้สารเจือ Sn เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Ti ได้อย่างชัดเจน ซึ่งผล จากการเข้าไปแทนที่ด้วย Sn นี้จะได้ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และการเปลี่ยนแปลงของความไม่เป็นเชิงเส้นในหัวข้อต่อไป





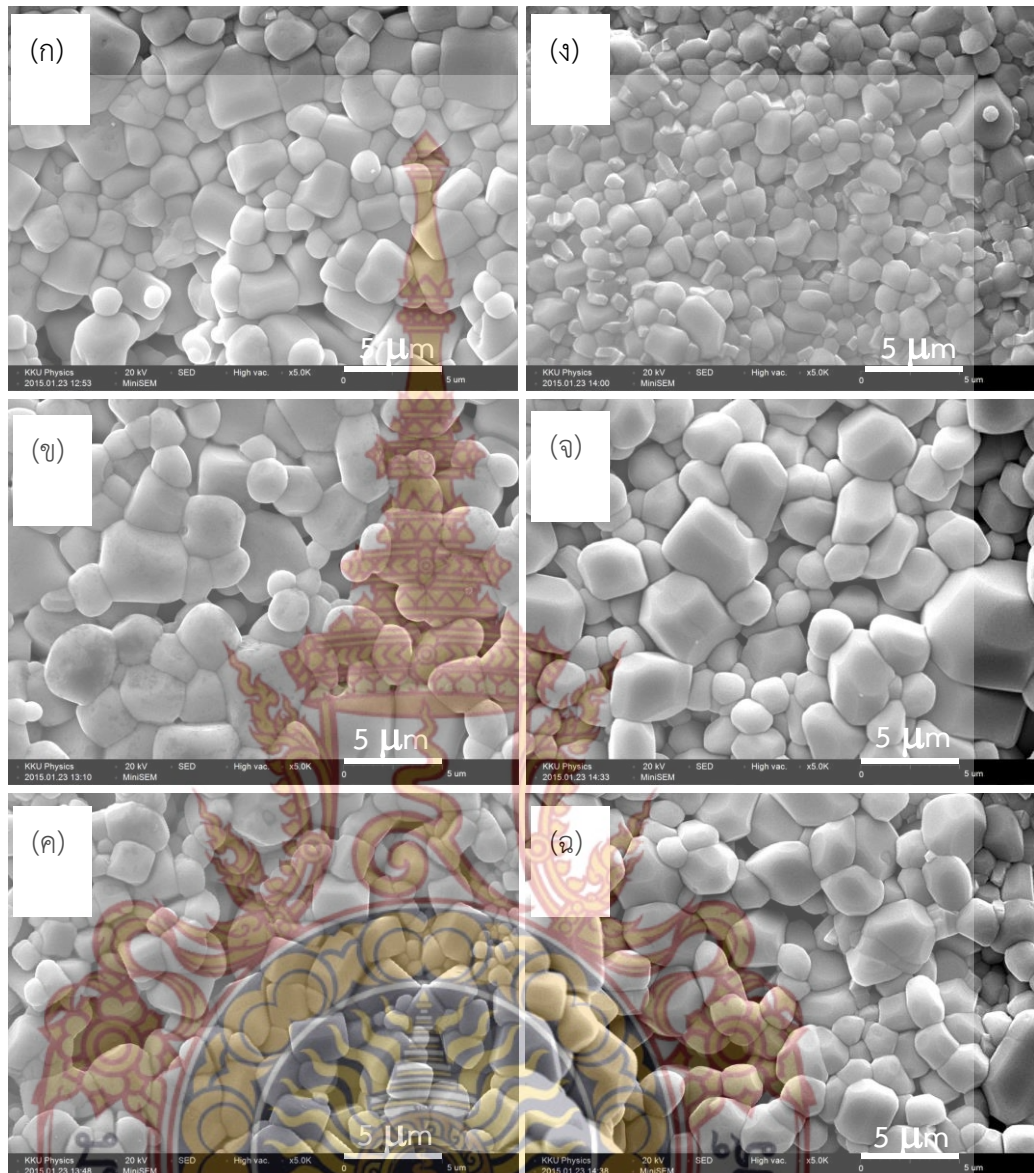
ภาพที่ 4-8 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์สำหรับวัสดุเซรามิกแผ่นฟิล์มที่อุณหภูมิ (ก) 1015 °C (CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-2.5A, CCTSO-5A, CCTSO-10A และ CCTSO-20A) (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จาก 34-34.8 องศา



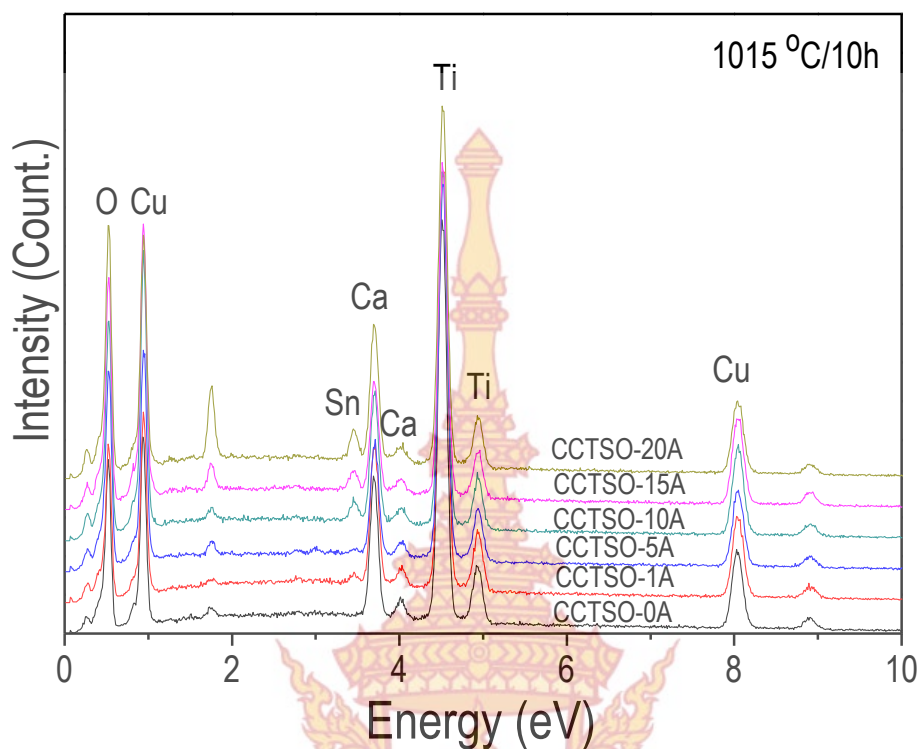
ภาพที่ 4-9 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ขยายที่ระนาบ 220 สำหรับวัสดุเซรามิกเฟาผนังที่อุณหภูมิ (ก) 1020 °C (CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-2.5B, CCTSO-5B, CCTSO-10B และ CCTSO-20B) โดยใช้เวลา 10 h

3.2 ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเม็ดวัสดุโดยเทคนิค SEM-EDS

ผลจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และศึกษาปริมาณสารเจือด้วย EDS ของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h (CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-2.5A, CCTSO-5A, CCTSO-10A และ CCTSO-20A) แสดงไว้ในภาพที่ 4-10 และภาพที่ 4-11 ตามลำดับ จากภาพที่ 4-10 จะเห็นว่าวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้แสดงเกรนและขนาดของเกรนอย่างชัดเจน โดยที่ขนาดเกรนเฉลี่ย (mean grain size) มีค่าเท่ากับ 2.4 ± 0.7 , 2.8 ± 0.8 , 2.4 ± 0.4 , 1.9 ± 0.4 , 2.8 ± 0.8 และ $2.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ จะเห็นว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มที่เล็กลงเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้น และขนาดของเกรนมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เท่ากับ 10% ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่มีการเจือปนของ CuO น้อยที่สุดซึ่งจะสอดคล้องกันกับผลของ XRD แต่ขนาดของเกรนเฉลี่ยที่หาได้มีขนาดเล็กกว่า ขนาดของเกรนเฉลี่ยที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้โดยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง อาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่ำกว่า ส่วนผลการศึกษาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ Ca, Cu, Ti และสารเจือ Sn แสดงไว้ในภาพที่ 4-11 จากภาพจะเห็นว่าวัสดุเซรามิกที่ทำการศึกษาแสดงองค์ประกอบของ Ca, Cu, Ti ในอัตราส่วนที่แสดงในตารางที่ 4-2 จากตารางเห็นได้ว่าเมื่อเจือ Sn เพิ่มขึ้นจาก 0, 1, 5, 10, 15 และ 20% ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) ของ Sn ที่มีในวัสดุเซรามิก CCTSO มีค่าเท่ากับ 0.00, 1.06, 1.42, 2.98, 2.98 และ 4.35 ในขณะที่ ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) ของ Ti มีค่าเท่ากับ 31.75, 32.94, 28.74, 25.86, 24.58 และ 25.19 สำหรับ วัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ตามลำดับ ซึ่งปริมาณสารเจือ Sn ที่พบในวัสดุเซรามิก CCTSO นี้จะส่งผลต่อการเกิด เกรน และขอบเกรน อย่างชัดเจน โดยที่เมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้นขนาดของเกรนเฉลี่ยในวัสดุ CCTSO นั้นมีขนาดของเกรนที่เล็กลง และประกอบด้วยกลุ่มเกรนที่มีขนาดใหญ่ และกลุ่มเกรนที่มีขนาดเล็กกว่า ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากการเติบโตที่ไม่เท่ากันของเกรน (abnormal grain growth) อันเนื่องมาจากผลของสารเจือ Sn ซึ่งจะได้กล่าวในหัวข้อต่อไปเกี่ยวกับผลที่เกิดขึ้นต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α)



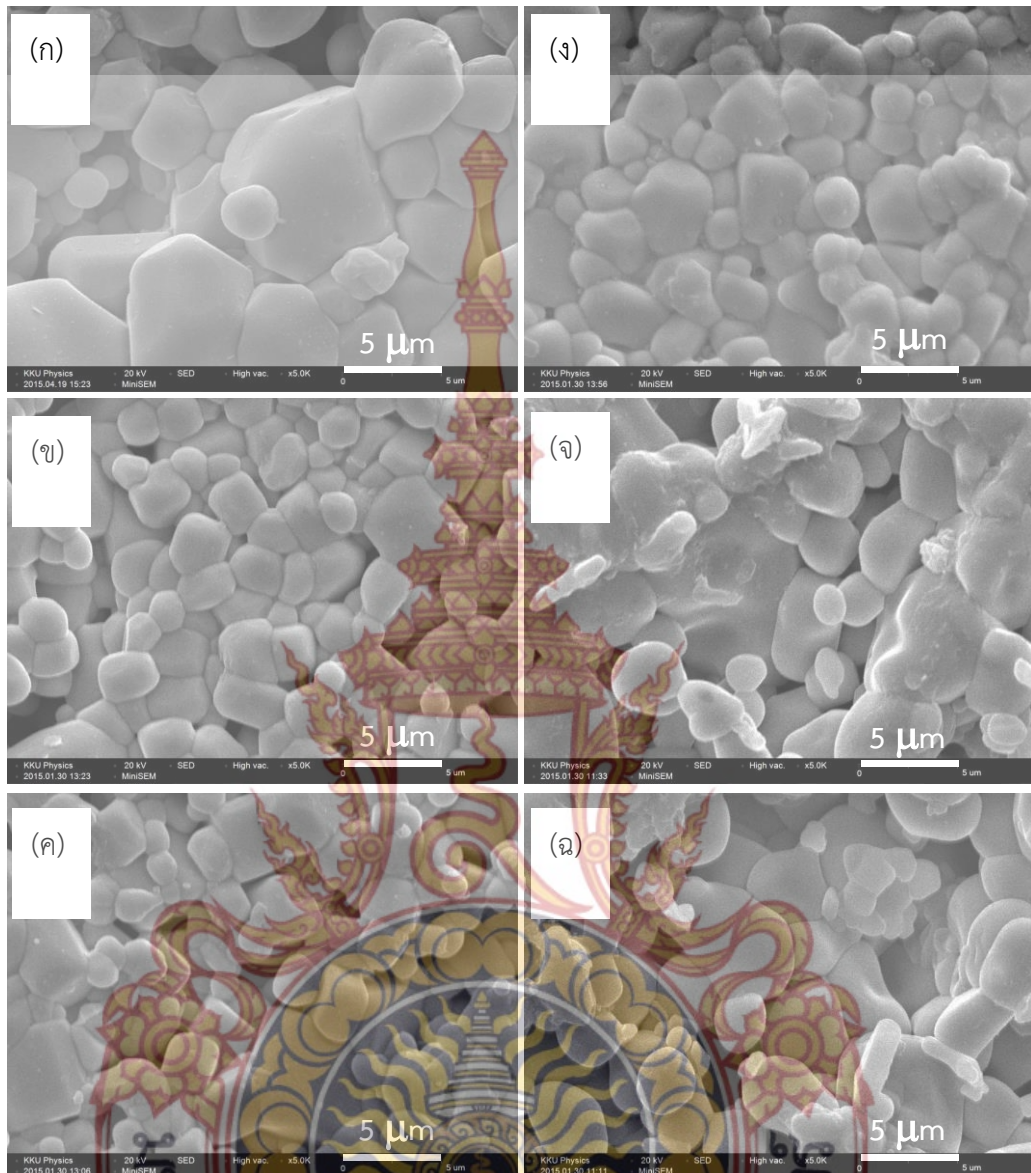
ภาพที่ 4-10 ภาพถ่าย SEM สำหรับวัสดุเซรามิกแผ่นฟิล์มที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h (ก) CCTSO-0A (ข) CCTSO-1A (ค) CCTSO-5A (ง) CCTSO-10A (จ) CCTSO-15A และ (ฉ) CCTSO-20A



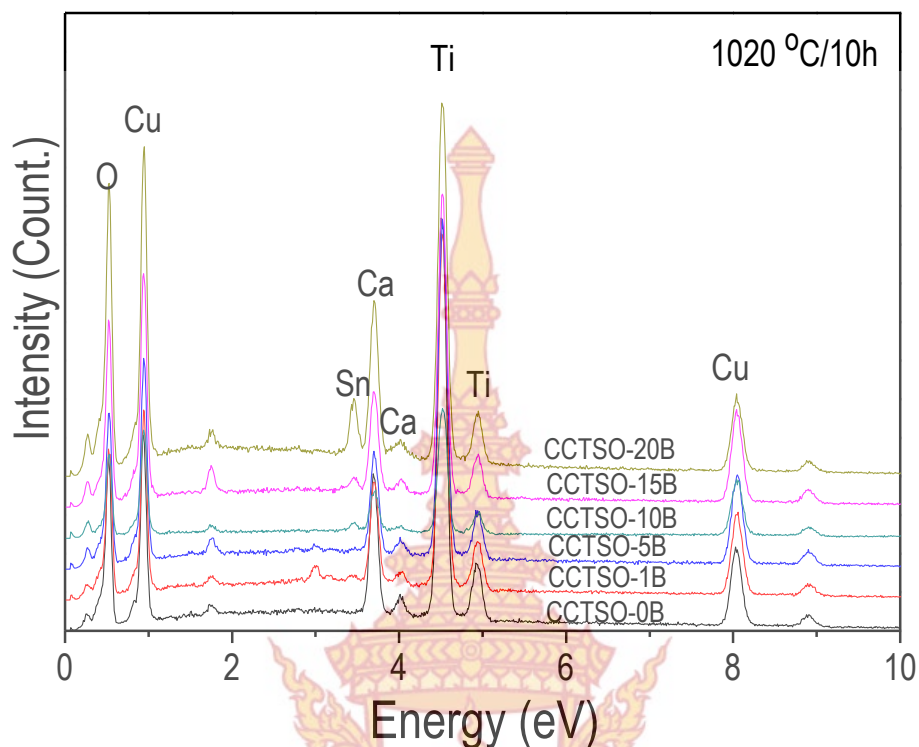
ภาพที่ 4-11 กราฟแสดงการศึกษาปริมาณสารเจือ Sn ด้วยเทคนิค EDS ในตัวอย่างวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ที่ผ่านการเผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h

ตารางที่ 4-2 แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุเซรามิก และสารเจือ Sn ที่เผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h

วัสดุเซรามิก	องค์ประกอบของธาตุ (%wt)			
	Ca	Cu	Ti	Sn
CCTSO-0A	07.30	21.96	31.75	0.00
CCTSO-1A	06.93	22.09	32.94	01.06
CCTSO-5A	05.70	21.25	28.74	01.42
CCTSO-10A	05.80	22.86	25.86	02.98
CCTSO-15A	05.10	23.40	24.58	02.98
CCTSO-20A	05.82	18.17	25.19	04.35



ภาพที่ 4-12 ภาพถ่าย SEM สำหรับวัสดุเซรามิกเฟอแมกนีทที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h (ก) CCTSO-0B (ข) CCTSO-1B (ค) CCTSO-5B (ง) CCTSO-10B (จ) CCTSO-15B และ (ฉ) CCTSO-20B



ภาพที่ 4-13 กราฟแสดงการศึกษาปริมาณสารเจือ Sn ด้วยเทคนิค EDS ในตัวอย่างวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ที่ผ่านการเผาผืนที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h

ตารางที่ 4-3 แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุเซรามิก และสารเจือ Sn ที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h

วัสดุเซรามิก	องค์ประกอบของธาตุ (%wt)			
	Ca	Cu	Ti	Sn
CCTSO-0B	06.90	20.20	29.45	0.00
CCTSO-1B	05.36	28.34	27.95	00.61
CCTSO-5B	05.71	27.16	28.44	01.28
CCTSO-10B	04.35	33.05	21.55	03.05
CCTSO-15B	05.40	26.44	24.50	02.71
CCTSO-20B	05.50	16.40	23.47	06.22

ภาพที่ 4-12 และภาพที่ 4-13 แสดงภาพถ่าย SEM และผลการศึกษาปริมาณสารเจือด้วย EDS ของวัสดุเซรามิกที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h (CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-2.5B, CCTSO-5B, CCTSO-10B และ CCTSO-20B) จากภาพที่ 4-12 จะเห็นว่าวัสดุเซรามิก

ที่เตรียมได้แสดงเกรน (Grain) และขอบเกรน (Grain boundary) อย่างชัดเจน โดยที่ขนาดเกรนเฉลี่ย (mean grain size) มีค่าเท่ากับเท่ากับ 4.4 ± 1.4 , 3.0 ± 0.7 , 2.9 ± 0.9 , 2.6 ± 0.6 , 3.3 ± 1.1 และ $2.8 \pm 1.3 \mu\text{m}$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-2.5B, CCTSO-5B, CCTSO-10B และ CCTSO-20B ตามลำดับ จะเห็นว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มที่เล็กลงเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้น ซึ่งขนาดของเกรนเฉลี่ยที่หาได้มีขนาดเล็กกว่า ขนาดของเกรนเฉลี่ยที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้โดยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (solid state reaction) อาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่ำกว่า ส่วนผลการศึกษารายงานที่เป็นองค์ประกอบ Ca, Cu, Ti และสารเจือ Sn แสดงไว้ในภาพที่ 4-13 จากภาพจะเห็นว่าวัสดุเซรามิกที่ทำการศึกษาแสดงองค์ประกอบของ Ca, Cu, Ti ในอัตราส่วนที่แสดงในตารางที่ 4-2 จากตารางเห็นได้ว่าเมื่อเจือ Sn เพิ่มขึ้นจาก 0, 1, 5, 10, 15 และ 20% ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) ของ Sn ที่มีในวัสดุเซรามิก CCTSO มีค่าเท่ากับ 0.00, 00.61, 01.28, 03.05, 02.71 และ 06.22 ในขณะที่ ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) ของ Ti มีค่าเท่ากับ 29.45, 27.95, 28.44, 21.55, 24.50 และ 23.47 สำหรับ วัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ตามลำดับ ซึ่งปริมาณสารเจือ Sn ที่พบในวัสดุเซรามิก CCTSO นี้จะส่งผลต่อการเกิด เกรน และขอบเกรน อย่างชัดเจน โดยที่เมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้นขนาดของเกรนเฉลี่ยในวัสดุ CCTSO นั้นมีขนาดของเกรนที่เล็กลง และประกอบด้วยกลุ่มเกรนที่มีขนาดใหญ่ และกลุ่มเกรนที่มีขนาดเล็กกว่า ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจาก การเติบโตที่ไม่เท่ากันของเกรน (abnormal grain growth) และจะเห็นว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยในวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020°C ด้วยเวลา 10 h มีขนาดเกรนเฉลี่ยโตกว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกที่มีการเผาผนึกที่ 1015°C ด้วยเวลา 10 h ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากความร้อนที่ทำให้เกิดการก่อตัวของขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของนักวิจัยหลายกลุ่มที่ผ่านมา จากการศึกษาผลของสารเจือ และผลของอุณหภูมิเผาผนึกที่มีต่อการเกิดเกรนเฉลี่ยในหัวข้อนี้จะส่งผลกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าความต้านทานที่เกรนและขอบเกรนอย่างไรจะได้นำเสนอในหัวข้อต่อไป

4. การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก

4.1 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้อง

เนื่องจากในหัวข้อที่ผ่านมาผู้วิจัยได้รายงานผลของสารเจือและผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเผาผนึกต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งเป็นการส่งผลโดยตรงต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในหัวข้อนี้ ดังนั้นการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ในวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่เจือด้วยปริมาณ Sn ที่แตกต่างกัน และเพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปใช้งานจริงของวัสดุเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงในช่วงความถี่และอุณหภูมิที่กว้าง ดังนั้นการวิจัยนี้จึงศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

เล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ในวัสดุที่เตรียมได้ในช่วงความถี่จาก 100 Hz-1MHz และ อุณหภูมิจาก -50 ถึง 200 °C โดยเครื่องมือที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในการทดลองนี้ วัดค่าออกมาเป็นค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) และค่าความจุไฟฟ้า (C) จากค่าทั้งสองที่วัดได้จาก เครื่องื่อนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยสมการที่ (4-1)

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (4-1)$$

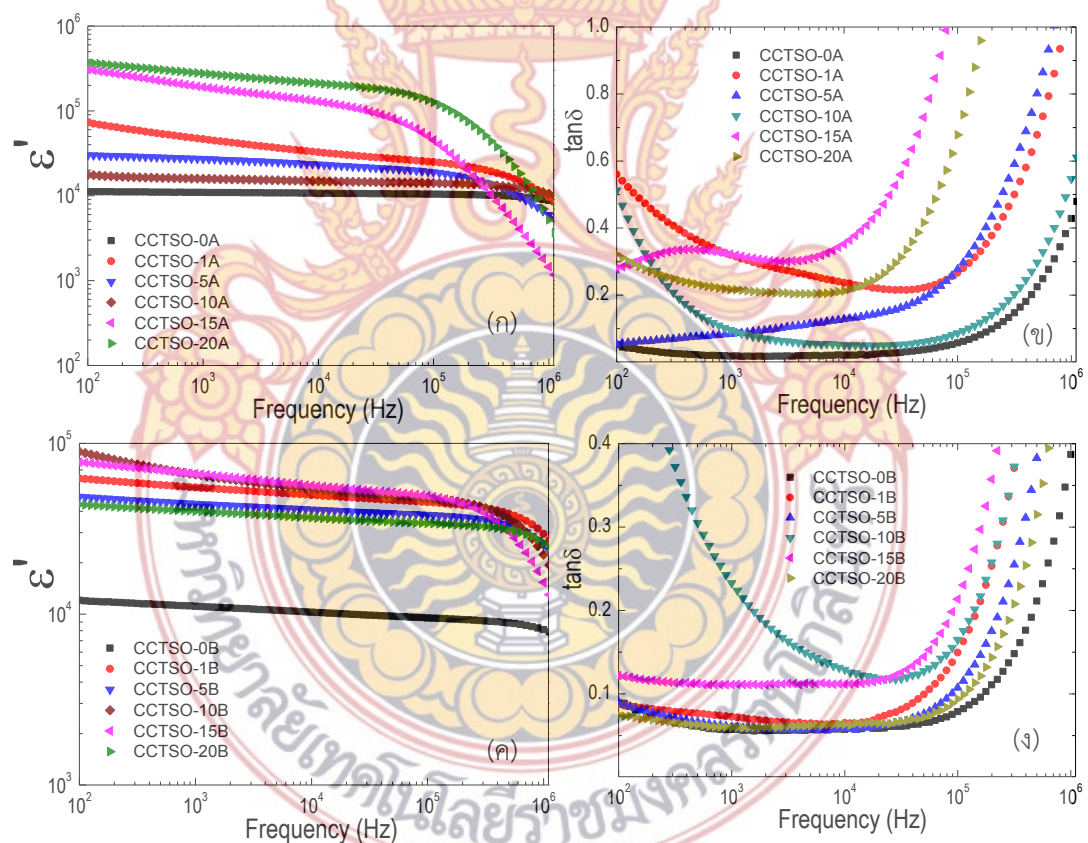
โดยที่ ϵ' คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ

C_p คือค่าความจุที่วัดได้โดยใช้เครื่องมือวัดไดอิเล็กตริก

A คือพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ

d คือความหนาของวัสดุ

ϵ_0 คือค่าไดอิเล็กตริกของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$



ภาพที่ 4-14 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ (ที่อุณหภูมิห้อง) ของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ สำหรับ วัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h (ก, ข) 1020 °C/10h (ค, ง)

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ที่คำนวณได้จากสมการที่ (4-1) ที่อุณหภูมิห้อง (30 °C) ของวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และวัสดุ CCTSO-15A ดังแสดงในภาพที่ 4-14 (ก) จากภาพค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้แสดงสมบัติเป็นโจแอนท์ ไดอิเล็กตริกทุกตัวอย่าง โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงสุดที่ความถี่ต่ำ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น และมีค่าค่าที่ไดอิเล็กตริกลดลงทันทีทันใดที่ความถี่ค่าใดค่าหนึ่งซึ่งจะทำให้เกิดเวลาในการผ่อนคลาย (Relaxation time) ซึ่งวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่ทำการศึกษามีค่า relaxation time ที่ความถี่ที่แตกต่างกัน โดยที่การเกิดเวลาในการผ่อนคลายในกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้ จะสอดคล้องกันกับการกราฟ $\tan\delta$ ที่เกิดการสูญเสีย อย่างเฉียบพลันในกราฟ $\tan\delta$ ซึ่งเรียกว่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ 10942, 46474, 27227, 15861, 190182 และ 275837 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และวัสดุ CCTSO-20A ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นซึ่งจะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิกที่มี Sn มีค่าสูงขึ้นอาจเนื่องมาจากการเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง Ti^{4+} (0.61 Å) ด้วย Sn^{4+} (0.69 Å) ซึ่งอาจทำให้เกิดประจุอิสระจำนวนมากขึ้นตามสมการที่ (4-2)

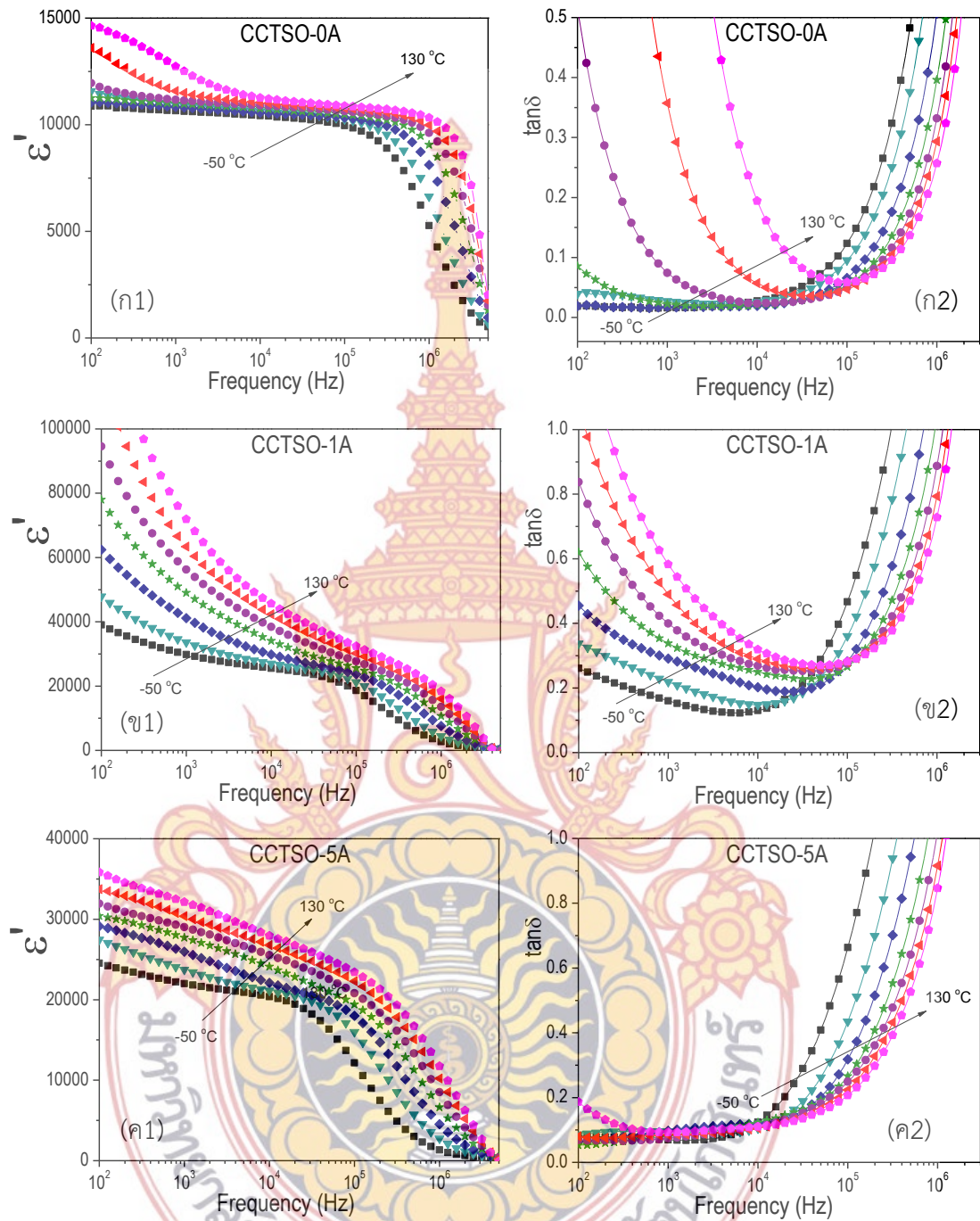


นอกจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้นี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นแล้วค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดยที่ค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และวัสดุ CCTSO-20A ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในภาพที่ 4-14 (ข) มีค่าเท่ากับ 0.017, 0.320, 0.083, 0.095, 0.321 และ 0.216 ตามลำดับ การมีค่า $\tan\delta$ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของประจุอิสระที่ทำให้เกิดการไหลไปจำนวนมา และมีการสูญเสียจำนวนมากด้วย ซึ่งจะได้ศึกษาพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดสภาพนำไฟฟ้า (conductivity) และค่าความต้านทานของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ในหัวข้อต่อไป สำหรับการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่า $\tan\delta$ ในวัสดุเซรามิกที่มีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C/10h แสดงได้ดังภาพที่ 4-14 (ค) และ (ง) ตามลำดับ ซึ่งที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และวัสดุ CCTSO-20B มีค่าเท่ากับ 11123, 55243, 44384, 65677, 66322, 40035 และ 0.053, 0.078, 0.060, 0.232, 0.111, 0.059 ตามลำดับ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C/10h ก็มีแนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่า

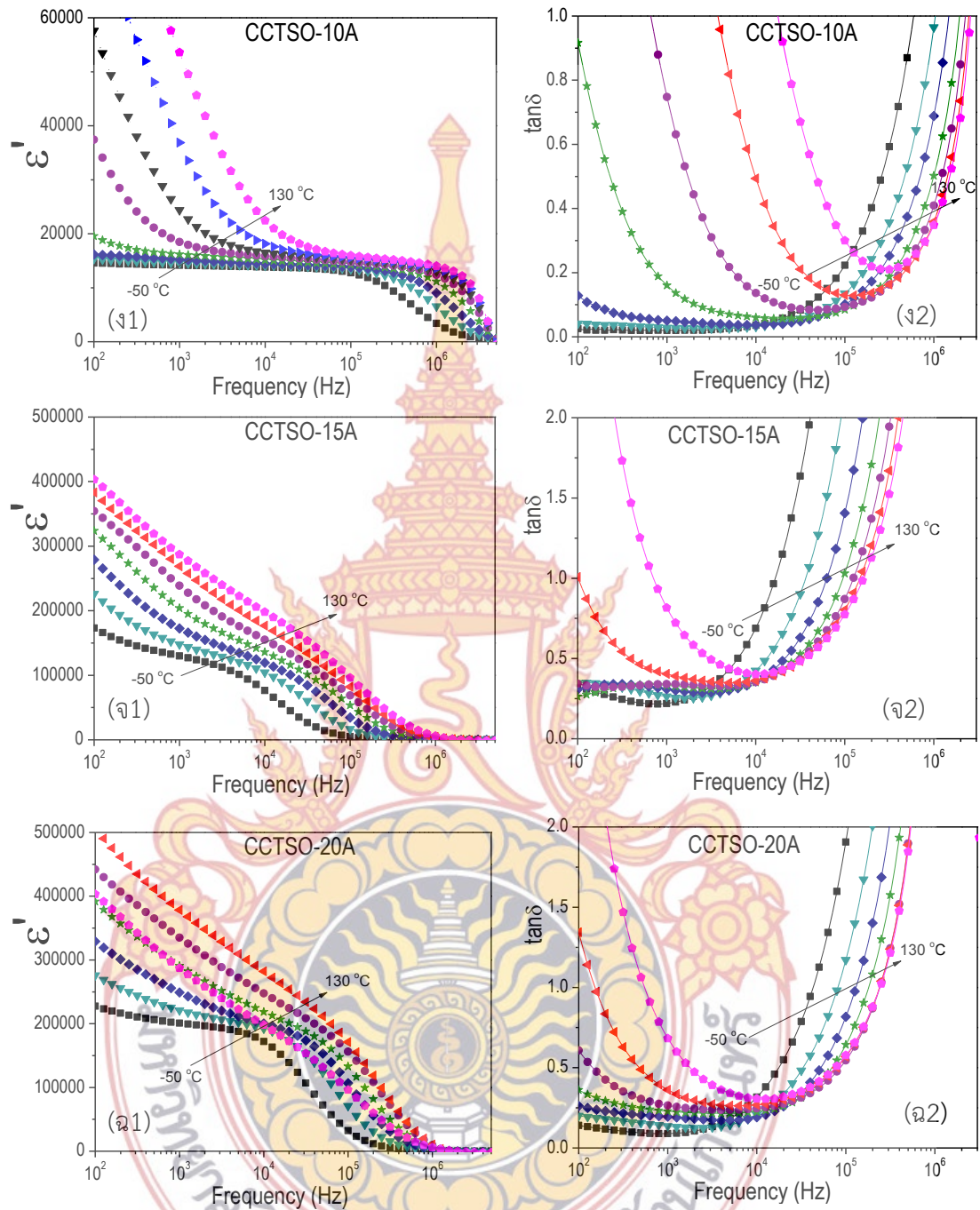
$\tan\delta$ สูงขึ้นเมื่อเจือ Sn ด้วยปริมาณที่เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก CCTSO ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C และ 1020 °C/10h แสดงไว้ในตารางที่ 4-4

4.2 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) จากอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C

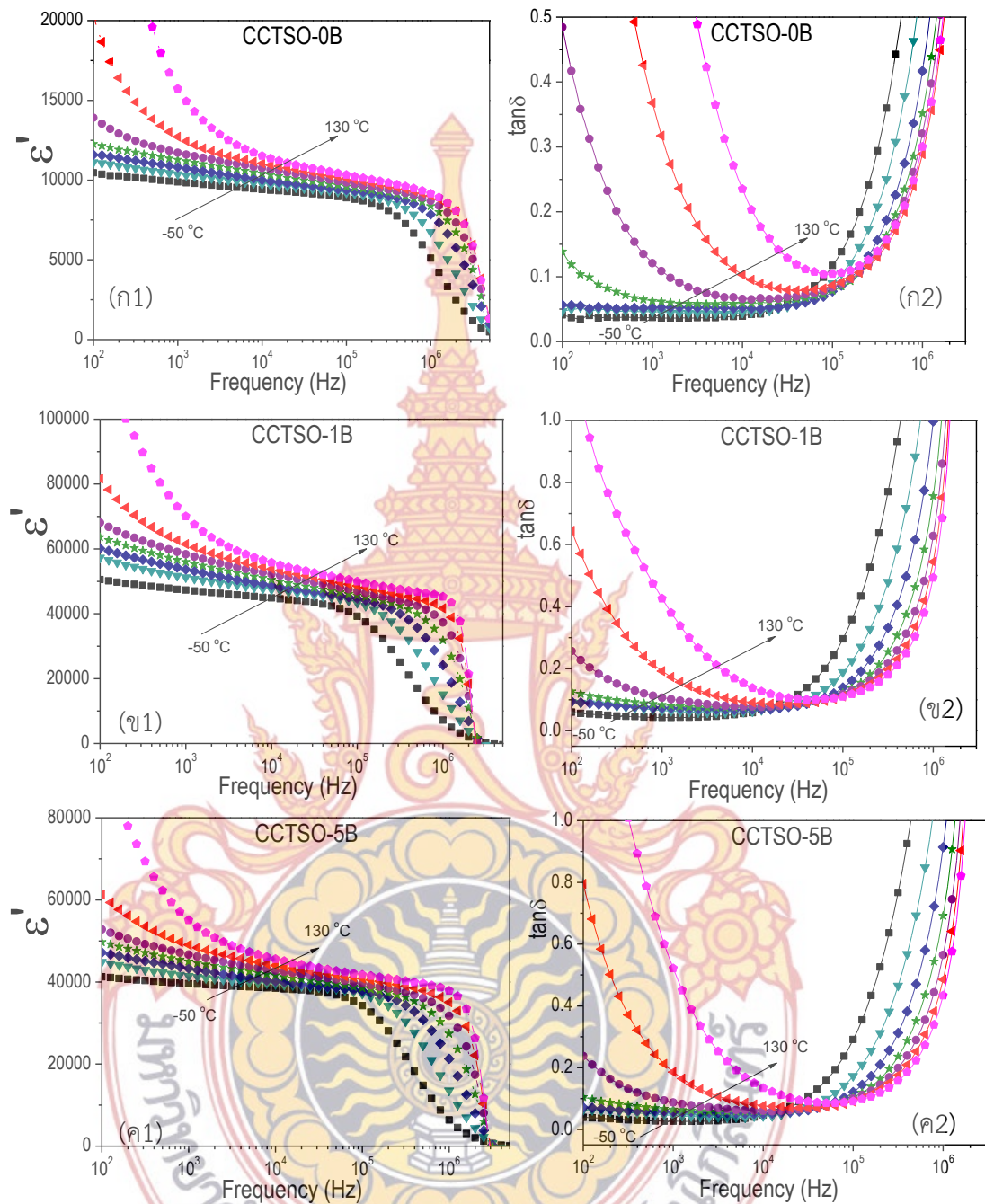
นอกจากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่อุณหภูมิห้องแล้ว การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิก็เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญเพื่อใช้ประกอบการนำวัสดุเจือแอนท์ไดอิเล็กตริกไปประยุกต์ใช้งานได้จริงโดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อนำไปใช้งานจริงควรมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่เกิน $\pm 15\%$ ในช่วงอุณหภูมิ -25 ถึง +125 °C สำหรับ EIA code X7R หรือ มีค่าเปลี่ยนแปลงไม่เกิน $\pm 15\%$ ในช่วงอุณหภูมิ -55 ถึง +85 °C สำหรับ EIA code X5R ซึ่งตารางการใช้งานของรหัส EIA ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2-4 ดังนั้นงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงได้เลือกวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากช่วง -50 ถึง +200 °C เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ในการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่า $\tan\delta$ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก -50 ถึง +130 °C ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 h แสดงได้ในภาพที่ 4-15 (ก1-ฉ1) และภาพที่ (ก2-ฉ2) ตามลำดับ ภาพที่ 4-15 (ก1) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก -50 ถึง +130 °C โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าลดลงอย่างทันทีทันใดหรือเกิดเวลาในการผ่อนคลายที่ความถี่ค่าใดค่าหนึ่งในแต่ละอุณหภูมิ และค่าไดอิเล็กตริกที่ลดลงนี้จะมีค่าสอดคล้องกันกับการเพิ่มขึ้นของค่า $\tan\delta$ ในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสำหรับวัสดุที่มีการเจือด้วย Sn จะมีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิเป็นอย่างมากที่ความถี่ต่ำ ซึ่งสอดคล้องกันกับค่า $\tan\delta$ และสอดคล้องกันกับการมีประจุอิสระที่เพิ่มขึ้นในวัสดุที่มีการเจือด้วย Sn ซึ่งการที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมินี้ได้แสดงไว้ใน ภาพที่ 4-15 (ก)



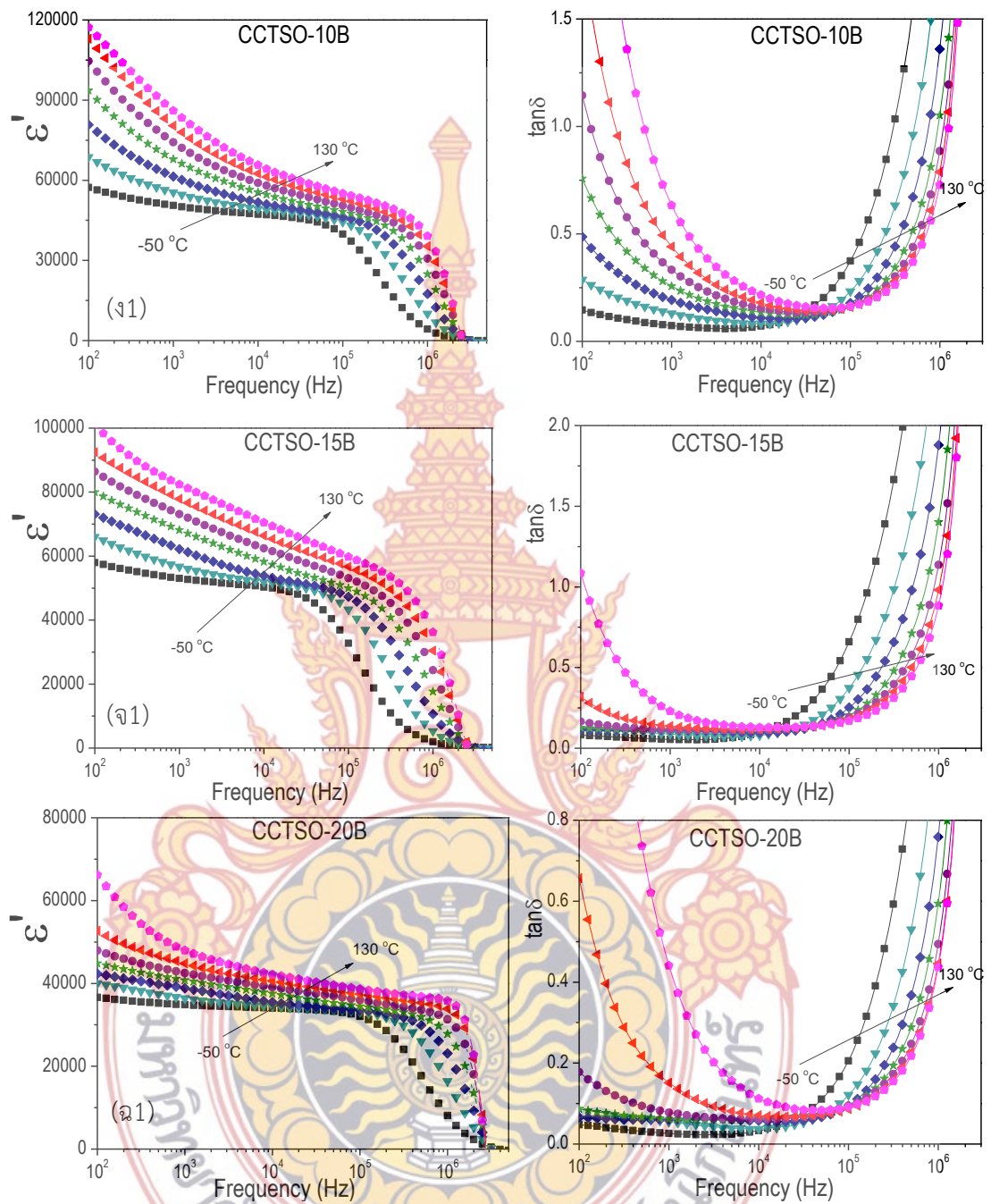
ภาพที่ 4-15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-ค1) และ ค่า $\tan\delta$ (ก2-ค2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4-15 (ต่อ) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-จ1) และ ค่า $\tan \delta$ (ก2-จ2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1015 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4-16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-ค1) และ ค่า $\tan \delta$ (ก2-ค2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง

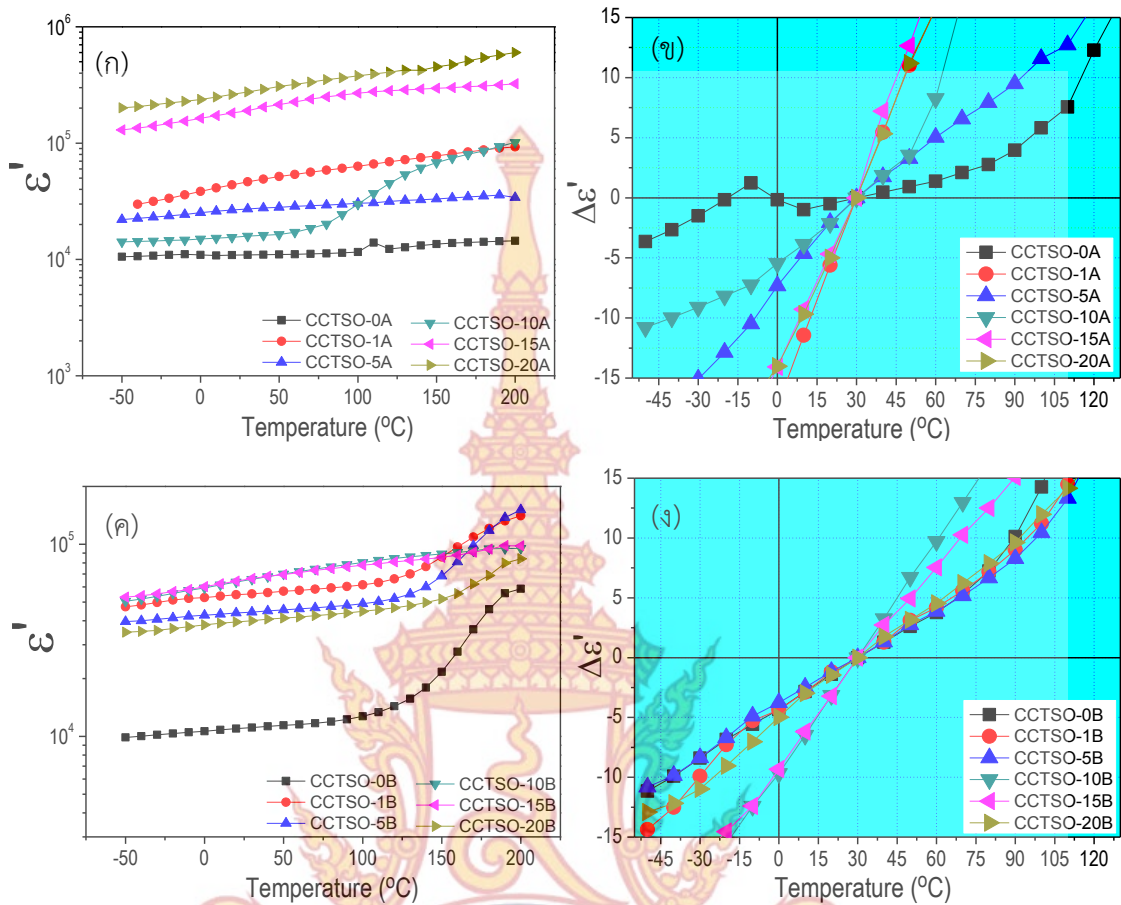


ภาพที่ 4-16 (ต่อ) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก1-จ1) และ ค่า $\tan \delta$ (ก2-จ2) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก -50 ถึง 130 °C ของวัสดุเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง

ตารางที่ 4-4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') $\tan\delta$ (ที่ความถี่ 1 kHz และ 30 °C) และช่วงอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลง ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ (เปรียบเทียบกับความถี่ 1 kHz และ 30 °C), ของวัสดุเซรามิก เฝامنิกที่อุณหภูมิ 1015 °C และ 1020 °C ด้วยเวลา 10 ชั่วโมง

วัสดุเซรามิก	ϵ'	$\tan\delta$	$\Delta\epsilon'$ ($\pm 15\%$)
CCTSO-0A	10,942	0.017	-50 °C ถึง 120 °C
CCTSO-1A	46,474	0.320	10 °C ถึง 50 °C
CCTSO-5A	27,227	0.083	-30 °C ถึง 110 °C
CCTSO-10A	15,861	0.095	-50 °C ถึง 60 °C
CCTSO-15A	190,182	0.321	0 °C ถึง 50 °C
CCTSO-20A	275837	0.216	0 °C ถึง 50 °C
CCTSO-0B	11,123	0.053	-50 °C ถึง 100 °C
CCTSO-1B	55,243	0.078	-50 °C ถึง 110 °C
CCTSO-5B	44,384	0.060	-50 °C ถึง 110 °C
CCTSO-10B	65,677	0.232	-20 °C ถึง 70 °C
CCTSO-15B	66,322	0.111	-20 °C ถึง 90 °C
CCTSO-20B	40,035	0.059	-50 °C ถึง 110 °C

ภาพที่ 4-16 (ก1-ฉ1) และภาพที่ (ก2-ฉ2) แสดงผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่า $\tan\delta$ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก -50 ถึง +130 °C ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเฝامنิกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 10 h ตามลำดับ ภาพที่ 4-17 (ก1) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก -50 ถึง +130 °C โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าลดลงอย่างทันทีทันใดหรือเกิดเวลาในการผ่อนคลายที่ความถี่ค่าใดค่าหนึ่งในแต่ละอุณหภูมิ และค่าไดอิเล็กตริกที่ลดลงนี้จะมีค่าสอดคล้องกันกับการเพิ่มขึ้นของค่า $\tan\delta$ ในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสำหรับวัสดุที่มีการเจือด้วย Sn จะมีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิเป็นอย่างมากที่ความถี่ต่ำ ซึ่งสอดคล้องกันกับค่า $\tan\delta$ และสอดคล้องกันกับการมีประจุอิสระที่เพิ่มขึ้นในวัสดุที่มีการเจือด้วย Sn ซึ่งการที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมินี้ได้แสดงไว้ใน ภาพที่ 4-17 (ค)



ภาพที่ 4-17 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิจาก $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และช่วงอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลง ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ $1015\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ (ก และ ข) และเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1020\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ (ค และ ง)

ภาพที่ 4-17 (ก) และ (ค) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจาก $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1015\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ และ $1020\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ ตามลำดับ จากภาพที่ 4-17 (ก) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTSO-0A มีค่าประมาณ 10,000 และมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจากช่วงอุณหภูมิ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มมากขึ้นและมีค่าสูงสุดเมื่อสารเจือ Sn เท่ากับ 20% แต่อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงขึ้นนี้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากกับอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูง (หรือที่เรียกว่าไม่เสถียรต่อความร้อน) โดยที่การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ ในวัสดุเซรามิก CCTSO-0A จะกว้างกว่าวัสดุเซรามิกที่มีการเจือด้วย Sn ดังแสดงไว้ในภาพที่ 4-15 (ข) ส่วนภาพที่ 4-17 (ค) เป็นกราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึก $1020\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

จากภาพจะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอาจเนื่องมาจากวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมินี้จะมีประจุอิสระมากกว่าและมีค่า $\tan\delta$ ที่สูงกว่าซึ่งเป็นผลเนื่องจากความร้อน โดยที่การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ ในวัสดุเซรามิก CCTSO-0A จะกว้างกว่าวัสดุเซรามิกที่มีการเจือด้วย Sn ดังแสดงไว้ในภาพที่ 4-17 (ง) จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเห็นได้ว่าเมื่อเจือด้วย Sn ปริมาณมากขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นโดยที่ค่า $\tan\delta$ ก็มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย โดยที่ค่าไดอิเล็กตริกที่มีค่าสูงขึ้นไปในวัสดุเซรามิกที่เจือด้วย Sn นี้จะเสถียรต่ออุณหภูมิน้อยกว่าวัสดุเซรามิกที่ไม่เจือ Sn เมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึกเพิ่มขึ้นค่า $\tan\delta$ มีค่าสูงขึ้น ซึ่งค่า $\tan\delta$ ที่สูงขึ้นนี้จะสอดคล้องกับการมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนซึ่งจะได้ศึกษาในหัวข้อต่อไป

4.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานที่ขอบเกรน (Grain boundary) ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ (Impedance spectroscopy)

จากหัวข้อการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเจือด้วย Sn ซึ่งสอดคล้องกันกับขนาดของเกรนและขอบเกรนที่ศึกษาด้วยเทคนิค SEM ซึ่งค่าความต้านทานที่ขอบเกรนสามารถหาได้โดยการคำนวณค่าอิมพีแดนซ์ในวัสดุ CCTSO ที่เตรียมได้โดยคำนวณจากสมการที่ (4-3)

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega\epsilon^* C_0} \quad (4-3)$$

โดยที่ Z^* คือค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Complex impedance)

Z' คือส่วนจริงของค่า อิมพีแดนซ์ (Real part of impedance)

Z'' คือส่วนจินตภาพของค่า อิมพีแดนซ์ (Imaginary part of impedance)

C_0 คำนวณได้โดยใช้สมการ $\frac{\epsilon_0 A}{d}$

โดยอาศัยสมการที่ (4-3) จะเห็นว่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ประกอบด้วยส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงและส่วนจินตภาพในวัสดุโจแอนท์ไดอิเล็กตริกจะประกอบด้วยครึ่งวงกลม 2 วง ซึ่งวงเล็กจะเกิดขึ้นที่ความถี่สูง และมีค่าความต้านทานน้อยซึ่งสอดคล้องกับ ค่าความต้านทานของเกรน (Grain Resistance, R_g) ส่วนครึ่งวงกลมที่มีรัศมีของครึ่งวงกลมที่มีขนาดใหญ่ที่ความถี่ต่ำจะสอดคล้องกับค่าความต้านทานของขอบเกรน (Grain boundary Resistance, R_{gb}) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวงจร RC ที่ต่อกันแบบขนานแล้วมาต่อกันเป็นแบบอนุกรม (RC Element) ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่ทำให้วัสดุ CCTO มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูง

หรือที่เรียกว่า วัสดุไอออนที่ไดอิเล็กตริก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของกลุ่มนักวิจัยที่ผ่านมา [4] ดังนั้นเมื่อเราเขียนกราฟระหว่างความส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h แสดงไว้ในภาพที่ 4-18 (ก1-ฉ1) จากภาพจะเห็นว่าวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้แสดงครึ่งวงกลมสองส่วนคือส่วนที่เป็นครึ่งวงกลมที่มีขนาดใหญ่เป็นส่วนที่สอดคล้องกันกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของขอบเกรน (R_{gb}) ซึ่งจะเห็นว่าครึ่งวงกลมที่มีขนาดใหญ่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 100 °C เป็น 170 °C ซึ่งจะสอดคล้องกับค่าความต้านทานที่ลดลงในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ โดยค่าความต้านทานที่ลดลงนี้เนื่องมาจากผลของพลังงานความร้อน (Thermal Energy) ส่วนครึ่งวงกลมที่มีขนาดเล็กที่ความถี่สูงในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้นี้จะเกิดขึ้นที่ความถี่สูงกว่าที่ทำการทดลองดังนั้นในส่วนของความต้านทานของเกรนคือจุดตัดบนแกนที่ $y=0$ ซึ่งค่า R_{gb} และ R_g ของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้โดยการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 4-5

การหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ขอบเกรนเพื่อให้เป็นตัวนำดังแสดงในตารางที่ 4-5 และภาพที่ 4-18 ของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ต้องเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ (Z'') เทียบกับความถี่ดังแสดงในภาพที่ 4-18 (ก2-ฉ2) สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h และภาพที่ 4-19 (ก2-ฉ2) สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1020 °C/10h จากกราฟนำมาคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้วัสดุเป็นตัวนำโดยใช้สมการ (Arrhenius law) ที่ (4-5)

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{gb}}{k_B T}\right) \quad (4-4)$$

โดยที่ σ_{gb} คือค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Grain boundary conductivity) ซึ่งประมาณการค่าได้จาก $\sigma_{gb} = 1/R_{gb}$ และค่า

T คือค่าอุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K)

E_{gb} คือพลังงานกระตุ้นสำหรับสภาพนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Activation energy for conduction at the grain boundaries)

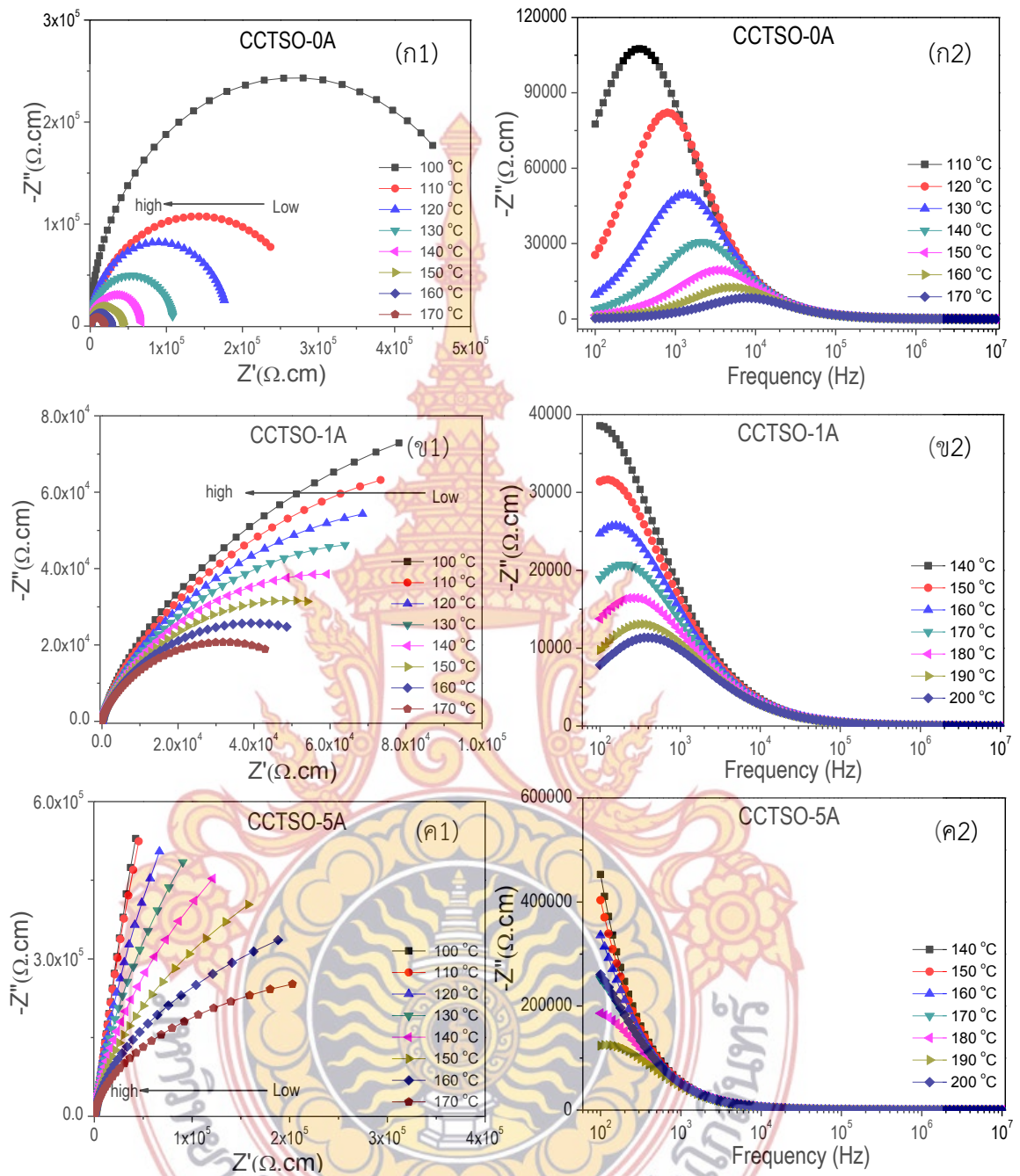
R_{gb} คือความต้านทานของขอบเกรนประมาณการได้จาก $R_{gb} = 2Z''_{max}$ โดยที่ค่า Z''_{max} ในวัสดุเซรามิกแสดงได้ในภาพที่ 4-18 และ 4-19 (ก2-ฉ2)

k_B คือค่าคงที่ของโบลท์มาน (Boltzmann constant)

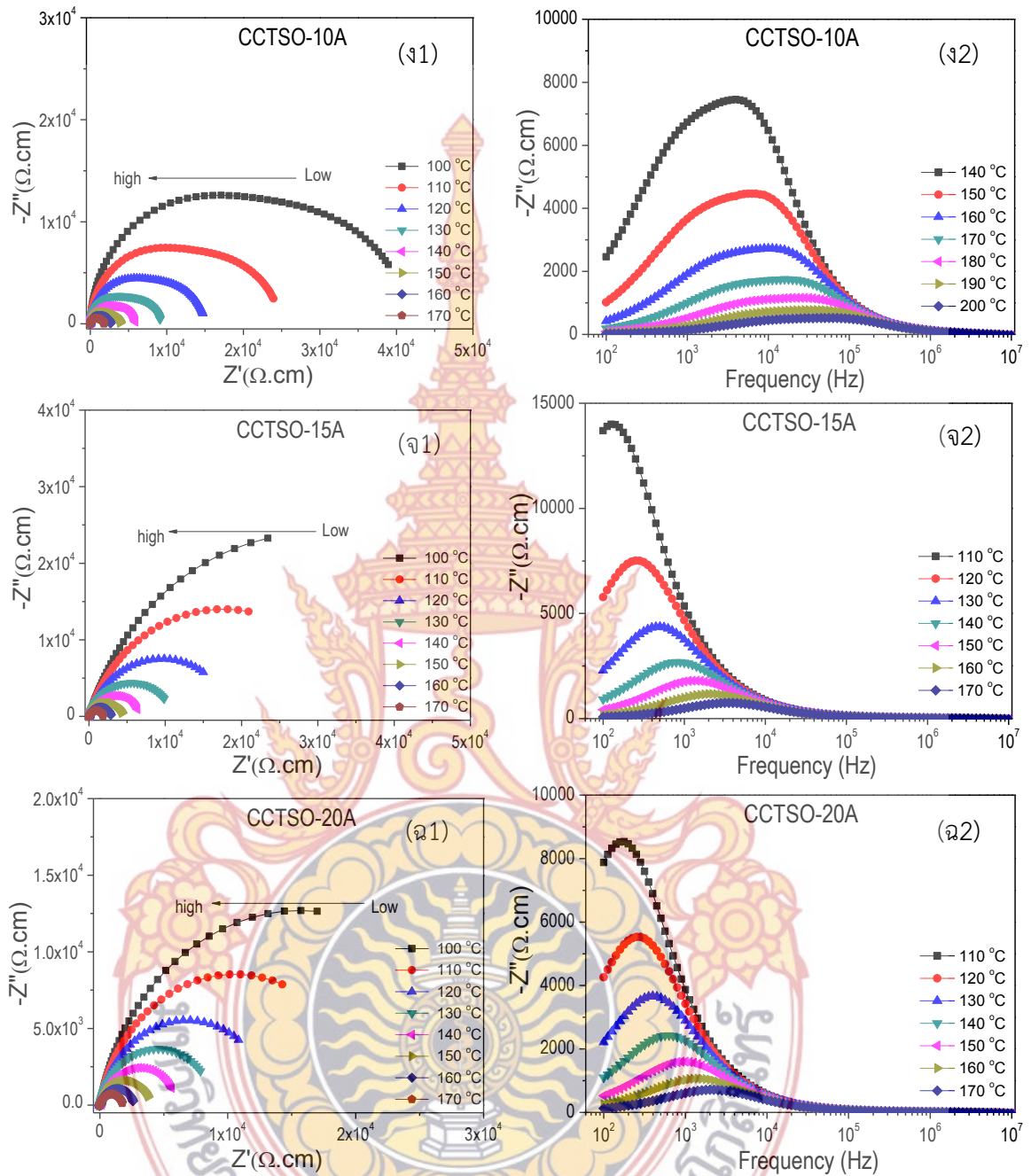
จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1000/T$ ดังแสดงในภาพที่ 4-20 (ก) และ (ข) สามารถคำนวณหาค่าพลังงานที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนได้เท่ากับ 0.576, 0.306, 0.511, 0.551, 0.574 และ 0.518 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) สำหรับ วัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ตามลำดับ และมีค่าเท่ากับ 0.465, 0.569, 0.601, 0.296, 0.642 และ 0.595 eV สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B,

CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B จะเห็นได้ว่าค่าพลังงาน E_{gb} ที่ขอบเกรนที่คำนวณได้สำหรับวัสดุ CCTSO-0A มีค่ามากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานของขอบเกรนที่มีค่ามากที่สุด ค่าไดอิเล็กตริกมากที่สุด และค่าแทนเจนต์การสูญเสียมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A และจะเห็นว่าค่า E_{gb} จะสูงขึ้นเมื่อค่าความต้านทานที่ขอบเกรนมากขึ้น ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นที่ขอบเกรนนี้เป็นค่าที่บ่งบอกถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำในวัสดุ CCTSO-0A ที่เตรียมได้ด้วย กล่าวคือ ถ้าความต้านทานที่ขอบเกรนมีค่ามาก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกจะมีค่าน้อย กว่าวัสดุที่มีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนต่ำ ส่วนวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C/10h จะมีค่าพลังงานกระตุ้นที่ขอบเกรนสูงที่สุดที่วัสดุเซรามิก CCTSO-15B ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำที่สุด

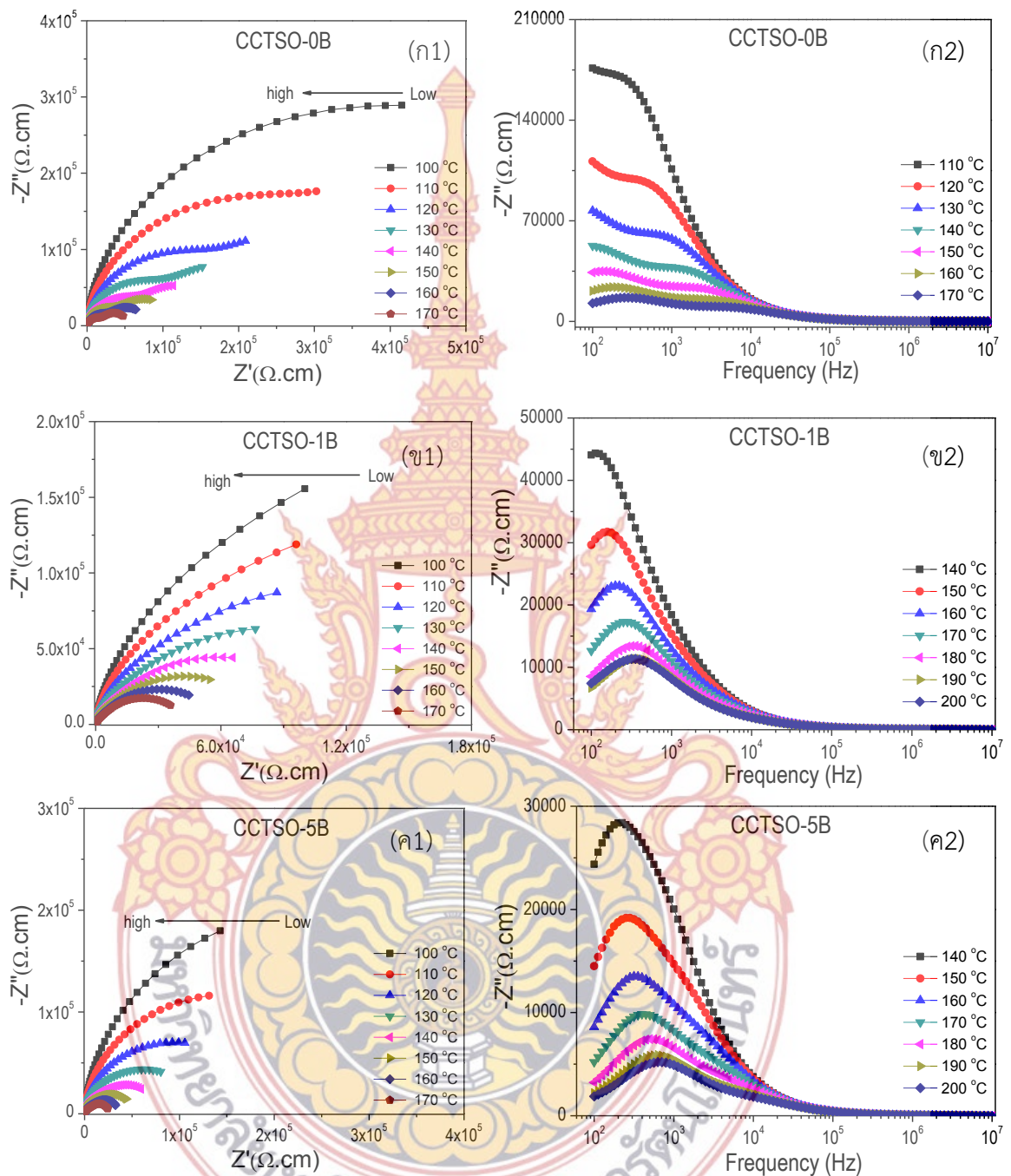




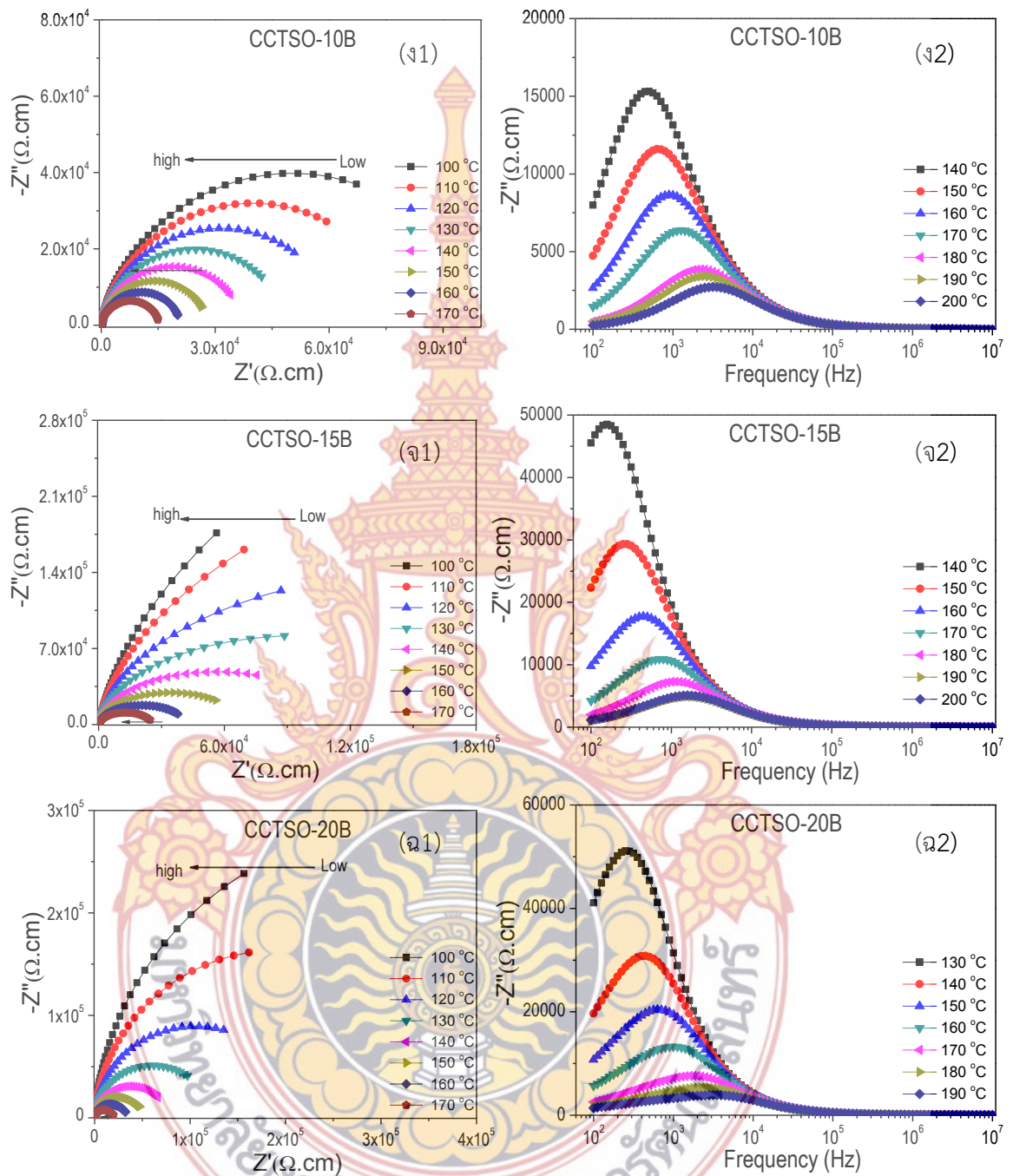
ภาพที่ 4-18 (ก1-ค1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (ก2-ค2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1015 °C/10h



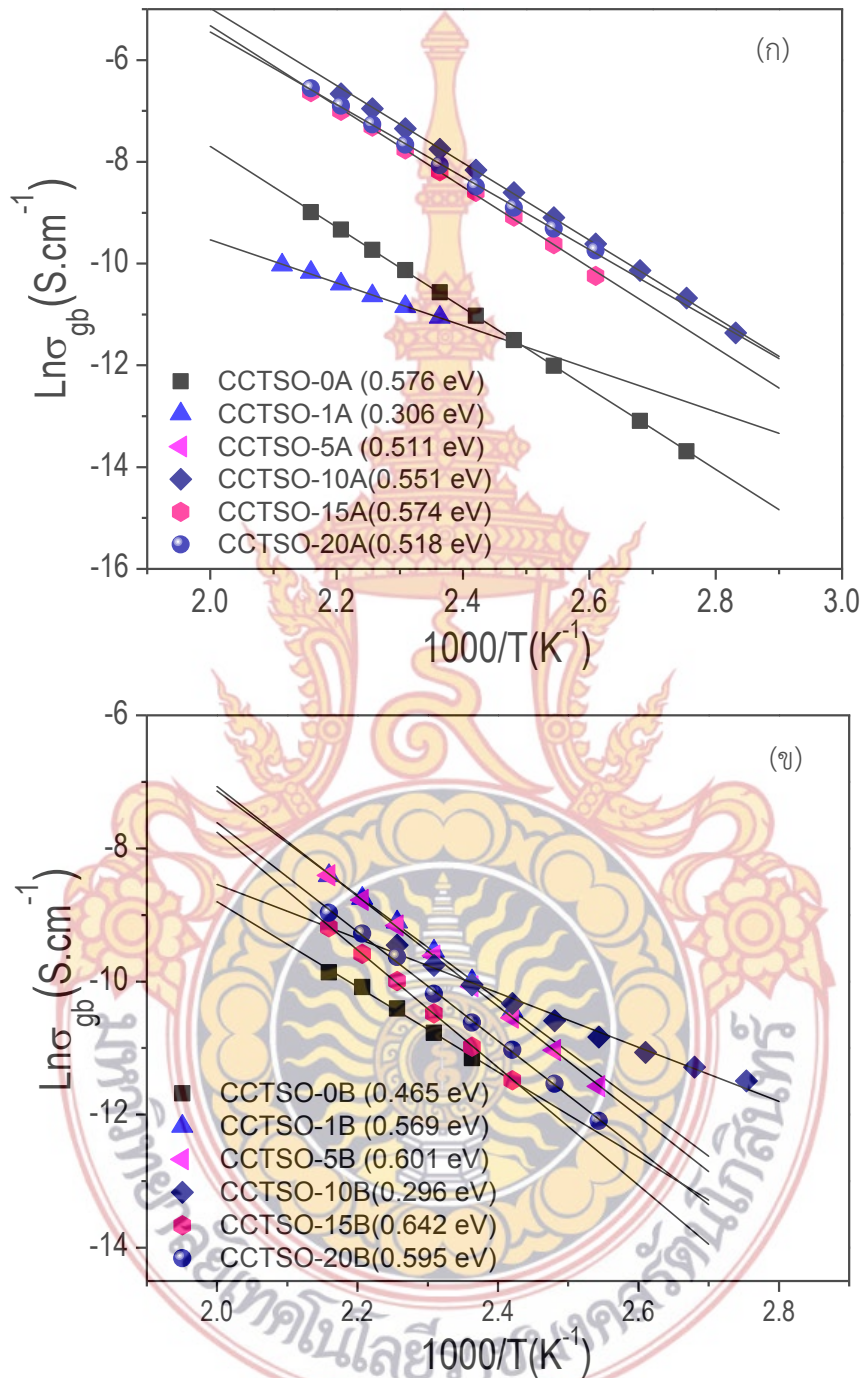
ภาพที่ 4-18 (ต่อ) (จ1-จ1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (จ2-จ2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาขึ้นที่ 1015 °C/10h



ภาพที่ 4-19 (ก1-ค1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของ ค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (ก2-ค2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับ วัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1020 °C/10h



ภาพที่ 4-19 (ต่อ) (ก1-จ1) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ในช่วงอุณหภูมิ 100 °C ถึง 170 °C และ (ก2-จ2) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 140 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุสำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาขึ้นที่ 1020 °C/10h



ภาพที่ 4-20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Ln}\sigma_{gb}$ กับ $1000/T$ สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1015 °C/10h และ (ข) 1020 °C/10h

ตารางที่ 4-5 แสดงค่าความต้านทานของเกรน (R_g) และความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) (ที่อุณหภูมิ 150 °C) สำหรับวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1015 °C/10h และ 1020 °C/10h

วัสดุเซรามิก	R_{gb} (k Ω .cm)	R_g (Ω .cm)	พลังงานกระตุ้น (eV)
CCTSO-0A	42.7	38	0.576
CCTSO-1A	81.9	36	0.306
CCTSO-5A	899.9	55	0.511
CCTSO-10A	3.9	29	0.551
CCTSO-15A	4.5	53	0.574
CCTSO-20A	3.7	64	0.518
CCTSO-0B	119.9	47	0.465
CCTSO-1B	79.9	14	0.569
CCTSO-5B	57.9	15	0.601
CCTSO-10B	27.9	20	0.296
CCTSO-15B	58.6	22	0.642
CCTSO-20B	52.9	16	0.595

5. ผลการศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear properties)

ในการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้นั้นสามารถศึกษาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) กับสนามไฟฟ้า (E) ดังแสดงได้จากภาพที่ 4.21 และ 4.22 (ก) จากภาพจะเห็นว่าวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงความพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้น นั่นคือวัสดุเซรามิกที่ถูกเตรียมขึ้นมีสมบัติทางไฟฟ้าไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม (Non ohmic) เช่นเดียวกันกับงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับวัสดุเซรามิก CCTO (Chung et al., 2004; Li W et al., 2007; Lin et al., 2008; Cheng et al., 2009; Sen et al., 2010; Thongbai et al., 2012; Ekaphan et al., 2013) ซึ่งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) กับสนามไฟฟ้า (E) เราสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear coefficient, α) ได้จากสมการที่ 4-5

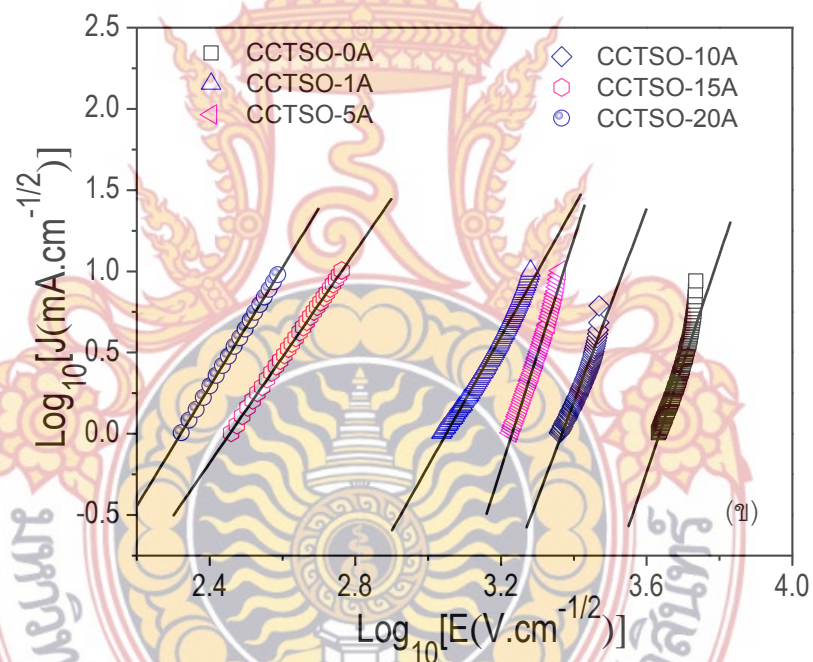
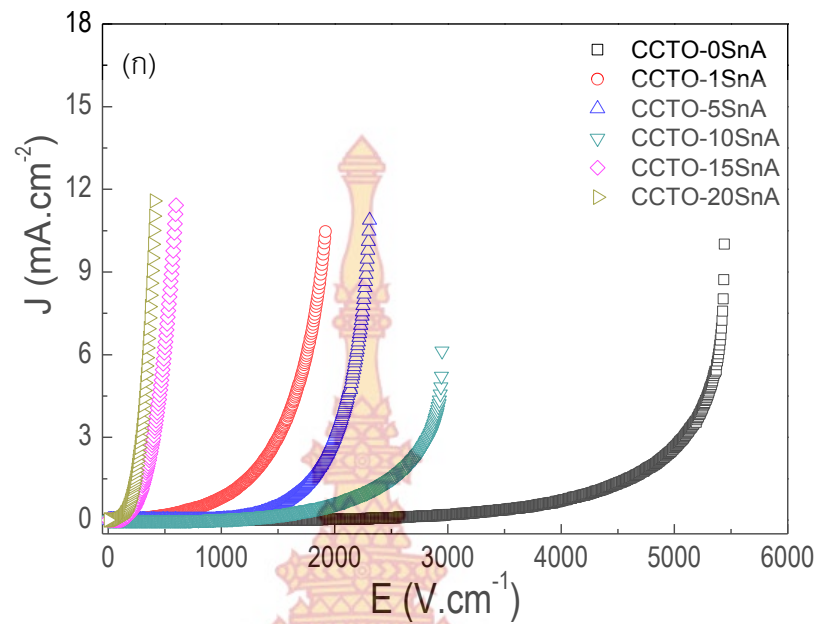
$$\alpha = \frac{\log(J_2 / J_1)}{\log(E_2 / E_1)} \quad (4-5)$$

E_1 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_1 (1 mA/cm^2)

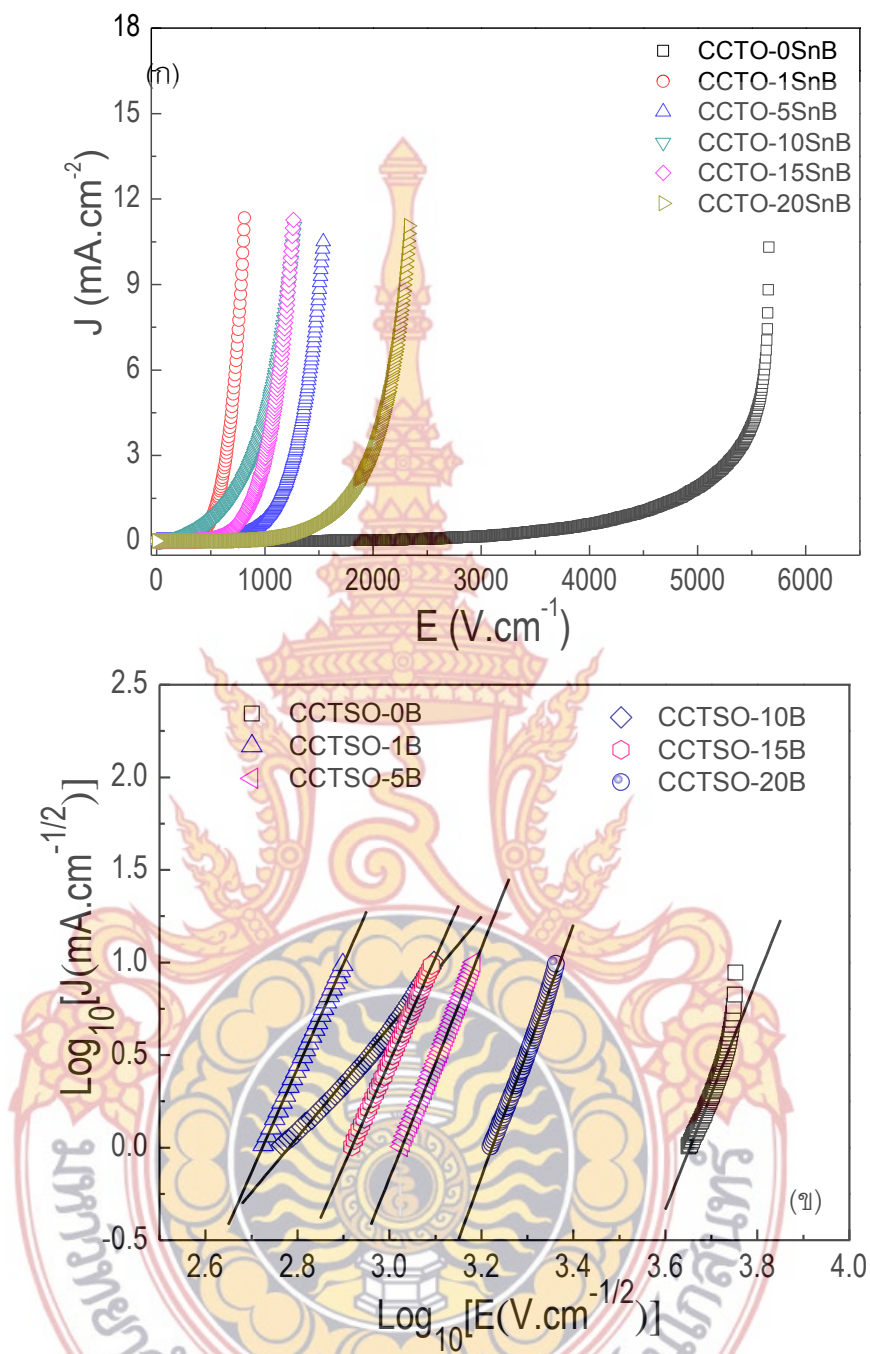
E_2 คือค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสเท่ากับ J_2 (10 mA/cm^2)

โดยที่ค่าสนามไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 1 mA/cm^2 เป็นค่าที่บ่งบอกถึงค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้วัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาทดสอบสูญเสียสภาพความเป็นฉนวน (Breakdown Electric Field, E_b) ดังนั้นจากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) กับสนามไฟฟ้า (E) ในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้สามารถหาค่า α และค่า E_b ได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นกระแส (J) กับสนามไฟฟ้า (E) ได้ดังแสดงในภาพที่ 4-21 และภาพที่ 4-22 (ข)





ภาพที่ 4-21 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}_{10}(E)$ กับ $\text{Log}_{10}(J)$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ที่อุณหภูมิห้อง ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



ภาพที่ 4-22 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}_{10}(E)$ กับ $\text{Log}_{10}(J)$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ที่อุณหภูมิห้อง (30 °C)

จากกราฟเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างแสดงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นทุกตัวอย่าง และโดยใช้สมการที่ 4-5 สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) ได้เป็น 9.66, 4.07, 7.40, 10.75, 3.29 และ 3.66 ตามลำดับ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A โดยค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) สัมพันธ์กันกับความชัน (slope) ระหว่าง Log (E) กับ Log (J) ดังแสดงในภาพที่ 4-22 (ข) ส่วนค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) ที่ทำให้วัสดุเซรามิกสูญเสียสภาพความเป็นฉนวนหาได้จากสนามไฟฟ้าที่ค่าความหนาแน่นกระแส (J) เท่ากับ 1 mA/cm^2 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4294.0, 1087.7, 1685.3, 2293.3, 287.8 และ 209.9 mA/cm^2 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A, CCTSO-1A, CCTSO-5A, CCTSO-10A, CCTSO-15A และ CCTSO-20A ตามลำดับ ผลจากการศึกษาค่า α และค่า E_b จะเห็นได้ว่าค่า α จะมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 10.75 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-10A อาจเป็นผลเนื่องมาจากการมีขนาดขอบเกรนจำนวนมากในวัสดุเซรามิก CCTSO-10A ส่วนค่า E_b จะมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 4294.0 mA/cm^2 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A ซึ่งสอดคล้องกับค่า $\tan\delta$ ที่มีค่าต่ำที่สุดดังแสดงในภาพที่ 4-12 (ข) และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำที่สุด ส่วนวัสดุเซรามิก CCTSO-20A นั้นมีค่า E_b เท่ากับ 209.9 mA/cm^2 ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีค่าสูงที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4-11 (ข) การมีค่า E_b ที่ต่ำสุดในวัสดุเซรามิก CCTSO-20A นี้บ่งชี้ถึงค่าสภาพนำไฟฟ้าที่มีค่ามากที่สุด และเกิดโพลาไรเซชันได้มากที่สุดเนื่องจากมีประจุอิสระ (free charge) มากที่สุด

สำหรับวัสดุเซรามิกกลุ่มที่ 2 คือวัสดุเซรามิกที่ถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการเผาผนึกที่ใช้อุณหภูมิสูงขึ้นกว่าเดิมสูงกว่าวัสดุเซรามิกกลุ่มที่ 1 ซึ่งใช้อุณหภูมิในการเผาผนึก $1015 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยที่กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับ สนามไฟฟ้า (E) ของวัสดุเซรามิกกลุ่มที่ 2 (CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B) แสดงไว้ในภาพที่ 4-22 (ก) จากภาพจะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกกลุ่มที่ 2 แสดงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นทุกวัสดุเซรามิก และจากสมการที่ 4-5 สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) ได้เป็น 9.83, 5.64, 6.28, 2.99, 5.67 และ 6.95 ตามลำดับ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B โดยค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) สัมพันธ์กันกับความชัน (slope) ระหว่าง Log (E) กับ Log (J) ดังแสดงในภาพที่ 4-22 (ข) ส่วนค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) ที่ทำให้วัสดุเซรามิกสูญเสียสภาพความเป็นฉนวนหาได้จากสนามไฟฟ้าที่ค่าความหนาแน่นกระแส (J) เท่ากับ 1 mA/cm^2 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4470.7, 532.0, 1062.1, 584.2, 828.4 และ 1659.6 mA/cm^2 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0B, CCTSO-1B, CCTSO-5B, CCTSO-10B, CCTSO-15B และ CCTSO-20B ตามลำดับ ซึ่งในวัสดุเซรามิกกลุ่มนี้เห็นได้ว่าค่า E_b นั้นสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ในภาพที่ 4-

12 (ค) และ (ง) โดยที่ค่า ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (α) และ ค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) ของวัสดุเซรามิกที่ศึกษาแสดงไว้ในตารางที่ 4-6

ตารางที่ 4-6 แสดง ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (α) และค่า E_b ที่ 1 mA/cm^2 ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1015 \text{ }^\circ\text{C}/10\text{h}$ และ $1020 \text{ }^\circ\text{C}/10\text{h}$

วัสดุตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α)	สนามไฟฟ้าที่ทำให้สูญเสียความเป็น ฉนวน (E_b) (V.cm^{-1})
CCTSO-0A	9.66	4294.0
CCTSO-1A	4.07	1087.7
CCTSO-5A	7.40	1685.3
CCTSO-10A	10.75	2293.3
CCTSO-15A	3.29	287.8
CCTSO-20A	3.66	209.9
CCTSO-0B	9.83	4470.7
CCTSO-1B	5.64	532.0
CCTSO-5B	6.28	1062.1
CCTSO-10B	2.99	584.2
CCTSO-15B	5.67	828.4
CCTSO-20b	6.95	1659.6

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุผง CCTSO-0, CCTSO-1, CCTSO-5, CCTSO-10, CCTSO-15 และ CCTSO-20 ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส โดยเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง แล้วศึกษาผลของสารเจือต่อโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของเฟสของวัสดุเซรามิกที่ขึ้นรูปแล้วด้วย SEM-EDS และ XRD หลังจากนั้นนำวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ที่เตรียมได้ ศึกษา ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริก และผลของความไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear) ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแส และสนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองทั้งหมดได้ดังนี้

1. สรุปผลงานวิจัย

1.1. ผลงานวิจัยนี้สามารถเตรียมวัสดุผงที่มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง ที่ 100-200 นาโนเมตร โดยที่ผลของการศึกษาขนาดของวัสดุเซรามิกด้วยเทคนิค SEM จะอยู่ในช่วง 2.5-5.0 μm และพบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ทุกอย่างจะประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่และเกรนที่มีขนาดเล็ก แยกกันอย่างชัดเจน โดยที่เกรนขนาดเล็กจะแทรกอยู่ระหว่างเกรนที่มีขนาดใหญ่ (อยู่ที่ขอบเกรน) วัสดุเซรามิก โดยที่วัสดุเซรามิกที่เจือด้วย Sn จะมีขนาดของเกรนที่มีขนาดเล็กลงเนื่องจากผลของสารเจือ และพบว่าวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าจะมีขนาดของเกรนสูงกว่าเนื่องจากผลของความร้อน

1.2. ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ของวัสดุเซรามิกที่ไม่ได้เจือ Sn จะมีค่าต่ำกว่าวัสดุเซรามิกที่เจือ Sn เนื่องจากจากวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่เจือ Sn จะมีประจุอิสระมากกว่าซึ่งจะส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริกโดยตรง ซึ่งการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เพิ่มขึ้นในวัสดุเซรามิกที่เจือจะมีค่าความต้านทานของขอบเกรนที่ลดลงเมื่อศึกษาด้วยอิมพีแดนซ์ และสำหรับค่า $\tan\delta$ ในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้น โดยที่ค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิกที่มีค่าต่ำที่สุดเท่ากับ 0.017 สำหรับวัสดุเซรามิก CCTSO-0A ซึ่งวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ยังแสดงพฤติกรรมการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงประมาณ 10,942 และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลง ($\Delta\epsilon'$) ไม่เกิน $\pm 15\%$ (เปรียบเทียบกับความถี่ 1 kHz และ 30 °C) ในช่วงอุณหภูมิกว้างจาก -55 °C ถึง 125 °C ซึ่งกล่าวได้ว่าวัสดุเซรามิก CCTSO-0A เป็นวัสดุเซรามิกที่มีประสิทธิภาพมากพอที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์กลุ่ม X7R และ X5R ได้เป็นอย่างดี

1.3. การศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear) ของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ในวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ พบว่าวัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) สำหรับวัสดุเซรามิกที่เจือด้วย Sn จะมีค่าลดลงเนื่องมาจากการ ส่วน ค่าพลังงานหยุดยั้งที่ทำให้สูญเสียความเป็นฉนวน (E_b) มีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการมีประจุอิสระที่เพิ่มขึ้น ส่วนผลของความร้อนจะมีผลต่อค่า E_b เช่นกันกล่าวคือสำหรับวัสดุที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า จะมี ค่า E_b ที่ต่ำกว่า ซึ่งค่า α และค่า E_b ที่เตรียมได้นี้ยังมีค่าต่ำ ซึ่งยังไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุวาริสเตอร์

2. ข้อเสนอแนะ

2.1 เนื่องจากค่าแทนเจนต์การสูญเสียในวัสดุเซรามิกที่เจือด้วย Sn มีค่ามาก ดังนั้นอาจจะลดค่า $\tan\delta$ ด้วยการศึกษาลของการแอนนیل และผลของการเจือร่วมที่ตำแหน่งอื่น ๆ ของวัสดุ CCTSO

2.2 ศึกษาการเกิดเฟสของวัสดุผงที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XANES (X-ray absorption near-edge spectrometer)



บรรณานุกรม

- [1]. M.A. Subramanian, et al. (2000) "High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases" *J. Solid State Chem.* 151, 323–325.
- [2]. C.C. Homes, et al. (2001) "Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide" *Science*. 293, 673.
- [3]. A.P. Ramirez, et al. (2000) "Giant dielectric constant response in a copper-titanate" *Solid State Commun.* 115, 217-220.
- [4]. S. Sarkar, et al. (2006) "Copper (II) oxide as a giant dielectric material" *Appl. Phys. Lett.* 69, 212905.
- [5]. S. Sarkar, (2008) "Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (II) oxide" *Appl. Phys. Lett.* 92, 022905.
- [6]. L. Liu, et al. (2007) "Electrical heterogeneity in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics fabricated by sol-gel method" *Solid State Commun.* 142, 573.
- [7]. Z. Surowiak, et al. (2001) "Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics" *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1377-1381.
- [8]. S. Jesurani, et al. (2011) "Nanoparticles of the giant dielectric material, calcium copper titanate from a sol-gel technique" *Mater. Lett.* 65, 3305–3308.
- [9]. J. Zhao, et al. (2012) "Preparation, characterization and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics" *Ceram. Int.* 38, 1221–1225.
- [10]. C. Kumar, (2011) "Dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ prepared by sol-gel self combustion technique" *J. Mater. Sci. Mater. Electronics.* 22, 579.
- [11]. X.M. Liu, et al. (2005) "Synthesis of nanocrystalline spinel $CoFe_2O_4$ via a polymer-pyrolysis route" *Physica B: Cond. Matt.* 370, 14.
- [12]. P. Thongbai, et al. (2011) "Improved dielectric and non-ohmic properties of $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ ceramics prepared by a polymer pyrolysis method" *J. Alloys Comp.* 509, 7416–7420.
- [13] J. Liu, et al. (2005) "Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}$)" *J. Appl. Phys.* 98, 093703.

- [14] Y. Yuan, et al. (2004) "Preparation of BaTiO₃-based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method" **Mater. Lett.** 58, 1959-1963.
- [15] C.C. Homes, et al. (2001) "Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide" **Science.** 293, 673.
- [16] L.L. Hench and J.K. West "Principles of Electronic Ceramics" USA: John Wiley & Sons; 1990.
- [17] J. Wu, et al. (2003) "Analysis of AC electrical properties of (Li and Ti)-doped NiO" **Mater. Sci. Eng. B.** 99, 294-297.
- [18] A.P. Ramirez, et al. (2000) "Giant dielectric constant response in a copper-titanate" **Solid State Commun.** 115, 217-220.
- [19] A.J. Moulson and Herbert. **Electroceramics, second edition.** USA: John Wiley & Sons; 2003.
- [20] D.C. Sinclair, et al. (2002) "one-step internal barrier layer capacitor" **Appl. Phys. Lett.** 80, 2153.
- [21] P. Lunkenheimer, et al. (2004) "Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CaCu₃Ti₄O₁₂" **Phys. Rev. B.** 70, 172102.
- [22] J.L. Zhang, et al. (2005) "Dielectric dispersion of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics at high temperatures" **Appl. Phys. Lett.** 87, 142901.
- [23] A.R. West, et al. (2004) "Novel high capacitance materials:- BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂" **J. Eur. Ceram. Soc.** 24, 1439-1448.
- [24] B.A. Bender, et al. (2005) "The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂" **Mater. Sci. Eng. B.** 117, 339-347
- [25] P. Jha, et al. (2003) "Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, CaCu₃Ti₄O₁₂" **Mater. Lett.** 57, 2443.
- [26] V. Briz'e, et al. (2006) "Grain size effects on the dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics" **Mater. Sci. Eng. B.** 129, 135-138.
- [27] W. Kobayashi, et al. (2005) "CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ Composite Dielectrics: Ba/Pb-Free Dielectric Ceramics with High Dielectric Constants" **Appl. Phys. Lett.** 87, 032902-3.

ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ – สกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธานินทร์ ปัจจุโส
2. ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์
3. สังกัด คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ วิทยาเขตวังไกลกังวล อำเภอหัวหิน จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ เบอร์โทร 032-618500 ต่อ 4805
Email: thanin.put@rmutr.ac.th; putjuso@hotmail.com
4. ประวัติการศึกษา

ปริญญาเอก	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี	วิทยาศาสตร์ดุขฎีบัณฑิต (วท.ด.)	สาขาวิชา ฟิสิกส์	พศ. 2553
ปริญญาโท	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วท.ม.)	สาขาวิชา ฟิสิกส์	พศ. 2546
ปริญญาตรี	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.)	สาขาวิชา ฟิสิกส์	พศ. 2542
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ
 - วัสดุโพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กตริก
 - การเตรียมวัสดุโพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร
 - วัสดุแม่เหล็กคอปเปอร์ออกไซด์
6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย
 - หัวหน้าโครงการวิจัย เรื่อง โพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกและพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นของกระแส-ความต่างศักย์ในวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เจือด้วย Ln (Ln= Pr, Sr, Ce, และ Tb) งบประมาณแผ่นดิน ปี 2557 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
 - หัวหน้าโครงการวิจัย เรื่อง ผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงต่อคุณสมบัติโพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเคลือบคอปเปอร์ไททานเตียมเตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส งบประมาณแผ่นดิน ปี 2556 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
 - ผู้ร่วมโครงการวิจัย เรื่อง ความไม่เป็นเชิงเส้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุเคลือบคอปเปอร์ไททานเตียมเตรียมด้วยวิธีสารละลายวุ้นทางจระเข้ ปี 2555 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีและบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

- ผู้ร่วมโครงการวิจัย เรื่อง การเตรียมและความเป็นใจแอนท์ไดอิเล็กทริกของวัสดุคอปเปอร์ออกไซด์เตรียมด้วยวิธีสารละลาย ปี 2554 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีและบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



การเตรียม โครงสร้างจุลภาค และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (กระแส-ความต่างศักย์) ของอนุภาคนาโน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

ธานินทร์ ปัจจุโส และคณะ

2558

