

ผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงต่อคุณสมบัติใจแอนท์ไดอิ
เล็กทรอนิกส์ของวัสดุเคลือบเซรามิกพอลิเมอร์ไททานเนตเตรียมด้วยวิธี
สารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

โดย
ธานินทร์ ปัจจุโส

สนับสนุนงบประมาณโดย
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
ประจำปีงบประมาณ 2556

DC BIAS VOLTAGE EFFECT ON THE GIANT DIELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CERAMICS PREPARED BY
POLYMER PYROLYSIS SOLUTION METHOD

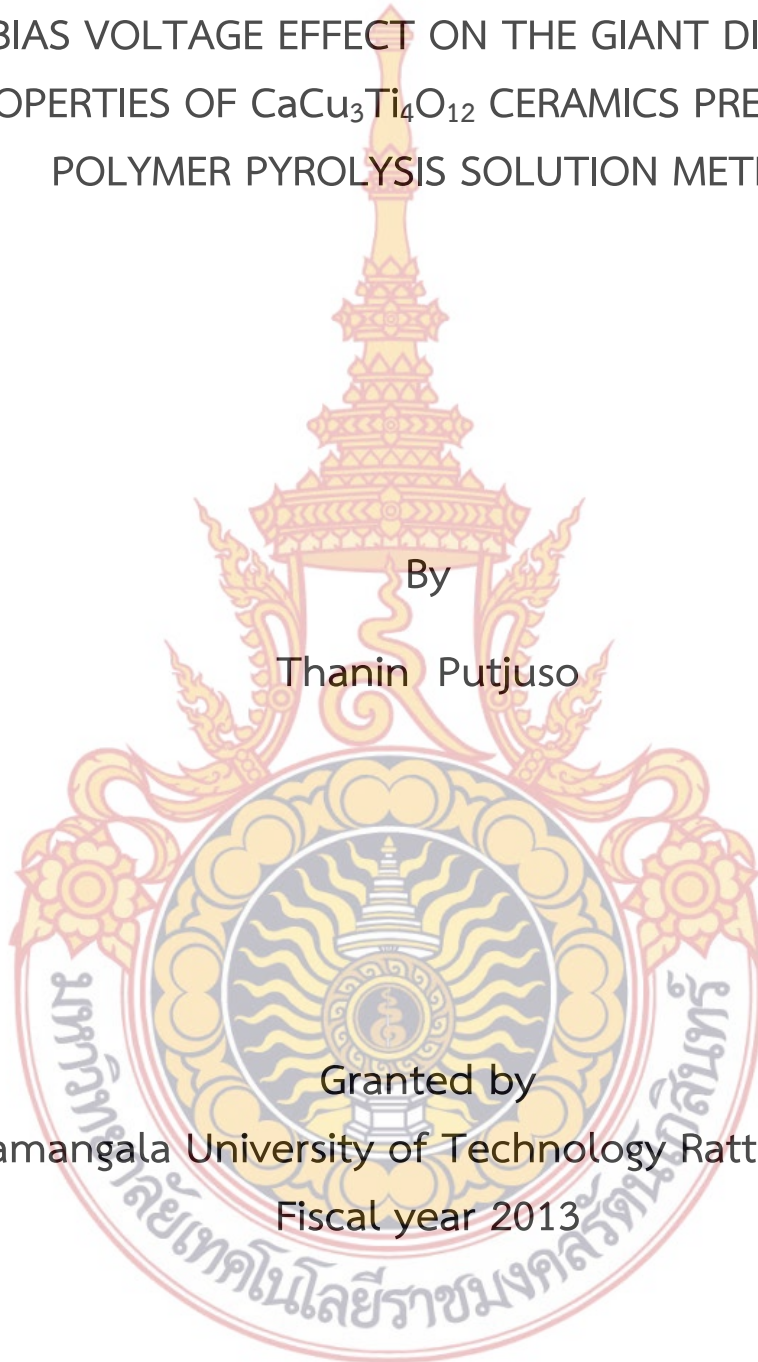
By

Thanin Putjuso

Granted by

Rajamangala University of Technology Rattanakosin

Fiscal year 2013



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ร่วมวิจัยทุกท่านที่กรุณาให้แนวคิดและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนแนวทางการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาในการดำเนินงานวิจัย สาขาศึกษาทั่วไป คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ วิทยาเขตวังไกลกังวล ที่ให้เวลาส่วนหนึ่งกับผู้วิจัยในการทำการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง ณ. สถานที่ต่างๆ และขอขอบคุณ รศ.ดร. เอกพรรณ สวัสดิ์ชิตัง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่กรุณาให้คำแนะนำในเรื่องการวิเคราะห์ผลงานวิจัย และการตีพิมพ์งานวิจัยในวารสารวิจัยนานาชาติ

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

ธานินทร์ ปัจจุโส และคณะ

กันยายน 2556



บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : A8/2556
ชื่อโครงการ : ผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงต่อคุณสมบัติใจแอนท์ไดอิเล็กตริกของวัสดุแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตเตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร.ธานินทร์ ปัจจุโส รศ.ดร. เอกพรรณณ สวัสดิ์ชิตัง ดร. ชีระพนธ์ แยมวงษ์ ดร. ชาญวิทย์ บุญช่วย และ นายสุนัน หนองเหล็ก

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อเตรียมผงวัสดุ CCTO จากวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION ศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 องศาเซลเซียส ศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นของความหนาแน่นกระแสและความต่างศักย์และศึกษาผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง ต่อคุณสมบัติใจแอนท์ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมได้

ผลการวิจัยพบว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรของผง CCTO บริสุทธิ์สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ 800 และ 850 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาโครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์พบว่า ผงและเม็ดวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้แสดงพีคหลักของ CCTO โดยปราศจากสิ่งเจือปน ที่น่าสนใจคือวัสดุ CCTO เฝامنิกที่ 1050 องศาเซลเซียส ของผงวัสดุแคลไซด์ที่ 850 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก เท่ากับ 11470 และ 0.0438 ที่ 20 องศาเซลเซียสและ 1 กิโลเฮิรท์ และยังแสดงค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิต่ำกว่า $\pm 15\%$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 110 องศาเซลเซียส สัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) และสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) ของวัสดุเฝامنิกที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 12.00 และ 811.30 กรณีที่เตรียมจากผงวัสดุเฝامنิกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ส่วนผงวัสดุเฝامنิกที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 7.26 และ 1342.35 ตามลำดับ ค่าความต้านทานของขอบเกรนในวัสดุทั้งสองลดลงเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง

คำสำคัญ : ใจแอนท์ไดอิเล็กตริก, การสูญเสียไดอิเล็กตริก, SEM, TEM, XRD

E-mail Address : thanin.put@rmutr.ac.th
 ระยะเวลาโครงการ : 1 ตุลาคม 2555 - 30 กันยายน 2556

Abstract

Code of project : A8/2556
Project name : Dc bias voltage effects on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymer pyrolysis solution method
Researcher name : Asst. Prof. Dr. Thanin Putjuso, Assoc. Prof. Dr. Ekaphan Swatsithang Dr. Teerapon Yamwong Dr. Chanwit Boonchuay and Mr.Sunan Nonglak

This research is prepared the CCTO powders by using the polymerpyrolysis solution method. Microstructure and phase composition were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Study the electrical properties as a function of temperature are in the range of -50 to 200 °C. Study the influences of non-linear current voltage and dc bias voltage on the electrical properties and grain boundary resistance.

The results showed that the particles of nanometer powder of pure CCTO can be prepared at low temperatures, 800 and 850 °C. XRD result displays the main peaks of CCTO without impurities phase for all powders and ceramics samples. Their sizes ranged from 7 - 52 nm. Low loss tangents ($\tan\delta \sim 0.0438$) and giant dielectric constants ($\epsilon' \sim 11,472$) with temperature coefficients less than $\pm 15\%$ in the temperature range of -50 - 110 °C were observed in ceramic samples sintered at 1050 °C for 6 h (CCTO-2A). Microstructure and phase composition were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The non-linear coefficient (α) and breakdown field (E_b) values of CCTO 1A and CCTO-2A ceramics were 12.00 , 7.26 and 811.30 , 1342.35 , respectively.

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

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

Period of Project : 1 October 2012 - 30 September 2013

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1	1
บทนำ	
1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
3. ขอบเขตโครงการวิจัย	3
4. นิยามศัพท์	3
5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2	5
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO	5
2. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO	8
3. การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิกส์	27
บทที่ 3	32
วิธีการดำเนินการวิจัย	
1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	32
2. ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	33
3. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิจัย	37
บทที่ 4	50
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	
1. การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างฟองอนุภาคนาโน CCTO	50
2. ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุ CCTO โดยเทคนิค SEM	55

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
	3. ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO	56
	4. ผลการศึกษาการนำไฟฟ้าในขอบเกรน (Grain boundary) ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ (Impedance spectroscopy)	62
	5. ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับความต่างศักย์ป้อนกับกระแสตรง (Dc bias voltage) ในขอบเกรน	69
	6. ผลการศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นของกระแสไฟฟ้า (non-ohmic) ในขอบเกรน	74
บทที่ 5	สรุป ผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	82
	1. สรุปผลการทดลอง	82
	2. ข้อเสนอแนะ	83
บรรณานุกรม		84
ประวัติผู้วิจัย		86



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอนที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศาเซลเซียส	8
2-2	ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (volumetric efficiency) และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ	28
2-3	รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ	29
3-1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมผง CCTO บริสุทธิ์	32
3-2	เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผง CCTO	34
3-3	เงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO	35
4-1	แสดงผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบจากภาพถ่าย TEM เพื่อระบุโครงสร้างเฟสของผงวัสดุนาโน CCTO-1 และ CCTO-2 ที่เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	51
4-2	แสดงขนาดผลึก (D) ของผงอนุภาคนาโน CCTO-1 และ CCTO-2 เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	54
4-3	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริก ความต้านทานของเกรน (R_g) และความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ที่อุณหภูมิ 150 °C และความถี่ 1 kHz	64
4-4	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ความต้านทานที่ขอบเกรน (R_{gb}) ความต้านทานที่เกรน (R_g) ในวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ 0 ถึง 3.2 โวลต์	71
4-5	แสดง ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น สนามไฟฟ้าสูงสุดในวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	77

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	แสดงโครงสร้างของ CaTiO_3 ซึ่งประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 เชื่อมต่อกันด้วย ระบายของ CuO_4	6
2-2	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายพื้นผิววัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM)	7
2-3	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450 °C ที่ความถี่ 1 MHz	9
2-4	แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่ 1 kHz ในวัสดุเซรามิก CCTO	10
2-5	แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) ค่า แทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) และ ความถี่ ω_0 (ค) ณ ตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก CCTO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz	12
2-6	แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และ ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) ของผลึกเดี่ยว CCTO ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz	15
2-7	(ก) แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากผลการทดลอง (จุด) กับแบบจำลองของเดบาย (เส้นทึบ) ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\epsilon)$ กับ $100/T$	16
2-8	แผนภาพแสดงวงจรไฟฟ้าที่ใช้แทนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน (R_g, C_g) และขอบเกรน (R_{gb}, C_{gb}) ในวัสดุ CCTO	18
2-9	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{S.cm}^{-1}))$ กับ $1000/T (\text{K}^{-1})$	19
2-10	แสดงโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว	20

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-11	การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดย อิเล็กโทรด 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 ภายใต้ บรรยากาศ N ₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม (ง) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้ บรรยากาศ O ₂ และ อิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม	22
2-12	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเทียบกับความถี่ที่ความหนาแตกต่างกัน ของวัสดุเซรามิก CCTO	22
2-13	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน (ก) ขนาดเกรน 1.3 ± 0.4 μm (ข) ขนาดเกรน 1.2 ± 0.4 μm (ค) ขนาดเกรน 4.1 ± 1.8 μm	23
2-14	แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน 1.2 ± 0.4 μm (ก) ขนาดเกรน 1.3 ± 0.4 μm (ข) และ ขนาดเกรน 4.1 ± 1.8 μm (ค)	24
2-15	ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1,100 °C (ก) วัสดุเซรามิก MP1-3 (ภาพแทรกแสดงลักษณะของเกรนขนาดเล็ก) (ข) วัสดุเซรามิก AM1-3 (ค) วัสดุเซรามิก AM1-16 (ง) วัสดุเซรามิก AM2-3	26
2-16	การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ CCTO ภายหลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C ภายใต้อากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	27
2-17	ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-18	สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประดิษฐ์ เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ	30
3-1	แผนภาพการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	36
3-2	เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส	37
3-3	เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง	37
3-4	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	38
3-5	เตาอบที่อุณหภูมิสูง 200 องศาเซลเซียส	38
3-6	บิกเกอร์ที่ใช้ในการทดลอง	38
3-7	ถ้วยอลูมินา (Alumina Crucible)	39
3-8	ลักษณะการจัดวางตัวอย่าง เมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ และอุปกรณ์ตรวจวัด	40
3-9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM)	42
3-10	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	44
3-11	การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวน้ำ อิเล็กโทรดด้านบน	45
3-12	หลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A)	46
3-13	ระบบทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก	46
3-14	หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้	47
3-15	วงจรไฟฟ้าแสดงระบบการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกเมื่อพิจารณาผลของความผิดพลาดเนื่องจาก สายส่งสัญญาณและอิเล็กโทรด	48
4-1	แสดงภาพถ่ายอนุภาคนาโนของวัสดุผง CCTO ด้วยเทคนิค TEM, รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เฟอร์ไรต์ที่อุณหภูมิ 800°C (CCTO-1) (a) และ 850°C (CCTO-2) (b) เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	52

สารบัญภาพ (ต่อ)

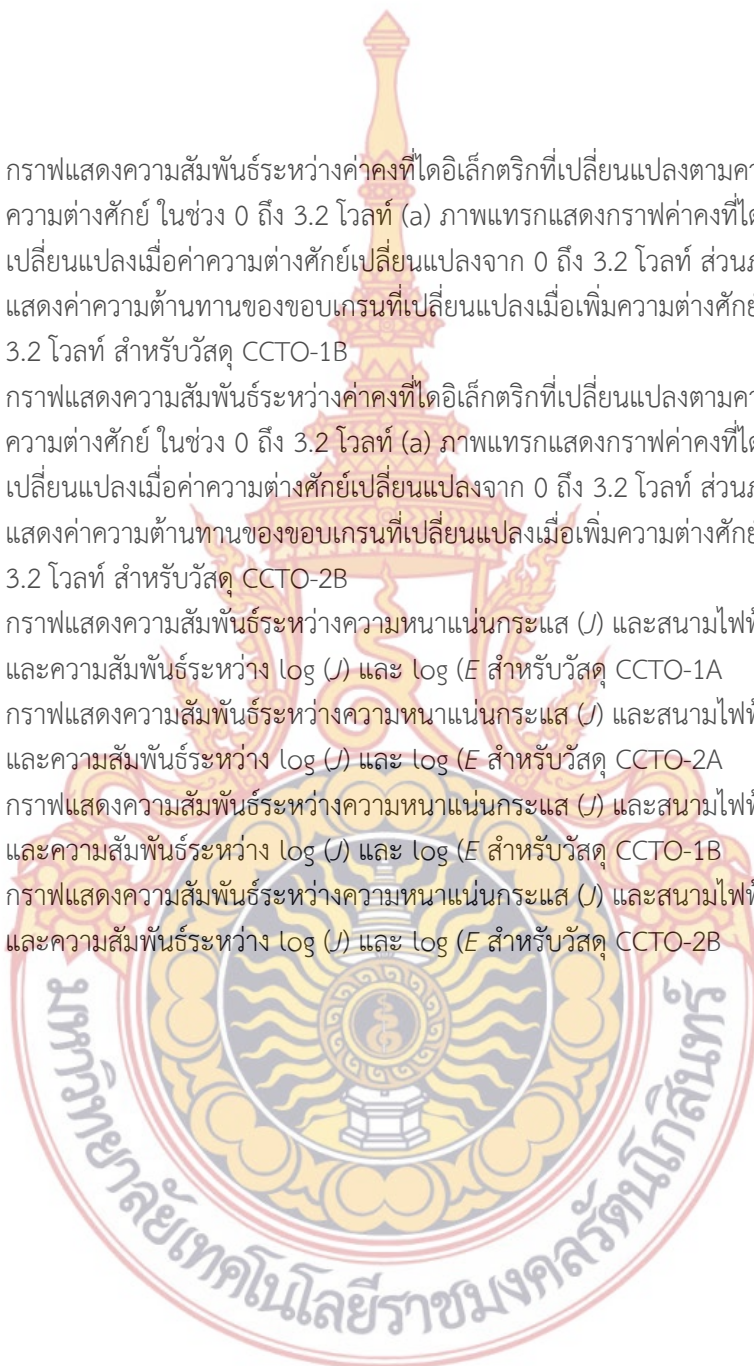
ภาพที่		หน้า
4-2	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน CCTO เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิสเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 °C (CCTO-1) และ 850 °C (CCTO-2) โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยเทียบกับพีคมาตรฐานของ CCTO (ICSD: 95714)	53
4-3	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO เซรามิก โดยเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1020 °C (CCTO-1A, CCTO-2A) และเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1050 °C (CCTO-1B, CCTO-2B) โดยใช้เวลา 6 ชั่วโมง โดยเทียบกับพีคมาตรฐานของ CCTO (ICSD: 95714)	55
4-4	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM และของวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (c), CCTO-1B และ CCTO-2B ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส: ภายใต้งี๊อนไซ เผาแคลไซต์ 800 °C/4h เผาผนึก 1020 °C/6h (CCTO-1A) (a), เผาแคลไซต์ 850 °C/4h เผาผนึก 1020 °C/6h (CCTO-1B) (c), เผาแคลไซต์ 850 °C/4h เผาผนึก 1050 °C/6h (CCTO-1B) (b), เผาแคลไซต์ 850 °C/4h เผาผนึก 1050 °C/6h (CCTO-2B) (d)	56
4-5	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ขึ้นกับความถี่ (Frequency) ที่อุณหภูมิ 20 °C ของวัสดุ CCTO ที่เผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1020 °C (CCTO-1A, CCTO-2A) (a) และ ที่อุณหภูมิ 1050 °C (CCTO-1B, CCTO-2B) (b)	59
4-6	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ ในช่วง 100 Hz ถึง 1 MHz และ อุณหภูมิจาก -50 °C ถึง 220 °C ของวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c), CCTO-2B (d) ภาพแทรกแสดง โคล-โคล พล็อต ของข้อมูลที่ได้จากการทดลองและจากทฤษฎีในวัสดุ CCTO	60
4-7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\tau)$ กับ $1,000/T$ (Arrhenius plot) ของวัสดุ เซรามิก CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c), CCTO-2B (d) ที่เตรียมจากผง CCTO ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส	62

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-1A ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายดูจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)	65
4-9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-2A ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายดูจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)	66
4-10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-1B ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายดูจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)	67
4-11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-2B ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายดูจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)	68
4-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 60 °C ถึง 200 °C สำหรับวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c) และ CCTO-2B (d): ภาพแทรก แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1000/T$	69
4-13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-1A	72
4-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-2A	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-1B	74
4-16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-2B	75
4-17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-1A	78
4-18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-2A	79
4-19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-1B	80
4-20	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-2B	81



บทที่ 1

บทนำ

1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้มีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากความต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็ก และมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น ดังนั้นวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญด้านอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก เนื่องวัสดุเหล่านี้สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่างๆ ได้ ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และ สิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory device) เป็นต้น ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุจะเป็นปัจจัยหลักในการลดขนาดและคงประสิทธิภาพของอุปกรณ์เหล่านี้ได้ โดยทั่วไปวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงหรือที่เรียกว่าอีกอย่างหนึ่งว่า “วัสดุไอออนไดอิเล็กตริก” มีอยู่หลายกลุ่มด้วยกันแต่ที่ได้รับความสนใจและทำการศึกษากันอย่างต่อเนื่อง 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] ในบรรดาวัสดุไอออนไดอิเล็กตริกที่กล่าวมานี้ CCTO เป็นวัสดุไอออนไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจมากเป็นพิเศษ เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก ประมาณ 10^4 (ที่อุณหภูมิห้องและในช่วงค่าความถี่ต่ำกว่า 1 กิโลเฮิร์ตซ์) และที่สำคัญค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ 173-325°C ตามรายงานการวิจัยครั้งแรกโดยกลุ่มของ Subramanian (2000) [1] นอกจากนี้ CCTO ยังเป็นวัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (lead-free) จากคุณสมบัติที่เป็นเลิศทางไดอิเล็กตริกที่กล่าวมานี้ทำให้ CCTO เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งด้านของการวิจัยพื้นฐานและการนำไปประยุกต์ใช้งาน [6] จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาระเตรียมวัสดุ CCTO เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีเยี่ยม ไม่ว่าจะอยู่ในรูปสารบริสุทธิ์หรือสารเจือ (CCTO-doped) ส่วนมากเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน และง่ายต่อการศึกษาผลของสารเจือ แต่อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมวัสดุ CCTO ด้วยปฏิกิริยาของแข็งนี้มีข้อด้อย คือ ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซต์สูงเพื่อให้ได้ผง CCTO ที่บริสุทธิ์ และวัสดุ CCTO ที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวนี้ มีค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) ค่อนข้างสูง (มากกว่า 0.05 ที่อุณหภูมิห้อง) ซึ่งเป็นค่าที่ยังไม่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นผง CCTO บริสุทธิ์ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซต์ต่ำ และมีค่า $\tan\delta$ ต่ำกว่า 0.05 จึงเป็นโจทย์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งจากนักวิจัยจำนวนมาก เมื่อไม่นานมานี้ นักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจศึกษาผลของการเตรียมผงวัสดุ CCTO โดยวิธีใหม่ๆ ที่แตกต่างไปจากเดิม รวมทั้งศึกษาผลของสารเจือ เพื่อปรับปรุง และปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ในวัสดุ CCTO ให้ดีขึ้น ดังรายงานโดยกลุ่มของการเติมสารเจือโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง [1-3] การเตรียมด้วยวิธีสารละลาย [6-11] และการเติมสารเจือโดยวิธีสารละลาย [12] จากรายงานที่กล่าวมานี้ การเตรียมด้วยวิธีสารละลายมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีปฏิกิริยาของแข็งตรงที่สามารถเตรียมผง CCTO บริสุทธิ์ที่

อุณหภูมิต่ำ และได้ขนาดของผงที่เตรียมได้มีขนาดเล็ก [6-11] ซึ่งผง CCTO ขนาดเล็กนี้เป็นปัจจัยสำคัญในการเตรียมวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิเผาผนึก (sintering temperature) ต่ำ และทำให้ได้ขนาดของเกรนที่เล็ก และมีขอบเกรนจำนวนมาก ซึ่งปัจจัยหลักที่ทำให้ วัสดุ CCTO มีค่าค่าแทนเจนต์การสูญเสีย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายเพื่อเตรียมผงวัสดุ CCTO ระดับนาโนเมตร โดยวิธีสารละลาย โพลีเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis solution method) และศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของผงวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays diffraction) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) แล้วศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแทนเจนต์การสูญเสียของวัสดุในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 องศาเซลเซียส ศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ และศึกษาผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง (Dc bias voltage) ต่อคุณสมบัติไอแอนท์ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมได้

2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 2.1 เตรียมผงวัสดุ CCTO บริสุทธิ์ ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
- 2.2 ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของผงวัสดุ CCTO ด้วย เทคนิค XRD, TEM และศึกษาภาพถ่ายพื้นผิวของผงและวัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM
- 2.3 ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก -50 ถึง 200 องศาเซลเซียส ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$
- 2.4 ศึกษาผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงต่อค่าไอแอนท์ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมได้
- 2.5 ศึกษากราฟความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างค่ากระแสและความต่างศักย์ (I-V curve) ในวัสดุที่เตรียมจากผง CCTO ระดับนาโนเมตร

3. ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 3.1 เตรียมผงวัสดุ CCTO บริสุทธิ์ด้วยวิธี สารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
- 3.2 เผาแคลไซด์ผงวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิ 800 และ 850 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง (h)
- 3.3 ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของเม็ดและผงวัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM, TEM และ SEM
- 3.4 เตรียมเม็ดวัสดุ CCTO และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 และ 1050 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$
- 3.5 ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) เทียบกับความถี่และอุณหภูมิ
- 3.6 ศึกษาผลความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) และผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุ CCTO

4. นิยามศัพท์

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี รวมถึงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า 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_t	พลังงานกระตุ้น	The activation energy
ϵ^*	สภาพยอมไฟฟ้าเชิงซ้อน	The complex permittivity
ϵ'	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	The dielectric constant
ϵ''	ค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก	The dielectric loss
ϵ_o	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 gain 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 ได้ฝัง CCTO บริสุทธิ์ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
- 5.2 เกิดองค์ความรู้ในการศึกษาผลของความต่างศักย์ย้อนกลับกระแสตรงต่อค่าไจแอนท์ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ที่เตรียมด้วยวิธี สารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
- 5.3 เป็นองค์ความรู้ ในการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุไดอิเล็กตริกกับหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง
- 5.4 นำเสนอหรือตีพิมพ์งานวิจัยระดับนานาชาติ
- 5.5 เป็นการสร้างชื่อเสียงด้านการวิจัย ให้กับมหาวิทยาลัยฯ



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 รวมทั้งผลของการเตรียมผง CCTO ในระดับนาโนเมตรที่ส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าแทนเจนการสูญเสีย ($\tan\delta$) ส่วนหัวข้อสุดท้ายในบทนี้จะกล่าวถึงการประยุกต์ใช้งานของวัสดุไอออนที่ไดอิเล็กตริก

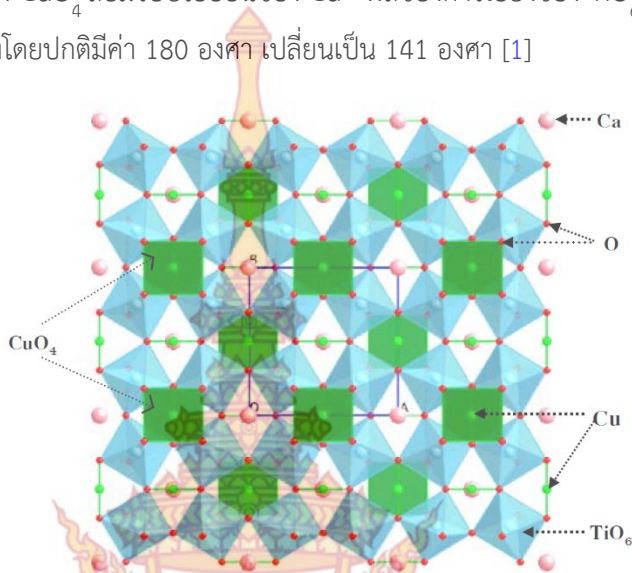
1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

1.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างของ CCTO

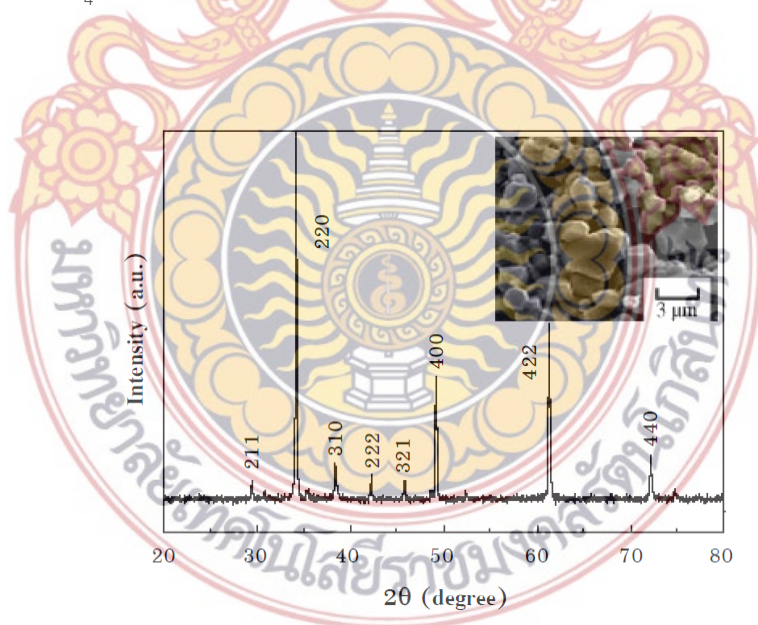
วัสดุออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้างในอุดมคติของเพอโรฟสไกต์เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic structure) และมีสูตรทางเคมีคือ AMO_3 โดยมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (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]

ปี ค.ศ. 2000 [1] กลุ่มของ Subramanian ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุกลุ่ม $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และกลุ่ม $\text{A}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (เมื่อ A คือ Ca, Cd, La, Sm, Dy, Y และ Bi) ซึ่งถือได้ว่าเป็นกลุ่มวัสดุที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างสัมพันธ์กับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ผลการศึกษาพบว่า วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยพบว่าวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดคือ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 12,000 ที่ความถี่ 1 kHz และคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จัดเป็นโครงสร้างที่มีองค์ประกอบสัมพันธ์กับโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ทั่วไป เช่น โครงสร้างของ CaTiO_3 ดังแสดงในภาพที่ 2-1 โดยอะตอมของแคลเซียม (Ca) อยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของลูกบาศก์ และอีกหนึ่งอะตอมอยู่ที่จุดศูนย์กลางแต่ไม่มีพันธะกับอะตอมอื่น ภายในโครงสร้างลูกบาศก์ ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 โดยมีลักษณะเอียงและเป็นโครงข่ายที่เชื่อมต่อกัน

ด้วยอะตอมของออกซิเจน (O) ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของทรงแปดหน้า คล้ายว่ามีการเกิดระนาบเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของ CuO_4 ล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} ผลของการเอียงของ TiO_6 ดังกล่าวนี้ทำให้มุมระหว่าง Ti-O-Ti ซึ่งโดยปกติมีค่า 180 องศา เปลี่ยนเป็น 141 องศา [1]



ภาพที่ 2-1 แสดงโครงสร้างของ CaTiO_3 ซึ่งประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 เชื่อมต่อกันด้วยระนาบของ CuO_4 [13]



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

ภาพที่ 2-2 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 หรือแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปริแล็กเซอร์ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของกลุ่มวัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมินี้ทำให้ วัสดุนั้นมีข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งาน [15] ดังนั้นเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสของ CCTO เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งเป็นการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก (ความร้อนมีผลทำให้เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^+ ภายในทรงแปดหน้าของ TiO_6) กลุ่มของ [1] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอน (neutron powder diffraction) ที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศาเซลเซียส ดังแสดงผลการทดลองตามตารางที่ 1-1 ซึ่งพบว่า ไม่มีตัวแปรใดๆ บ่งชี้ว่ามีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในโครงสร้าง CCTO แม้ว่าจะลดอุณหภูมิลงถึง -198.15 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2-1 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอนที่อุณหภูมิ -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) (\AA)	2.6006(6) (\AA)
Ti-O	1.9611(2) (\AA)	1.95890(2) (\AA)
Ca-O	1.9675(7) (\AA)	1.9642(6) (\AA)

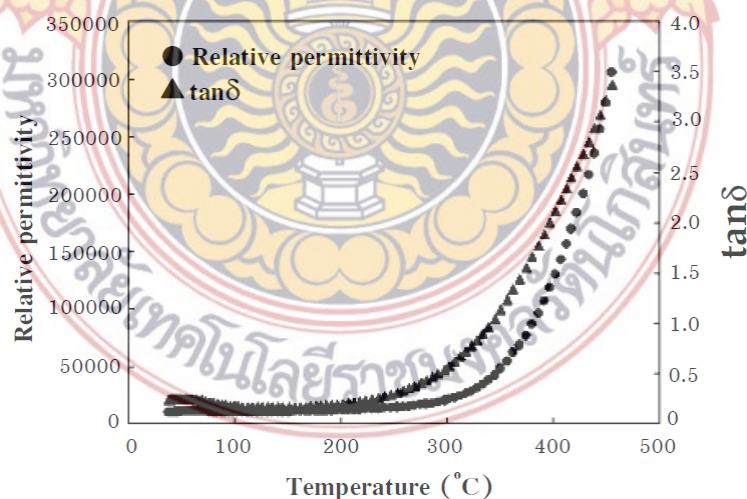
ตัวแปรแลตทิซ (Lattice parameter, a)	7.39347(3) (Å)	7.38246(3) (Å)
-------------------------------------	----------------	----------------

2. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO

2.1 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO เทียบกับอุณหภูมิ

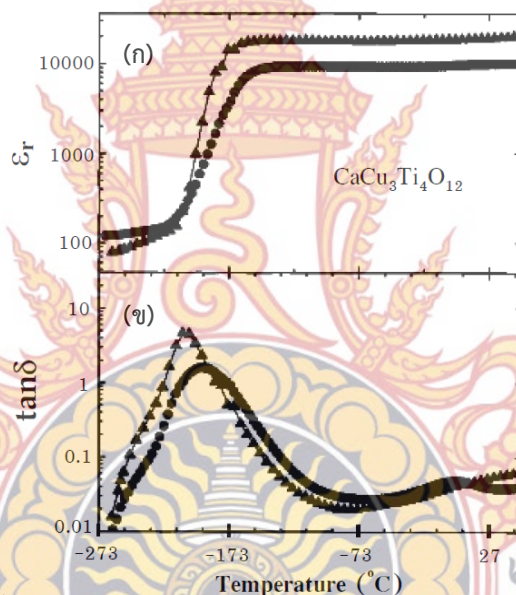
เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริก (เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) จะเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ [16] ดังนั้นการศึกษาลักษณะของการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิในวัสดุเซรามิก CCTO จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง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

ปี ค.ศ. 2000 กลุ่มของ Subramanian [1] ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO จากอุณหภูมิห้องถึง 450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าที่สูงมากประมาณ 10^4 (ที่ความถี่ 1 MHz) ดังแสดงในภาพที่ 2-3 จากภาพพบว่าค่าไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิลดลงในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาค่า $\tan\delta$ พบว่ามีค่าน้อยมากที่อุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 300 องศาเซลเซียส) ค่า $\tan\delta$ จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นอันเนื่องมาจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงในเนื้อสาร (dc conductivity) [17] โดยผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงจะปรากฏชัดเจนมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นและที่ความถี่ต่ำ



ภาพที่ 2-3 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 4 (ก) จากผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำของวัสดุ CCTO มีค่าใกล้เคียงกับค่าจากรายงานการวิจัยของกลุ่ม Subramanian (2000) [1] และมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องลดลงไปถึงอุณหภูมิต่ำประมาณ -173°C แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า -173°C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการลดลงอย่างฉับพลัน โดยที่ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ -213°C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงประมาณ 100 เท่าของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำ ช่วงการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-4 (ข)



ภาพที่ 2-4 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่ 1 kHz ในวัสดุเซรามิก CCTO [18]

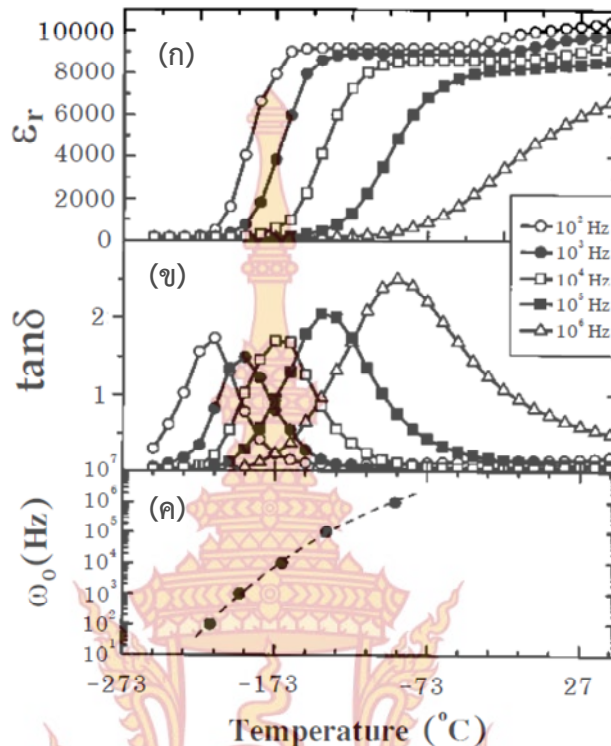
จากรายงานการวิจัยของทั้งสองกลุ่มที่กล่าวมานี้สรุปได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250°C และมีค่าลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิต่ำประมาณ -173°C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟฐานกว้างขึ้นที่อุณหภูมิต่ำประมาณ -213 ถึง -193°C ในเส้นกราฟค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ซึ่งพฤติกรรมที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้ คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก แต่ในช่วงของการเกิดยอดกราฟดังกล่าวนี้ไม่มีการตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO หรือไม่มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง ซึ่งผลดังกล่าวนี้แตกต่างกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในวัสดุ อีกทั้งเมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ พบว่าลักษณะของกราฟไม่บ่งบอกถึงพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก

2.2 ผลของความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยทั่วไปแล้วค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทุกประเภทที่อุณหภูมิต่ำๆ จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่ของสนามที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าที่ความถี่ต่ำๆ การโพลาไรเซชันของวัสดุสามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์แต่เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นการตอบสนองทางโพลาไรเซชันจะลดลง ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เพื่อความเหมาะสมในการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องพิจารณาทั้งผลของความถี่และอุณหภูมิต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไป

ปี ค.ศ. 2000 [18] กลุ่มของ Ramirez ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงความถี่ระหว่าง 100 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-5 (ก) จากภาพพบว่าความถี่มีผลอย่างมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (โดยตำแหน่งที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเริ่มลดลงอย่างฉับพลันจะเลื่อนตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้คล้ายกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุจำพวกเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีลักษณะแตกต่างจากพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ การลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีสาเหตุเนื่องจากการตรึงตัวของไดโพลไฟฟ้าและทำให้เกิดกระบวนการการรีแลกเซชัน (relaxation process) ส่งผลให้การตอบสนองทางโพลาไรเซชันลดลง

จากผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิต่อค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-5 (ข) ในช่วงความถี่จาก 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่าในแต่ละความถี่จะปรากฏยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (หรือเรียกว่ายอดกราฟของการรีแลกเซชัน) และสอดคล้องกับการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเลื่อนไปยังตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยพฤติกรรมดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่บ่งชี้ถึงกระบวนการเกิดรีแลกเซชันเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ส่วนภาพที่ 2-5 (ค) เป็นภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ ω กับอุณหภูมิ ณ ตำแหน่งแต่ละยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดย ω ของแต่ละยอดกราฟสามารถหาได้จากข้อมูลของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-5 (ข)) การเปลี่ยนแปลงอย่างมากของ ω กับอุณหภูมิต่างกันเป็นพฤติกรรมที่ต่างไปจากการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากความร้อน



ภาพที่ 2-5 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

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไต์โดยปรกติมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก ซึ่งสามารถแบ่งได้สองกลุ่มด้วยกัน คือ กลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และ BaTiO_3 และกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบบริแลกเซอร์ 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 ซึ่งเป็นข้อจำกัดสำหรับการประยุกต์ใช้งาน [17]

วัสดุออกไซด์เพอโรฟสไต์ CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก (10^3 - 10^5) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250°C [1, 15, 18] ด้วยคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศนี้ ทำให้วัสดุ CCTO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านของการศึกษามูลฐานทางวิทยาศาสตร์และด้านการประยุกต์ใช้งาน ซึ่งส่วนมากการวิจัยจะมุ่งเน้นศึกษาการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO และ ทำไมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจึงลดลงอย่างฉับพลันที่

อุณหภูมิต่ำกว่า -173°C เพื่อที่จะตอบคำถามดังกล่าวนี้จึงได้มีการศึกษาสมบัติทางด้านต่างๆ ของ CCTO และในส่วนของผลการศึกษาศักยภาพทางไดอิเล็กตริกได้พบข้อมูลที่น่าสนใจสองประการที่เกี่ยวข้องกับการค้นหาค่าตอบดังกล่าว ประการแรกคือเกิดฮิสเทอรีซิสของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-4 (ข)) ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ และประการที่สองคือ การเลื่อนตำแหน่งของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอย่างฉับพลันตามความถี่ (ภาพที่ 2-5 (ก)) โดยลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ดังนั้นสมมติฐานข้อแรกสำหรับการค้นหาค่าความจริงของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO จึงมุ่งประเด็นไปที่สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติและเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่สมมติฐานดังกล่าวนี้ต้องยุติลง เนื่องจากจากการศึกษาการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างเนื่องจากความร้อนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอน [1] และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ความเข้มสูง (high-resolution X-ray) [18] ซึ่งจากการทดลองพบว่าโครงสร้างของ CCTO ยังคงเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนเดิมและไม่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นตลอดช่วงอุณหภูมิของการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากผลดังกล่าวนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO ไม่มีสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก และในส่วนของ การทดสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์สามารถยืนยันได้ว่า CCTO ไม่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้เช่นกัน เนื่องจากจากการศึกษาโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ [1, 18] พบว่า ไอออนบวกของ Cu, Ca และ Ti ในโครงสร้างยังคงจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (no cation disorder) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมินี้้อยมากที่อุณหภูมิสูงๆ 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.) ทำให้คล้ายกับว่าภายในเนื้อสารประกอบด้วยตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกันภายใน (internal-barrier-layer capacitor, IBLC) โดยเกรนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดและชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรนทำหน้าที่เป็นไดอิเล็กตริก ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้เกิดได้ทั้งใน CCTO แบบหลายผลึกและแบบผลึกเดี่ยว โดยในกรณีของผลึกเดี่ยว G.B. เกิดขึ้นบริเวณขอบเขตคู่ (twin boundary) ของหน่วยเซลล์ [1, 20] และยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่นการเกิดโพลาไรเซชันระหว่างผิว (interfacial polarization) ของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด [21, 22]

2.3.1 ผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects)

ปี ค.ศ. 2001 [15] กลุ่มของ Homes ได้รายงานการศึกษาวงจรไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว (single crystal) CCTO ที่อุณหภูมิจาก -263 ถึง 27°C และความถี่จาก 20 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-6 ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงกว่า CCTO แบบหลายผลึก

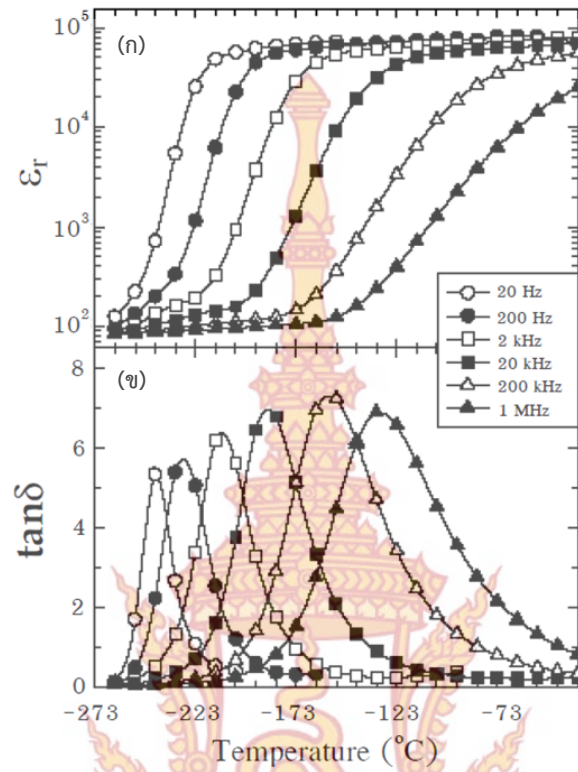
ที่รายงานโดย Ramirez et al. (2000) [18] ($\sim 10^4$) โดยมีค่าประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ต่ำ) แต่พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะคล้ายกับที่พบใน CCTO แบบหลายผลึก คือมีการเลื่อนตำแหน่งการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและยอดกราฟของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความถี่

เพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว CCTO ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ได้มีการบ่งชี้ว่ากระบวนการทางกายภาพในระบบเกิดขึ้นเนื่องจากผลของธรรมชาติการรีแลกเซชันตามแบบจำลองของเดบาย (Debye model) ซึ่งเป็นการรีแลกเซชันเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าถาวรและปรากฏอย่างเด่นชัดมากจากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 2-6 (ข) การตอบสนองต่อความถี่ของไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (2-1) [15]

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

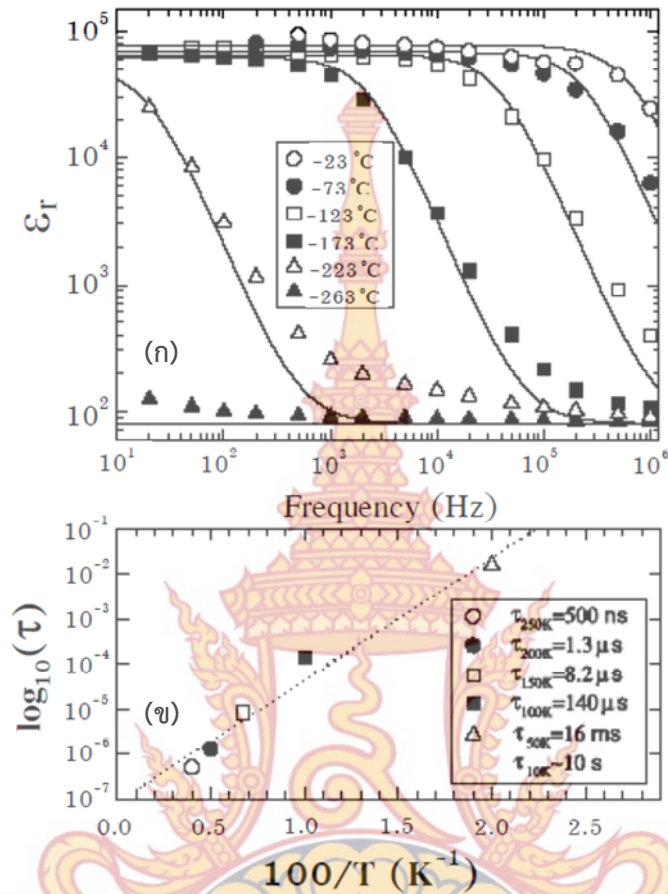
โดย $P_0 \tau = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ เมื่อ P_0 คือ ไดโพลโมเมนต์, ϵ_{∞} คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูง, ϵ_0 คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ, τ คือเวลาของการรีแลกเซชัน และ $\omega = 2\pi f$ จากการปรับตัวแปรในแบบจำลองของเดบายให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากการทดลองดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ก) ทำให้สามารถหาเวลาของการรีแลกเซชัน (relaxation time, τ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ข) จากภาพพบว่าที่อุณหภูมิห้องการเกิดรีแลกเซชันใช้เวลาอย่างรวดเร็ว $\tau \leq 500ns$ 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 2-6 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 2-7 (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 และที่อุณหภูมิต่ำโดโพลไฟฟ้าในโดเมนระดับนาโนเมตรการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกมีการลดกำลังลง ดังที่ปรากฏเด่นชัดในการเพิ่มขึ้นของเวลาของการรีแลกเซชัน และการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม การที่ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ทำให้ข้อเสนอดังกล่าวไม่ถูกต้องและเกิดคำถามที่ตามมาในการอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO

กลุ่มของ Subramanian (2000) [1] ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุดของ CCTO ในกลุ่มวัสดุ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากโครงสร้างภายในผลึก โดยได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO กับการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} เปรียบเทียบกับวัสดุ

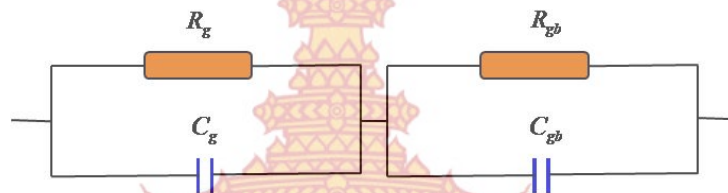
เฟอร์โรอิเล็กทริก BaTiO_3 พบว่าการสมมาตรของตำแหน่ง Ti^{4+} ใน CCTO มีความสมมาตรน้อยกว่าใน BaTiO_3 ส่งผลให้ความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^{4+} ลดลง

2.3.2 ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects)

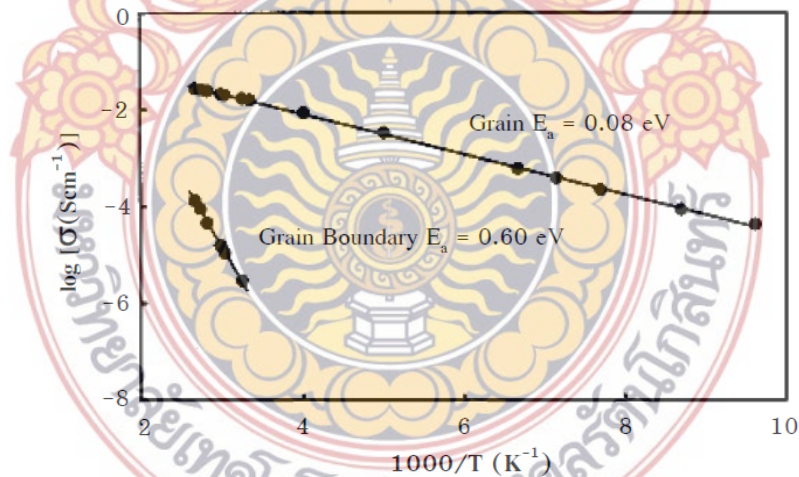
เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุออกไซด์ที่ประกอบด้วย TiO_2 และ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ เป็นวัสดุฉนวนที่สามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการลดจำนวนออกซิเจนในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้าของ $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ แต่ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,300^\circ \text{C}$ ภายใต้ความดันบรรยากาศของ $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$ ($0.02.0 \leq \delta$) สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $10 \Omega \cdot \text{cm}$ และการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในวัสดุเซรามิก โดยการให้ความร้อนสูงภายใต้ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศและเงื่อนไขที่เหมาะสมอื่นๆ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นของฉนวนบางๆ ตามผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหรือเกิดตามแนวขอบเขตระหว่างเกรนและบริเวณภายนอกของแต่ละเกรนได้ โครงสร้างทางจุลภาคลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า IBLC (internal barrier layer capacitor) ซึ่งการมีโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้จะส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุมีค่าสูงมาก [20] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากของ CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าในปัจจุบันตัวเก็บประจุที่ประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ที่พบในท้องตลาดทั่วไปส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วย $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ย่างยากซับซ้อนและหลายขั้นตอน 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 ใช้แบบจำลองของวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยวงจร RC แบบขนานสองชุดและแต่ละชุดต่อกันแบบอนุกรม ดังแสดงในภาพที่ 7 โดยชุดแรกแทนส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและชุดที่สองแทนส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน จากผลการทดลอง (ที่อุณหภูมิห้อง) พบว่า สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีการตอบสนองทางไฟฟ้าสองส่วนด้วยกัน คือ ส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ($\rho_g \sim 62 \Omega \cdot \text{cm}$ และ $\epsilon_g < 250 \text{ pFcm}^{-1}$) และส่วนของชั้นฉนวน (บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน) ($\rho_{gb} \sim 4.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ และ $\epsilon_{gb} \sim 2.2 \text{ nFcm}^{-1}$) จากข้อมูลของสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถคำนวณค่าสภาพนำไฟฟ้าของเกรน (σ_g) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (σ_{gb}) และสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันได้จากกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ 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 2-8 ค่าที่ต่ำมากของ $E_a(\sigma_g)$ สอดคล้องกับค่าที่พบในสารกึ่งตัวนำไททานาตเพอโรฟสไกต์ (semiconducting titanate perovskites) เช่น Li-BaTiO_3 และค่าความจุไฟฟ้าที่อุณหภูมิ -169°C ของเกรน (C_g) มีค่าประมาณ 9 pF/cm ($\epsilon_g \sim 110$) ซึ่งเป็นค่าที่เทียบเท่ากับวัสดุไททานาตเพอโรฟสไกต์กลุ่มอื่นๆ 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 2-8 แผนภาพแสดงวงจรไฟฟ้าที่ใช้แทนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน (R_g , C_g) และขอบเกรน (R_{gb} , C_{gb}) ในวัสดุ CCTO

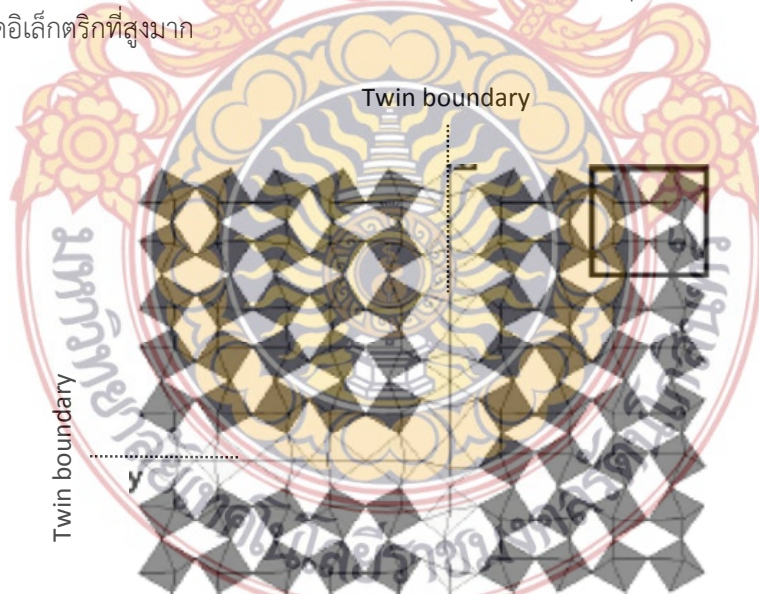


ภาพที่ 2-9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{S.cm}^{-1}))$ กับ $1000/T$ (K^{-1}) [20]

หลังจากนั้นเมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1000°C ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเกรนไม่เปลี่ยนแปลง แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าของชั้นฉนวนระหว่างเกรนมีค่าลดลงจากเดิมมาก โดยมีค่าประมาณ $7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ (ที่อุณหภูมิห้อง) สมบัติทาง

ไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างวัสดุตัวอย่างที่เผาในอากาศและบรรยากาศ N_2 มีผลเนื่องมาจากปริมาณที่ต่างกันของออกซิเจนในโครงสร้างของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ การจำกัดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ มีผลทำให้ความหนาของชั้นฉนวนระหว่างเกรนลดลง [19] ผลดังกล่าวนี้เป็นส่วนที่สำคัญอย่างยิ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เนื่องจากมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ดังนั้น CCTO จึงเป็นตัวอย่างของโททานเตเพอโรฟสเฟอไรต์ที่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างแบบ IBLC ได้โดยขั้นตอนเดียว (one-step internal barrier layer capacitor)

จากการศึกษาสาเหตุของการเกิดชั้นฉนวนระหว่างเกรน พบว่ามีความเป็นไปได้ในการเกิด IBLC มีสองกรณี คือ อย่างแรกเกิดจากการสูญเสียของออกซิเจนและอีกอย่างเกิดจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้เกิดเป็นชั้นฉนวนเฟสที่สอง [23] จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลักเดี่ยวพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงถึง 8×10^4 ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำกว่า 20 kHz [15] จากจุดดังกล่าวนี้เองส่งผลให้เกิดคำถามที่ตามมาคือ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเนื่องมาจาก IBLC จริงหรือไม่ และถ้าจริงเกิดขึ้นได้อย่างไร จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอนและรังสีเอกซ์ (neutron and X-ray diffraction) พบว่าโครงสร้างผลึกถูกแยกออกเป็นคู่ๆ โดยภายในผลึกประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ (twin boundary layer) ที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2-9 การเกิดองค์ประกอบของชั้นดังกล่าวนี้ขึ้นกับปริมาณของ Cu เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับอัตราส่วนของ Cu/Ca ในโครงสร้างเป็นอย่างมาก [1] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ชั้นที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์มีผลทำให้เกิดโครงสร้างคล้าย IBLC ในผลึกของ CCTO ที่เป็นสาเหตุทำให้ผลึกเดี่ยวของ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก



ภาพที่ 2-10 แสดงโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว [21]

ในการศึกษาเพื่อหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO บนสมมติฐานของอิทธิพลภายนอก นอกเหนือจากการศึกษาในเรื่องของการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ

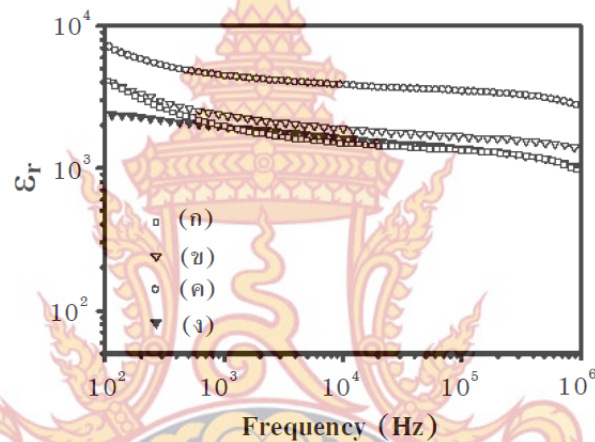
IBLC แล้ว ได้มีการศึกษาในแง่มุมอื่นๆ เพื่อยืนยันการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ว่ามีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลภายนอก ไม่ใช่เกิดจากธรรมชาติในตัวเอง และจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ยังขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดรวมทั้งความหนาของวัสดุตัวอย่าง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของ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

2.4 ผลของชนิดและวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดและความหนาของวัสดุตัวอย่างต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

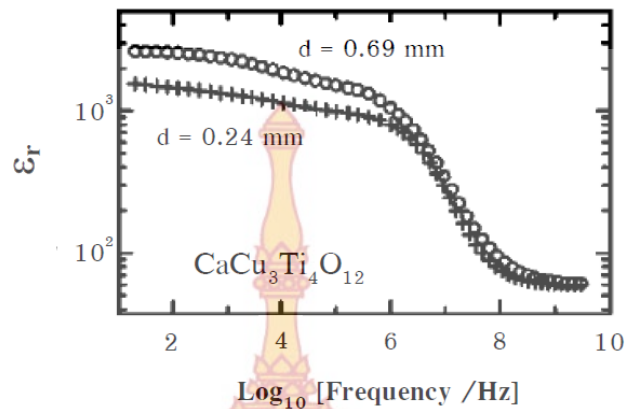
จากการศึกษารอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด โดยวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม (Pt) จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากที่สุด เมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 10 ผลการทดลองดังกล่าวนี้เป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ที่เป็นสาเหตุเนื่องจากปัจจัยภายนอก และจากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้โดยสมมติฐานการเกิดกำแพงศักย์แบบช็อตคีย์ (Schottky barriers) ระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของ CCTO [21] ในเบื้องต้นรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดไม่สามารถเกิดเป็นรอยต่อแบบช็อตคีย์ได้ เนื่องจากสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ผิวหน้าของ CCTO มีค่าสูงมาก ($1.2 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$) แต่ภายหลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผิวหน้ามีค่าลดลงโดยมีค่าประมาณ $3.1 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งผลของการลดลงของสภาพต้านทานไฟฟ้า ส่งผลให้รอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดเกิดเป็นรอยต่อแบบช็อตคีย์ได้ เมื่อโลหะที่ใช้ประดิษฐ์อิเล็กโทรดมีฟังก์ชันงาน (work function) ที่เหมาะสม โดยฟังก์ชันงานของเงินและแพลตทินัมมีค่า 4.21 และ 5.36 eV ตามลำดับ ซึ่งในกรณีดังกล่าวนี้รอยต่อระหว่างแพททินัมกับผิวหน้าของ CCTO ที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ มีโอกาสเกิดกำแพงศักย์แบบช็อตคีย์ได้มากกว่ารอยต่อระหว่างเงินกับผิวหน้าของ CCTO ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีแพททินัมเป็นอิเล็กโทรดมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ 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 ที่มีวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีนี้มี

ค่าต่ำกว่าการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ เนื่องจากรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดมีโอกาสเกิดรอยต่อแบบซ็อตติยี่ได้น้อยที่สุด

นอกจากนี้แล้วกลุ่มของ Lunkenheimer (2004) [21] ยังพบว่าความหนาของวัสดุตัวอย่าง ในขณะที่ทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 11 โดยที่ความถี่ต่ำค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างเดียวกันเมื่อมีความหนามากกว่าจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเมื่อวัสดุตัวอย่างถูกขัดให้บางลง จากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ไม่ได้มีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลในตัวเอง แต่เป็นผลเนื่องจากอิทธิพลจากภายนอก คือการมีโครงสร้างแบบ IBLC และการโพลาไรเซชันที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง



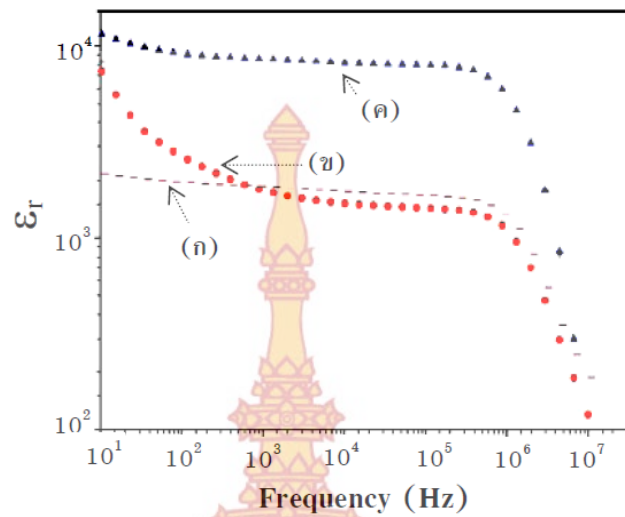
ภาพที่ 2-11 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรด ทำจากโลหะ และวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (silver paint) (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (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]



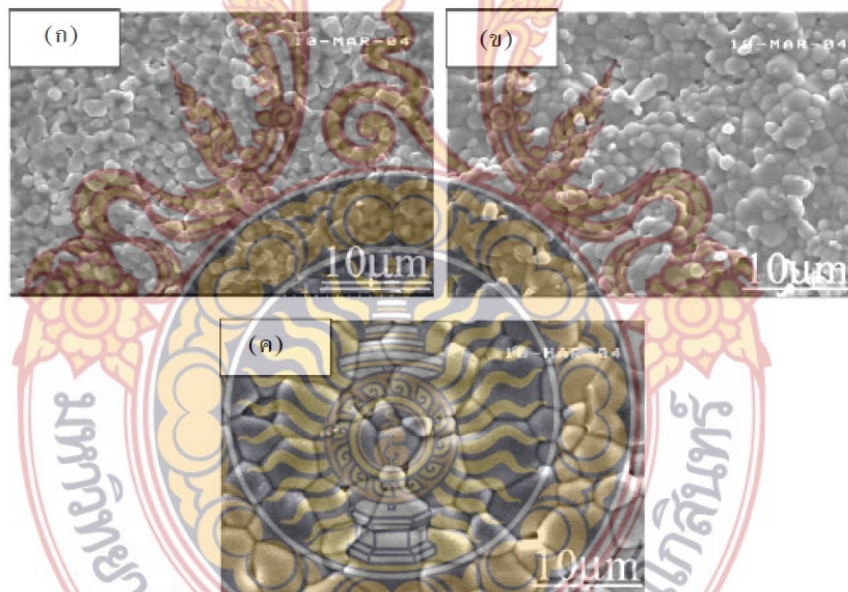
ภาพที่ 2-12 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเทียบกับความถี่ที่ความหนาแตกต่างกันของวัสดุเซรามิก CCTO [21]

2.5 ผลของขนาดเกรนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO

การศึกษสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO โดยอาศัยสมมติฐานของการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยมีแนวความคิดว่า ภายในโครงสร้างประกอบด้วยเกรนที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและมีชั้นฉนวนกันอยู่ระหว่างเกรนทำหน้าที่ป้องกันการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าที่สูงมาก จากแนวความคิดดังกล่าวนี้ ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริก และจากการศึกษาพบว่าขนาดของเกรนมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2-12 จากการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขนาดของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยโดยกลุ่มของ Jha (2003) [25] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 1 μm มีค่าประมาณ 3,000 และสอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่ม Sinclair (2002) [20] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 5 μm มีค่าประมาณ 9,000 โดยผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมานี้สามารถใช้เป็นข้อสนับสนุนตามแบบจำลองของ IBLC ในการอธิบายสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO



ภาพที่ 2-13 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 2-14 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

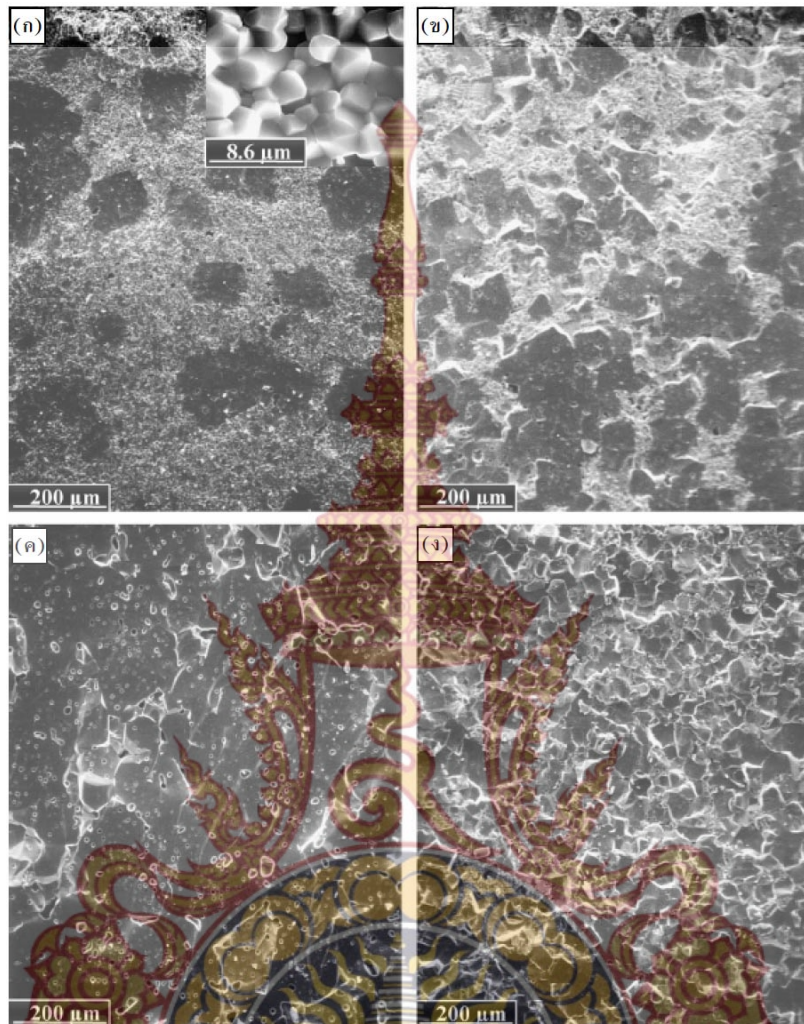
กระบวนการเตรียม (processing) ถือว่าเป็นพื้นฐานและเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ในการศึกษาวิทยาศาสตร์สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ และเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุในด้านต่างๆ เมื่อมีการตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุเซรามิกมักจะมีการเชื่อมโยงและอ้างอิงถึง

กระบวนการเตรียมเสมอ ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ถือว่าผลของกระบวนการเตรียมเป็นอีกปัจจัยที่มีความสำคัญและมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากรายงานการศึกษาตลอดหลายปีที่ผ่านมา พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ทั้งผลึกเดี่ยวและหลายผลึก รวมทั้งฟิล์มบาง มีค่าอยู่ในช่วง 478 – 300,000 [1, 15, 18, 20] จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาการเตรียมวัสดุ 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)

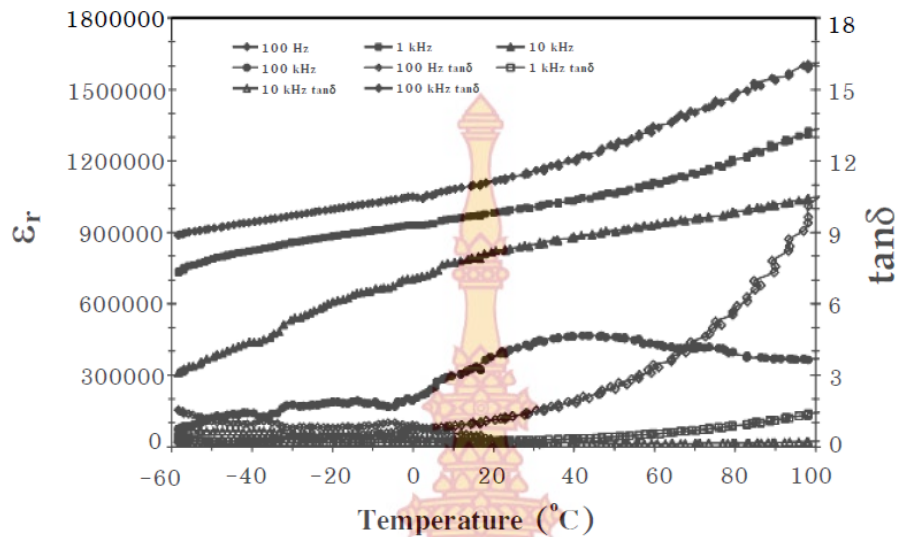
จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาการเตรียมวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state Reaction) โดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%) ตัวอย่างเช่นกลุ่มของ Pan (2005) [24] ได้เตรียมวัสดุเซรามิก CCTO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และได้ศึกษาผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยได้ศึกษาผลของ เทคนิคต่างๆ ของการผสมสารตั้งต้น อุณหภูมิในการเผา แคลไซน์ อุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาของการเผาผนึก และผลของการให้ความร้อนแก่วัสดุตัวอย่างอีกครั้งในบรรยากาศอาร์กอน (argon annealing) รวมทั้งศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์จะนำไปบดให้ละเอียดอีกครั้ง (ก่อนการขึ้นรูปและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่ละเอียดสำหรับปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยา

วัสดุผงทั้งสามชนิดที่เตรียมได้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยความดันแบบแกนเดียวเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และมีความหนา 1.5 มิลลิเมตร วัสดุที่ผ่านการขึ้นรูปถูกนำไปเผาผนึก ในช่วงอุณหภูมิ 990 – 1,100 °C โดยใช้เวลา 3 – 16 ชั่วโมง โดยเลือกวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลาเวลา 3 ชั่วโมงเป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบผลการทดลอง จากผลการทดลอง พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ขึ้นกับกระบวนการเตรียมเป็นอย่างมาก โดยพิจารณาว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกคือการเกิดความบกพร่องภายในเกรน (internal defects) เนื่องจากการบดผสมวัสดุผงแบบ attrition milling ที่ใช้พลังงานในการบดมากกว่าการบดด้วยครกบดสารแบบธรรมดา รวมทั้งการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงและเวลานาน โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้มีผลต่อการนำไฟฟ้าภายในเกรนเนื่องจากการเกิดความบกพร่องภายในเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนและความหนาแน่นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก พบว่าขนาดของเกรนและความหนาแน่นมีผลน้อยมากเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก [24]



ภาพที่ 2-15 ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาที่ $1,100^{\circ}\text{C}$
 (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 2-15

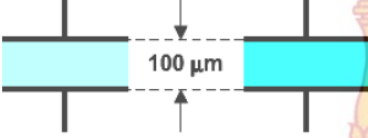

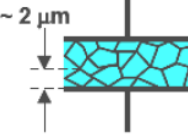
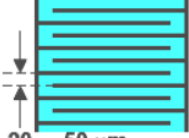


ภาพที่ 2-16 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ CCTO ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C ภายใต้อากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [24]

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

3. การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก

วัสดุไดอิเล็กตริกหรือฉนวนเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าหรือมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงมาก จากคุณสมบัติพื้นฐานดังกล่าวนี้ทำให้ไดอิเล็กตริกบางชนิดถูกนำมาใช้งานโดยตรง คือทำหน้าที่เป็นวัสดุป้องกันการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วไดอิเล็กตริกยังเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์พื้นฐานทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ โดยตัวเก็บประจุที่พบตามท้องตลาดทั่วไปสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับรูปร่างและชนิดของสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริก ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุทุกชนิดจะขึ้นกับค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์ ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-17

	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 2-17 ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ [19]

ตารางที่ 2-2 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 2-3 รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าต่างๆ

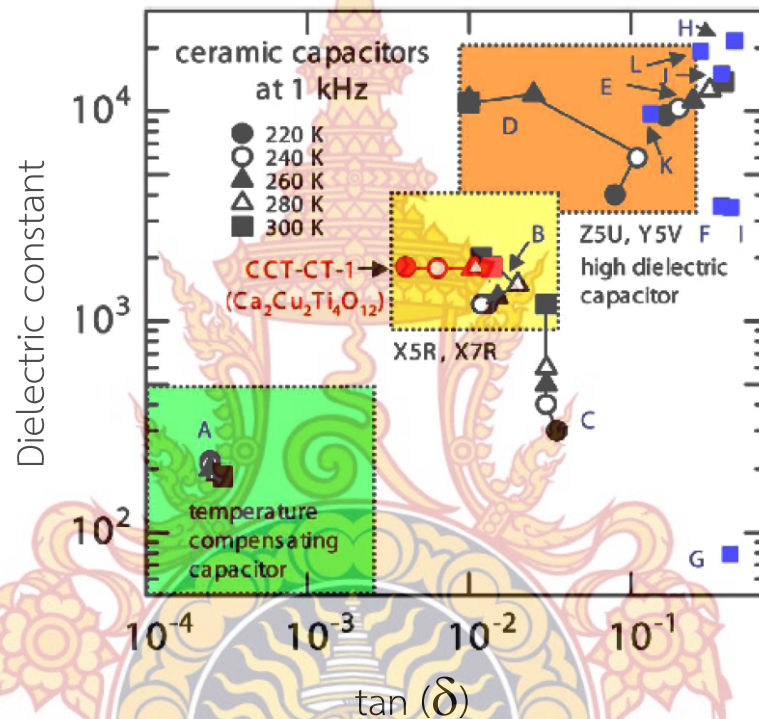
EIA Code	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	EIA Coded	การเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้า (%)
X5	-55 ถึง +85	D	± 3.3
X7	-55 ถึง +125	E	± 4.7
X8	-55 ถึง +150	F	± 7.5
Y5	-30 ถึง +85	P	± 10
Z5	+10 ถึง +85	R	± 15
		S	± 22
		T	-33 ถึง +22
		U	-56 ถึง +22
		V	-82 ถึง +22

(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 2-17 และตารางที่ 2-2 และ 2-3 สามารถพิจารณาได้ว่า มีความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และสามารถจัดตัวเก็บประจุดังกล่าวนี้ในตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 แม้ว่าตัวเก็บประจุทั้งสองกลุ่มนี้ได้มีการใช้งานมาอย่างยาวนาน แต่วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มี BaTiO₃ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก อีกทั้งวัสดุดังกล่าวนี้มีการบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง (complex multi-step processing) ในขณะที่ CCTO ใช้กระบวนการเตรียมที่ง่าย (one-step processing) [1] มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก (ประมาณ -200 ถึง 300 °C) ด้วยเหตุนี้จึงก่อให้เกิดความหวังในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุที่สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้นและใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำลง แต่ปัญหาของการนำ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ คือ การมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก สูง โดยค่าที่เหมาะสมสำหรับวัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 ควรมีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.05 ดังแสดงภาพที่ 2-18 และจากผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ [27] ดังแสดงดังภาพที่ 2-18 พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R ได้ โดยวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุกลุ่มดังกล่าวนี้ประกอบไปด้วย BaTiO₃ และ Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ซึ่งวัสดุทั้งสองนี้ ได้ถูกใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO/CaTiO₃ คือ ±1.0%

ซึ่งเป็นค่าที่น้อยที่สุดในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R อีกทั้งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าอีกด้วย ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า CCTO/CaTiO₃ จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดในกลุ่ม X5R และ X7R และที่สำคัญอย่างยิ่งการเตรียมวัสดุ CCTO/CaTiO₃ ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นในกลุ่มเดียวกัน เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่าย ไม่ต้องควบคุมในเรื่องของความดันบรรยากาศ และใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำกว่าวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 2-18 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประดิษฐ์ เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ [27]

นอกจากการประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกในการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ คือ สิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory devices) ดังเช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) ซึ่งเป็นหน่วยความจำที่มีความจุสูง โดยโครงสร้างภายในประกอบด้วย ทรานซิสเตอร์และชั้นของตัวเก็บประจุ (capacitance layer) ดังนั้นการบันทึกข้อมูลลงบน DRAM ก็คือการถ่ายประจุไฟฟ้าไปเก็บไว้ในเซลล์ของตัวเก็บประจุนั่นเอง แต่การที่ภายใน DRAM ประกอบด้วยเซลล์ของตัวเก็บประจุซึ่งทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมของประจุอันเนื่องมาจากการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้น ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ DRAM จึงต้อง

พัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไปด้วย ความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุที่อยู่ใน DRAM สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$C_s = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_s}{t} \quad (2-4)$$

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



บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมผง CCTO บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบโพลีเมอร์ไพโรไลซิส แล้วศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของผงที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer, XRD) เทคนิคการหาขนาดอนุภาคแบบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) แล้วนำผงที่ได้ไปขึ้นรูป (ceramics) ศึกษาคุณสมบัติไดอิเล็กตริก การสูญเสียไดอิเล็กตริก ผลของการให้ไฟฟ้ากระแสตรง บIAS (Dc-bias voltage) และความเป็นเชิงเส้นในการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (non-ohmic) ดังนั้นในบทนี้จึงประกอบด้วยเนื้อหาที่แบ่งออกเป็นวิธีการเตรียม เงื่อนไขการเตรียม เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงและเซรามิกส์ รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งผงและเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) โดยวิธีการเตรียมแบบสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส ในงานวิจัยนี้ใช้สารเคมีตั้งต้นที่เป็นองค์ประกอบของไนเตรตที่สามารถละลายน้ำได้ดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมผง CCTO บริสุทธิ์

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
$\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$	99.99	46.07	RCLLABSCAN, AR1069 – G ₂ 5L
acrylic acid	99.99	404.00	KENTO CHEMICAL.CO Germany

2. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยจะประกอบด้วยส่วนในการเตรียมผง และการเตรียมเซรามิก เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกซึ่งมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

1. เตรียมผง CCTO บริสุทธิ์ด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

2. เผาแคลไซต์ (calicle) ผง CCTO ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 800, 850°C/6h
3. เตรียมเม็ดวัสดุ CCTO จากผงที่เผาแคลไซต์แล้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 3 มิลลิเมตร และหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร
5. เผาฟีนิก (sinter) เม็ดวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิ 1020 และ 1050 °C/6h
6. ศึกษาโครงสร้างของผงและวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD และ TEM
7. ถ่ายภาพเชิงลึกของผงและวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วย SEM
8. วัดค่าไดอิเล็กตริกและค่าเพกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกพร้อมทั้งผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรงของวัสดุ CCTO ในช่วงอุณหภูมิจาก -50°C ถึง 200°C และจากความถี่ 1k-1MHz
9. วัดค่าความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ (non-ohmic) ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้
10. ศึกษาค่าไดอิเล็กตริกและเพกเตอร์การสูญเสียกับความถี่ และอุณหภูมิ ศึกษาความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง และความไม่เป็นเชิงเส้นระหว่างกระแสและความต่างศักย์ที่ขอบเกรน (non-ohmic) ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้
11. สรุปและเขียนรายงานและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง และความไม่เป็นเชิงเส้น ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้โดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis method, PP) โดยเริ่มต้นด้วยการนำผงวัสดุ CCTO ที่สังเคราะห์ได้ มาศึกษาสมบัติพื้นฐานต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เทคนิคการหาขนาดอนุภาคจากรูปแบบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิซชัน (Transmission Electron Microscope, TEM) และ เทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) สำหรับการขึ้นรูปวัสดุผง CCTO เป็นวัสดุเซรามิก CCTO ใช้วิธีการเผาฟีนิกแบบไร้แรงดัน (pressurless sintering) วัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาองค์ประกอบของสารเจือโดยเทคนิค XRD และศึกษาด้วยลักษณะพื้นผิวโดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM ซึ่งสามารถหาขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกได้ สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก และผลของความต่างศักย์ป้อนกลับกระแสตรง ศึกษาโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า HP-4194A impedance analyzer ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C และในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ขั้นตอนสุดท้ายของโครงการวิจัยเป็นการศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผง การขึ้นรูปและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก ตลอดจนเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้น 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) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต

((NH₄)₂S₂O₄, 99.99% Sigma Aldrich) และกรดอะคริลิก (acrylic acid) โดยที่ผงอนุภาคนาโนของ CCTO โดยการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล Ca : Cu : Ti เท่ากับ 1 : 3 : 4 เริ่มต้นด้วย (1) ผสมสารละลายไททานเนียมกับ กรดอะคริลิกในอัตราส่วน 10:20 มิลลิลิตร (mL) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมงโดยใช้ hot plate พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) หลังจากนั้น (2) เติมคอปเปอร์ไนเตรตและ แคลเซียมไนเตรต ในสารละลายในข้อ (1) และหยด สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 5% โดยใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (°C) พร้อมกับคนด้วยแท่งแม่เหล็กจนส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด นำเจลที่ได้ไปอบในตู้อบ 150 °C เป็นเวลา 2 h นำวัสดุผงที่แห้งและละเอียดไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 800 และ 850 °C ในอากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้วัสดุผงเกิดเป็นสารประกอบ CCTO สำหรับผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ถูกนำไปบดให้ละเอียดแผนภาพแสดงการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลีเมอร์ไฟโรซีสแสดงในภาพที่ 3-1

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผง CCTO

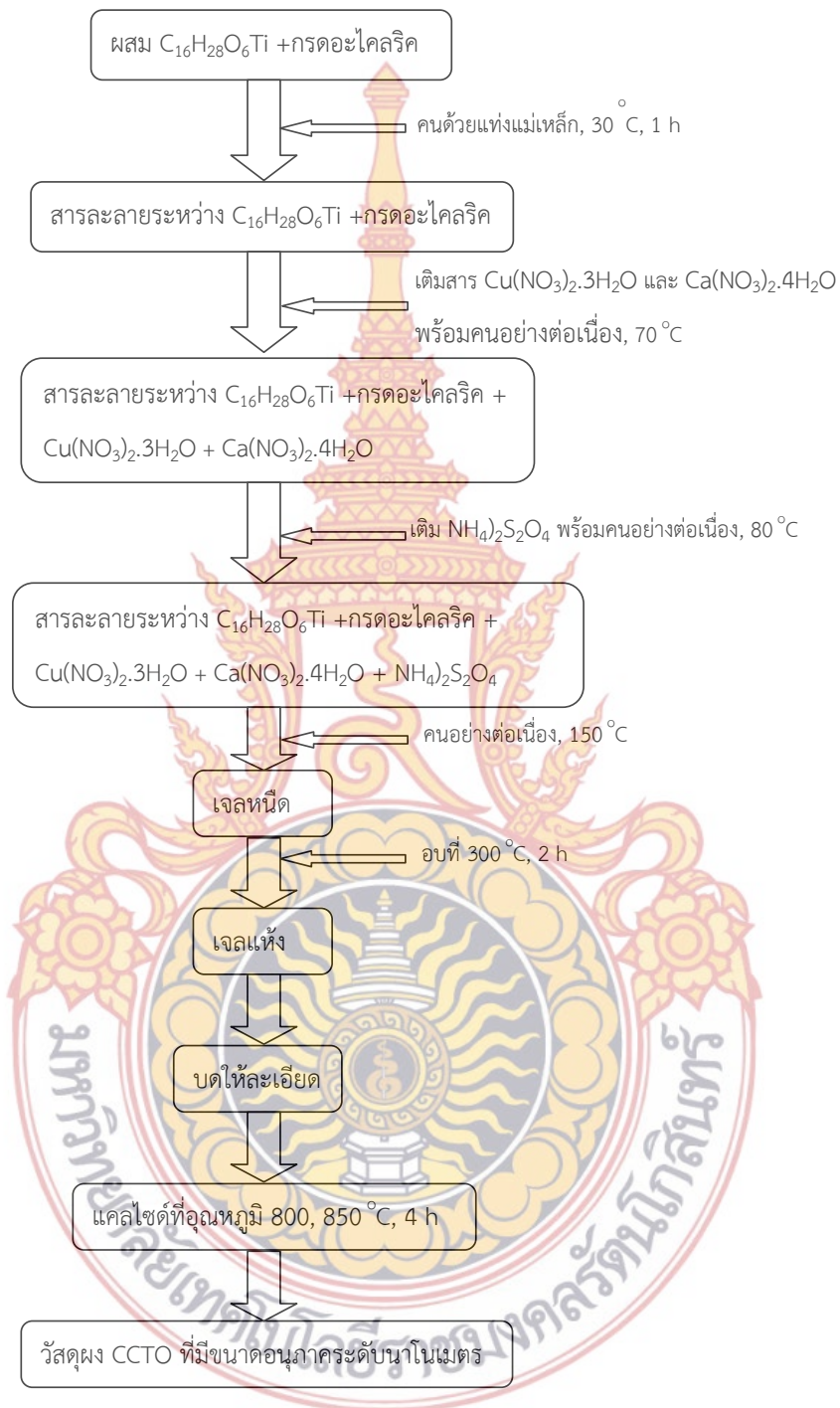
วัสดุผง CCTO	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (°C)	เวลาในการเผา (h)
CCTO-1	800	4
CCTO-2	850	4

2.2 การเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO

การเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO เริ่มต้นด้วยการนำวัสดุผงมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียว (uniaxial stress) ที่ความดัน 150 MPa โดยใช้เข้าอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร ภายหลังจากการอัดจะได้เม็ดของสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.5-1.0 เซนติเมตร หลังจากนั้นนำเม็ดสารไปเผาผนึก (sintering) โดยใช้วิธีการเผาผนึกแบบไร้แรงดันที่อุณหภูมิ 1020 และ 1050 °C เป็นเวลา 6 h ในอากาศ โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดลงของอุณหภูมิคือ 5 °C/นาที และเงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิกทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3-3 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO

วัสดุเซรามิก	อุณหภูมิในการเผาผนึก (°C)	เวลาในการเผาผนึก (h)
CCTO-1A	1020	6
CCTO-2A	1020	6
CCTO-1B	1050	6
CCTO-2B	1050	6



ภาพที่ 3-1 แผนภาพการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโพลีเมอร์ไฟโรไลซิส

3. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิจัย

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

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผงและวัสดุ CCTO

ในการทดลองครั้งนี้เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซต์และอุณหภูมิในการเผาฟลักที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันดังนั้นตั้งใช้เตาเผาที่อุณหภูมิสูงดังแสดงในภาพที่ 3-2



ภาพที่ 3-2 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-3 เครื่องซังทศนิยม 4 ตำแหน่ง



ภาพที่ 3-4 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ 3-5 เตาอบที่อุณหภูมิสูง 200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3-6 บีกเกอร์ที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ 3-7 ถ้วยอลูมินา (Alumina Crucible)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ผงและวัสดุ CCTO

3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

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



ภาพที่ 3-8 ลักษณะการจัดวางตัวอย่าง เมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ และอุปกรณ์ตรวจวัด

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ที่ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ผลิตโดยบริษัท PHILIPS มี generator รุ่น PW 1730 และใช้เป้าทองแดง (Cu, K_{α}) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดและเป้าทองแดงในการกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 40 kV และใช้กระแสเท่ากับ 35 mA ใช้มุมเริ่มต้นในการวัดมุม 2θ เท่ากับ 10 องศา และมุมสุดท้ายของ 2θ เท่ากับ 80 องศา ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่างคือ θ เท่ากับ 0.02 องศา ในแต่ละครั้งที่ทำการตรวจสอบวัสดุตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุมของแบรกก์ 2θ หลังจากนั้นสามารถนำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์และคำนวณหาค่าระยะห่างระนาบระนาบ d_{hkl} ของแต่ละพีคที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ โดยเมื่อทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองคือ λ เท่ากับ 1.54065 Å 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)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (0-2)$$

โดย D คือ ขนาดของผลึก (nm)

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

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

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

θ คือ มุมเลี้ยวเบน (radian)

3.2.2 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ได้ถูกสร้างขึ้นโดย เอิร์นส์ ทูรสกา ในปี พ.ศ. 2475 เพื่อใช้ศึกษาโครงสร้างภายในของเซลล์โดยลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ทะลุผ่านเซลล์หรือสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษา TEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาสารตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้นด้วยวิธีเฉพาะ เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านสาร

ตัวอย่างนั่นเอง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของสารตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (ประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

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



ภาพที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM)

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

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (0-3)$$

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

d_{hkl} คือ ค่าระยะระหว่างระนาบ (hkl)

λ คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้ (ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 0.0025 nm)

L คือ ความยาวกล้อง (Camera Length, ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 0.680 m)

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

3.2.3 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) เป็นเทคนิคการถ่ายภาพที่มีระยะชัดลึกและอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสง เนื่องจากใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความยาวคลื่นสั้น (คลื่นอิเล็กตรอน) เป็นตัวสร้างภาพและความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ทำให้ภาพที่ได้มีความชัดลึกสูง หลักการทำงานของเครื่องโดยทั่วไปคือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) โดยอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นเป็นลำตกกระทบบนวัสดุตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของวัสดุตัวอย่างและเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบวัสดุตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของวัสดุตัวอย่าง ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งถูกนำไปขยายและแปลงสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอซีอาร์ที (CRT) โดยสามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกได้บนฟิล์ม สัญญาณชนิดนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณนี้เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) ความสว่างของภาพขึ้นอยู่กับพื้นผิวของวัสดุตัวอย่าง ถ้าพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างมีความราบเรียบภาพที่ได้จะสว่างน้อยกว่าพื้นผิวที่หูนอกจากนี้แล้วยังสามารถติดตั้งอุปกรณ์พิเศษเพื่อตรวจสอบสัญญาณในรูปแบบอื่นๆ ที่เกิดขึ้น เช่น

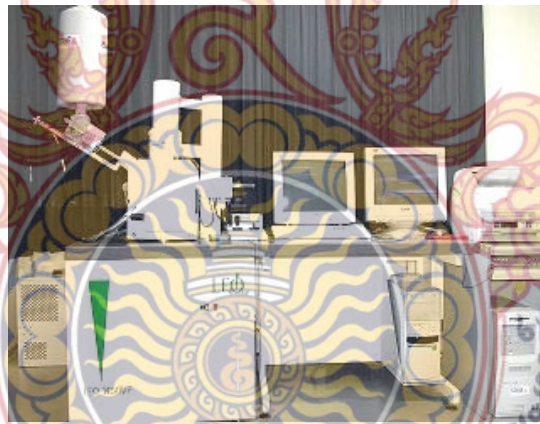
อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) ตรวจวัดได้โดยการติดตั้งหัววัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons detector) สัญญาณชนิดนี้เกิดจาก

อิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนกลับหมด โดยช่วยในการบอกรายละเอียดของรูปร่างและองค์ประกอบของตัวอย่างในส่วนที่ลึกเกินกว่าที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิทำการตรวจสอบได้ โดย BSE จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง โดยให้ความแตกต่างบนพื้นผิวในลักษณะที่แบ่งออกเป็น เฟสสว่างและเฟสมืด ขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ (Z) ที่ผสมอยู่ในวัตถุนั้น ธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่าจะมีเฟสที่สว่าง กว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า

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

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

จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM สามารถหาขนาดของเกรนของวัสดุเซรามิกได้โดยวิธีการวิเคราะห์จากภาพ (image analysis) โดยการเทียบสเกลจากภาพถ่ายแล้วทำการหาขนาดเกรนเฉลี่ย



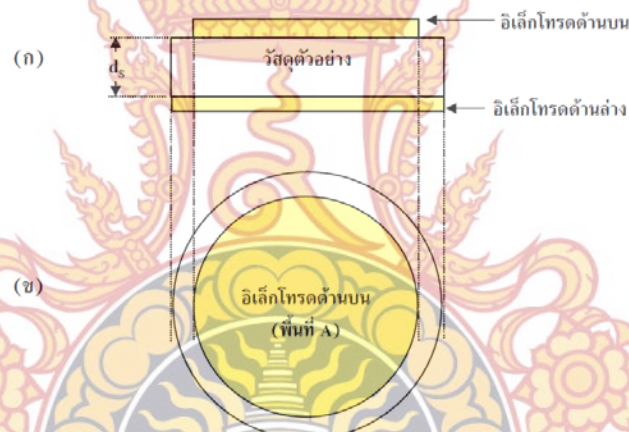
ภาพที่ 3-10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO

สำหรับวัสดุตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคอร์ริงและคุณลักษณะพื้นฐานแล้ว ได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาในช่วงของอุณหภูมิและความถี่ -50 ถึง 200°C และ 100 Hz ถึง 1 MHz ตามลำดับ และใช้โวลเตจของการสั่น 1 โวลต์ สำหรับขั้นตอนการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก ระบบและหลักการทำงานของเครื่อง และขั้นตอนการวัด มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.3.1 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

ในการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO, LTNO และวัสดุคอมโพสิต CCTO/LTNO เริ่มต้นด้วยการขัดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างทั้งสองด้านให้เรียบและมีความหนาสม่ำเสมอด้วยกระดาษทรายที่มีความละเอียด 1,200 ไมครอน หลังจากนั้นทำความสะอาดผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดยการล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดผงขัดที่ตกค้างจากการขัดด้วยกระดาษทราย แล้วทำให้แห้งด้วยการเป่าด้วยลมร้อน หลังจากนั้นวัดความหนาของวัสดุตัวอย่างด้วยไมโครมิเตอร์ โดยทำการวัดที่จุดต่างๆ 5 จุดแล้วนำมาเฉลี่ยเป็นค่าความหนา (d) ของวัสดุตัวอย่าง ขั้นตอนสุดท้ายนำวัสดุตัวอย่างมาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrodes) ที่บริเวณผิวทั้งสองด้าน และวัสดุที่ใช้ทำขั้วอิเล็กโทรดในงานวิจัยนี้คือ กาวเงิน (silver paint) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดด้านล่าง (bottom electrode) ทาด้วยกาวเงินจนเต็มพื้นที่ ส่วนอิเล็กโทรดด้านบน (top electrode) ทาเป็นพื้นที่วงกลมและทราปพื้นที่ (A) ของอิเล็กโทรด (ภาพที่ 3-11) ขั้วอิเล็กโทรดที่ทาบนวัสดุตัวอย่างถูกทิ้งให้แห้งเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง

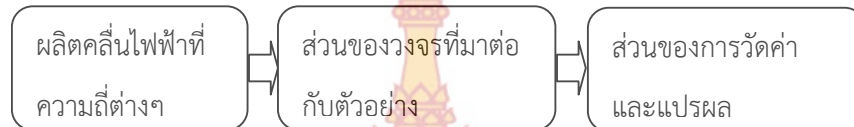


ภาพที่ 3-11 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า อิเล็กโทรดด้านบน

3.3.2 ระบบและหลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

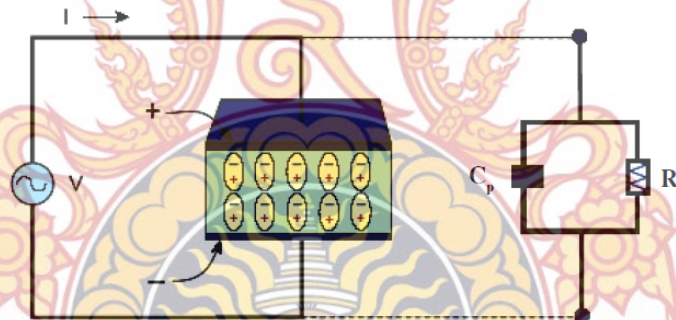
การทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างในงานวิจัยนี้ ทดสอบโดยใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) ที่ตั้งอยู่ ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ข้อดีของเครื่องมือดังกล่าวนี้คือสามารถวัดได้ในช่วงความถี่กว้าง (100 Hz – 40 MHz) และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง อีกทั้งมีราคาต่ำ (เมื่อเทียบกับอุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์ในย่านความถี่ไมโครเวฟ) โดยการใช้การวัดค่าไนโอมตของการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (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) สำหรับหลักการการทำงานของเครื่องมือทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A) คือ วงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายในเครื่องทำหน้าที่ผลิตคลื่นไฟฟ้าที่มีความถี่ต่างๆ ในช่วงของการใช้งานเพื่อส่งให้กับวงจรในการวัดและนำค่าที่ได้นี้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์เพื่อแปลผล ดังแสดงในแผนภาพที่ 3-12



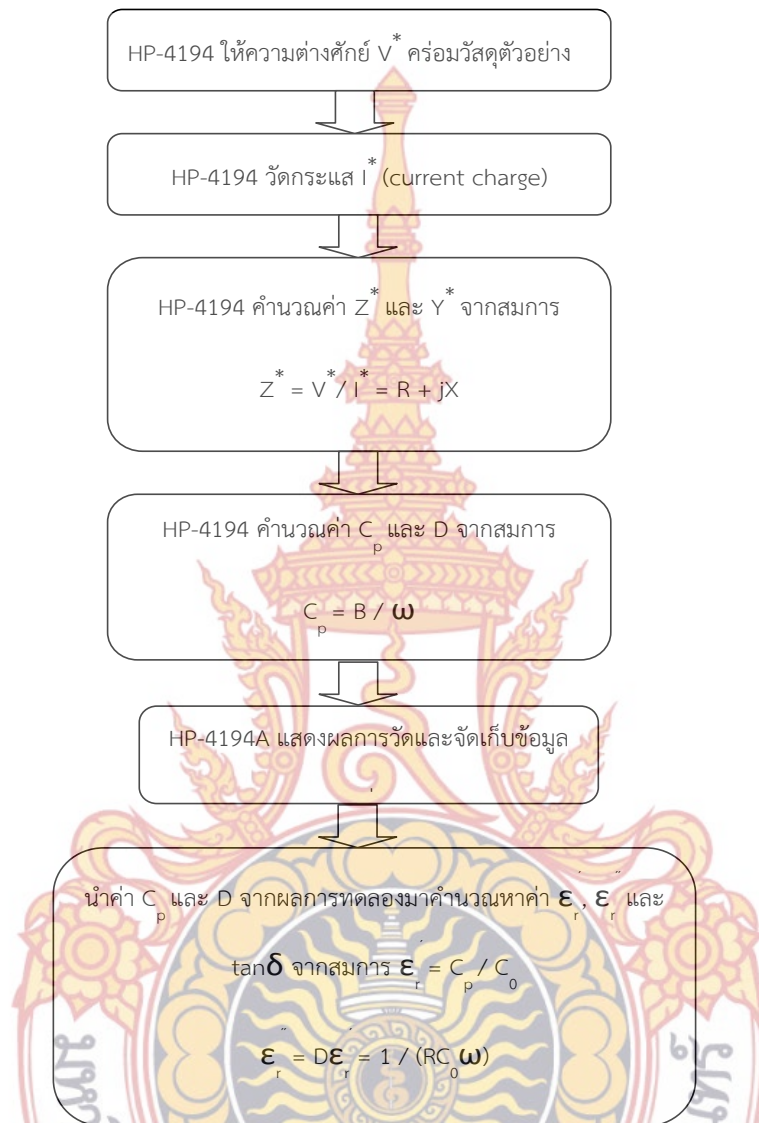
ภาพที่ 3-12 หลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP-4194A)

สำหรับหลักการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้ได้ใช้หลักการของตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนาน โดยไดอิเล็กตริกแทนด้วยวัสดุเซรามิกที่นำมาทดสอบและส่วนของแผ่นคู่ขนานแทนด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมบนผิวหน้าทั้งสองด้านของวัสดุตัวอย่าง (ภาพที่ 3.5) แผนภาพของการทดลองแสดงดังภาพที่ 3-13



ภาพที่ 3-13 ระบบทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก

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



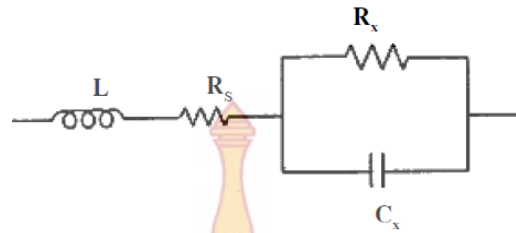
ภาพที่ 3-14 หลักการวัดและการเก็บข้อมูลในการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้

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

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

ϵ_0 คือ สภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.845×10^{-12} F/m

ภาพที่ 3-13 และ 3-14 เป็นการแสดงหลักคำนวณและประมวลผลโดยไม่พิจารณาถึงความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยทั่วไปแล้วการประมวลผลของเครื่องในการทดลองได้พิจารณาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากชุดอุปกรณ์ของการทดลองด้วย ดังแสดงในภาพที่ 3-15



ภาพที่ 3-15 วงจรไฟฟ้าแสดงระบบการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกเมื่อพิจารณาผลของความผิดพลาดเนื่องจาก สายส่งสัญญาณและอิเล็กทรอนิกส์

ดังนั้น Z^* ของวงจรไฟฟ้าในภาพที่ 3-15 คือ

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

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

สำหรับความผิดพลาดที่มีสาเหตุมาจากอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการโพลาไรเซชันระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง (Electrode polarization, \bar{P}_{ie}) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดย \bar{P}_{ie} จะมีขนาดเพิ่มมากขึ้นเมื่อสภาพนำไฟฟ้าของผิวหน้าวัสดุตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นและความถี่ต่ำลง ผลที่ตามมาเนื่องจากการเกิด \bar{P}_{ie} คือการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่าง

สำหรับในงานวิจัยนี้ไม่พิจารณาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากสายส่งสัญญาณเนื่องจากมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO และในส่วนของผล \bar{P}_{ie} ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ยังถือว่าเป็นข้อโต้แย้งในหลายกลุ่มนักวิจัย เนื่องจากนักวิจัยจากบางกลุ่มเชื่อว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO เกิดจากปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ [14, 21] ในขณะที่อีกกลุ่มเชื่อว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO มีสาเหตุมาจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายกับ IBLC และ \bar{P}_{ie} มีผลน้อยมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ 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 -50 ถึง 200°C โดยทำการวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 10°C
- 6) นำข้อมูลที่ได้จากการวัดไปคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (คำนวณโดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel)



บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ผลการทดลองในบทนี้ประกอบด้วยส่วนการวิเคราะห์โครงสร้างของผงวัสดุ CCTO ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) ส่วนเม็ดวัสดุที่เตรียมได้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และส่วนสุดท้ายในบทนี้เป็นผลของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') การสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ และกราฟความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear current voltage) ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่ผ่านพื้นผิวของเม็ดวัสดุ CCTO ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกคุณสมบัติของการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Grain boundary) ในเม็ดวัสดุที่เตรียมได้

1. การศึกษาสัณฐานวิทยาและโครงสร้างผงอนุภาคนาโน CCTO

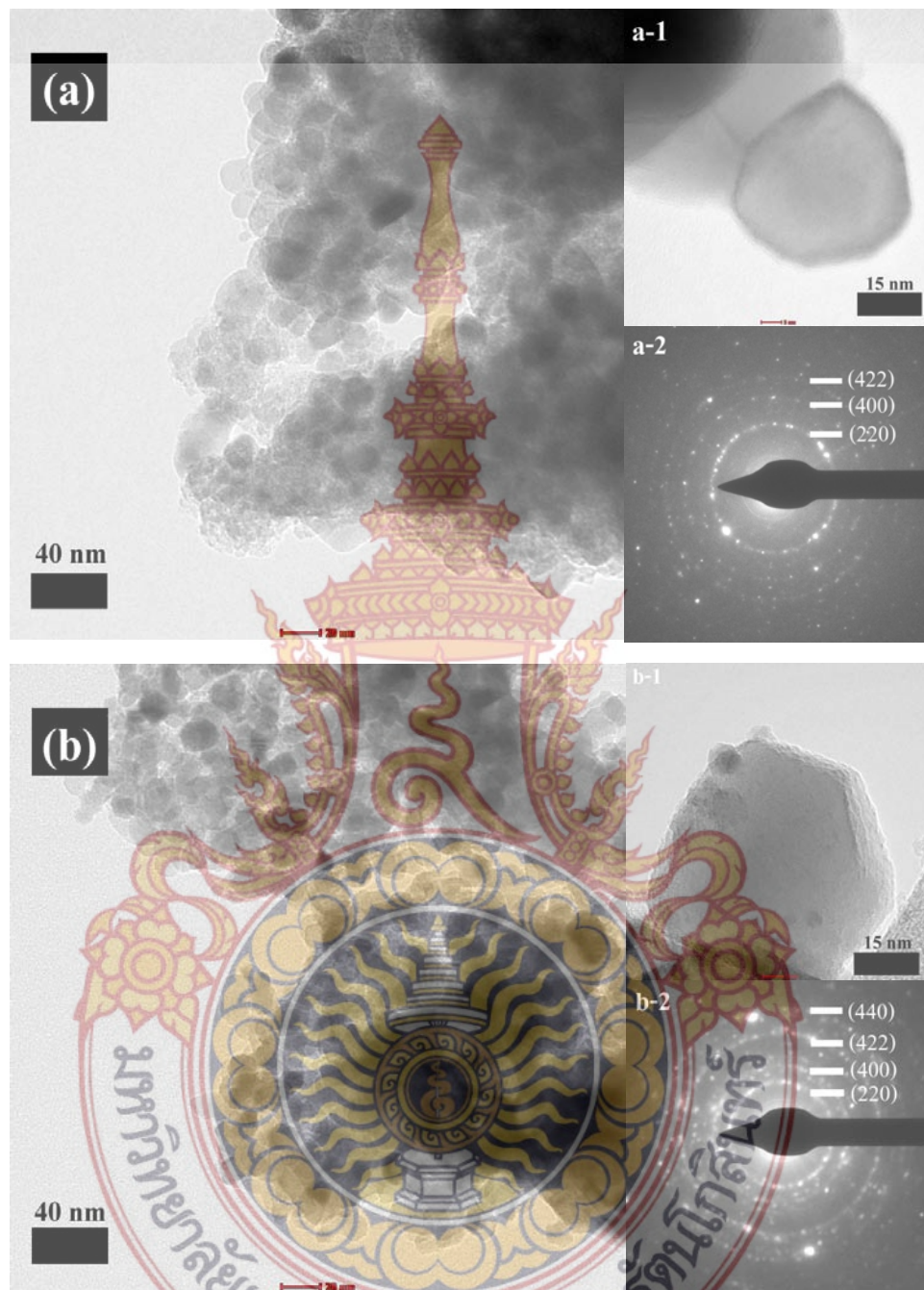
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาเชิงลึกด้วยภาพถ่าย TEM ขนาดอนุภาคนาโน CCTO เตรียมโดยเทคนิคสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิสที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 850 °C พบว่าอนุภาคมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มมีรูปร่างและมีขนาดที่แน่นอน แสดงดังภาพที่ 4.1 (a) และ (b) จากภาพจะเห็นได้ว่าขนาดของอนุภาคสม่ำเสมอและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น และมีค่าเฉลี่ยอนุภาคอยู่ในช่วง 10-35 นาโนเมตร และ 7-52 นาโนเมตร ตามลำดับ ภาพแทรก a-1 และ b-2 เป็นภาพถ่าย TEM ที่ความละเอียดสูง ซึ่งยืนยันอนุภาคนาโนของผงวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ว่ามีเล็กขนาด 30 และ 45 นาโนเมตร สำหรับผง CCTO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 850 °C ส่วนภาพแทรกที่ a-2 และ b-2 เป็นภาพการบ่งชี้ดัชนี (index) ของระนาบใน SAED (Selected - Area Electron Diffraction pattern) ของแต่ละรูป ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} ของผงผลึก CCTO ที่เตรียมได้ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 แสดงผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบจากภาพถ่าย TEM เพื่อระบุโครงสร้างเฟสของผงวัสดุนาโน CCTO-1 และ CCTO-2 ที่เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส

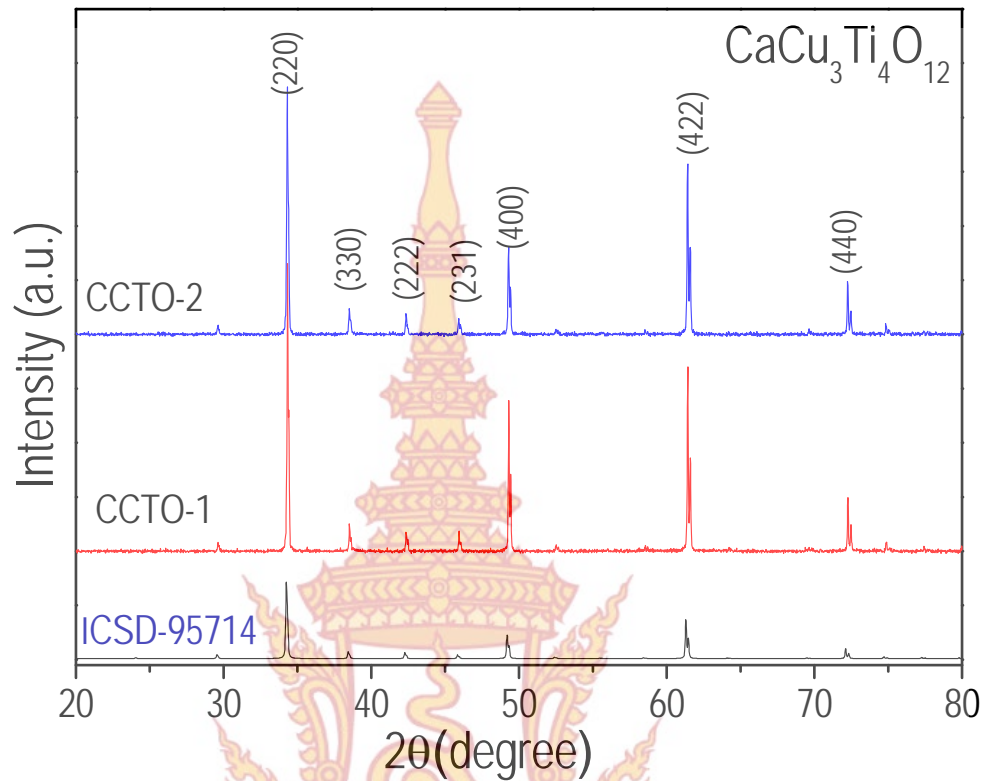
ตัวอย่าง	วงที่	R (nm)	d คำนวณ (nm)	d มาตรฐาน (nm)	โครงสร้าง	สารประกอบ	ระนาบ
(CCTO-1) 800°C/4h	1	3.8471	0.2599	0.2611	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(220)
	2	4.2663	0.2344	0.2335	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(330)
	3	4.6806	0.2136	0.2132	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(222)
	4	7.6843	0.1301	0.1306	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(400)
(CCTO-2) 800°C/4h	1	3.8571	0.2592	0.2611	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(220)
	2	4.2363	0.2360	0.2335	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(330)
	3	4.6606	0.2145	0.2132	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(222)
	4	7.7243	0.1294	0.1306	C	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	(400)

หมายเหตุ (C หมายถึง Cubic)





ภาพที่ 4-1 แสดงภาพถ่ายอนุภาคนาโนของวัสดุผง CCTO ด้วยเทคนิค TEM, รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เฝ้าแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 800°C (CCTO-1) (a) และ 850°C (CCTO-2) (b) เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส



ภาพที่ 4-2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน CCTO เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรโรซิสเฟอแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800°C (CCTO-1) และ 850°C (CCTO-2) โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยเทียบกับพิกมาตรฐานของ CCTO (ICSD: 95714)

ผลการศึกษาโครงสร้างของผงอนุภาคนาโน CCTO ด้วยเทคนิค XRD ที่เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรโรซิส ที่อุณหภูมิแคลไซต์ 800°C (CCTO-1) และ 800°C (CCTO-2) โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 4-2 จากภาพพบว่าตำแหน่งพีกหลัก (main peak) ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สำหรับผงอนุภาคนาโน CCTO เกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 33.478, 37.691, 41.546, 45.1348, 48.5307, 60.6748 และ 71.5635 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (ICSD: 95714) โดยไม่มีพีกของสารอื่นเจือปน (impurity) เมื่อเปรียบเทียบกับพีกหลักกับพีกมาตรฐาน CCTO (ICSD: 95714) เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้การเลี้ยวเบนผ่านระนาบ (220), (330), (222), (231), (400), (422) และ (440) และใช้โปรแกรม profile fit 1.0 พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของผงอนุภาคนาโน CCTO-1 และ CCTO-2 มีขนาดเท่ากับ 47.5 ± 7 nm และ 93.13 ± 25 nm ดังแสดงในตารางที่ 4-2

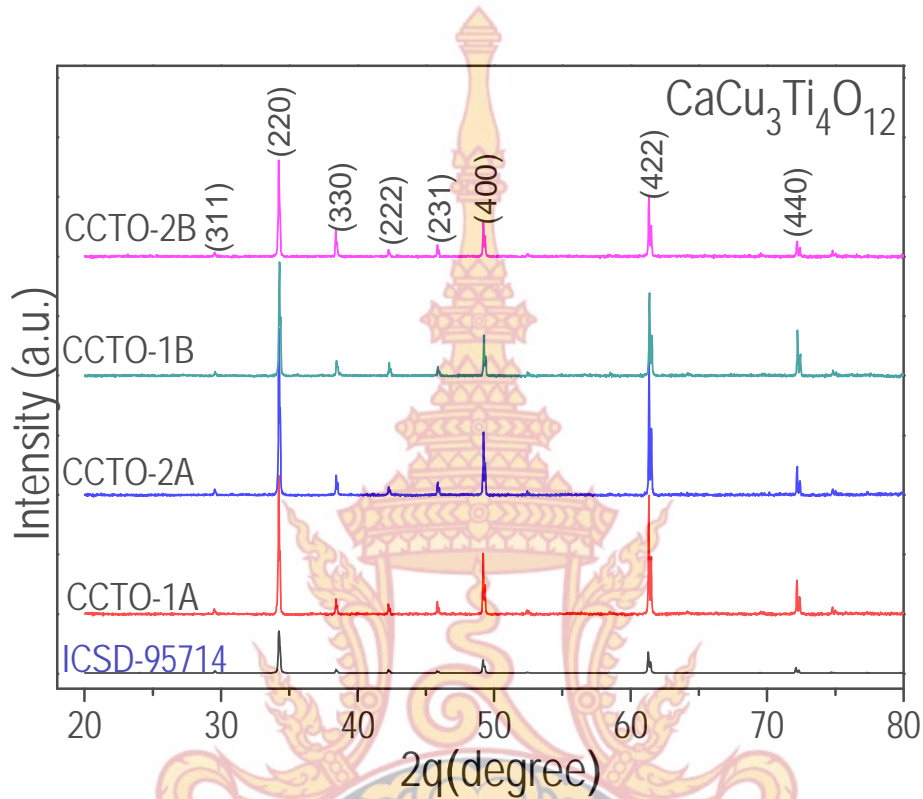
ตารางที่ 4-2 แสดงขนาดผลึก (D) ของผงอนุภาคนาโน CCTO-1 และ CCTO-2 เตรียมโดยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไฟโรโรซิส

สารตัวอย่าง	ระนาบ (hkl)	2θ (องศา)	FWHM (องศา)	Crystallite size (D) (nm)
CCTO-1 800°C/4h	211	28.788	0.2296	38.699
	220	33.478	0.2104	42.714
	330	37.691	0.2182	41.676
	222	41.546	0.1892	48.651
	231	45.1348	0.1727	53.966
	400	48.5307	0.2297	41.099
	422	60.6748	0.1707	58.417
	440	71.5635	0.1946	54.515
CCTO-1 850°C/4h	211	29.6179	0.1203	73.998
	220	34.322	0.1248	72.174
	330	38.5295	0.1462	62.359
	222	42.3628	0.1145	80.610
	231	45.9174	0.0919	101.705
	400	49.2918	0.0907	104.398
	422	61.4181	0.0849	117.903
	440	72.2566	0.0808	131.873

ภาพที่ 4-3 แสดงพีคหลักของวัสดุ CCTO ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020°C (CCTO-1A และ CCTO-2A) 1050°C (CCTO-1B และ CCTO-2B) โดยใช้เวลา 6 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับพีคหลักของวัสดุ CCTO มาตรฐาน (ICSD: 95714) จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค XRD จะเห็นว่าวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้แสดงพีคหลักของ CCTO มาตรฐานทุกพีคโดยไม่มีพีคของสารอื่นเจือปน

การทดลองนี้ได้หาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant, a) ของวัสดุ CCTO ที่เป็นผงอนุภาคนาโน (CCTO-1 และ CCTO-2) และ วัสดุ CCTO (CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B) โดยใช้โปรแกรม รีทเวลด์ (Reitveld method) โดยค่าที่ได้เปรียบเทียบกับค่าแลตทิซมาตรฐาน (ICSD: 95714) ซึ่งทำให้ได้ค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 7.3873(6), 7.3901(4), 7.3913(4) และ 7.3897(3) องศา (Å) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ปรับเทียบในโปรแกรมรีทเวลด์ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นโดยใช้ XRD (X-rays density) จะมีค่าเท่ากับ 1.1252, 5.0600, 5.0517, 5.0551 g.cm⁻³ สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B โดยเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นที่ได้จาก XRD (X-rays density) จะสอดคล้องกันกับค่าที่คำนวณได้จากหลักการของอาร์คิมิดีสซึ่งคำนวณจากสมการ $\rho = \frac{m}{V}$ จะมีค่าเท่ากับ

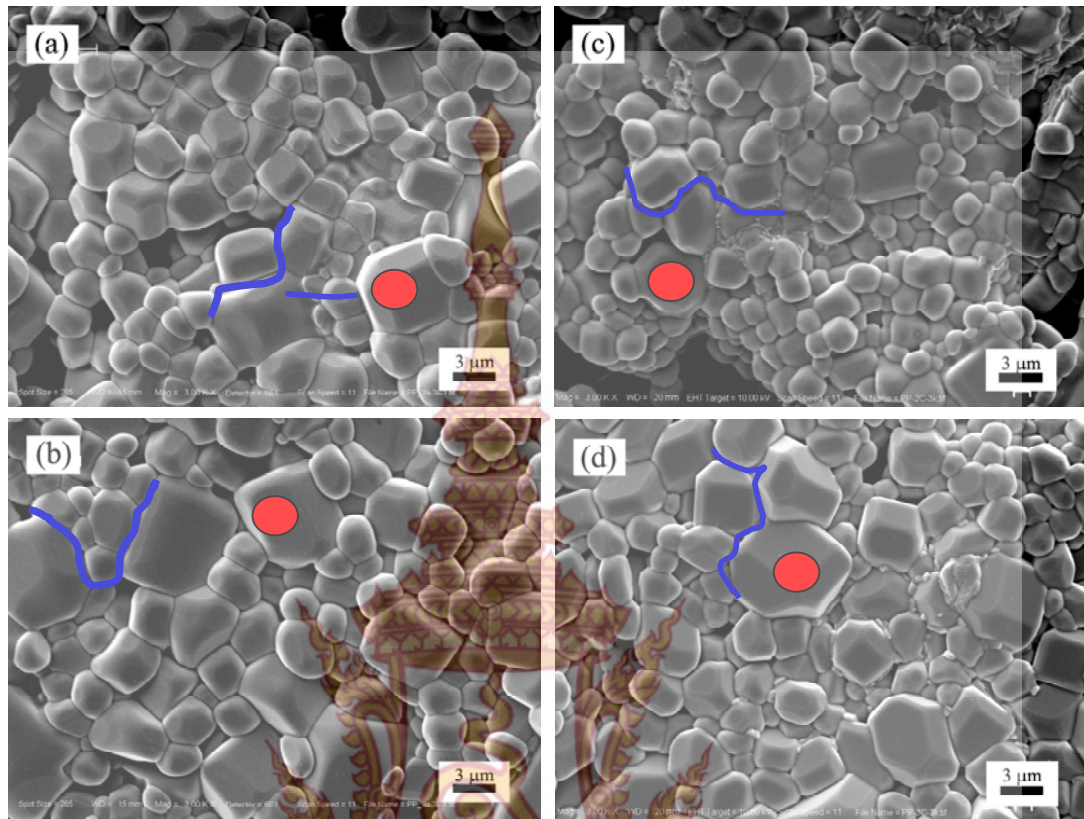
82.7%, 87.7%, 88.5%, 89.3% g.cm^{-3} และสัมพันธ์กันกับภาพถ่ายจาก SEM ในภาพที่ 4-4 ซึ่งค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึก (sintering temperature) สูงขึ้น



ภาพที่ 4-3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO เซรามิก โดยเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1020 °C (CCTO-1A, CCTO-2A) และเผาผนึก (sintered) ที่อุณหภูมิ 1050 °C (CCTO-1B, CCTO-2B) โดยใช้เวลา 6 ชั่วโมง โดยเทียบกับพีคมาตรฐานของ CCTO (ICSD: 95714)

2. ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุ CCTO โดยเทคนิค SEM

การศึกษาภาพถ่ายพื้นผิววัสดุ CCTO ที่เตรียมได้โดยเทคนิค SEM สามารถบอกขนาดขนาดพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้ในระดับนาโนเมตร (μm) ซึ่งภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวด้วย SEM แสดงในภาพที่ 4-4 จากภาพจะเห็นส่วนประกอบของเกรน (Grain) และขอบเกรน (Grain boundary) อย่างชัดเจน โดยที่ขนาดของเกรนหาได้จากภาพถ่าย SEM และใช้โปรแกรม (Line intercept) และจำนวนเกรนอย่างน้อย 200 เกรนใน ภาพของวัสดุ CCTO จาก SEM ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.85 ± 0.9 2.84 ± 0.9 4.24 ± 1.7 4.31 ± 1.2 ไมโครเมตร (μm) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ตามลำดับ โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึก (sintering temperature)



● เกรน (grain) — ขอบเกรน (grain boundary)

ภาพที่ 4-4 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM และของวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (c), CCTO-1B และ CCTO-2B ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส: ภายใต้เงื่อนไข เเผาแคลไซต์ 800 °C/4h เเผาผนึก 1020 °C/6h (CCTO-1A) (a), เเผาแคลไซต์ 850 °C/4h เเผาผนึก 1020 °C/6h (CCTO-1B) (c), เเผาแคลไซต์ 850 °C/4h เเผาผนึก 1050 °C/6h (CCTO-1B) (b), เเผาแคลไซต์ 850 °C/4h เเผาผนึก 1050 °C/6h (CCTO-2B) (d)

3. ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO

เนื่องจากความเป็นจริงในการนำวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกไปใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ต้องใช้งานที่อุณหภูมิและความถี่ที่แตกต่างกัน ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ในวัสดุที่เตรียมได้ในช่วงความถี่จาก 100 Hz-1MHz และช่วงอุณหภูมิจาก 50 °C ถึง 220 °C โดยเครื่องมือที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในการทดลองนี้ วัดค่าออกมาเป็นค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) และค่าความจุไฟฟ้า (C) จากค่าทั้งสองที่วัดได้จากเครื่องมือนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆ โดยใช้สมการที่ (4-1)

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 A} \quad (4-1)$$

โดยที่ ε' คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ

C_p คือค่าความจุที่วัดได้โดยใช้เครื่องมือ

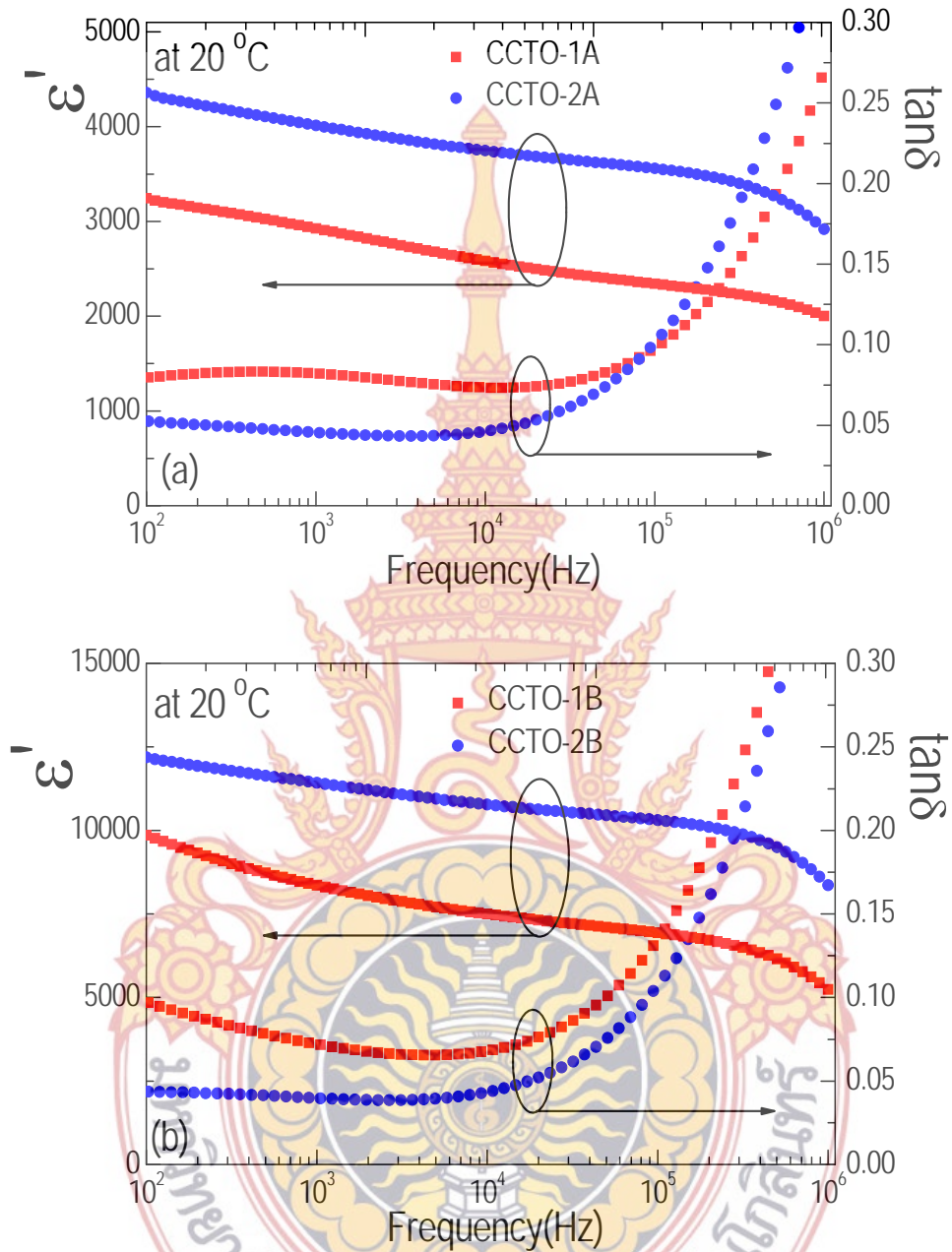
A คือพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ

D คือความหนาของวัสดุ

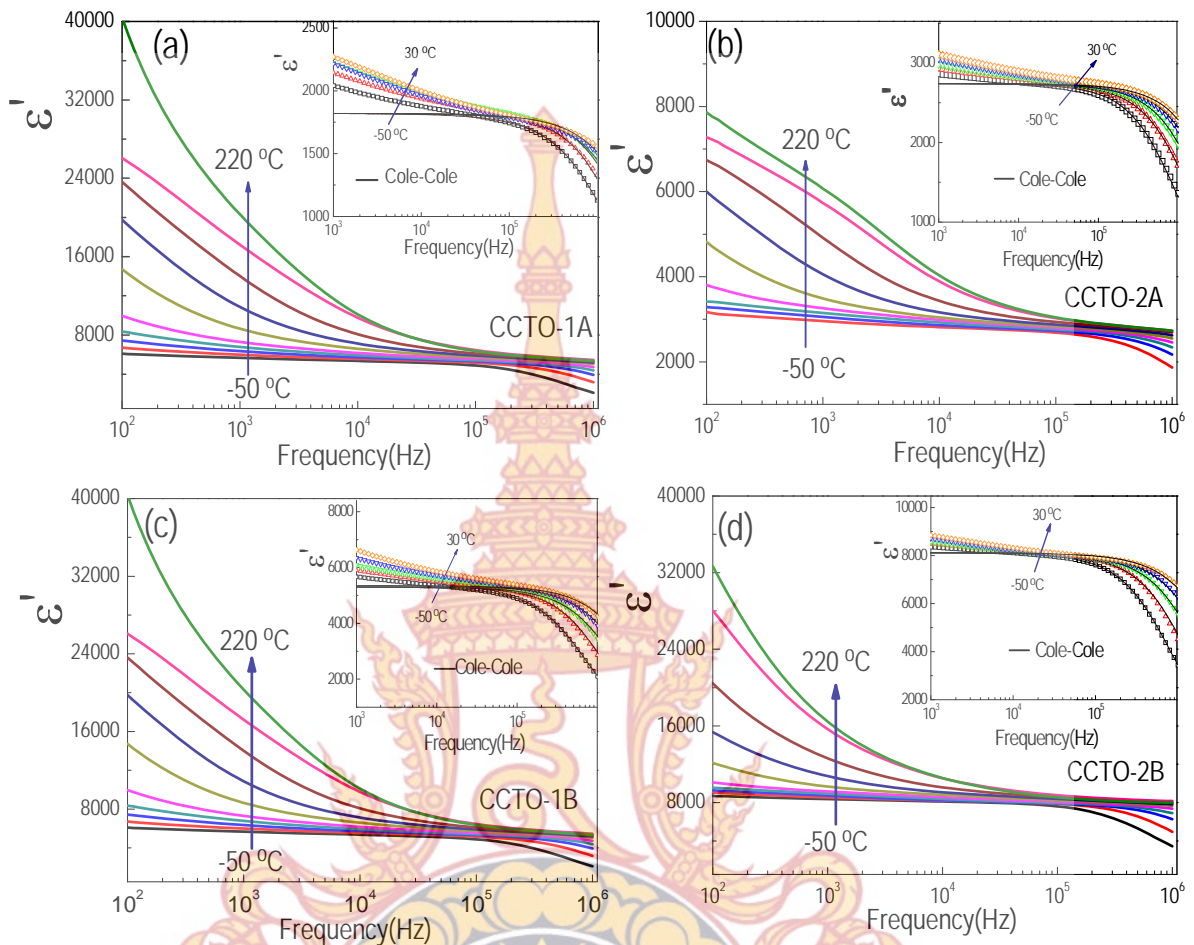
ε_0 คือค่าไดอิเล็กตริกของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') ที่คำนวณได้จากสมการที่ (4-1) เพื่อเป็นการพิจารณาผลของค่าไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ นำข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่คำนวณได้ เขียนกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับความถี่ที่เปลี่ยนแปลง จาก 100 Hz-1MHz ดังแสดงในภาพที่ 4-5

ภาพที่ 4-5 (a) แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') และค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) กับความถี่ในช่วง 100 Hz-1MHz ของวัสดุ CCTO ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 6 ชั่วโมง (CCTO-1A และ CCTO-2A) จากกราฟจะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') มีค่ามากที่สุดที่ความถี่ 100 Hz ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3260 และ 4360 และค่านี้จะมีลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น และมีค่าต่ำสุดที่ความถี่ประมาณ 1 MHz ซึ่งเกิดขึ้นเหมือนกันในวัสดุ CCTO ทั้งสอง โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้จะสอดคล้องกับแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) ในวัสดุทั้งสองดังแสดงในแกนขวามือของภาพที่ 4-5 (a) โดยที่ค่าแทนเจนต์การสูญเสียในวัสดุทั้งสองจะมีค่าเท่ากับ 0.072 และ 0.069 ที่ความถี่เท่ากับ 100 Hz และมีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงความถี่จาก 100 Hz ถึง 10 kHz และจะมีค่าสูงมากขึ้นที่ความถี่มากกว่า 10 kHz ซึ่งค่าแทนเจนต์การสูญเสียนี้จะสอดคล้องกับการลดลงในค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และทำให้เกิดเวลาในการผ่อนคลายของวัสดุ CCTO ส่วนภาพที่ 4-5 (b) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') และค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ ของวัสดุ CCTO เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C ด้วยเวลา 6 ชั่วโมง (CCTO-1B และ CCTO-2B) จากกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุทั้งสองมีค่าเท่ากับ 10,000 และ 12,500 ที่ความถี่ 100 Hz จากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้จะเห็นว่ามีค่ามากกว่าวัสดุ CCTO เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้จะสัมพันธ์กับค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริกดังแสดงในแกนขวามือของ ภาพที่ 4-5 (b) ซึ่งการมีค่าไดอิเล็กตริกที่มากในวัสดุ CCTO-1B และ CCTO-2B นี้สัมพันธ์กับค่าขนาดของเกรนและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึก ส่วนพฤติกรรมเกิดการผ่อนคลายของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO กรณีนี้จะเหมือนกับกรณีที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1020 °C และสอดคล้องกับการศึกษาของนักวิจัยหลายๆ กลุ่มที่ผ่านมาจากการทดลองจะเห็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO-2B มีค่าค่อนข้างคงที่และมีค่าไดอิเล็กตริกสูงประมาณ 11000 และมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียต่ำ 0.048 ซึ่งมีความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO ใจแอนท์ไดอิเล็กตริกที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิสนี้ไปประยุกต์ในการทำเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ได้



ภาพที่ 4-5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ขึ้นกับความถี่ (Frequency) ที่อุณหภูมิ 20 °C ของวัสดุ CCTO ที่เผาพูนิก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1020 °C (CCTO-1A, CCTO-2A) (a) และ ที่อุณหภูมิ 1050 °C (CCTO-1B, CCTO-2B) (b)



ภาพที่ 4-6 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ'') ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ ในช่วง 100 Hz ถึง 1 MHz และ อุณหภูมิจาก -50 °C ถึง 220 °C ของวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c), CCTO-2B (d) ภาพแทรกแสดง โคล-โคล พล็อต ของข้อมูลที่ได้จากการทดลองและจากทฤษฎี ในวัสดุ CCTO

เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิและความถี่จะต้องเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับความถี่และอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพที่ 4-6 จากภาพจะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ทุกวัสดุตัวอย่างแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ที่ความถี่ต่ำและค่าไดอิเล็กตริกนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นและมีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงความถี่ 10^3 - 10^5 และในช่วงอุณหภูมิ 10 °C ถึง 50 °C และจากภาพที่ 4-6 จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่พลังงานกระตุ้นเนื่องจากอุณหภูมิต่างกันจะเกิดเวลาผ่อนคลาย (Relaxation time) ที่ความถี่ที่สูงขึ้นในทุกวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ เพื่อคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ ต้องเขียนกราฟเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ได้จากการทดลองแล้วหาค่าความสอดคล้อง (fitted curve) กับค่าจากทฤษฎี โดยใช้ แบบจำลอง โคล-โคล (Cole-Cole model) ดังสมการที่ (4-2)

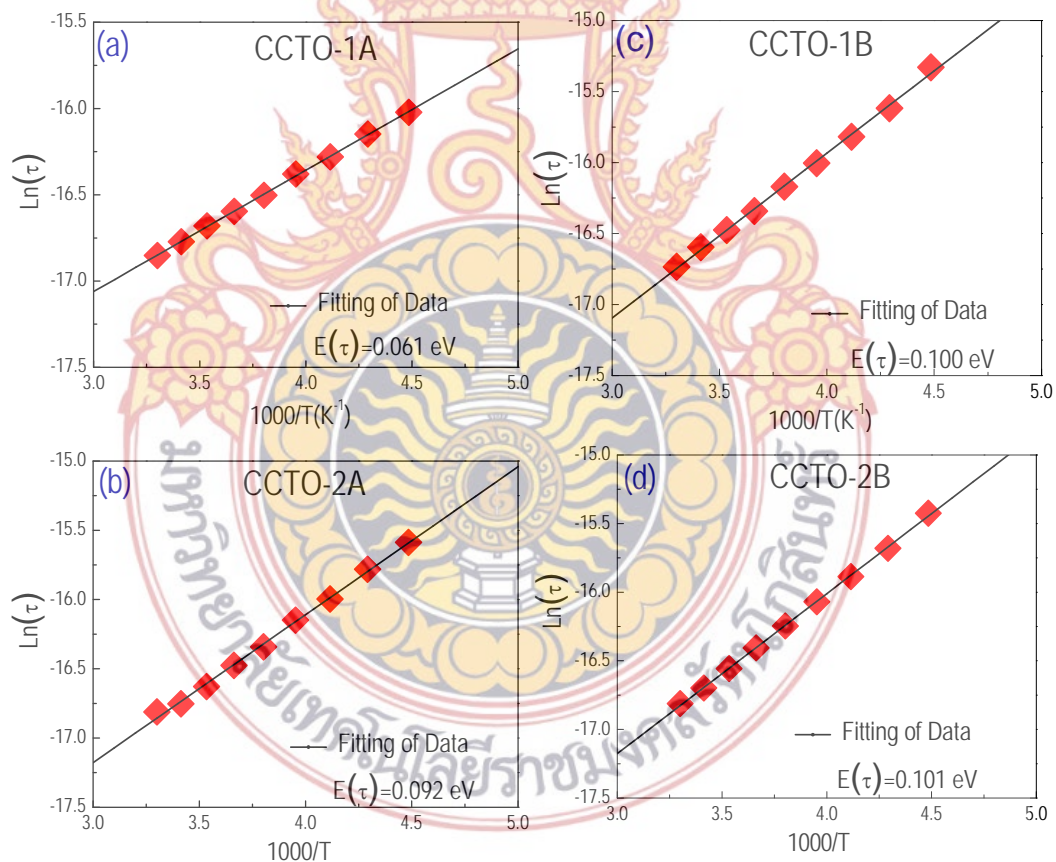
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad (4-2)$$

โดยที่ ε_∞ คือ ค่าไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูง (High frequency limits of dielectric permittivity)

ε_s คือ ค่าไดอิเล็กตริกสถิต (ที่ความถี่ต่ำ) (Static of dielectric permittivity)

τ คือ ค่าเวลาที่ทำให้เกิดการผ่อนคลาย (Relaxation time)

โดยที่ค่าตัวแปร α จะมีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 (สำหรับการรีแลกเซชันตามแบบจำลองของเดอบาย $\alpha = 1$) ในกรณีที่ ค่าของตัวแปร $\alpha < 1$ แสดงว่าการรีแลกเซชันเกิดขึ้นเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าถาวรที่มีเวลาของการรีแลกเซชัน ต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้โดยความกว้างของฐานยอดกราฟที่เพิ่มขึ้นเมื่อตัวแปร α มีค่าลดลง จากสมการที่ (4-2) สามารถหาค่า τ และ α ของการเกิดเวลาในการผ่อนคลายในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ โดยการปรับเทียบตัวแปรจากสมการให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพแทรก (inset) ของภาพที่ 4-6 (a), (b), (c) และ (d) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B, CCTO-2B ตามลำดับ



ภาพที่ 4-7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\tau)$ กับ $1,000/T$ (Arrhenius plot) ของวัสดุเซรามิก CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c), CCTO-2B (d) ที่เตรียมจากผง CCTO ด้วยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิส

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\tau)$ และส่วนกลับของอุณหภูมิ $1000/T$ ดังแสดงในภาพที่ 4-7 สามารถคำนวณหาค่าพลังงานสำหรับกระตุ้นการเกิดรีแลกเซชันได้ ดังสมการที่ (4-3)

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\tau}{k_B T}\right) \quad (4-3)$$

เมื่อ k_B คือค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann constant, $8.6173324 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)

E_τ คือพลังงานกระตุ้นสำหรับการเกิดรีแลกเซชัน และ

τ_0 คือ pre-exponential factor ผลการคำนวณเวลาของการรีแลกเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ และพลังงานกระตุ้นสำหรับการเกิดรีแลกเซชันในแต่ละตัวอย่าง สรุปลงได้ดังตารางที่ 4-3

4. ผลการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าในขอบเกรน (Grain boundary) ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ (Impedance spectroscopy)

เพื่อศึกษาการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนต้องคำนวณค่าอิมพีแดนซ์ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้โดยคำนวณจากสมการที่ (4-4)

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

โดยที่ Z^* คือค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Complex impedance)

Z' คือส่วนจริงของค่า อิมพีแดนซ์ (Real part of impedance)

Z'' คือส่วนจินตภาพของค่า อิมพีแดนซ์ (Imaginary part of impedance)

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

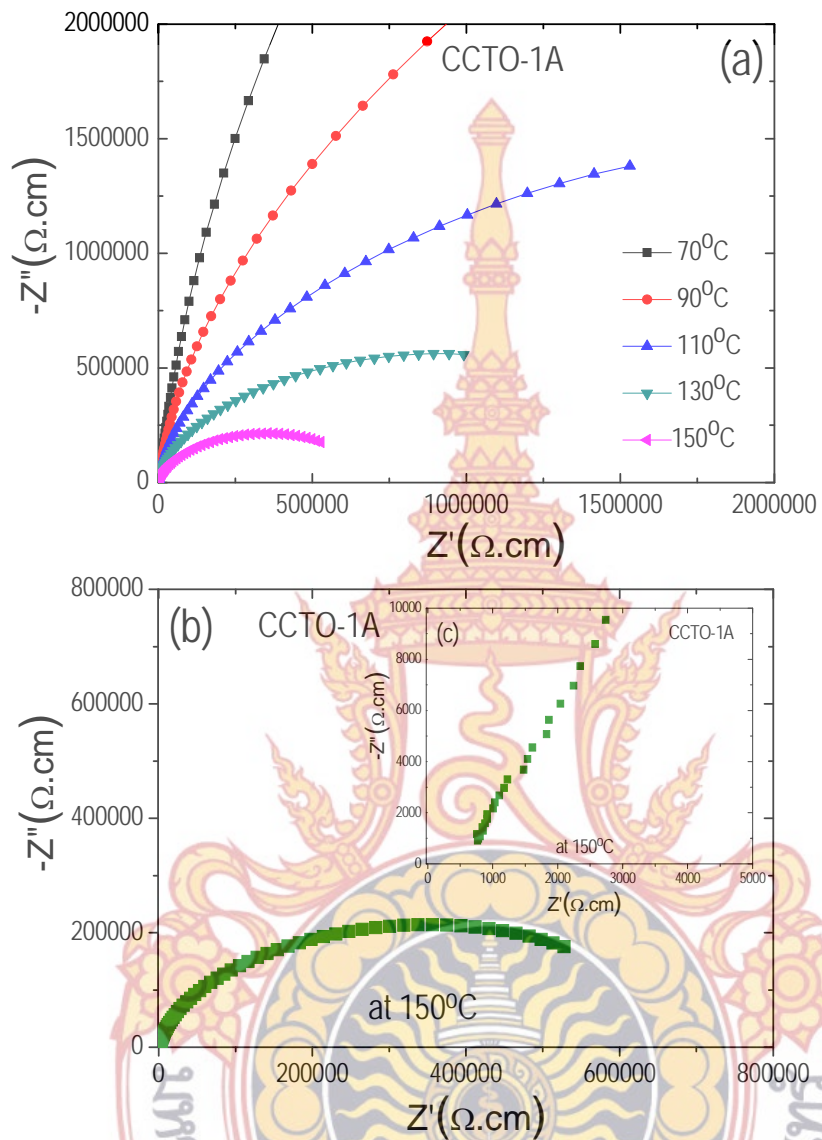
จากสมการที่ (4-4) จะเห็นว่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ประกอบด้วยส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงและส่วนจินตภาพในวัสดุเจอร์แมนไดออกไซด์จะประกอบด้วยครึ่งวงกลม 2 วง ซึ่งวงเล็กจะเกิดขึ้นที่ความถี่สูง และมีค่าความต้านทานน้อยซึ่งสอดคล้องกับ ค่าความต้านทานของเกรน ส่วนครึ่งวงกลมอีกวงจะเกิดที่ความถี่ต่ำซึ่งมีค่าซึ่งรัศมีวงกลมจะมีค่ามากกว่าจะสอดคล้องกับค่าความต้านทานของขอบเกรน โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงและส่วนจินตภาพในวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B แสดงได้ในภาพที่ 4-8 ถึง 4-11 (a) ตามลำดับ จากภาพที่ 4-8 (a) ถึง (d) เมื่ออุณหภูมิของวัสดุ CCTO เพิ่มขึ้นทำให้พลังงานกระตุ้นของประจุอิสระที่ขอบเกรนได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นโดยทำให้วัสดุไดอิเล็กตริก CCTO มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงขึ้นโดยจะเห็นได้จากความต้านทานที่ลดลงในวัสดุ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 4-8 ถึง 4-11 (a) และค่าแทนเจนต์การสูญเสียที่เพิ่มขึ้นเพราะประจุอิสระมีพลังงานมากพอที่จะข้ามขอบเกรนได้ โดยที่ค่าความต้านทานของขอบเกรน ค่าความต้านทานของเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ของวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิ 150°C และความถี่ 1 kHz แสดงไว้ในตารางที่ 4-3

ตารางที่ 4-3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริก ความต้านทานของเกรน (R_g) และความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ที่อุณหภูมิ 150 °C และความถี่ 1 kHz

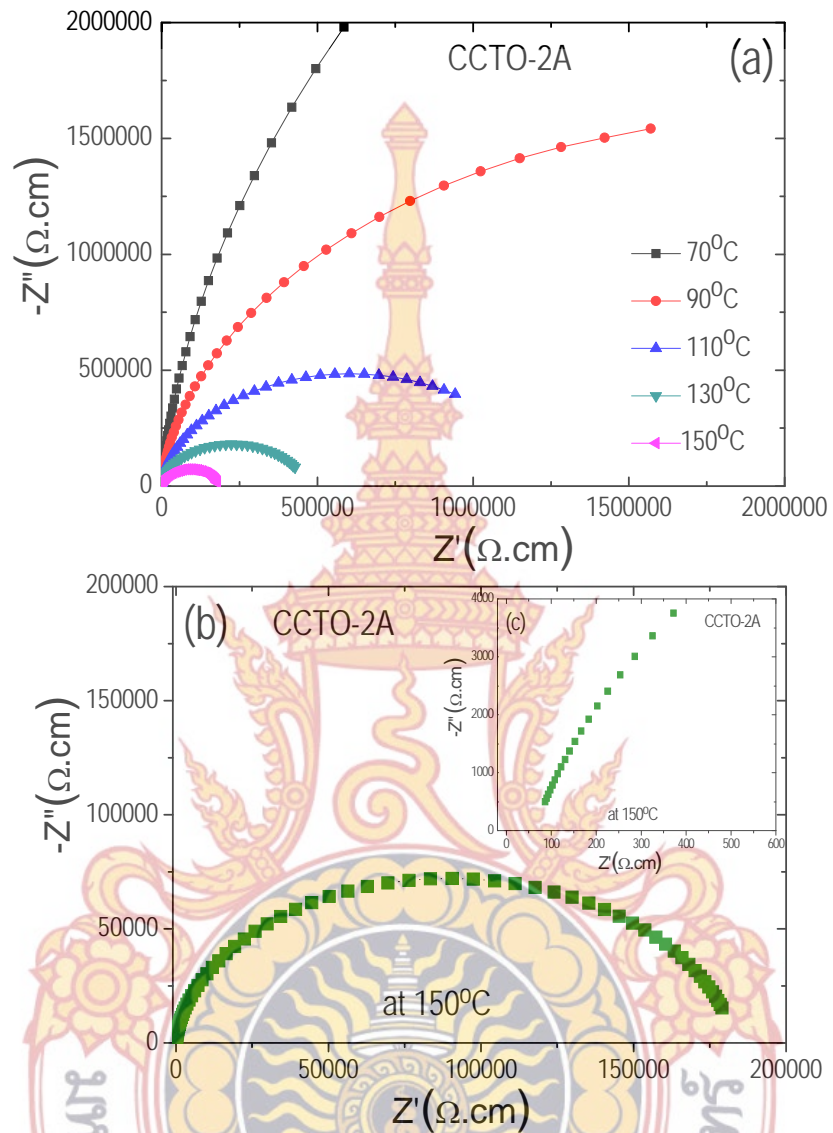
วัสดุ ตัวอย่าง	ค่าคงที่ไดอิเล็ก ตริก (ϵ')	$\tan\delta$	ความต้านทานของเกรน (R_g) (Ω)	ความต้านทานขอบเกรน (R_{gb}) ($M\Omega$)
CCTO-1A	4910	1.003	640	0.43
CCTO-2A	6020	1.876	80	0.14
CCTO-1B	16900	1.966	52	0.05
CCTO-2B	15500	0.407	25	0.047

ภาพที่ 4-8 ถึง 4-11 (b) และ (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ที่อุณหภูมิ 150 °C ซึ่งจากภาพจะแสดงส่วนครึ่งวงกลมใหญ่ที่ความถี่สูงที่เป็นความต้านทานของขอบเกรน ส่วนความต้านทานของเกรน หาได้จากจุดตัดแกน (Z') ที่ตำแหน่ง ($Z'' = 0$) จากกราฟสามารถบอกได้ว่าค่าความต้านทานของ วัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ที่เตรียมได้ประกอบด้วยส่วนของการนำไฟฟ้าที่เกรน และส่วนความต้านทานที่มีค่ามากซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวงจร RC ที่ต่อกันแบบขนานแล้วมาต่อกันเป็นแบบอนุกรม (RC Element) ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่ทำให้วัสดุ CCTO มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูง หรือที่เรียกว่า วัสดุโจแอนท์ไดอิเล็กตริก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของกลุ่มนักวิจัยที่ผ่านมา [4]

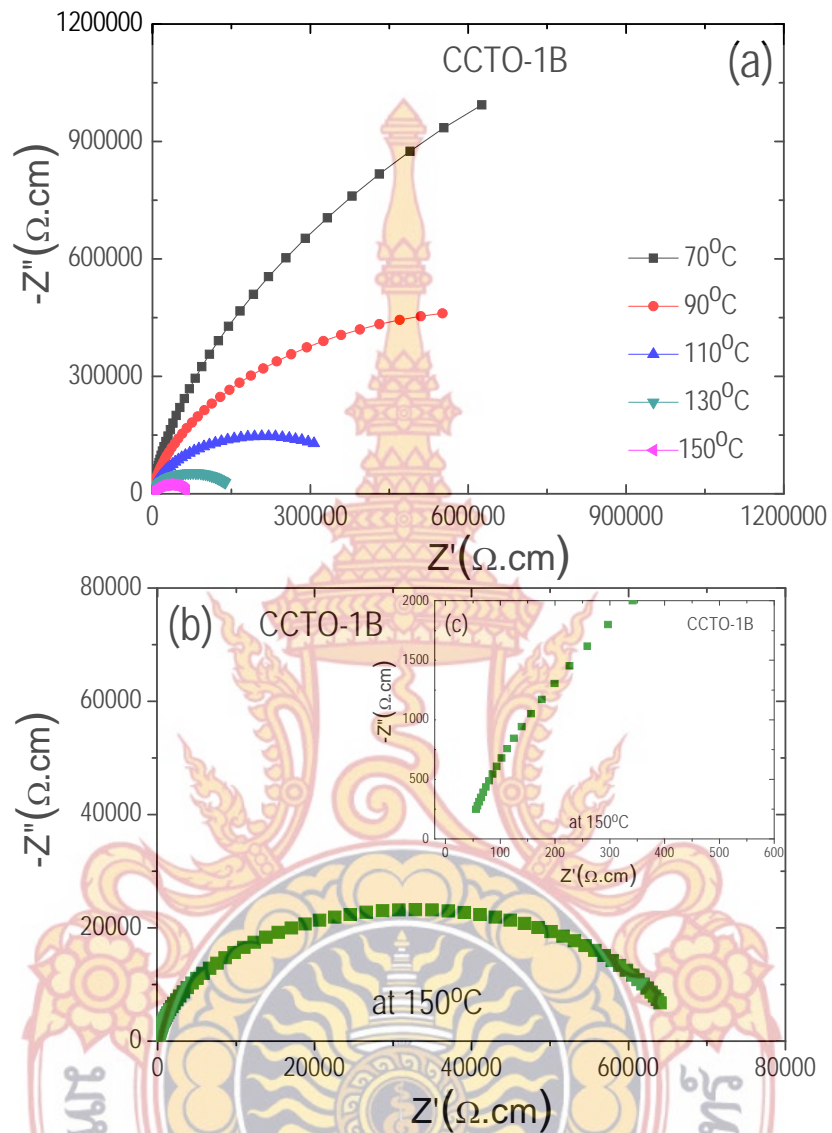




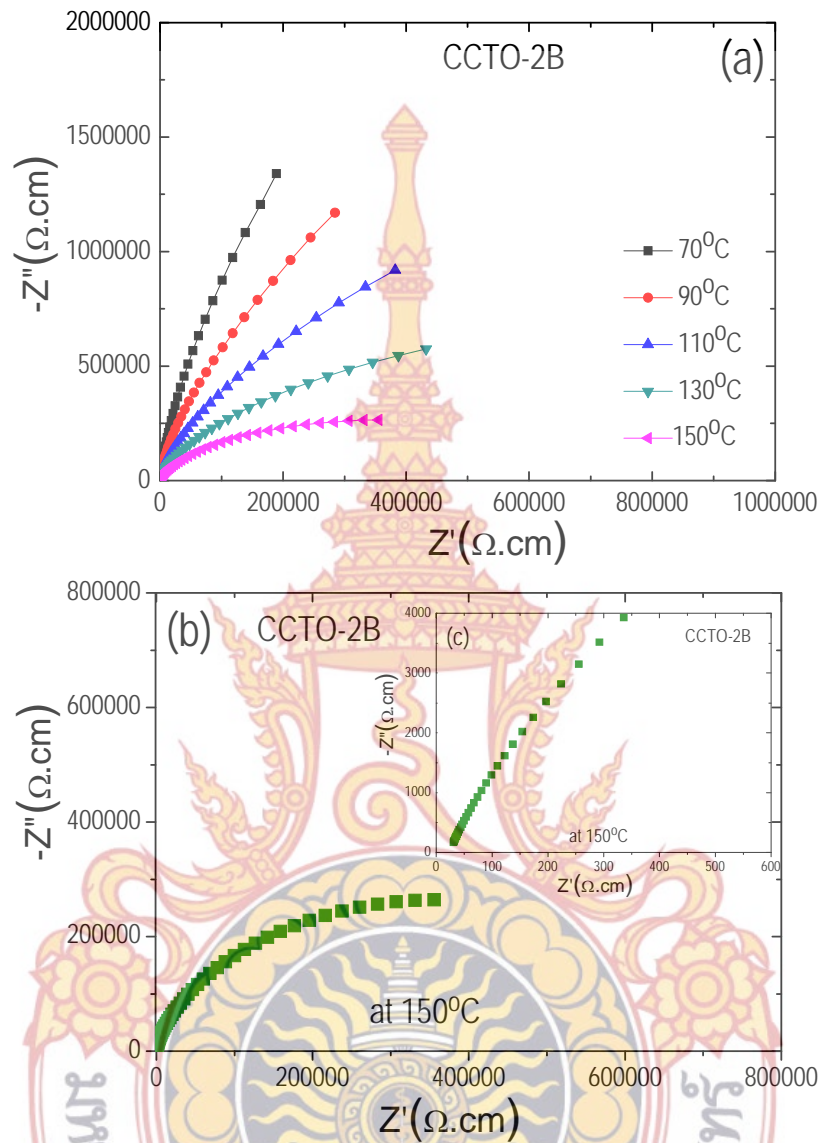
ภาพที่ 4-8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-1A ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายดูจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)



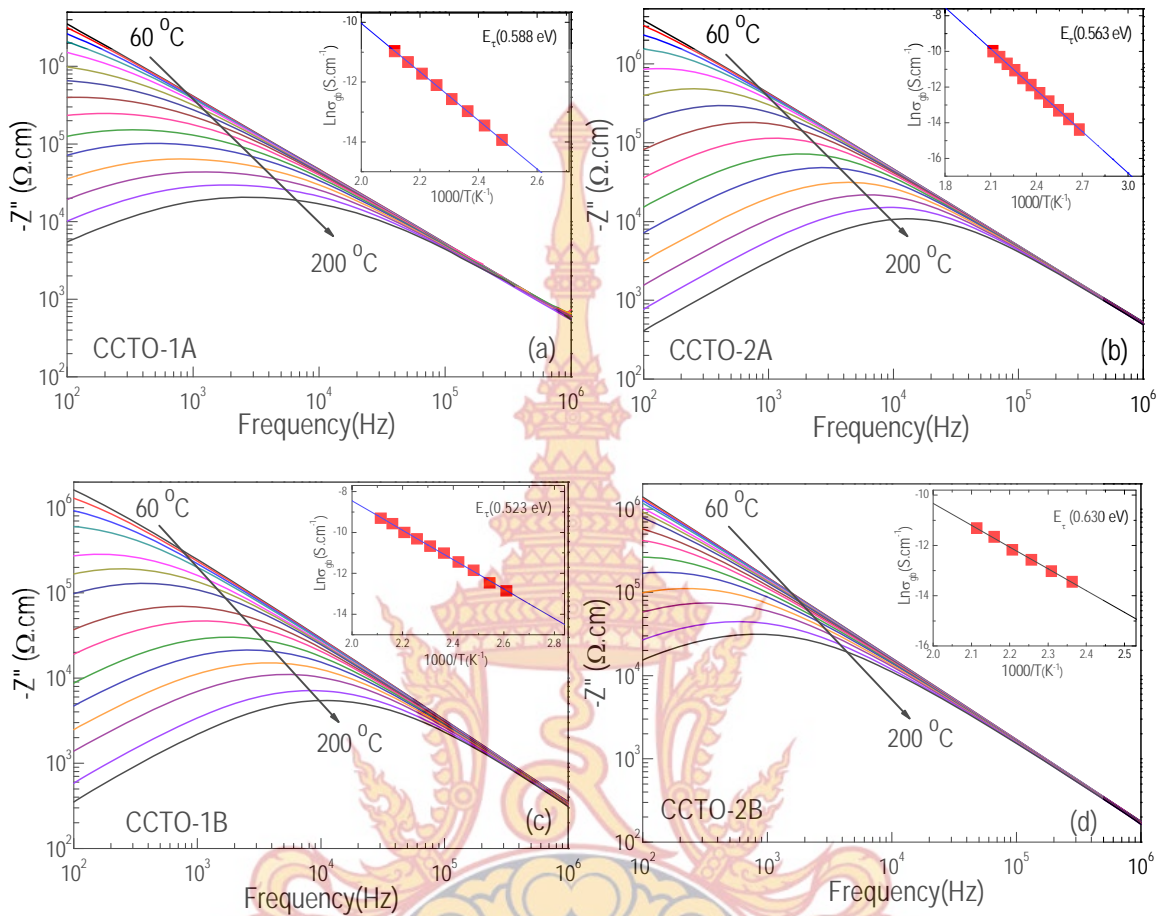
ภาพที่ 4-9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-2A ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)



ภาพที่ 4-10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-1B ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายจุดจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)



ภาพที่ 4-11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุ CCTO-2B ในช่วงอุณหภูมิ 70 °C ถึง 150 °C (a) ที่อุณหภูมิ 150 °C (b) และ ขยายจุดจุดตัดส่วนจินตภาพที่ 150 °C (c)



ภาพที่ 4-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง ($-Z''$) ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ จากช่วงอุณหภูมิ 60°C ถึง 200°C สำหรับวัสดุ CCTO-1A (a), CCTO-2A (b), CCTO-1B (c) และ CCTO-2B (d): ภาพแทรก แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1000/T$

เพื่อศึกษาความสามารถในการเปลี่ยนจากค่าความต้านทานที่มีค่ามากในขอบเกรน ให้มีค่าคงที่ได้อิเล็กทริกที่สูงๆ ต้องหาค่าพลังงานที่กระตุ้นเพื่อทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในขอบเกรนของวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรซีส ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้ (Arrhenius law) สมการ ที่ (4-5)

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{gb}}{k_B T}\right) \quad (4-5)$$

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}

ในวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B หาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และ $(-Z'')$ ดังแสดงในภาพที่ 4-11 (a)-(d)

k_B คือค่าคงที่ของโบลท์มาน (Boltzmann constant)

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1000/T$ ในภาพแทรกของภาพที่ 4-12 สามารถคำนวณหาค่าพลังงานที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนได้เท่ากับ 0.588 0.563 0.523 0.603 อิเล็กตรอนโวลท์ (eV) สำหรับ วัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าพลังงาน E_{gb} ที่ขอบเกรนที่คำนวณได้สำหรับวัสดุ CCTO-2B มีค่ามากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานของขอบเกรนที่มีค่ามากที่สุด ค่าไดอิเล็กตริกมากที่สุด และค่าแทนเจนต์การสูญเสียมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และจะเห็นว่าค่า E_{gb} จะสูงขึ้นเมื่อค่าความต้านทานที่ขอบเกรนมากขึ้น ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นที่ขอบเกรนนี้เป็นค่าที่บ่งบอกถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำในวัสดุ CCTO-2B ที่เตรียมได้ด้วย กล่าวคือ ถ้าความต้านทานที่ขอบเกรนมีค่ามาก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกจะมีค่าน้อย กว่าวัสดุที่มีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนต่ำ

5. ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับความต่างศักย์บิอานกับกระแสตรง (Dc bias voltage) ในขอบเกรน

เพื่อยืนยันผลของการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ในหัวข้อที่ผ่านมาต้องศึกษาผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงที่ขอบเกรนโดยการเพิ่มความต่างศักย์ที่ขอบเกรนแล้วดูผลที่เกิดขึ้นกับ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริก ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ กับความต่างศักย์ที่เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลท์ ซึ่งผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4-13 (a)- 4-16(a)

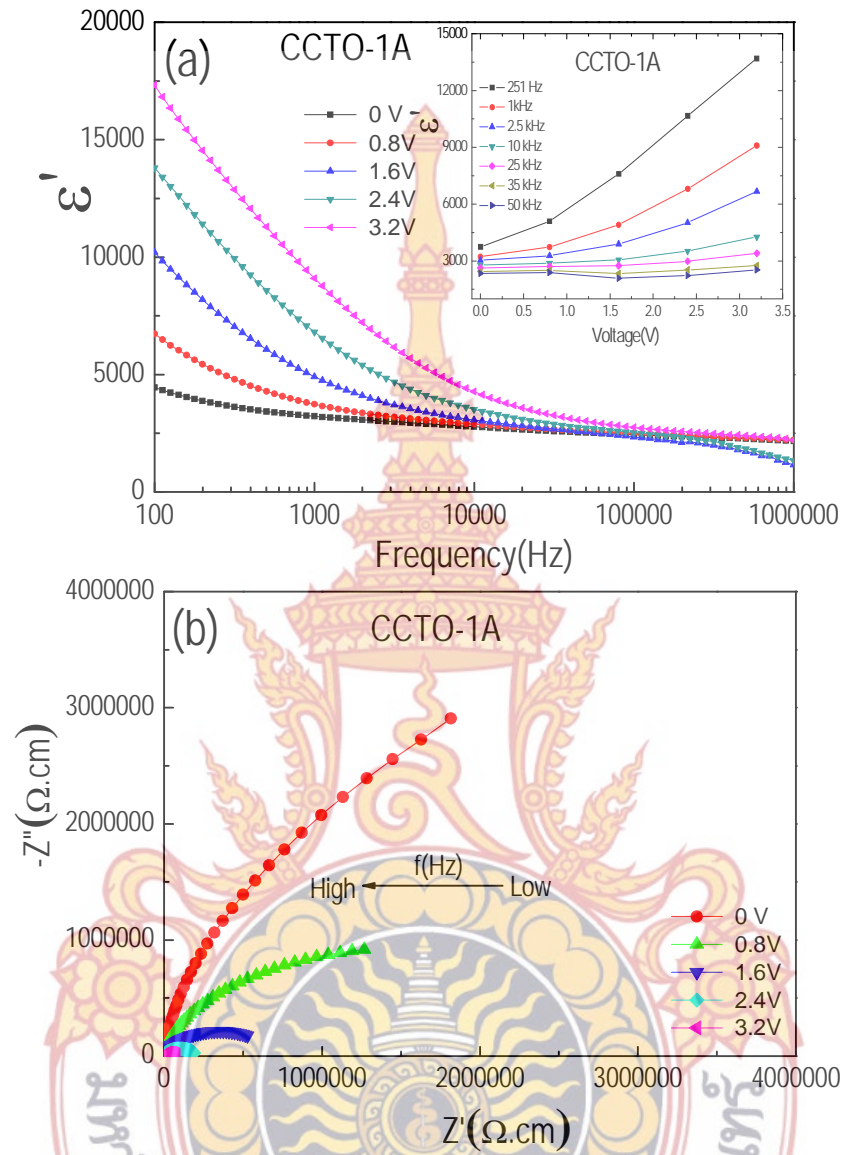
ภาพที่ 4-13 (a) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนกับความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลท์ ของวัสดุ CCTO-1A จากภาพเมื่อค่าความต่างศักย์เพิ่มขึ้นค่าไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้น โดยที่ค่าความต่างศักย์ที่ให้เข้าไปจะเป็นพลังงานที่กระตุ้นให้ประจุอิสระที่ขอบเกรนมีค่าพลังงานมากขึ้นดังนั้นค่าไดอิเล็กตริกจึงมีค่าสูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าไดอิเล็กตริกนี้สอดคล้องกับ ความต้านทานของขอบเกรนที่ลดลง ดังแสดงในภาพที่ 4-13 (b) จากภาพจะเห็นว่าค่าความต้านทานของขอบเกรนลดลงจาก 5.82 M Ω เป็น 0.047 M Ω เมื่อค่าความต่างศักย์เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 3.2 โวลท์ และในขณะที่ค่าความต้านทานของเกรนมีค่าคงที่ที่ 120 Ω โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับค่าความต่างศักย์ที่ให้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการกระตุ้นพลังงานด้วยการให้ค่าความต่างศักย์บิอานกับกระแสตรงจะมีผลโดยตรงกับการลดลงของค่าความต้านทานที่ขอบเกรน ซึ่งการลดลงของค่าความต้านทานที่ขอบเกรนนี้จะส่งผลโดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO-1A ที่เตรียมได้ ภาพแทรกในภาพที่ 4.13 (a) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ 251 Hz 1kHz 2.5 kHz 10 kHz 25 kHz 35 kHz และ 50 kHz เมื่อเทียบกับความต่างศักย์ 0 ถึง 3.2 โวลท์ ภาพที่ 4.14-4.6 (a) และ (b) แสดง

ค่าคงที่ไดโอดีลิก และค่าความต้านทานที่ขอบเกรนเทียบกับค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-2A CCTO-1B และ CCTO-2B ตามลำดับ จากภาพจะเห็นได้ว่า พฤติกรรมของค่าคงที่ไดโอดีลิกในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้เหมือนกันกับวัสดุ CCTO-1A กล่าวคือ ค่าคงที่ไดโอดีลิกจะเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์ เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ และค่าความต้านทานที่ขอบเกรนจะลดลงเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ค่าคงที่ไดโอดีลิก ความต้านทานขอบเกรน (R_{gb}) ความต้านทานของเกรน (R_g) ในวัสดุ CCTO ที่เปลี่ยนแปลงตามความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ แสดงไว้ใน ตารางที่ 4-4

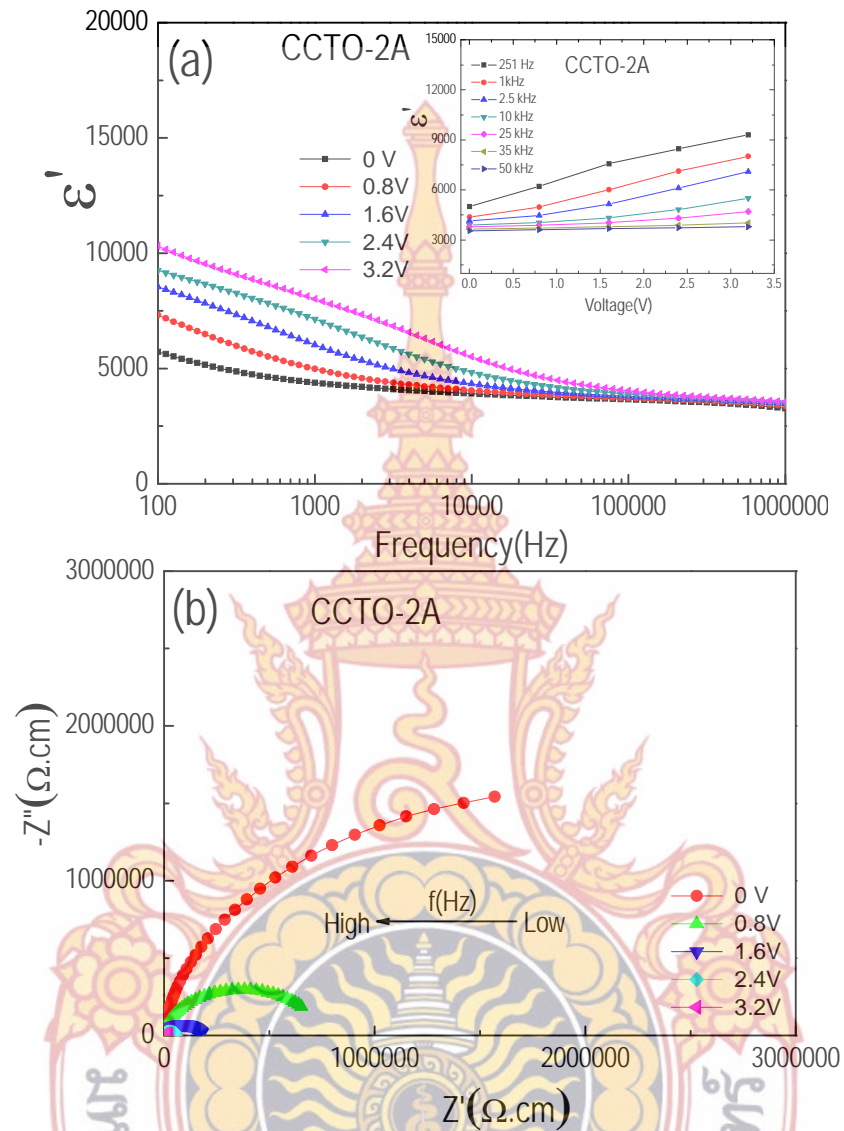
ตารางที่ 4-4 แสดงค่าคงที่ไดโอดีลิก ความต้านทานที่ขอบเกรน (R_{gb}) ความต้านทานที่เกรน (R_g) ในวัสดุ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรไลซิส เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ 0 ถึง 3.2 โวลต์

วัสดุ ตัวอย่าง	ความต้านทานของ เกรน (R_g) 0-3.2V (Ω)	ความต้านทานขอบเกรน (R_{gb}) (M Ω)				
		0 V	0.8 V	1.6 V	2.4V	3.2V
CCTO-1A	120	5.82	1.84	0.43	0.12	0.047
CCTO-2A	75	3.08	0.59	0.14	0.044	0.017
CCTO-1B	62	0.92	0.20	0.05	0.02	0.008
CCTO-2B	21	2.34	1.57	0.53	0.15	0.05

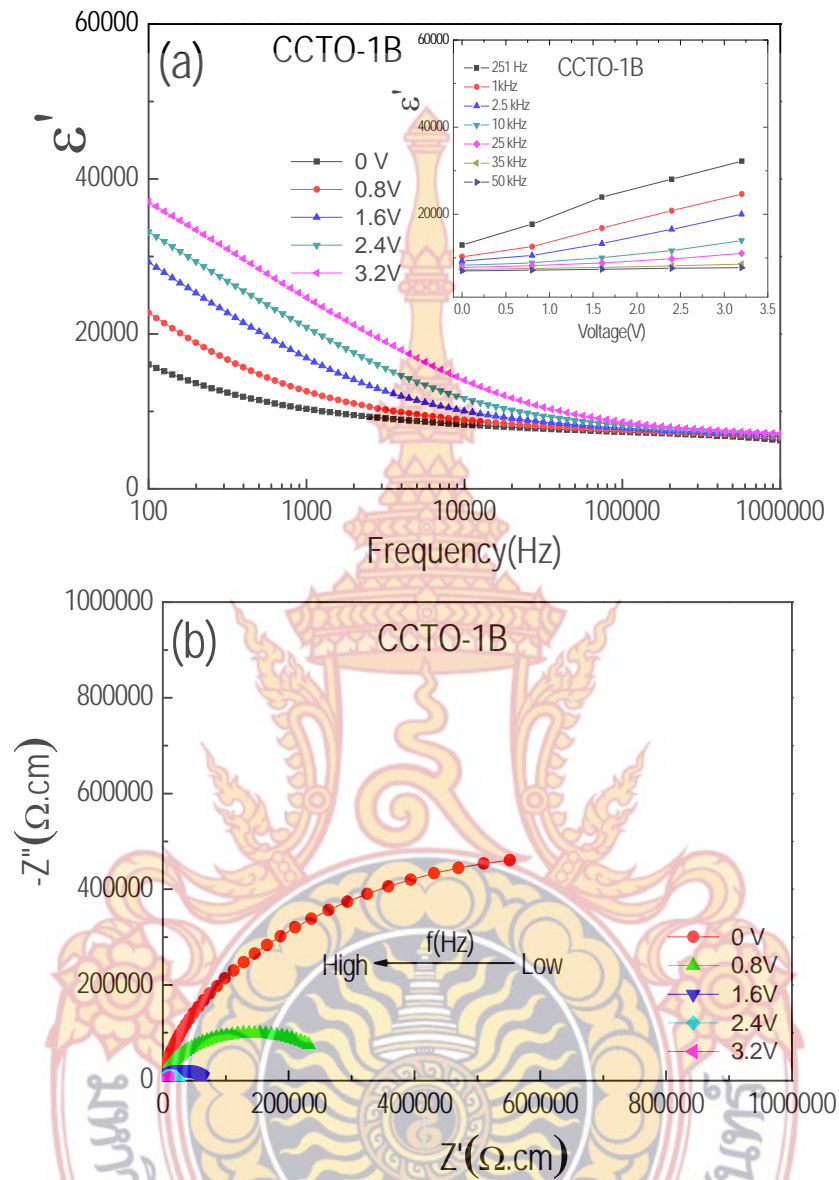




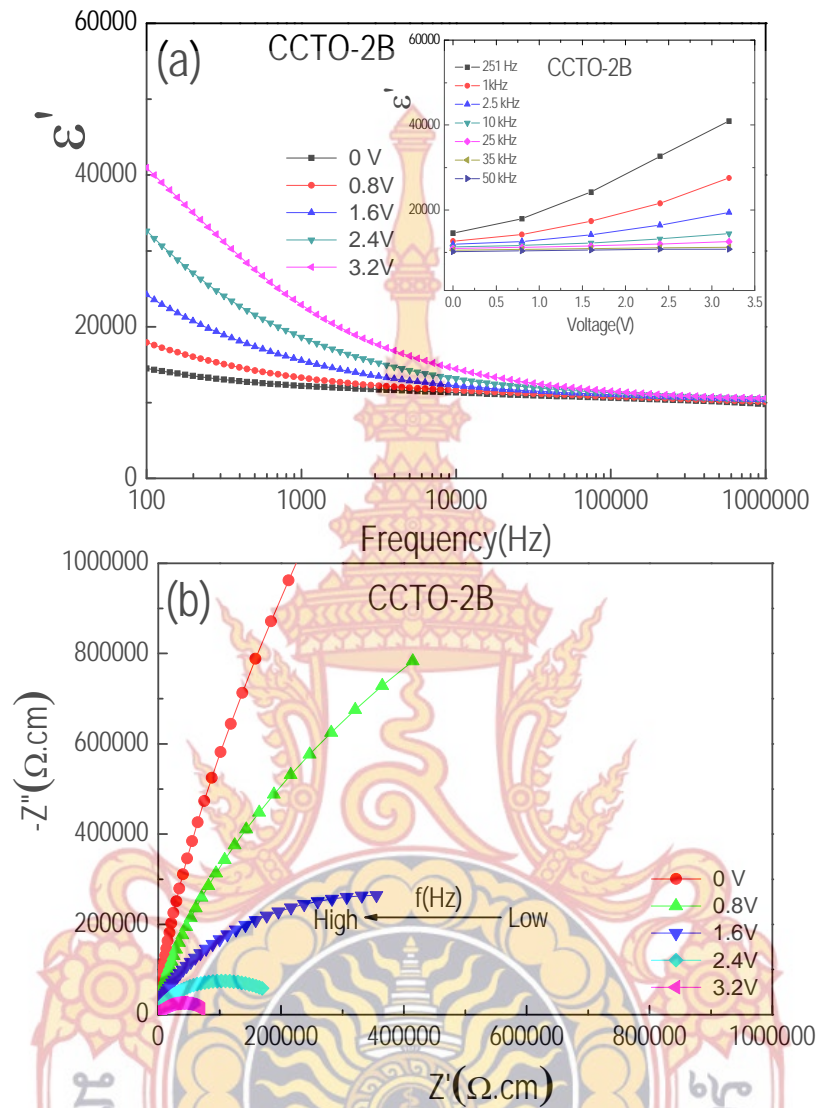
ภาพที่ 4-13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-1A



ภาพที่ 4-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-2A



ภาพที่ 4-15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-1B



ภาพที่ 4-16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ของความต่างศักย์ ในช่วง 0 ถึง 3.2 โวลต์ (a) ภาพแทรกแสดงกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงจาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ส่วนภาพ (b) แสดงค่าความต้านทานของขอบเกรนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ สำหรับวัสดุ CCTO-2B

6. ผลการศึกษาความไม่เป็นเชิงเส้นของกระแสไฟฟ้า (non-ohmic) ในขอบเกรน

เนื่องจากคุณสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นเป็นอีกคุณสมบัติที่บ่งบอกถึงสมบัติของวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ว่าเป็นเพียงพอที่จะนำไปประยุกต์เพื่อใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์หรือไม่ ดังนั้นเพื่อเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ด้วยวิธีสารละลายนี้ไปใช้งาน จึงนำวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้วัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า (current-voltage) ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่องมือ high voltage measurement unit (Keithley Model 247) จาก

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดลอง และค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดที่ทำให้เกิดความไม่เป็นเชิงเส้น (E_b) สามารถหาได้โดยตรงจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) ที่มีค่าเท่ากับ 1 mA.cm^{-2} ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α) คำนวณได้จาก สมการที่ (4-6)

$$\alpha = \frac{\log(J_2 / J_1)}{\log(E_2 / E_1)} \quad (4-6)$$

โดยที่ค่า J_1 และ J_2 คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 mA.cm^{-2} และ 10 mA.cm^{-2}

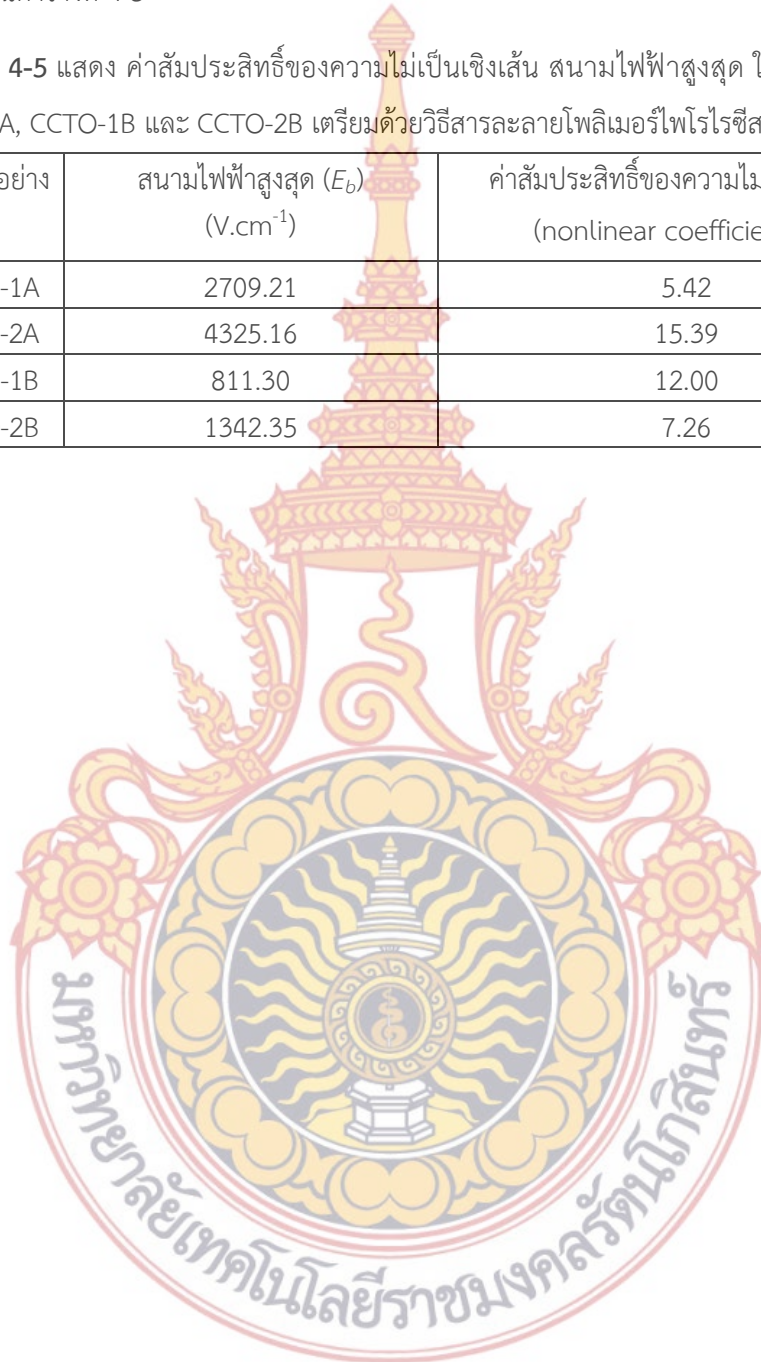
E_1 และ E_2 คือค่าสนามไฟฟ้า ที่สัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 mA.cm^{-2} และ 10 mA.cm^{-2} (หาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง สนามไฟฟ้า (E) และ ความหนาแน่นกระแส (J))

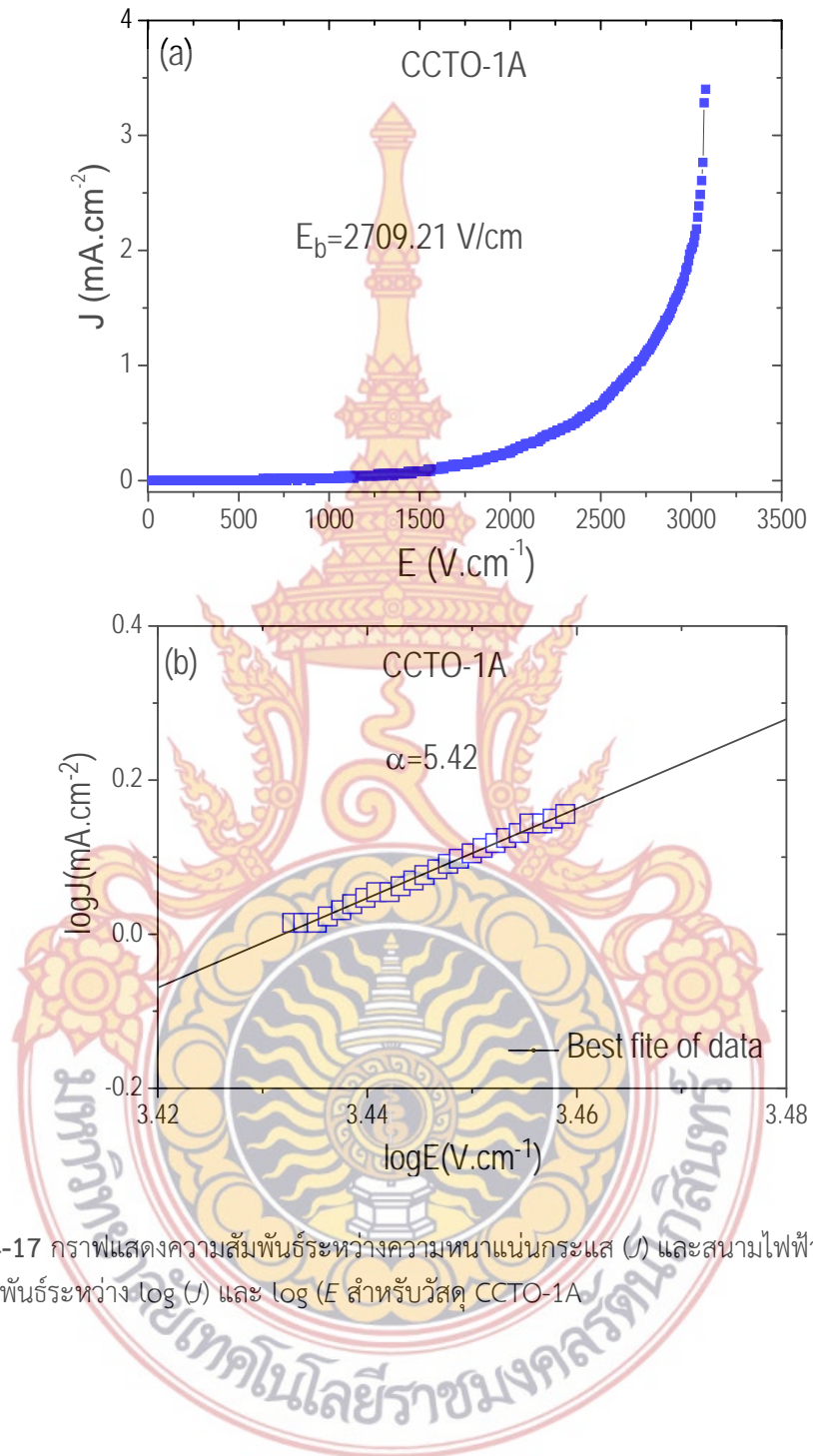
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) และค่าสนามไฟฟ้าที่ทำการศึกษาสำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B แสดงไว้ในภาพที่ 4-17 ถึง 4-20 (a) จากกราฟของวัสดุ CCTO ทั้งหมดที่เตรียมได้จะเห็นว่าเมื่อเราเพิ่มสนามไฟฟ้า จาก 0 V.cm^{-1} ค่ากระแสไฟฟ้าในแต่ละวัสดุจะมีค่าเพิ่มขึ้นโดยค่าความชันของกราฟในแต่ละวัสดุจะมีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) หาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า มีค่าเท่ากับ 1 mA.cm^{-2} ซึ่งเป็นค่ากระแสที่บ่งบอกถึงความเป็น นอน-โอห์มิก ในวัสดุที่เตรียมได้ โดยที่ค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) ในวัสดุใดมีค่ามากแสดงว่าวัสดุที่เตรียมได้นั้นทนต่อค่าสนามไฟฟ้าเพื่อที่จะนำไปใช้งานได้มาก จากการคำนวณสามารถหาค่า E_b สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B มีค่าเท่ากับ 2709.21 4325.16 811.30 1342.35 V.cm^{-1} ซึ่งจากค่าที่คำนวณได้จากกราฟนี้จะสัมพันธ์กับค่าความต้านทานของขอบเกรนในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้แต่จะตรงกันข้ามกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก กล่าวคือในวัสดุ CCTO ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจะมีค่า E_b ต่ำ ส่วนวัสดุ CCTO ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจะมีค่า E_b ต่ำ ส่วนค่า ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α) ของวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ทั้งหมดจะบ่งบอกถึงค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้ ถ้าวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้มีค่า α มาก แสดงว่า วัสดุ CCTO ที่เตรียมได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าอย่างรวดเร็วเมื่อให้สนามไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ อิเล็กทรอนิกส์ จากภาพที่ 4-17 ถึง 4-20 (b) ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α) สำหรับวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B มีค่าเท่ากับ 5.42 15.39 12.00 7.26 ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่าวัสดุ CCTO-2A และ CCTO-1B จะมีค่า α มากพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้ ซึ่งค่า

สนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) และ ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α) แสดงไว้ในตารางที่ 4-5

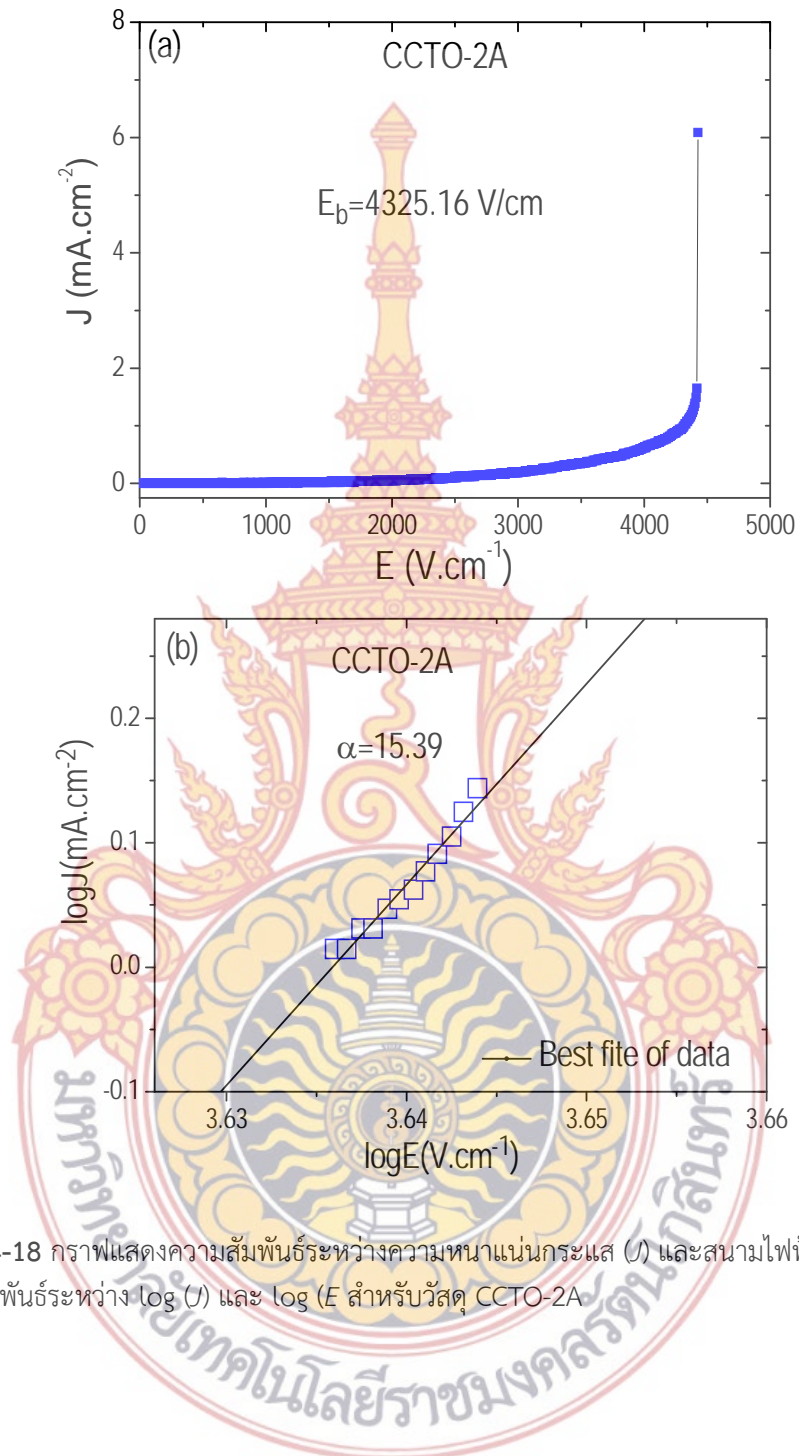
ตารางที่ 4-5 แสดง ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น สนามไฟฟ้าสูงสุด ในวัสดุ CCTO-1A, CCTO-2A, CCTO-1B และ CCTO-2B เตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลีเมอร์ไพโรโรซิส

วัสดุตัวอย่าง	สนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) (V.cm ⁻¹)	ค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient, α)
CCTO-1A	2709.21	5.42
CCTO-2A	4325.16	15.39
CCTO-1B	811.30	12.00
CCTO-2B	1342.35	7.26

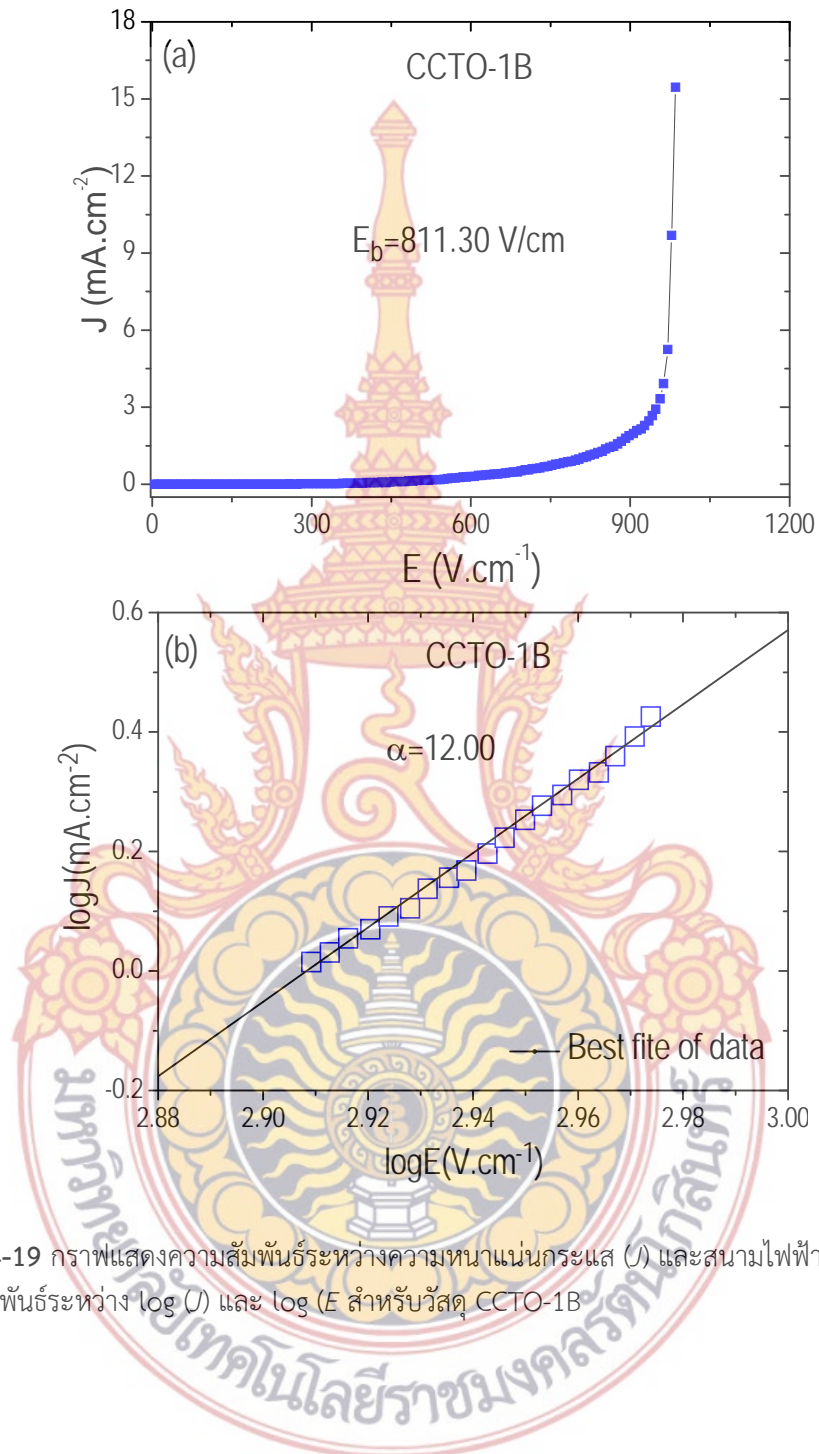




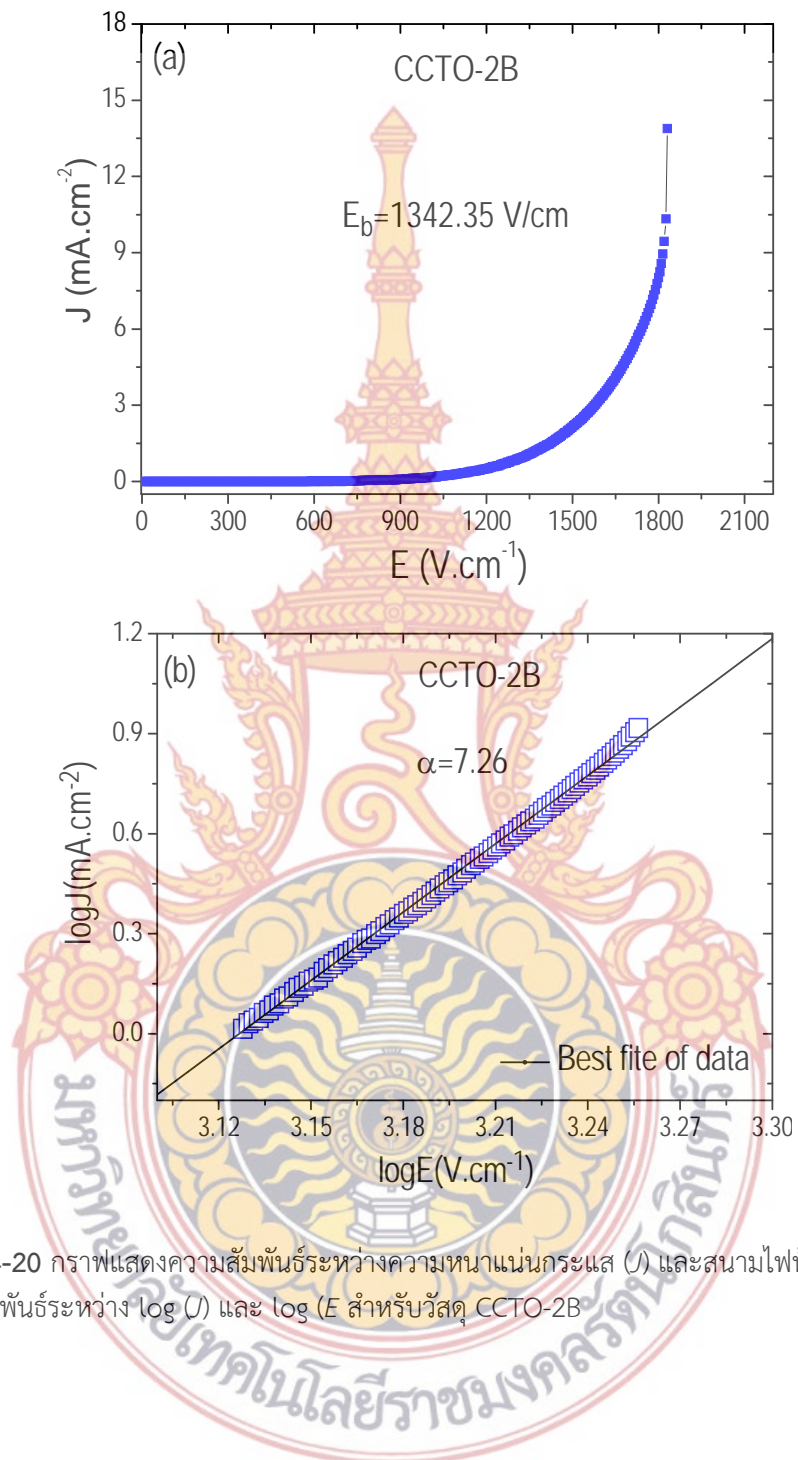
ภาพที่ 4-17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-1A



ภาพที่ 4-18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-2A



ภาพที่ 4-19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-1B



ภาพที่ 4-20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และสนามไฟฟ้า (E) (a) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(J)$ และ $\log(E)$ สำหรับวัสดุ CCTO-2B

บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมผงอนุภาคนาโนแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO) โดยเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างกัน ที่ 800 และ 850 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง ศึกษาขนาดของอนุภาคด้วย TEM ศึกษาโครงสร้างด้วย XRD แล้วนำผงอนุภาคนาโนของ CCTO ที่ได้ไปขึ้นรูป (sinter) ที่อุณหภูมิ 1020 และ 1050 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ ศึกษา ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์การสูญเสียไดอิเล็กตริก ผลของการนำไฟฟ้าที่ของเกรน และผลความต่างศักย์ย้อนกลับกระแสตรงที่ขอบเกรน ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองทั้งหมดได้ดังนี้

1. สรุปผลงานวิจัย

1.1. งานวิจัยนี้สามารถเตรียมผงอนุภาคนาโนแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตบริสุทธิ์ มีขนาด 30 และ 45 นาโนเมตร สำหรับผง CCTO ที่แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 800 และ 850 องศาเซลเซียส ด้วยวิธีการละลายโพลิมเมอร์ไพโรไลซิส โดยผงอนุภาคนาโน CCTO ที่เตรียมได้ไม่จับตัวกันเป็นก้อนและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยที่เมื่ออุณหภูมิแคลไซด์เพิ่มขึ้นขนาดของผงอนุภาค CCTO จะมีค่าเพิ่มขึ้น

1.2. ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสำหรับวัสดุ CCTO ตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงสมบัติเป็นไอออนที่ไดอิเล็กตริกทุกๆ ตัวอย่าง และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิที่เผาขึ้นรูปวัสดุ โดยที่วัสดุ CCTO ที่เตรียมได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') อยู่ในช่วง 4300 ถึง 12000 และมีค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) อยู่ในช่วง 0.428 ถึง 0.978 ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ (kHz) และวัสดุ CCTO เผาแคลไซด์ที่ 850 องศาเซลเซียส แล้วขึ้นรูปที่ 1050 องศาเซลเซียส (CCTO-2B) มีค่าไดอิเล็กตริกมากที่สุดที่ 12000 และมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียต่ำสุดที่ 0.0428 ซึ่งที่เตรียมได้ดังกล่าวนี้มีความเป็นไปได้สำหรับประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือไมโครอิเล็กทรอนิกส์

1.3. ผลของการเพิ่มความต่างศักย์ย้อนกลับกระแสตรง จาก 0 ถึง 3.2 โวลต์ ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น ในทุกวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เพิ่มขึ้นนี้สอดคล้องกับ ค่าพลังงานที่เพิ่มให้กับประจุอิสระที่ขอบเกรน ซึ่งค่าพลังงานที่เพิ่มขึ้นของประจุอิสระนี้สัมพันธ์กับการลดลงของค่าความต้านทานที่ขอบเกรน และค่าแทนเจนต์การสูญเสียที่เพิ่มขึ้นในทุก วัสดุ CCTO ที่เตรียมได้เนื่องเมื่อความต้านทานของขอบเกรนน้อยลงทำให้ความสามารถในการข้ามขอบเกรนของประจุอิสระเพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับแบบจำลองแบบชั้นฉนวน (internal layer capacitance model)

1.4. การศึกษาผลของการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (non ohmic) ในวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ ค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_b) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซด์ ซึ่งสอดคล้องกันกับการเพิ่มขึ้นของอนุภาคและมีค่าลดลงเมื่อ อุณหภูมิเผาขึ้นรูปสูงขึ้น และสอดคล้องกับการลดลงของขอบเกรน ส่วนค่า

สัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้น (α) จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเคลวิน ในวัสดุ ที่เผาขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1020 องศาเซลเซียส (CCTO-1A และ CCTO-2A) แต่จะมีค่าลดลงเมื่อเผาขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1020 องศาเซลเซียส (CCTO-1B และ CCTO-2B) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า (E_b) และค่า (α) สัมพันธ์กันกับการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานที่ของเกรน

2. ข้อเสนอแนะ

2.1 เนื่องจากค่าแทนเจนต์การสูญเสียในวัสดุที่เตรียมได้ มีค่ามากอยู่สำหรับ วัสดุตัวอย่างที่เตรียมได้บางอย่าง ควรมีการเติมสารเจือ หรือ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการวัดค่ามากกว่านี้เพื่อเพิ่มข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือ

2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิ และการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

2.3 การนำวัสดุเจแอนท์ไดอิเล็กตริกที่เตรียมได้ไปใช้งานจริง จะอยู่ในรูปแบบที่เป็นฟิล์มบาง ดังนั้น ควรมีการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยการเตรียมเป็นฟิล์มบาง



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 $BaTiO_3$ -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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” **Phys. Rev. B.** 70, 172102.
- [22] J.L. Zhang, et al. (2005) “Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures” **Appl. Phys. Lett.** 87, 142901.
- [23] A.R. West, et al. (2004) “Novel high capacitance materials:- $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” **J. Eur. Ceram. Soc.** 24, 1439–1448.
- [24] B.A. Bender, et al. (2005) “The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” **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, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” **Mater. Lett.** 57, 2443.
- [26] V. Briz'e, et al. (2006) “Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” **Mater. Sci. Eng. B.** 129, 135–138.
- [27] W. Kobayashi, et al. (2005) “ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ 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.)	สาขาวิชาฟิสิกส์	พศ. 2553
ปริญญาโท	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วท.ม.)	สาขาวิชาฟิสิกส์	พศ. 2546
ปริญญาตรี	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.)	สาขาวิชาฟิสิกส์	พศ. 2542
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ
 - วัสดุโพลิเมอร์ที่ไดอิเล็กตริก
 - การเตรียมวัสดุโพลิเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร
 - วัสดุแม่เหล็กคอปเปอร์ออกไซด์
6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย
 - หัวหน้าโครงการวิจัย เรื่อง ผลของความตึงเครียดย้อนกลับกระแสนำต่อคุณสมบัติโพลิเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเตรียมด้วยวิธีสารละลายโพลิเมอร์ไพโรไลซิสงบประมาณแผ่นดิน ปี 2556 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
 - ผู้ร่วมโครงการวิจัย เรื่อง ความไม่เป็นเชิงเส้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเตรียมด้วยวิธีสารละลายวุ้นทางจระเข้ ปี 2555 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีและบูรณาการมหาวิทยาลัยขอนแก่น
 - ผู้ร่วมโครงการวิจัย เรื่อง การเตรียมและความเป็นโพลิเมอร์ที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุคอปเปอร์ออกไซด์เตรียมด้วยวิธีสารละลาย ปี 2554 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีและบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น