



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาอัตราส่วนของ $\text{AgNbO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ที่เหมาะสม
เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำงานในอุณหภูมิสูง

The Study on Ratio of $\text{AgNbO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics for
Development to a High Temperatures Electronic Device



T137657

ดร. วรวิมล มรรคเจริญ

นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา

RCH

๐๒๘๕๑

๒๕๕๗

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วันเดือนปี: 13 ก.ค. 2558

137657

b. 12695932

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาอัตราส่วนของ $\text{AgNbO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ที่เหมาะสม เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำงานในอุณหภูมิสูง

แหล่งเงิน เงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 70,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ ตุลาคม 2556 ถึง กันยายน 2557

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

ดร. วรวุฒิ มรรคเจริญ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

บทคัดย่อ

ในการทดลองนี้เราได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และ โครงสร้างโดยใช้แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเซรามิกส์ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีการบดย่อยผสมด้วยเม็ดบอลเซรามิกส์ และวิธีการบดผสมด้วยการสั่นด้วยความถี่เพื่อศึกษาขนาดของเกรนที่แตกต่างจากวิธีการเตรียมต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิการทำงานซึ่งพบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมด้วยการสั่นด้วยความถี่ที่ทำการเผาอบผืนที่ 1000°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นั้นให้ค่าคงที่ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการบดย่อยด้วยเม็ดบอลเซรามิกส์ และยังมีสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่ต่ำกว่าอีกด้วยในช่วงความถี่ 10-100 kHz

คำสำคัญ : ค่าไดอิเล็กทริก, แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต, ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

Research Title: The Study on Ratio of $\text{AgNbO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics for Development to a High Temperatures Electronic Device.

Researcher: Dr. Worawut Makcharoen, Miss Kamonwan Boonpira

Faculty: College of data storage Innovation **Department:**

ABSTRACT

In this work, we report the dielectric properties and microstructure of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics, it were prepared with different techniques. The ball-milling and vibromilling techniques were used in this study. The dielectric constant (ϵ_r) of CCTO ceramic samples, which were prepared by the vibro-milling and sintered at 1100°C for 4h have had a higher dielectric constant of CCTO ceramics which were prepared by the ball milling technique. These vibro-milled CCTO ceramics also possess excellent dielectric constant even at the higher frequency (10–100 kHz) while their dielectric loss is having still under 0.1 at temperatures not over 100°C . This vibro-milled CCTO ceramics offer a promising candidate for resistance random access memory applications, especially in the frequency range of 10–100 kHz.

Keywords : dielectric constant, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, dopopants

ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องขอแสดงความขอบคุณผู้ให้การช่วยเหลือทั้งทางด้านการทดลองและอุปกรณ์การวิเคราะห์ข้อมูลทั้ง วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล ที่ให้ความช่วยเหลือทั้ง โอกาสในการวิจัยแหล่งทุน และห้องทดลอง และเตรียมการทดลอง และภาควิชาฟิสิกส์ และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ที่ช่วยเหลือในการวิเคราะห์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในการวิจัยนี้เป็นอย่างยิ่ง และในงานวิจัยนี้ได้รับความช่วยเหลือจากการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุน เงินวิจัยเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 ที่สนับสนุนงบประมาณ และให้โอกาสคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษา เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาความสามารถของผู้วิจัย และสามารถเผยแพร่งานวิจัยเพื่อพัฒนาความรู้แก่สังคมต่อไป

ดร. วรวิทย์ มรรคเจริญ
นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 สมมุติฐานงานวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	4
2.1.1 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties).....	4
2.1.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant).....	5
2.1.3 การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss tangent).....	9
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	11
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	17
3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	17
3.2 การตรวจสอบสมบัติกายภาพ.....	18
3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา (Shrinkage).....	18
3.2.2 การหาความหนาแน่น (Density).....	19
3.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกส์.....	19
3.2.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกส์.....	20
3.2.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity).....	20
3.2.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและกระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้า.....	21

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์.....	22
บทที่ 4 ผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	24
4.1 ผลการวิจัย	24
4.2 ข้อเสนอแนะ.....	32
บทที่ 5 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	33
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก.....	35
ภาคผนวก ก สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย.....	36
ประวัตินักวิจัย.....	37

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO.....	4
2.2 กระบวนการโพลาริเซชันแบบต่าง ๆ.....	6
2.3 ปริซึมมูลฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน	7
2.4 บทบาทของสาร ไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ	7
2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสาร ไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ	9
2.6 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ในกลุ่ม $A Cu_3 Ti_4 O_{12}$	11
2.7 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ $CaCu_3 Ti_4 O_{12}$	12
2.8 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO ที่ความหนาต่างๆกัน	13
2.9 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ความถี่ต่างๆกัน.....	13
2.10 The resistance, RHRS and RLRS, endurance and the RHRS / RLRS ratio of CCTO films annealed at 500 °C.	14
2.11 ค่าความต่างศักย์ทั้งภาวะ SET และ RESET ของ CCTO ที่ผ่านการอบอ่อนที่ อุณหภูมิที่แตกต่างกัน	15
2.12 Turn-on voltage (VON) and turn-off voltage (VOFF) of CCTO films as the function of annealing temperature	15
2.13 Resistance ratio, RHRS/RLRS, as the function of the annealing	16
2.14 The resistance, RHRS and RLRS, endurance and the RHRS/RLRS ratio of CCTO films annealed at 800 °C.	16
3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer).....	18
3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A ณ ศูนย์วิจัยและ บริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	20
3.3 แผนภาพวงจรที่ใช้ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ ค่าสนามไฟฟ้า.....	22

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การพัฒนาารุ่นต่อไปของหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน (NVM) ได้ดึงดูดความสนใจของนักวิจัยอย่างกว้างขวางเนื่องจากความทรงจำแบบเดิมได้ใกล้ถึงขีดจำกัดของการพัฒนา ได้มีการทดลองและพัฒนาศึกษาหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนในหลายรูปแบบ เช่น หน่วยความจำเข้าถึงโดยเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบสุ่ม (ferroelectric random access memory (FeRAM)), หน่วยความจำเข้าถึงโดยแม่เหล็กแบบสุ่ม (magnetic random access memory (MRAM) และหน่วยความจำเข้าถึงโดยสารกึ่งตัวนำอินทรีย์และความต้านทานแบบสุ่ม (organic semiconductor and resistance random access memory (RRAM)) จากการศึกษาพัฒนารูปแบบต่างๆของหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนนั้น RRAM มีความเหมาะสมในสมบัติ nonvolatility และการนำไปใช้ในหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน (NVM) ได้สูง เพราะมีความเร็วในการทำงานสูงทั้งอ่านและเขียน มีขนาดของเซลล์แต่ละเซลล์มีขนาดเล็ก, ใช้พลังงานต่ำ และมีราคาถูก โดยปรากฏการณ์การเปลี่ยนความต้านทานได้มีการศึกษาในวัสดุหลักๆสองกลุ่ม คือออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเช่น TiO_2 , NiO , และ ZrO_2 และอีกกลุ่มคือวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ดังกล่าวเช่น $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

วัสดุเซรามิกส์ประเภทไดอิเล็กทริก และแม่เหล็กกำลังได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนที่เกี่ยวข้องกับสถานะของแข็ง การนำเซรามิกส์อิเล็กทริกไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุ ในวงจรไฟฟ้า การมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์สูง ๆ สามารถนำมาเป็นสิ่งประดิษฐ์ด้านไมโครเวฟ ทั้งนี้ต้องทำให้มีขนาดที่เล็กลงเพื่อเป็นตัวกรองสัญญาณไฟฟ้าที่มีตัวประกอบเป็น $1/\sqrt{\epsilon}$

จากการศึกษาพบว่าแม้ CCTO จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงแต่ค่าสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) สูงตามไปด้วย ผู้วิจัยจึงมีความคิดที่จะปรับปรุงสมบัตินี้ให้ดีขึ้นด้วยการเจือธาตุโลหะเข้าไปในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อทำให้ค่าสูญเสียทางไฟฟ้าลดลงในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ยังคงมีค่ามากพอ และทำการเตรียมตัวอย่างในรูปของฟิล์มบางเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นหน่วยความจำแบบตัวต้านทานแบบสุ่ม (resistance random access memory (RRAM))

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไขขององค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
3. เพื่อศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ ของฟิล์มบางที่เตรียมขึ้น
4. เพื่อศึกษาเงื่อนไขขององค์ประกอบในการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานในการเป็นตัวเก็บประจุ
5. เพื่อพัฒนาความรู้ ความสามารถทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี เพื่อเพิ่มพูนทักษะในการทำวิจัย รวมทั้งศักยภาพ และความเป็นสากลด้านความรู้ทางวิทยาศาสตร์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ
2. ศึกษาเงื่อนไขขององค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
3. ศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ ของฟิล์มบางที่เตรียมขึ้น
4. ศึกษาเงื่อนไขขององค์ประกอบในการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานในการเป็นตัวเก็บประจุ

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาวรรณกรรม ข้อมูล และบทความที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษา และออกแบบการทดลอง พร้อมทั้งติดต่อจัดซื้อสารเคมี และวัสดุที่ใช้ เครื่องมือที่ใช้ เครื่องมือหรือวิธีการทดสอบ
3. เลือกวิธีการเตรียมตัวอย่างทดลอง หาสภาวะการเตรียมที่ต้องการ วิธีการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางกายภาพ ของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้
4. พัฒนาให้ได้ตัวอย่างที่มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการไปประยุกต์สำหรับการเป็นตัวเก็บประจุ พร้อมกับออกแบบและเตรียมสารตัวอย่างที่เหมาะสมที่ได้เพื่อใช้เป็นเป้าสำหรับการใช้ปลูกฟิล์มบาง ของ CCTO ต่อไป
5. ทดสอบสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างที่เตรียมได้ พร้อมทั้งหาองค์ประกอบ หรือแก้ไขเพื่อให้ได้ตัวอย่างที่เหมาะสม
6. เก็บข้อมูล และวิเคราะห์ผลการทดลอง
7. สรุปผลการดำเนินงาน

1.5 สมมุติฐานงานวิจัย

การเตรียม CCTO นั้นต้องคำนึงถึงวิธีการกระบวนการ และเงื่อนไขในการเตรียมเพราะจะมีผลต่อค่าทางไฟฟ้าอย่างเห็นได้ชัดซึ่งถ้าสามารถหาเงื่อนไขการเตรียมหรือองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้จะสามารถนำ เซรามิกส์ CCTO ไปประยุกต์ใช้ในงานทดลองที่หลากหลายได้ทำให้สามารถลดขนาดหรือเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ให้สูงขึ้นได้

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

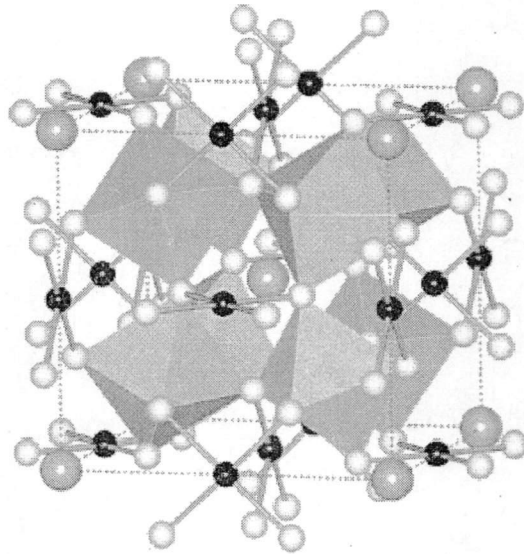
1. เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ในการเตรียมตัวอย่างเซรามิกส์ และหาองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้
2. เพื่อพัฒนาการใช้เครื่องมือในการเตรียมในขั้นตอนต่างๆ และเครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าทางไฟฟ้า
3. เพื่อพัฒนาความรู้ในการใช้เครื่องมือ Scanning electron microscope (SEM)
4. เพื่อพัฒนาความรู้ในการใช้เครื่องมือ DC & RF Sputtering
5. เพื่อพัฒนาความรู้ในการเตรียมเซรามิกส์
6. การทดสอบสมบัติทางกายภาพ และการวัดค่าทางไฟฟ้า

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

สารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: CCTO) นั้นเป็นสารเซรามิกส์ ที่ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของ $A\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นกลุ่มของเซรามิกส์ที่มีค่าไดอิเล็กทริก สูง โดยที่ CCTO มีโครงสร้างเป็นคิวบิก ที่มีโครงสร้างเชิงซ้อน ซึ่งมี TiO_6 เรียงตัวแบบ Octahedra แล้วมีอะตอมของ ทองแดง (Cu) มีพันธะกับอะตอมของออกซิเจนอีก 4 อะตอม และมีอะตอมของแคลเซียมไม่มีพันธะแทรกอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งลักษณะการเรียงตัวแสดงดังรูปที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO [3]

2.1.1 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

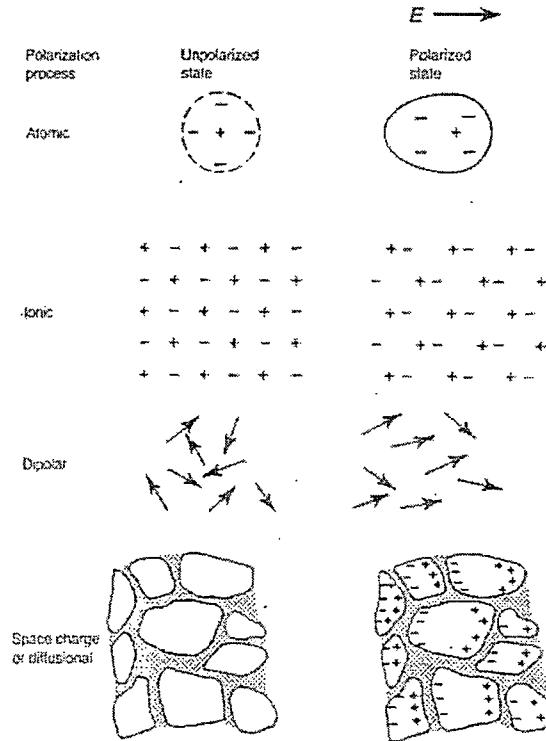
สารที่มีสมบัติเป็น ไดอิเล็กทริก คือ สารที่มีสมบัติเป็นฉนวนที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บอกความสามารถในการเก็บประจุของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆ หรือบอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกนั้นๆ จะเพิ่มเป็นกี่เท่าตัวของตัวเก็บประจุสูญญากาศ

ทั้งนี้สารทุกชนิดจะประกอบด้วยส่วนย่อยที่เรียกว่า โมเลกุล ซึ่งโมเลกุลปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน โดยมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวภายในอะตอม เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับ โมเลกุลจะทำให้โมเลกุล

เกิดการแยกประจุ โดยกลุ่มประจุบวกจะถูกผลักไปในทิศทางตามสนามไฟฟ้า และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางสวนทางกับสนามไฟฟ้า ดังนั้นโมเลกุลทุกโมเลกุลของสารก็จะก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่(dipole moment) เล็กๆ และชี้ในทิศทางเดียวกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ซึ่งสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) นอกจากนี้ยังมีสารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่มีโมเลกุลก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่อยู่แล้ว แต่ทิศทางของขั้วคู่ไฟฟ้า(electric dipole) ชี้ในทิศทางไม่เป็นระเบียบและเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำต่อโมเลกุล จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่าโมเลกุลมีขั้ว (polar molecule) และเรียกโมเมนต์ประเภทนี้ว่าขั้วคู่ถาวร (permanent dipole)

2.1.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติในสนามไฟฟ้าสถิต(Dielectric in static electric fields) คือเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สนามไดอิเล็กทริกในอุดมคติ จะไม่มีการนำพาของประจุในช่วง พิสัยยาวเกิดขึ้น จะมีก็เพียงการจัดเรียงประจุกันใหม่อย่างจำกัดเท่านั้น จึงต้องอาศัยโมเมนต์ขั้วคู่(dipole moment) และเรียกว่าการเกิดขั้วหรือการโพลาไรเซชัน(polarization) การเกิดโพลาไรเซชันระดับอะตอม (ซึ่งมีอยู่ในวัสดุทุกชนิด) นั้นเป็นการกระจัดของอิเล็กตรอนในอะตอมที่สัมพันธ์กับตำแหน่งของนิวเคลียส สำหรับในวัสดุไอออนิกจะมีการเกิดโพลาไรเซชันแบบไอออนิกเกี่ยวข้องกับการกระจัดสัมพัทธ์ของแคตไอออนและแอนไอออนเพิ่มเติมเข้ามาอีก โดยสนามไฟฟ้าที่ใช้จะไปทำการจัดวางทิศทางของโมเลกุลภายในวัสดุเสียใหม่ ส่วนการเกิดโพลาไรเซชันแบบประจุอวกาศ(space charge polarization) นั้นจะเกี่ยวข้องกับการขนส่งของพาหะนำประจุที่เป็นไปอย่างจำกัดจนกระทั่งพาหะเหล่านี้มาหยุดคั่งอยู่ที่บริเวณกำแพงพลังงานศักย์ ซึ่งอาจจะเป็นขอบเกรนหรือขอบเฟส(phase boundary) ก็ได้ โดยบริเวณการเกิดโพลาไรเซชันแบบต่าง ๆ นั้นได้แสดงไว้ในรูป 2.2



ภาพที่ 2.2 กระบวนการโพลาไรเซชันแบบต่าง ๆ

โดยหลักการพื้นฐานแล้วขั้วคู่ไฟฟ้าจะประกอบด้วยสองจุดประจุที่มีขนาดเท่ากัน แต่มีทิศทางตรงข้ามกัน อยู่ห่างกันเป็นระยะ $\chi\delta$ ซึ่งค่าโมเมนต์ขั้วคู่ p ของแต่ละขั้วคู่ไฟฟ้านั้นสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$P = Q\delta x \tag{2.1}$$

ซึ่งเป็นเวกเตอร์ที่มีความเป็นบวกลบอยู่ในแนวเส้นตรงที่ลากจากจุดลบ ไปยังจุดบวก

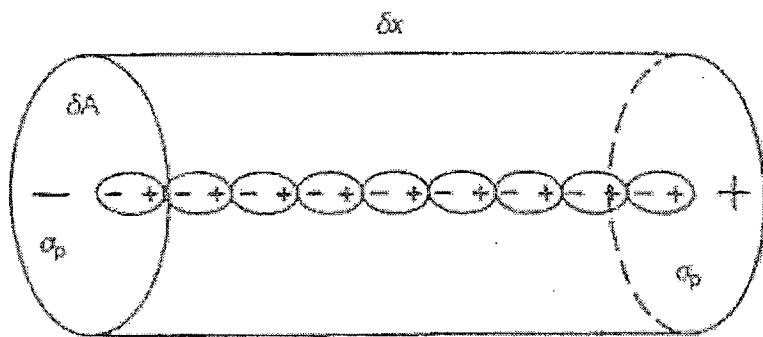
วัสดุที่มีการเกิดโพลาไรเซชันนั้นก็เปรียบเสมือนกับปริซึมขั้วคู่มูลฐาน (elementary dipole prisms) ที่มีความหนาแน่นประจุของพื้นผิวหน้าที่อยู่ตรงปลายปริซึมด้านหนึ่งเป็น $+\sigma_p$ และอีกด้านหนึ่งเป็น $-\sigma_p$ ดังในรูป 2.3 สำหรับค่าโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยของปริมาตรของวัสดุนั้นจะเรียกว่า การเกิดขั้วหรือโพลาไรเซชัน P และสามารถมีการเปลี่ยนแปลงไปได้ในแต่ละย่าน จากรูป 2.3 จะได้ขนาดของเวกเตอร์ต่างๆเป็น

$$\delta_p = \sigma_p \delta A \delta x = \sigma_p \delta V$$

หรือ

$$\frac{\delta p}{\delta V} = P = \sigma_p \tag{2.2}$$

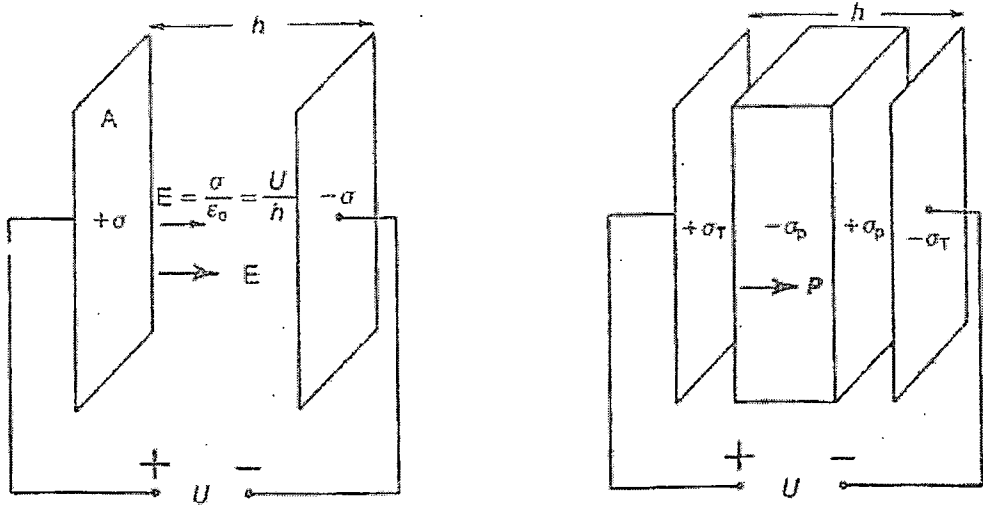
โดยทั่วไปแล้ว $\sigma_p = n \cdot P$ เมื่อ n เป็นเวกเตอร์หน่วยที่พุ่งตั้งฉากตรงออกมาจากพื้นผิวล้อมปิดของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน



ภาพที่ 2.3 ปริซึมมุมฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน

ความสัมพันธ์ที่สำคัญหลายอย่างนั้น สามารถพบได้จากการพิจารณาถึงอิทธิพลของการนำสารไดอิเล็กทริกมาใส่เข้าไปในช่องว่างที่อยู่ระหว่างแผ่นระนาบคู่ของตัวเก็บประจุดังแสดงในรูป 2.4 ซึ่งจากทฤษฎีของเกาส์ (Gauss's theorem) นั้นสนามไฟฟ้า E ทั้งที่อยู่ระหว่างและที่ตั้งฉากอยู่กับแผ่นระนาบคู่ขนานที่มีความหนาแน่นประจุบนพื้นผิว σ และมีสุญญากาศกั้นอยู่จะมีค่าเป็น

$$E = \sigma / \epsilon_0 \tag{2.3}$$



ภาพที่ 2.4 บทบาทของสารไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ

เนื่องจากมีการให้ความต่างศักย์ขนาดเท่ากันของสถานะ (ก) และ (ข) ดังนั้น E จึงเป็นเช่นเดิมในกรณี (ข) นั้น ความหนาแน่นประจุที่มาจากเกิดโพลาริเซชัน σ_p บนผิวหน้าของสารไดอิเล็ก

เล็กทริกจะไปหักล้างกับความหนาแน่นประจุรวม σ_T บางส่วนที่อยู่บนแผ่นระนาบ ด้วยเหตุนี้ความหนาแน่นประจุยังผลทำให้เกิด E ในกรณี(ข) จึงลดลงเหลือเพียง $\sigma_T - \sigma_p$ และจะได้ว่า

$$E = \frac{\sigma_T - \sigma_p}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

ความหนาแน่นประจุโดยรวม σ_T จะสมมูลกันกับขนาดของเวกเตอร์การกระจัดทางไดอิเล็กทริก D ดังนั้นจึงได้ว่า

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.5)$$

ถ้าสารไดอิเล็กทริกที่พิจารณาอยู่นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเชิงเส้น การเกิดโพลาไรเซชันก็จะเป็นสัดส่วนกับค่าสนามไฟฟ้าที่อยู่ภายในตัวของวัสดุ ซึ่งถือว่าเป็นกรณีแบบปรกติทั่วไป และจะได้ว่า

$$P = \chi_e \epsilon_0 E \quad (2.6)$$

เมื่อค่าคงที่ไร้หน่วยอย่างใด (χ_e) เป็นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) โดยปรกติแล้ว χ_e เป็นเทนเซอร์ (tensor) ลำดับที่สอง ถ้าสมมติว่า P และ E นั้นร่วมเป็นเส้นตรงกัน χ_e จะเป็นสเกลาร์ (scalar) อย่างง่ายและจาก (2.4) และ (2.5) จะได้ว่า

$$D = \epsilon_0 E + \chi_e \epsilon_0 E = (1 + \chi_e) \epsilon_0 E \quad (2.7)$$

เนื่องจาก $D = \sigma_T$,

$$\frac{Q_T}{A} = (1 + \chi_e) \epsilon_0 \frac{U}{h} \quad (2.8)$$

เมื่อ Q_T เป็นค่าประจุรวมบนแผ่นตัวเก็บประจุ ดังนั้นจึงได้ค่าความจุ (C) เป็น

$$C = \frac{Q_T}{U} (1 + \chi_e) \epsilon_0 \frac{A}{h} \quad (2.9)$$

เนื่องจากสุญญากาศนั้นมีสภาพรับไว้ได้เป็นศูนย์ ตัวเก็บประจุที่เป็นเพียงแผ่นคู่ขนาดอันว่างเปล่าจึงมีค่าความจุ (C_0) เป็น

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{h} \quad (2.10)$$

ถ้านำสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพรับไว้ได้ χ_e มาใส่ไว้ในช่องว่างระหว่างแผ่นคู่ขนานก็จะทำให้ค่าความจุเพิ่มขึ้นด้วยค่าตัวประกอบ $1 + \chi_e$ ซึ่งสภาพยอม (permittivity) หรือ ϵ ของสารไดอิเล็กทริกนั้นสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e) \quad \text{เมื่อ} \quad \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e)\epsilon_r$$

ดังนั้น ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นคู่ขนาน เป็นดังความสัมพันธ์

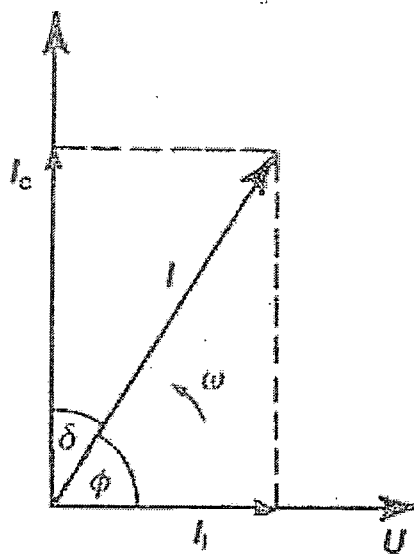
$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{h} \quad (2.11)$$

เมื่อ ϵ_r เป็นสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่นิยมเรียกกันว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารไดอิเล็กทริกนั่นเอง

2.1.3 การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss tangent)

เมื่อสารไดอิเล็กทริกอยู่ในสนามกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสที่ไหลผ่านสารไดอิเล็กทริกจะมีเฟสหน้าหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กทริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา ดังรูป

2.5



ภาพที่ 2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสารไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ

ด้วยเหตุนี้จึงเกิดการสูญเสียพลังงาน โดยการสูญเสียพลังงานเฉลี่ยสามารถหาได้โดยพิจารณา กระแสที่ทำให้เกิดการสูญเสีย I

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T U_0 \sin(\omega t) I_0 \cos(\omega t - \delta) dt \quad (2.12)$$

ทำการอินทิเกรตสมการ(2.12) จะได้

$$P = \frac{1}{2} I_0 U_0 \sin \delta$$

เนื่องจาก $I_0 = I_c / \cos \delta$ และ $I_c = \omega U_0 C$ ดังนั้น พลังงานที่สูญเสียเฉลี่ย คือ

$$P = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta$$

เมื่อ $U_0/\sqrt{2}$ และ $I_0/\sqrt{2}$ คือความต่างศักย์รากที่สองของกำลังสองเฉลี่ย(rms voltage) และ รากที่สองของกำลังสองเฉลี่ย(rms current)ตามลำดับ โดยที่ $\tan \delta$ เรียกว่า การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก(dielectric loss tangent)

จากการศึกษาผลงานการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่า สามารถเตรียมสารเซรามิกส์ CCTO ได้โดยวิธีการผสมออกไซด์ของสารตั้งต้น (mixed oxide method) และทำการเผาแคลไซต์เพื่อให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากัน กลายเป็นสารเซรามิกส์ CCTO ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่สะดวก และมีความยุ่งยากน้อยที่สุด แต่ต้องหาอุณหภูมิสำหรับเผาเพื่อทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงเซรามิกส์ CCTO จากสารตั้งต้น คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) , แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) , และ ไททานเนียมออกไซด์ (TiO₃) โดยผสมกันโดยเทคนิคการผสมออกไซด์ (mixed oxide technique) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่องบดย่อยแบบสั้น จากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซต์ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 850 – 1000 °C และใช้เวลาเผาแ่งต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray deflection technique) โดยนำผลการทดลองที่ได้เปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal structure Database (ICSD) หมายเลข 032002.[11] เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม หลังจากนั้นทดลองเจือด้วยธาตุเติมแต่งต่างๆ ซึ่งเป็นการเติมสารเจือที่มีอนุภาคในระดับนาโนประเภทเซรามิกส์ทางโครงสร้าง และเป็นการเจือแบบ

เจือภายนอก มีการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพการสูญเสียไดอิเล็กทริก และการวัดค่าความแข็งในระดับอนุภาคของเซรามิกส์ที่เติมสารเจือประเภทต่างๆ ลงไป เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ทำตัวเก็บประจุ ที่มีค่าความแข็งที่ต้องการ หลังจากนั้นจึงเตรียมตัวอย่างที่มีค่าที่เหมาะสม

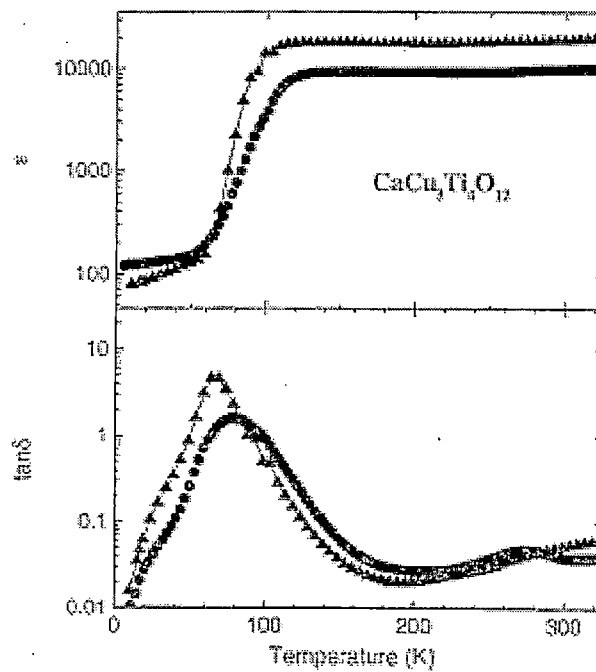
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

จากการศึกษาวรรณกรรมปริทัศน์ของสารเซรามิกส์ CCTO นั้นพบว่าการศึกษาที่เกี่ยวกับสารชนิดนี้มีกันยังไม่แพร่หลาย โดยสารในกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ เริ่มมีการค้นพบในปี ค.ศ.1967 และสามารถอธิบายโครงสร้างได้ในปี ค.ศ. 1979 [4] และเริ่มมีการศึกษาโดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม เช่น A.P. Ramirez et. al. [5], M.A. Subramanian et. al. [6], A.F.L. Almeida et. al. [7] และ W. Kobayashi et. al. [8] จากการศึกษาข้อมูลที่ได้พบว่า CCTO เป็นสารเซรามิกส์ ที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ สูงที่สุดในกลุ่ม ซึ่งตารางแสดงค่าไดอิเล็กทริกแสดงดังรูปที่ 2.6 โดยที่ความถี่ 1 kHz และอุณหภูมิ ในช่วง 100 – 300 K ค่าไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงขึ้นมาประมาณ 10000 และค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) จะลดลงกว่าต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมिन้อยกว่า 100 K โดยมีกราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) แสดงดังในรูปที่ 2.7

Dielectric^a and Cell Edge Data for $ACu_3M_4O_{12}$ Phases (at 25°C)

Compound	Relative dielectric constant (K)	Loss tangent (D)	a (Å at 25°C)
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	10,286	0.067	7.391
$CdCu_3Ti_4O_{12}$	409	0.093	7.384
$La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	418	0.060	7.427
$Sm_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,665	0.048	7.400
$Dy_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,633	0.040	7.386
$Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,743	0.049	7.383
$Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,871	0.065	7.413
$BiCu_2Ti_3FeO_{12}$	692	0.082	7.445
$LaCu_3Ti_3FeO_{12}$	44	0.339	7.454
$NdCu_3Ti_3FeO_{12}$	32	0.325	7.426
$SmCu_3Ti_3FeO_{12}$	32	0.256	7.416
$GdCu_3Ti_3FeO_{12}$	94	0.327	7.409
$YCu_3Ti_3FeO_{12}$	33	0.308	7.394

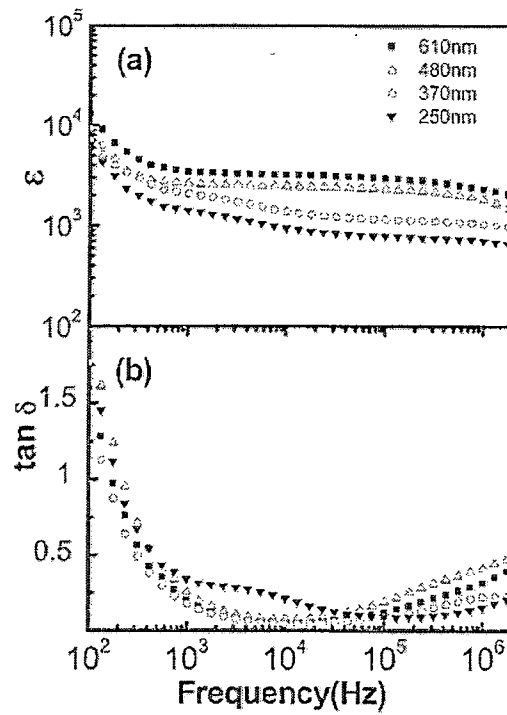
ภาพที่ 2. 6 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ในกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ [6]



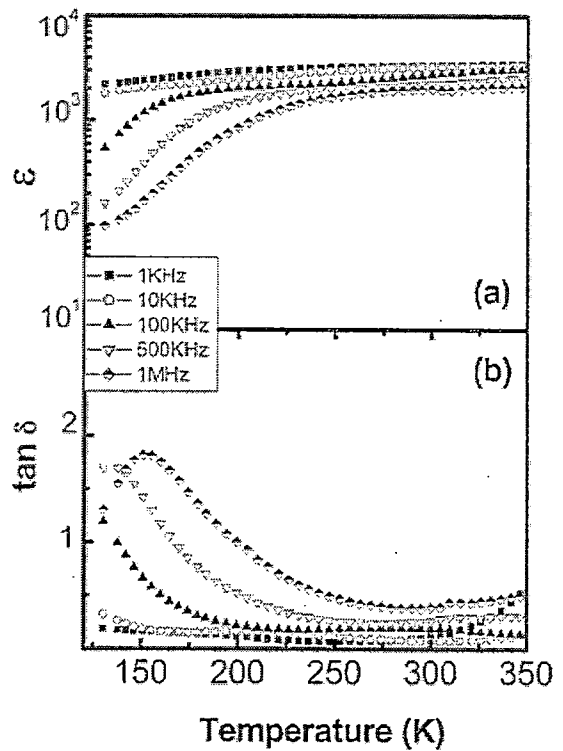
ภาพที่ 2.7 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [5]

จากการศึกษางานวิจัยที่มีการตีพิมพ์เกี่ยวกับการศึกษา CCTO นั้น ก็ยังเป็นการศึกษาที่เน้นไปในทางการลดค่าสูญเสียทางไฟฟ้าลงเพราะค่าไดอิเล็กทริกของสาร CCTO มีค่าสูงจึงมีการศึกษากันมาก ซึ่งมีการศึกษาล่าสุดที่น่าสนใจดังนี้

ในปี ค.ศ. 2003 Liang Fang และคณะ [9] ประสบความสำเร็จ ในการเตรียมฟิล์มบาง CCTO ที่ค่าคงที่ฉนวนสูงบนพื้นผิว $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Si}_2\text{O}/\text{Si}$ (100) ด้วยเครื่อง PLD โดยโครงสร้างผลึกจุดภาคของฟิล์มบาง CCTO ได้รับผลกระทบจากอุณหภูมิของพื้นผิวและความดันออกซิเจน (2 2 0) ซึ่งฟิล์มบางชนิดพิเศษสามารถรับอุณหภูมิพื้นผิวสูงกว่า 700°C และความดันออกซิเจนสูงกว่า 13.3 Pa คือฟิล์มบางขนาด 480 นาโนเมตรที่สามารถรับอุณหภูมิและความดันที่ต่ำกว่า 720°C และ 26.6 Pa และจะมีค่าคงที่ฉนวนค่อนข้างสูง ประมาณ 2,000 ที่ความถี่ 10 Hz ที่อุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติฉนวนของฟิล์มบาง CCTO บนพื้นผิว $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Si}_2\text{O}/\text{Si}$ สามารถเทียบเคียงกับข้อสังเกตในพื้นที่ฟิล์ม CCTO บนพื้นผิวออกไซด์ได้ ซึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์มด้วย PLD คุณสมบัติของฟิล์มนั้นยังขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์อื่น ในกระบวนการสะสม (deposition) เช่นความหนาแน่นของพลังงานที่อัตราการเกิดซ้ำและความยาวคลื่นเลเซอร์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของพลังงานเพื่อให้มีค่าสูงขึ้นเช่น ที่ความหนาแน่น 4 J cm^{-2} พบว่าพื้นผิวของฟิล์มขรุขระและคุณสมบัติฉนวนของฟิล์มแยกลง เมื่อนำไปวัดเปรียบเทียบกับค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเปรียบเทียบกับระหว่างฟิล์มที่มีความหนาแตกต่างกัน ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.8 และเปรียบเทียบกับค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มที่มีความหนาเท่ากันที่ความถี่ต่างๆกัน ได้ผลดังกราฟรูปที่ 2.9

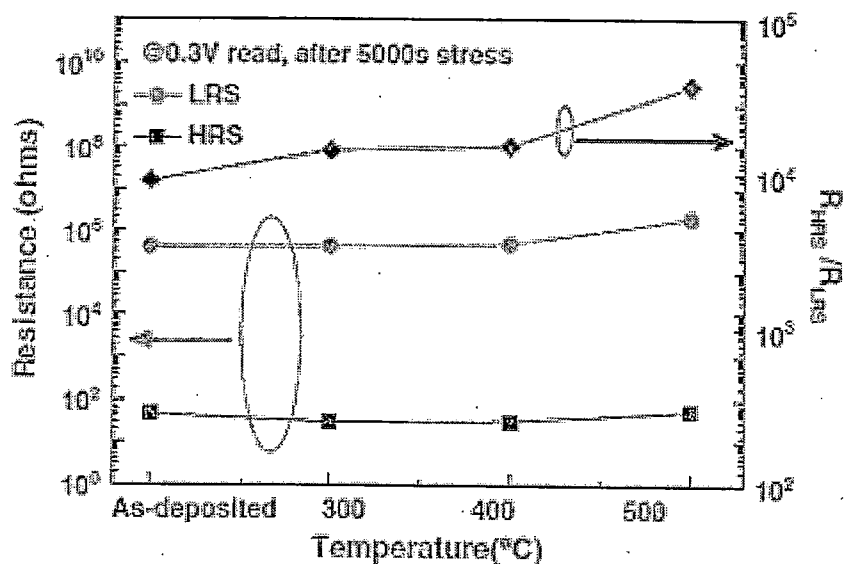


ภาพที่ 2.8 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO ที่ความหนาต่าง ๆ กัน



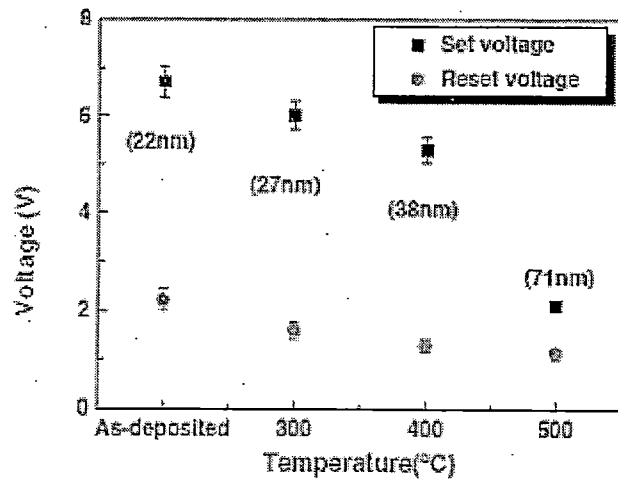
ภาพที่ 2.9 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ความถี่ต่าง ๆ กัน

ในปี ค.ศ. 2011 Li-Chun Chang และคณะ [10] ศึกษาอิทธิพลของการฉีดอิเล็กตรอนเมื่อเปลี่ยนแปลงตัวต้านทานไฟฟ้าเหนี่ยวนำพัลส์ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ฟิล์ม (CCTO) ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ได้ทำการศึกษาโดยการตรวจวัดกระแส-แรงดันไฟฟ้า (IV) พบว่าการฉีดอิเล็กตรอนนั้นลดลงเมื่อการหลอมตัวอย่างในบรรยากาศออกซิเจน เพื่อให้ความต้านทานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากความต้านทานสูง (HRS) เป็นความต้านทานต่ำ (LRS) ซึ่งทำให้กลไกเส้นใยกระงับการฉีด เมื่อตัวนำปล่อยพลังงานแบบ Poole-Frenkel ความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นจะมีบทบาทที่สำคัญในการพิจารณาวิธีการฉีด ดังนั้นจึงได้ศึกษาวิจัยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานและพบว่ามีผลต่อลักษณะการทำงานของฟิล์ม CCTO ที่เตรียมด้วยด้วยเครื่อง RF สเปคเตอร์ที่อุณหภูมิการหลอมต่างๆ โดยทำให้ V_{set} , V_{reset} และการรั่วไหลของความหนาแน่นกระแสของ HRS (high resistance state) ลดลงในขณะที่อุณหภูมิการหลอมเพิ่มขึ้น ซึ่งการนำไฟฟ้าของฟิล์ม CCTO annealed จะน้อยลงที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น กลไกสำหรับการนำ LRS (low resistance state) และ HRS (high resistance state) มีลักษณะการทำงานแบบ ohmic และปล่อยพลังงานแบบ Poole-Frenkel ตามลำดับ ส่วนตัวเก็บประจุ $\text{Ni} / \text{CCTO} / \text{Pt}$ แสดงความต้านทานที่สูงมากที่สุดสลับกับผลจากอัตราส่วนการเปิด/ปิดมากกว่าสามขนาด หลังการทดสอบความเครียด 5000 s



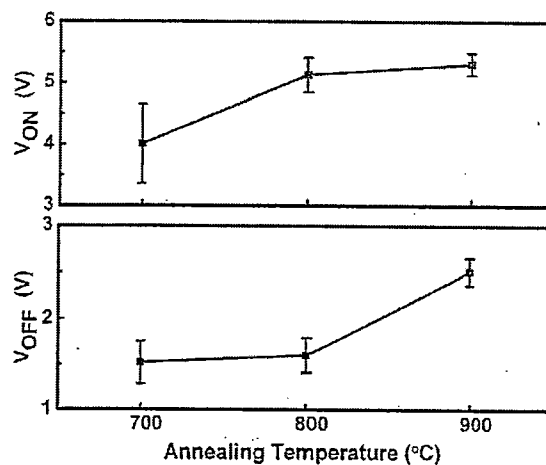
ภาพที่ 2.10 The resistance, R_{HRS} and R_{LRS} , endurance and the R_{HRS} / R_{LRS} ratio of CCTO films annealed at 500 °C.

ซึ่งได้ค่าผลต่างของความต่างศักย์ภาวะทำงาน และภาวะลบการทำงาน เพื่อนำไปใช้เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนที่ใช้หลักการเข้าถึงด้วยตัวต้านทานแบบสุ่ม (RRAM) ซึ่งได้ผลการทดลองของค่าความต่างศักย์ ภาวะ SET ภาวะ RESET เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนดังรูปที่ 2.11

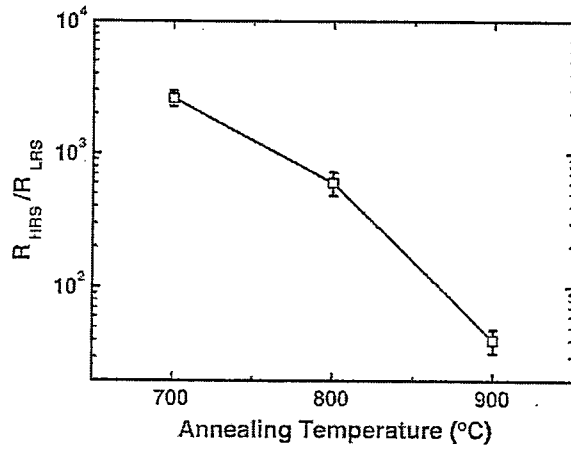


ภาพที่ 2.11 ค่าความต่างศักย์ทั้งภาวะ SET และ RESET ของ CCTO ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

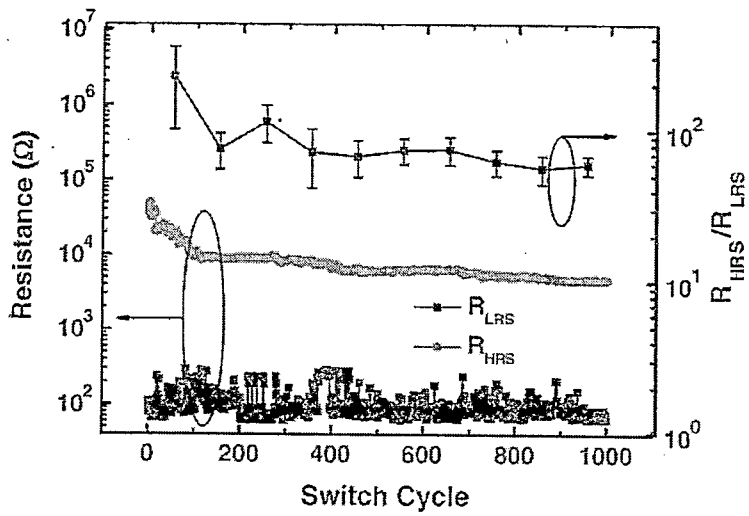
ในปี ค.ศ. 2008 Yu-Shu Shen และคณะ [11] ค้นพบว่า $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) เป็นวัสดุแปลกใหม่ สำหรับการทดลองความต้านทานต่อการประยุกต์เข้าถึงหน่วยความจำโดยสุ่ม ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีโซลเจลและการหลอม (annealed) ที่อุณหภูมิต่างๆ จึงทำการศึกษาความต้านทาน bistable แล้วพบว่าสามารถเปลี่ยนลักษณะบางประการของฟิล์ม CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลที่อุณหภูมิการหลอมต่างๆ โดยฟิล์ม CCTO จะแสดงปรากฏการณ์โดยความต้านทานจะเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิหลอม (annealed) อย่างน้อย 700°C ขึ้นไป ทำให้ค่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการหลอม, V_{ON} , V_{OFF} , การรั่วไหลของกระแส HRS และค่าความต้านทาน LRS เพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากผลกระทบ defect-healing มาก หรือน้อยกว่าขอบเกรนของฟิล์ม CCTO ที่อุณหภูมิหลอม (annealed) ที่สูงขึ้น ฟิล์มที่ทำการหลอม (annealed) ที่อุณหภูมิ 800°C จะมีศักยภาพสูงเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้กับ RRAM เนื่องจากเป็นวงจรมีขนาดใหญ่อะทนทาน



ภาพที่ 2.12 Turn-on voltage (V_{ON}) and turn-off voltage (V_{OFF}) of CCTO films as the function of annealing temperature



ภาพที่ 2.13 Resistance ratio, R_{HRS}/R_{LRS} , as the function of the annealing temperature



ภาพที่ 2.14 The resistance, R_{HRS} and R_{LRS} , endurance and the R_{HRS}/R_{LRS} ratio of CCTO films annealed at 800 °C.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการตรวจสอบหาองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนพื้นผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน โดยมีมุมการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างและระนาบรังสีตกกระทบภายในวัสดุ เนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับวัสดุแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุชนิดนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องตรวจวัด(detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็สามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุประเภทใด โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ค่ามุมของแบรกก์(Bragg's angle) และความเข้มพีครังสีเอ็กซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้ เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน(JCPDS files) จะสามารถบอกได้ว่าสารที่นำมาตรวจสอบเป็นสารประเภทใด พร้อมทั้งบอกได้ว่าสารมีเฟสใด

ขั้นตอนการตรวจสอบนั้นเริ่มจากนำผงหรือชิ้นงานเซรามิกที่ต้องการตรวจสอบมาบรรจุใส่ในกระจกสำหรับใส่สารตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางที่ช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์(X-ray diffractometer) (รูปที่ 3.1) แล้วจึงเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง($\text{CuK}\alpha$) ที่ใช้รังสีเอ็กซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ทำการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนจากค่ามุม 2θ ที่ 10 องศาไปจนถึงค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา นำค่ามุม 2θ ที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนมาคำนวณค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ ดังสมการ (3.1)

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

3.2 การตรวจสอบสมบัติกายภาพ

3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา(Shrinkage)

การศึกษาการหดตัวในงานวิจัยนี้จะศึกษาค่าการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ของชิ้นงานเซรามิกส์ หลังผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ ด้วยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานทั้งก่อนและหลังเผาซินเตอร์ จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกส์ตามสมการ (3.2)

$$\text{ค่าการหดตัวเชิงเส้น (\%)} = \frac{(D_1 - D_2)}{D_1} \times 100 \% \quad (3.2)$$

เมื่อ D_1 และ D_2 คือเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

3.2.2 การหาความหนาแน่น(Density)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำของ อาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากการนำเซรามิกที่ต้องการหาค่ามาชั่งขณะแห้ง (W_1) จากนั้นนำมา ต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ในอากาศจนเย็นจึงนำมาชั่งขณะเปียก (W_2) และชั่งใน น้ำ (W_3) บันทึกค่าต่างๆที่วัดได้แล้วนำมาคำนวณหาความหนาแน่นจากสมการ (3.3)

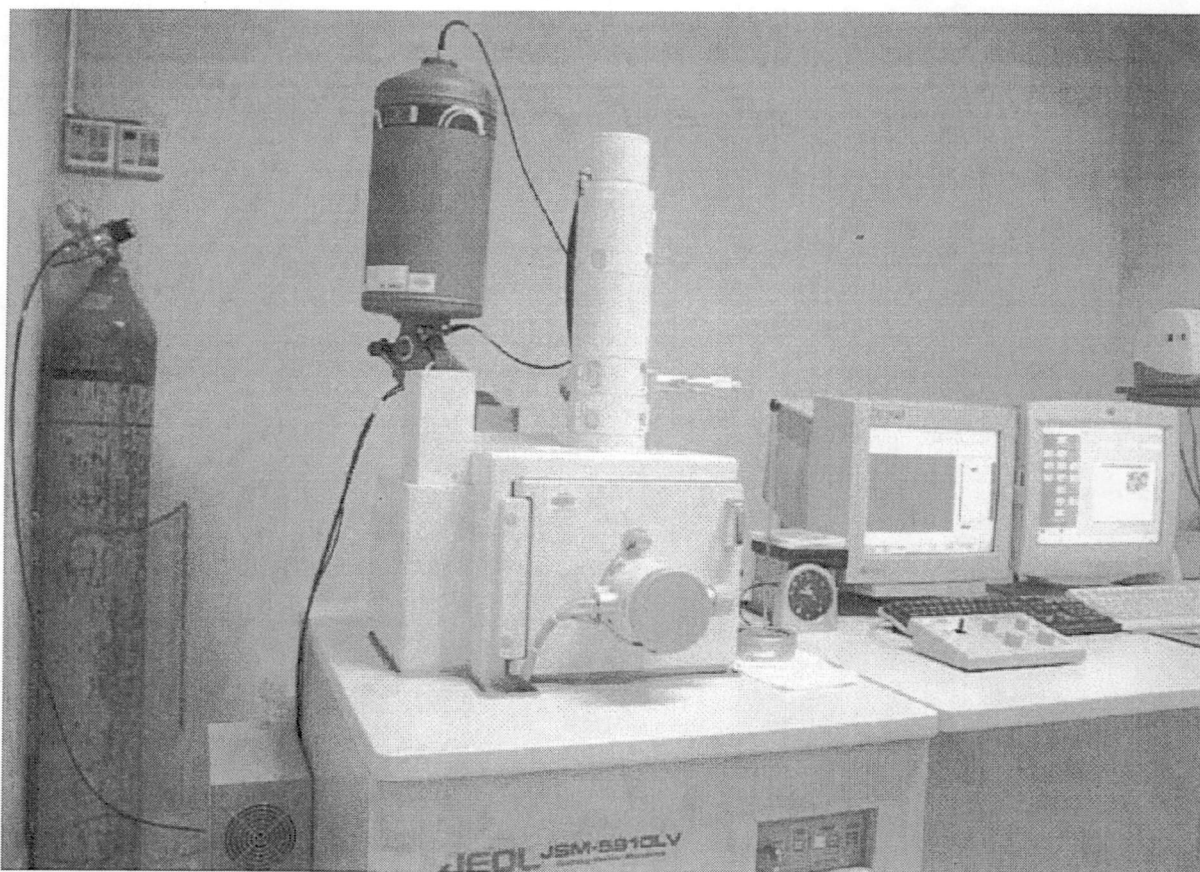
$$\rho_c = \frac{W_1}{(W_2 - W_3)} \times \rho_{H_2O} \quad (3.3)$$

เมื่อ ρ_c และ ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของเซรามิก และน้ำที่ใช้ในการทดลอง

W_1, W_2 และ W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และใน น้ำ ตามลำดับ

3.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

การตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด(SEM) ดังแสดงในรูป 3.2 ของชิ้นงานเซรามิก $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ที่มีสัดส่วนต่างๆ และผ่าน กระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เริ่มจากทำความสะอาดผิวชิ้นงาน แล้วทำการอบให้แห้ง จากนั้น หักชิ้นงานเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง(stub) ด้วยเทปคาร์บอนโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) และรอยหัก (fracture) วางอยู่บนตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM จากนั้นทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์(sputtering) แล้วนำไปทำการ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A ณ ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.2.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกส์

3.2.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า(Resistivity)

ในการทำการตรวจสอบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า รวมทั้งสมบัติไฟฟ้าอื่นๆ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์ ที่มีสัดส่วนการเจือที่มีปริมาณต่างๆ และเผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆกัน ก่อนทำการตรวจสอบสมบัติ ชั้นเซรามิกส์ ต้องผ่านการทำขั้วไฟฟ้าก่อน ด้วยการสเปคเตอร์เพลตตินัมลงบนผิว โดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ประมาณ 15 มิลลิแอมแปร์ และความต่างศักย์ประมาณ 520 โวลต์ ทำเช่นนี้ทั้งสองด้าน หลังจากทำขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้ว นำมาวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล บันทึกค่า แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการที่ (3.4)

$$\rho_s = \frac{R_s \cdot A}{h} \quad (3.4)$$

เมื่อ ρ_s คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าของเซรามิกส์ ($\Omega - cm$)

R_s	คือ	ความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้ (Ω)
h	คือ	ความหนาของชั้นเซรามิกส์ (cm)
A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเซรามิกส์ (cm^2) ซึ่งคำนวณจาก $\pi \frac{d^2}{4}$ เมื่อ d คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกส์

3.2.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและกระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้า

(J-E characteristics)

หลังจากทำขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้ว นำตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density : J) และค่าสนามไฟฟ้า (electric field : E) โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะหาได้จากค่ากระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้าจะได้มาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมชิ้นงานเซรามิกส์ การหาค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์เริ่มจากการนำชิ้นงานเซรามิกส์ ที่ต้องการตรวจสอบมาต่อเข้ากับวงจรดังรูปที่ 3.3 จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่วงจร (V_{CC}) แล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่คร่อมชิ้นงานเซรามิก (V_S) และค่าความต่างศักย์ที่คร่อมตัวต้านทานที่ทราบค่า (V_R) ซึ่งตัวต้านทานที่ทราบค่าที่ใช้ในวงจรสำหรับเซรามิก CCTO แต่ละสัดส่วนอาจใช้ค่าต่างกันเนื่องจากความต้านทานของเซรามิกส์แต่ละชิ้นนั้นอาจมีค่าแตกต่างกันมาก หลังทำการทดลองจ่ายกระแสไบแอสตรงเรียบร้อยแล้ว บันทึกค่าความต่างศักย์ V_S และ V_{CC} (ความต่างศักย์ของแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า) ที่อ่านได้ในแต่ละครั้งที่ปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นเซรามิกส์ เนื่องจากวงจรที่ใช้ทำการทดลองนั้นตัวต้านทานทราบค่าต่ออนุกรมอยู่กับชิ้นงานเซรามิกส์ซึ่งก็คือกระแสที่ไหลในวงจรมันเอง ดังนั้นสามารถหาค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นเซรามิกส์ได้จากสมการ (3.5)

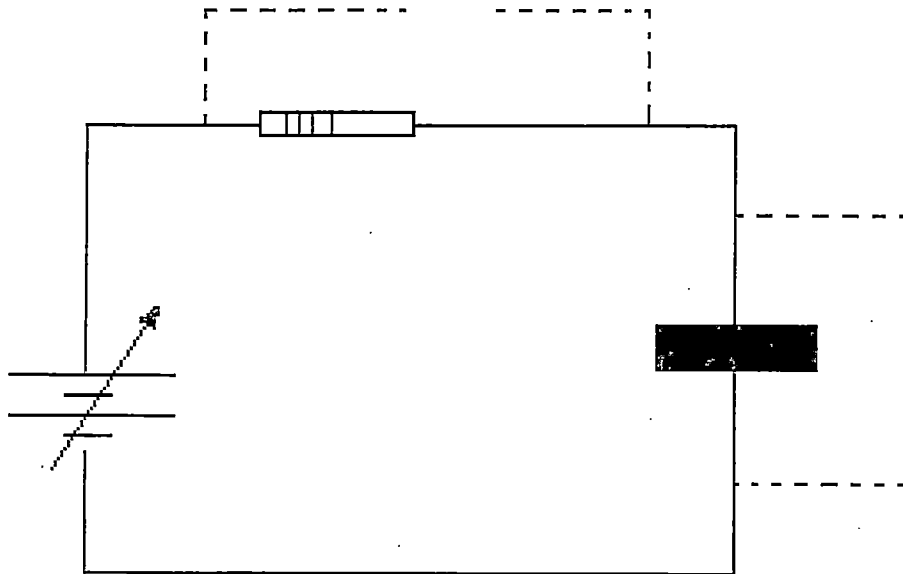
$$I_S = I_R = \frac{V_R}{R} \quad (3.5)$$

เมื่อ I_S และ I_R คือกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นเซรามิกและตัวต้านทานตามลำดับ (A)

V_R คือความต่างศักย์ที่ตกคร่อมตัวต้านทานทราบค่า (V) ซึ่งหาได้จาก

$$V_{CC} - V_S$$

R คือค่าความต้านทานของตัวต้านทานทราบค่า (V)



ภาพที่ 3.3 แผนภาพวงจรที่ใช้ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ ค่าสนามไฟฟ้า

หลังจากทราบค่า I_S และ V_S แล้ว นำค่าทั้งสองมาแทนในสมการ (3.6) และ (3.7) เพื่อหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า J และค่าสนามไฟฟ้า E ตามลำดับ

$$J = I_S / A \quad (3.6)$$

$$E = V_S / h \quad (3.7)$$

เมื่อ	J	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (A/cm^2)
	E	คือ	สนามไฟฟ้า (V/cm)
	h	คือ	ความหนาของชั้นเซรามิกส์ (cm)
	A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเซรามิกส์ (cm^2)

3.2.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์

ในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์ CCTO สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss tangent, $\tan \delta$) ซึ่งสามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น 38401A โดยค่าที่วัดได้คือค่าความจุไฟฟ้า (capacitance, C) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ทำการวัดเทียบในช่วงความถี่

100Hz – 1MHz การทดลองทำได้โดยนำเซรามิกที่ต้องการวัดต่อเข้ากับหัววัดจากนั้นบันทึกค่าความจุไฟฟ้า และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก นำค่าความจุไฟฟ้ามาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากสมการ(3.8)

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot h}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3.8)$$

เมื่อ	ϵ_r	คือ	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)
	ϵ_0	คือ	ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ $8.8854 \times 10^{-12} \text{ F/M}$
	C	คือ	ความจุไฟฟ้า (F)
	h	คือ	ความหนาของเซรามิก (m)
	A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเซรามิก (m^2)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

4.1 ผลการวิจัย

บทนำ

The perovskite - type compound $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), was first discovered by Subramanian et al [1]. Its extraordinary dielectric constant is almost temperature independent from 200 K to 400 K, with low frequency dielectric constant of CCTO which can be as high as 95,000 in the single crystals from, and 12,000 in the sintered pellets [1,2]. For the ceramic [1] and thin-film [3] samples at room temperature, the typical value of $\tan \delta$ is about 0.2 at 10 kHz. The CCTO has various advantages as capacitive elements in microelectronic devices over other ferroelectric materials including BaTiO_3 [4]. This titanate oxide crystallizes in a cubic structure with $\text{Im}\bar{3}$ space group. The TiO_6 octahedra are tilted, resulting in the doubling of the perovskite-like lattice parameter and involves a square planar arrangement of the oxygen around the Cu^{2+} cations [2].

The high dielectric constant of CCTO can then be understood based on a barrier layer mechanism. This is a well-known mechanism for titanates processed in such a way as to produce grains that are reduced and conducting when coupled with grain boundaries with much less conduction [1]. The CCTO has an electrically heterogeneous structure involving mobile charged species in terms of the Maxwell-Wagner relaxation [5], and the internal interfaces in polycrystalline CCTO gives rise to the polarization in semiconducting grains and insulating grain boundaries based on the internal barrier layer capacitor (IBLC) model [6,7].

In this paper, the phase stability of CCTO was examined by controlling various preparing conditions, there we used ball milling and vibratory milling techniques. Characterization of the samples was carried out using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Other properties such as, density, dielectric constant and loss angle were intensively studied.

Experimental procedure

The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) powder was prepared by the mixed-oxide route. High purity (> 99.9%) CaCO_3 (Riedel-de Haen), TiO_2 (Riedel-de Haen) and CuO (Aldrich) powders were weighed in the desired ratio. The first samples were mixed by ball milling for 24 h using yttria-stabilized zirconia balls in ethanol media. The second samples were mixed together and milled using a vibratory mill for 6 h. After being dried, the powders were calcined at 900°C for 2 h to form the CCTO powders. The distribution of the particles was observed using a particle analyzer (Malvern Instruments Limited Mastersizer S). The calcined powder was granulated using polyvinyl alcohol (PVA) 3% binder and formed under a uniaxial pressure of 1500 kg/cm^2 into discs, typically 12 mm in diameter and 2 mm in thickness. The discs were sintered in air at $1000 - 1100^\circ\text{C}$ in a step size of 50°C (with soaking time of 4 h). The ramping and the cooling rates were 300°C/h . The polished CCTO pellets under the different mixing conditions were examined via an X-ray diffractometer (Bruker D8 Discover) for their phase evolution. The crystallite sizes and the strain of the powders prepared through both methods were calculated using the Scherrer equation and the formula derived from Bragg's equation, respectively. Density of the polished CCTO samples was measured by using the Archimedes method. Silver paste was used as the electrical contact. The painted samples were dried at 750°C for 20 minutes, and the dielectric constant and the loss tangent were measured in terms of the frequency ($f = 10^2 - 10^6 \text{ Hz}$) with an Agilent 4284A LCR meter at room

temperature. Microstructure of the polished ceramics and the calcined powders were studied using SEM (JEOL JSM-5910LV). The impedance spectroscopy measurements of the ceramics prepared via ball milling and vibro-milling were made at 500 kHz to 1 MHz (HP 4194A impedance analyzer).

Results and discussion

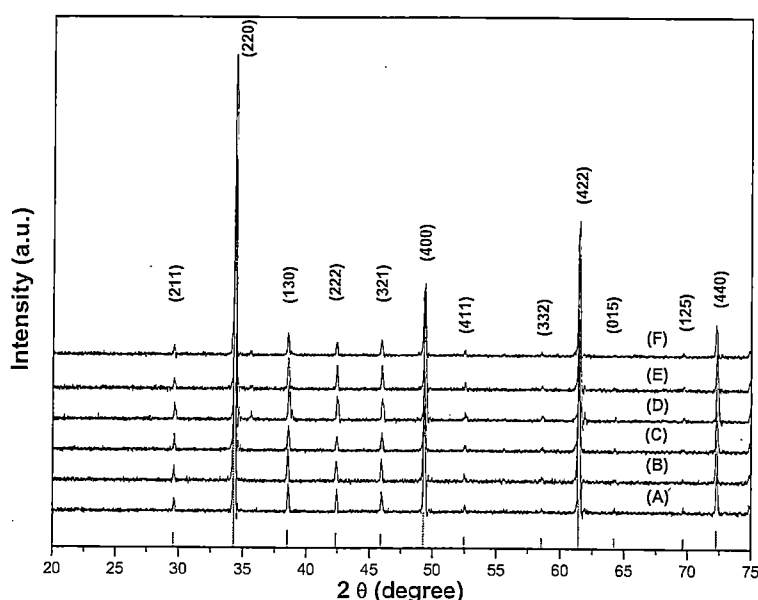


Figure.1 XRD patterns of CCTO polished surface ceramics with two different milling methods and sintered at different temperatures. Sample A: Ball milling, sintered at 1000°C, B: Ball milling, sintered at 1050°C, C: Ball milling, sintered at 1100°C, D: Vibro-milling, sintered at 1000°C, E: Vibro-milling, sintered at 1050°C, F: Vibro-milling, sintered at 1100°C.

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns for the CCTO ceramic samples with prepared by ball milling and vibro-milling techniques at various temperatures (1000-1100°C). The XRD peaks obtained here are in agreement with that obtained by Yang et al[8] and Brize et al[9]. All peaks can be matched exactly with the data in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file No.032002, which is cubic perovskite. According to the file, the density

and lattice parameter (a) of CCTO are 5.053 g/cm^3 and 7.371 \AA respectively. The lattice constants and the densities of the ceramics of various conditions were determined and tabulated in Table 1. The lattice constants of all CCTO ceramic samples were obtained by the least-squares fit method, which have a very close value to that of the lattice parameter of CCTO recorded in ICSD No.032002 data. The density results of the sintered ceramics increased with increasing sintered temperature. The maximum density values of the samples prepared via ball milling and vibro-milling techniques, both sintered at 1100°C were 98.63% and 96.76% of the theoretical density recorded in ICSD data, respectively. This means that the milling technique has insignificant effect on the densification of the sintered CCTO at 1100°C .

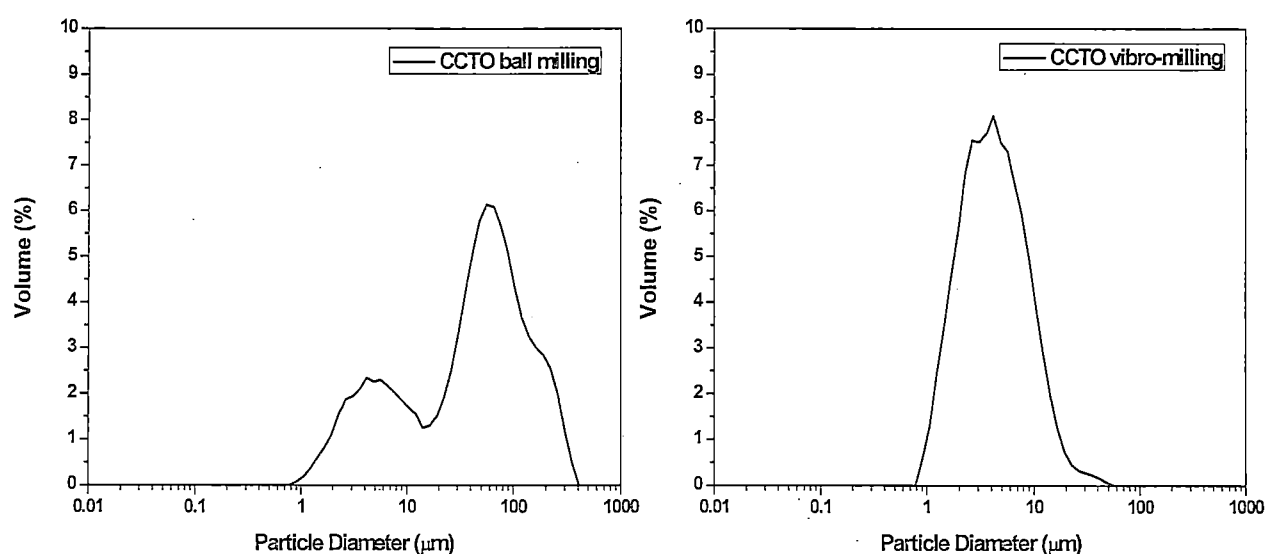


Figure.2 The particle distribution of the calcined CCTO powders prepared via ball-milling (A) and vibro-milling (B) techniques.

Fig. 2 displays distribution of the CCTO particles prepared from ball-milling and vibro-milling methods. It can be seen that the particle sizes prepared via ball-milling are separated into 2 modes with the average sizes of $5 \mu\text{m}$ and $50 \mu\text{m}$, (overall average value is $12.5 \mu\text{m}$) while that obtained from vibro-milling revealed only 1 mode with the average size of

approximately $3\ \mu\text{m}$. This confirms the better results of both particle distribution and small size of the vibro-milling assisted method for ceramic powder preparation.

The strain and the crystallite size of the calcined powders prepared through both methods (at 900°C) were calculated. The results show that the crystallite size and the strain of the calcined powders are $46\ \text{nm}$ and 0.011 prepared via ball-milling and $48\ \text{nm}$ and 0.0125 prepared via vibro-milling, respectively. It can be also seen that the powder obtained from the vibro-milling method yields smaller crystallite size. Thus, it is expected that the particle size of powder and grain size of the ceramic prepared by the vibro-milled powder could be finer than that obtained from ball-milling method (in Fig. 4).

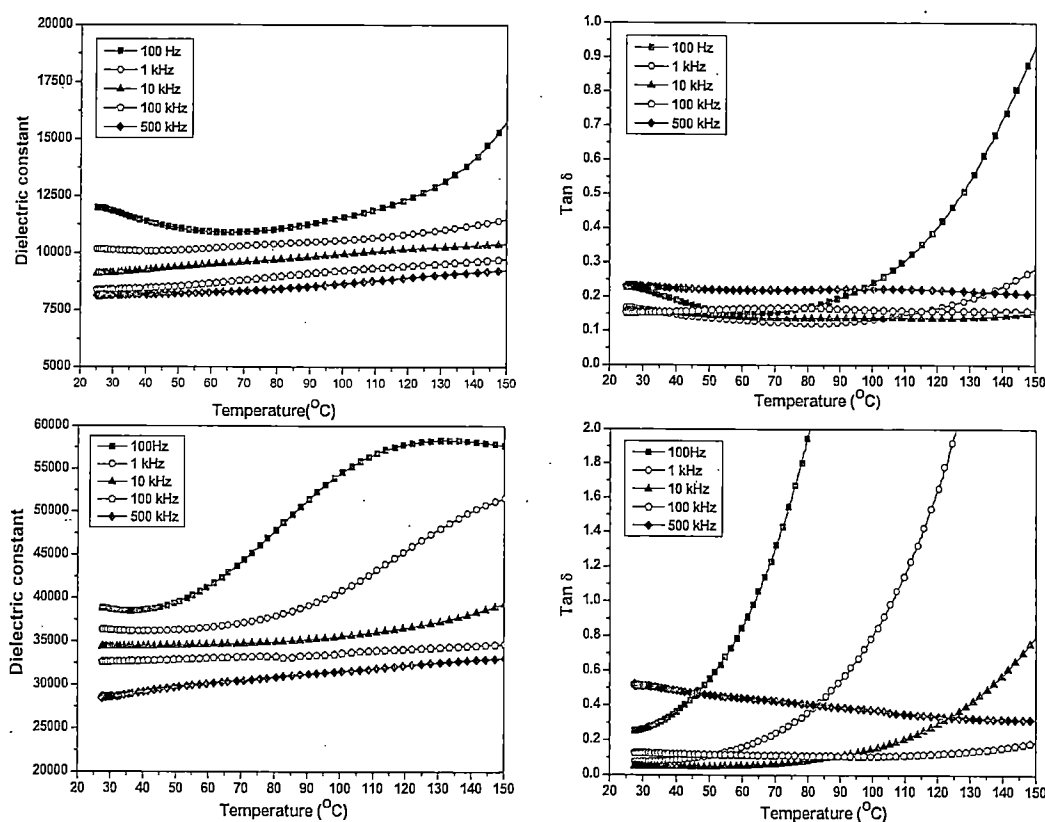


Figure.3 Temperature dependence of the dielectric constant and loss tangent for CCTO samples, sintered at $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$. A and B represent the samples prepared by ball milling technique while C and D prepared by vibro-milling technique at various frequencies.

Fig. 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of CCTO which prepared by ball milling and vibro-milling techniques and sintered at 1100°C for 4h, against the temperature ranging from room temperature to 120°C in the frequency range of 1-500 kHz. As can be seen, at the room temperature and at the frequency of 10 kHz, the dielectric constant (ϵ_r) of the ball-milled sample is 9100, against 32,000 of the vibro-milled samples while their dielectric loss ($\tan\delta$) values are almost the same (~ 0.05) at room temperature to 70°C. At higher frequencies, the dielectric constants of the vibro-milled samples still show higher values than that of the ball-milled samples. Moreover, the dielectric loss increased but still remained lower than 0.5 in a range of room temperature to 100°C.

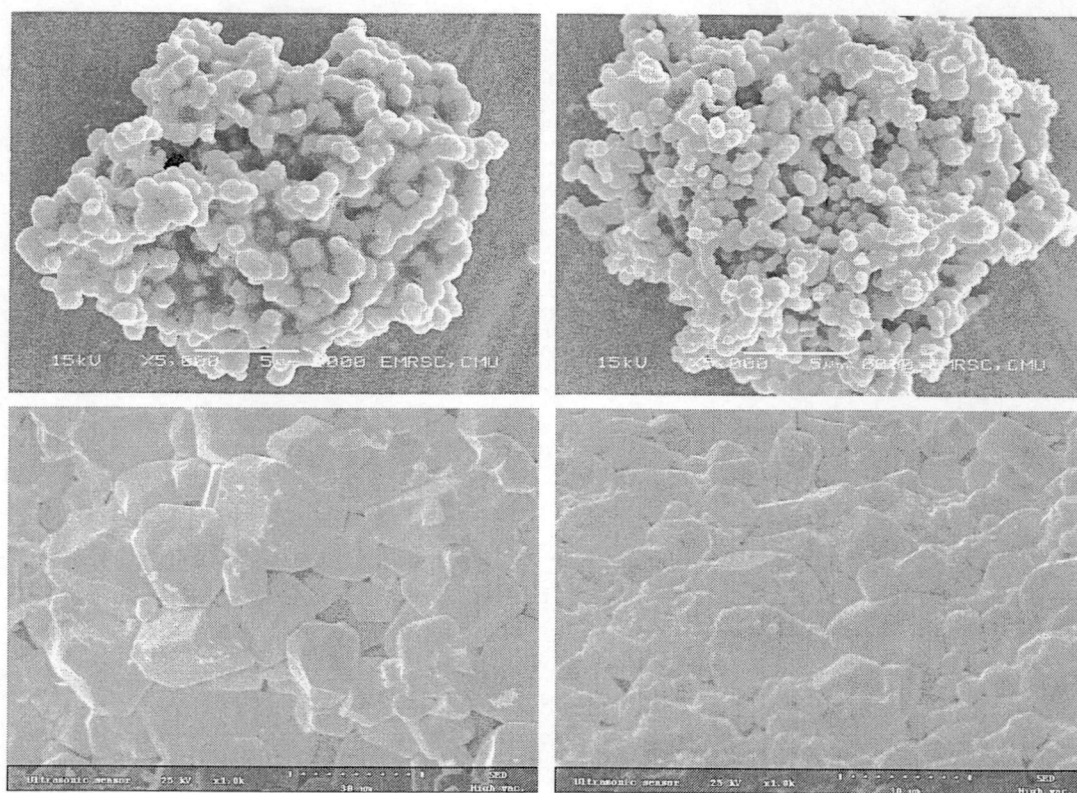


Figure.4 SEM pictures of CCTO powders calcined at 900°C for 2 h (A: prepared by ball milling technique, B: prepared by vibro-milling technique) and the crack surfaces of CCTO ceramics sintered at 1100°C for 4 h (C: prepared by ball milling technique, D: prepared by vibro-milling technique).

Fig. 4 shows the SEM pictures of powders calcined at 900°C and the crack surface of CCTO samples sintered at 1100°C. As can be seen, the average size of the ball-milled powder, about 10 μm (Fig. 4A) is larger than that obtained from the vibro-milled powders, about 2.0 μm (Fig. 4B). These results are closely similar to that obtained from the particle size analysis (Fig. 2). The average grain size of the CCTO the ball-milled ceramics (Fig. 4C) are particularly larger (20 μm) than that of the vibro-milled sample which has smaller grain size of $\sim 12 \mu\text{m}$ (Fig. 4D). It often is the case that the distance between grains (from vibro-milled ceramics may be narrower than that of larger grain size in the ball-milled ceramic. The details of the grain size are shown in Table 1.

Table1. Relative density, lattice parameter (a) and average grain size of the prepared CCTO ceramics at various conditions.

Sintering temperature (°C)		Density* (%)	Lattice parameter (a (Å))	Average grain size (μm)
Ball milling	1000	94.05	7.391	17
	1050	95.97	7.391	18
	1100	98.63	7.391	19
Vibro- milling	1000	92.85	7.391	8
	1050	93.94	7.391	9
	1100	96.76	7.391	12

The idea of the conductivity of the sample is prevented to percolate by the presence of insulating blocking layers at the surfaces or at internal domain boundaries. The insulating layers are thought to cause internal boundary layer capacitance (IBLC). Based on these possibilities, the higher grain boundary resistance (R_{gb}) could play major role to enhance the dielectric constant. The different morphological models were proposed to explain the unusual dielectric behaviour [10]. The IBLC model was recently supported by different observations

of defects inside both single crystals [11] and grains of polycrystalline CCTO [12,13] and by complex impedance spectroscopy measurements on a CCTO crystal [14]. The dielectric properties of CCTO ceramics are very sensitive to processing parameters. Values between 500 and 20000 are usually reported [15,16].

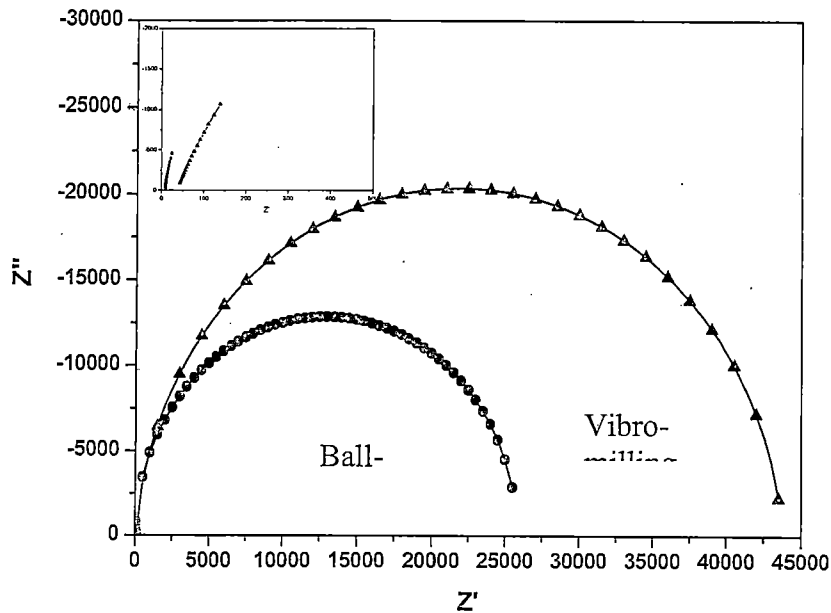


Figure.5 The impedance plots of the CCTO ceramics prepared via ball-milling and vibro-milling at 500 kHz to 1 MHz.

In this work, the impedance plot of the CCTO samples prepared from both ball-milling and vibro-milling methods are revealed in Fig. 5. The inset is the plot of the impedance of CCTO. It can be seen that by extrapolation the resistance of the grain boundaries (R_{gb}) are 26 k Ω and 43 k Ω for the ball-milled and vibro-milled samples respectively. Based on the R_{gb} values in this experiment, the CCTO ceramics prepared by vibro-milling technique, with smaller average grain size, have both dielectric constant and dielectric loss more than that obtained from the ball milled CCTO samples.

Conclusions

จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และโครงสร้างโดยใช้แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเซรามิกส์ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีการบดย่อยผสมด้วยเม็ดบอลเซรามิกส์ และวิธีการบดผสมด้วยการสั่นด้วยความถี่เพื่อศึกษาขนาดของเกรนที่แตกต่างจากวิธีการเตรียมต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิการทำงานซึ่งพบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมด้วยการสั่นด้วยความถี่ที่ทำการเผาอบพูนที่ 1000°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นั้นให้ค่าคงที่ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการบดย่อยด้วยเม็ดบอลเซรามิกส์ และยังมีสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่ต่ำกว่าอีกด้วยในช่วงความถี่ 10-100 kHz ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่มีการศึกษาไปแล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้ทดลองเปรียบเทียบวิธีการเตรียมเซรามิกส์ที่ส่งผลให้ขนาดของเกรนที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลให้ได้ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบเดียวกันแต่ขนาดของเกรนแตกต่างกัน และได้เซรามิกส์ที่มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี และเพื่อทำให้ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้ามีค่าลดลงในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นยังมีค่าสูงมากพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นวัสดุสำหรับผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยทำให้ทราบเงื่อนไขและปริมาณการเจือของธาตุที่เหมาะสมซึ่งทำให้ได้เซรามิกส์ CCTO ที่มีค่าทางไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับไปผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไปได้ ข้อเสนอแนะต่อไปของงานวิจัยนี้คือทำการวัดค่ารอบของการบันทึกข้อมูลเพราะในการผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มนั้นจำนวนครั้งของการบันทึกข้อมูลของหน่วยความจำนั้นมีความสำคัญต่อการใช้งานเพราะจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆ เพราะยังมีค่าสูงก็จะสามารถใช้งานได้นานยิ่งขึ้นซึ่ง ปัจจัยที่มีผลต่ออายุการใช้งานนั้นก็คือค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าเพราะถ้าสามารถลดค่านี้ลงได้ก็จะส่งผลให้เกิดความร้อนหรืออุณหภูมิสูงที่ส่งผลต่อการลดลงของอายุการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆ

ลง

บทที่ 5

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

- นำเสนอผลงานการวิจัยในงานสัมมนาระดับนานาชาติ
The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF 8) pattaya โรงแรม Amari Orchid Pattaya จังหวัดชลบุรี
- ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ *FERROELECTRICS*
เรื่อง *Effect of Different Preparing Methods on the Microstructures and Dielectric Relaxation Behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics*, *Ferroelectrics*, 456:1, 120-127

บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง

1. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323–325 (2000).
2. Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, A. Jacobson, J. C. Jiang, E. I. Meletis, J. Horwitz, and H. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 631 (2002).
3. W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2056 (2002).
4. C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673–676 (2001).
5. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002).
6. D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
7. T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater.* **14**, 1321 (2002).
8. Jing Yang, Ming Rong Shen, and Liang Fang, *Materials Letters* **59**, 3990–3993 (2005).
9. V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais, *Materials Science and Engineering B* **129**, 135–138 (2006).
10. M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He, and D. Vanderbilt, *J. Appl. Phys.* **94**, 3299 (2003).
11. L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **71**, 014448 (2005).
12. T. T. Fang and C. P. Liu, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).
13. S. Y. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052901 (2005).
14. J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *Solid State Commun.* **135**, 260 (2005).
15. P. Jha, P. Arora, and A. K. Ganguli, *CaCu₃Ti₄O₁₂*, *Mater. Lett.* **57**, 2443–2446 (2003).
16. L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, R. S. De Oliveira, J. M. Sasaki, and A. S. B. Sombra, *Microwave Opt. Technol. Lett.* **39**, 145–150 (2003).

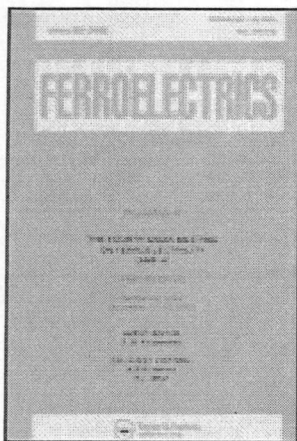
ภาคผนวก

- ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ *FERROELECTRICS*

เรื่อง *Effect of Different Preparing Methods on the Microstructures and Dielectric Relaxation*

Behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ Ceramics, Ferroelectrics, 456:1, 120-127

This article was downloaded by: [King Mongkut's Inst of Technology Ladkrabang],
[Worawut Makcharoen]
On: 09 June 2014, At: 22:00
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Effect of Different Preparing Methods on the Microstructures and Dielectric Relaxation Behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics

Worawut Makcharoen ^a

^a College of Data Storage Innovation , King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang , Bangkok , 10520 , Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Worawut Makcharoen (2013) Effect of Different Preparing Methods on the
Microstructures and Dielectric Relaxation Behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 456:1,
120-127, DOI: [10.1080/00150193.2013.846704](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.846704)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.846704>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Effect of Different Preparing Methods on the Microstructures and Dielectric Relaxation Behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics

WORAWUT MAKCHAROEN*

College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

In this work, we report the dielectric properties and microstructure of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics, it were prepared with different techniques. The ball-milling and vibro-milling techniques were used in this study. The dielectric constant (ϵ_r) of CCTO ceramic samples, which were prepared by the vibro-milling and sintered at 1100°C for 4h have had a higher dielectric constant of CCTO ceramics which were prepared by the ball-milling technique. These vibro-milled CCTO ceramics also possess excellent dielectric constant even at the higher frequency (10–100 kHz) while their dielectric loss is having still under 0.1 at temperatures not over 100°C . This vibro-milled CCTO ceramics offer a promising candidate for resistance random access memory applications, especially in the frequency range of 10–100 kHz.

Keywords Capacitors; dielectric properties; perovskites; grain growth

I. Introduction

The perovskite-type compound $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), was first discovered by Subramanian et al. [1]. Its extraordinary dielectric constant almost temperature independent from 200 K to 400 K, with the low frequency dielectric constant of CCTO which can be as high as 95,000 in the single crystals from, and 12,000 in the sintered pellets [1, 2]. The high dielectric constant oxides have been playing a significant role in the microelectronics, since, they can be used as important devices such as the dynamic random access memories based on the capacitive elements [3]. The CCTO has the various advantages as the capacitive elements in the microelectronic devices over another ferroelectric materials including BaTiO_3 [4]. This titanate oxide crystallizes in a cubic structure with $\text{Im}\bar{3}$ space group. The high dielectric constant of CCTO can be understood based on a barrier layer mechanism. The high dielectric constant in CCTO is a grain boundary layer capacitor model was invoking semiconducting grains and was insulating grain boundaries. The CCTO structure is more constrain than the usual perovskite structure. The TiO_6 octahedra have tilted to form a square planar arrangement around Cu^{2+} [2]. This is a well-known mechanism for the titanates processed in such a way as to produce grains that are reduced and conducting when coupled with grain boundaries with much less conduction [1]. The CCTO has had an electrically heterogeneous structure involving mobile charged species in terms of the Maxwell-Wagner relaxation [5],

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

*Corresponding author. E-mail: warmak77@hotmail.com

and the internal interfaces in the polycrystalline CCTO gives rise to the polarization in the semiconducting grains and the insulating grain boundaries based on the internal barrier layer capacitor (IBLC) model [6, 7].

In this paper, the phase stability of CCTO was examined by the various controlling were prepared condition, where we used a ball milling and a vibratory milling techniques. Characterization of the samples was carried out using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The other properties such as, a density, a dielectric constant and a loss angle were intensively studied.

II. Experimental Procedure

The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) powder was prepared by the mixed-oxide route. High purity (>99.9%) CaCO_3 (Riedel-de Haen), TiO_2 (Riedel-de Haen) and CuO (Aldrich) powders were weighted in the desired ratio. The first samples were mixed by the ball milling for 24 h using yttria-stabilized zirconia balls in ethanol media. The second samples were mixed together and were milled for using a vibratory mill for 6 h. After being dried, the powders were calcined at 900°C for 2 h to form the CCTO powders. The distribution of the particles was observed using a particle analyzer (Malvern Instruments Limited Mastersizer S). The calcined powder was granulated using in polyvinyl alcohol (PVA) 3% binder and formed under a uniaxial pressure of 1500 kg/cm^2 into discs, typically 12 mm in diameter and 2 mm in thickness. The discs were sintered in air at $1000 - 1100^\circ\text{C}$ in a step size of 50°C (with soaking time of 4 h). The ramping and the cooling rates were 300°C/h . The polished CCTO pellets under the different mixing conditions were examined via an X-ray diffractometer (Bruker D8 Discover) for their phase evolution. The crystallite sizes and the strain of the powders were prepared through both methods were calculated using the Scherrer equation and the formula was derived from Bragg's equation, respectively. Density of the polished CCTO samples was measured by using the Archimedes method. The silver paste was used as the electrical contact. The painted samples were dried at 750°C for 20 minutes, and the dielectric constant and the loss tangent were measured in terms of the frequency ($f = 10^2 - 10^6\text{ Hz}$) with an Agilent 4284A LCR meter at room temperature. The microstructure of the polished ceramics and the calcined powders were studied using SEM (JEOL JSM-5910LV). The impedance spectroscopy measurements of the ceramics were prepared via ball milling and vibro-milling were made at 500 kHz to 1 MHz (HP 4194A impedance analyzer).

III. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns for the CCTO ceramic samples were prepared by the ball milling and the vibro-milling techniques at the various temperatures ($1000-1100^\circ\text{C}$). The XRD peaks were obtained here which agree with those they were obtain by Yang et al [8] and Brize et al. [9]. All the peaks can be exactly matched with the data in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file No. 032002, which is cubic perovskite. According to the file, the density and the lattice parameter (a) of CCTO are 5.053 g/cm^3 and 7.371 \AA are respectively. The lattice constants and the densities of the ceramics of the various conditions were determined and were tabulated in Table 1. The lattice constants of all CCTO ceramic samples were obtained by the least-squares fit method, which have had a very close value to the lattice parameter of CCTO recorded in ICSD No. 032002 data.

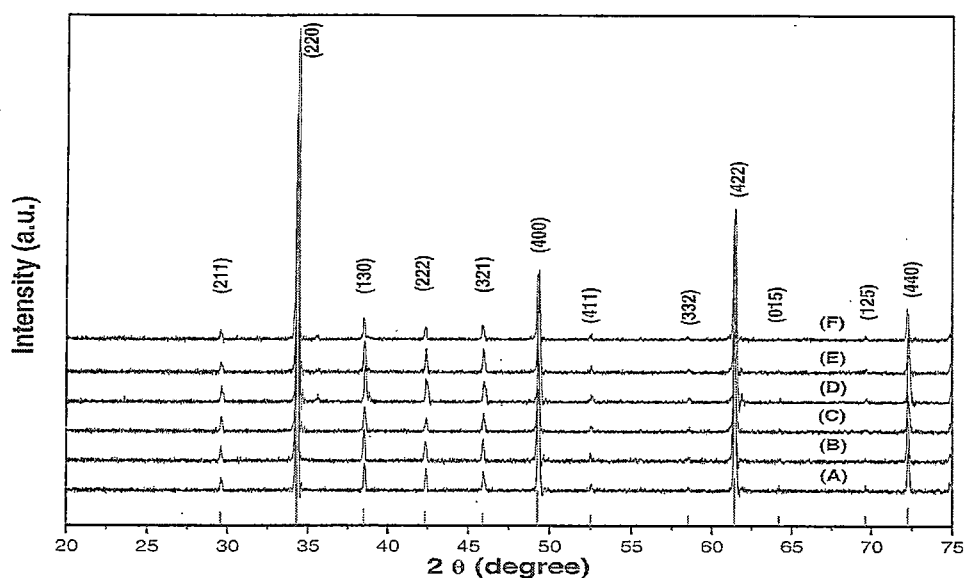


Figure 1. XRD patterns of CCTO polished surface ceramics with two different milling methods and sintered at different temperatures. Sample A: Ball milling, sintered at 1000°C, B: Ball milling, sintered at 1050°C, C: Ball milling, sintered at 1100°C, D: Vibro-milling, sintered at 1000°C, E: Vibro-milling, sintered at 1050°C, F: Vibro-milling, sintered at 1100°C. (Color figure available online.)

The density results of the sintered ceramics were increased with the increasing sintered temperature. The maximum density values of the samples were prepared via the ball milling and the vibro-milling techniques, both sintered at 1,100°C were 98.63% and 96.76% of the theoretical density recorded in ICSD data, respectively. This means that the milling technique has had insignificant effect on the densification of the sintered CCTO at 1100°C.

Figure 2 displays distributions of the CCTO particles are prepared from the ball-milling and vibro-milling methods. It can be seen that the particle sizes were prepared via the ball-milling are separated into 2 modes with the average sizes of 5 μm and 50 μm , (overall average value is 12.5 μm) while that obtaining from the vibro-milling were revealed only 1 mode with the average size approximately 3 μm . This confirms are better results of both

Table 1

Relative density, lattice parameter (a) and average grain size of the preparing CCTO ceramics at various conditions

Sintering temperature (°C)	Density* (%)	Lattice parameter (a (Å))	Average grain size (μm)
Ball milling	1000	7.391	17
	1050	7.391	18
	1100	7.391	19
Vibro-milling	1000	7.391	8
	1050	7.391	9
	1100	7.391	12

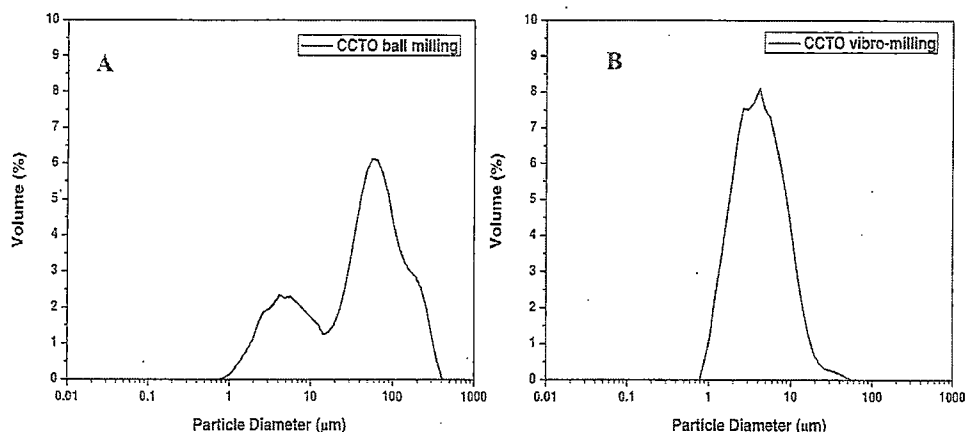


Figure 2. The particle distribution of the calcined CCTO powders prepared via ball-milling (A) and vibro-milling (B) techniques.

the particle distribution and small size of the vibro-milling are assisted method for ceramic powder preparation.

The strain and the crystallite size of the calcined powders were prepared through both methods (at 900°C) were calculated. The results were shown that the crystallite size and the strain of the calcined powders are 46 nm and 0.011 which were prepared via ball-milling and 48 nm and 0.0125 which were prepared via vibro-milling, respectively. It can be also seen that the powder obtained from the vibro-milling method yields smaller crystallite size. Thus, it is expected that the particle size of the powder and the grain size of the ceramic is prepared by the vibro-milled powder could be finer than the ball-milling method (in Fig. 4).

Figure 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of CCTO which was prepared by the ball milling and the vibro-milling techniques and sintered at 1100°C for 4h, against the temperature ranging from room temperature to 120°C in the frequency range of 1–500 kHz. As its can be seen, at the room temperature and at the frequency of 10 kHz, the dielectric constant (ϵ_r) of the ball-milled sample is 9100, against 32,000 of the vibro-milled samples while their dielectric lossing ($\tan\delta$) values are almost the same (~ 0.05) at room temperature to 70°C. At higher frequencies, the dielectric constants of the vibro-milled samples were still shown the higher values than the ball-milled samples. Moreover, the dielectric loss was increased but it were still remained lower than 0.5 in a range of room temperature to 100°C.

Figure 4 shows the SEM pictures of powders were calcined at 900°C and the crack surface of CCTO samples sintered at 1100°C. As its can be seen, the average size of the ball-milled powder, about 10 μm (Fig. 4A) is larger than a samples that were obtained from the vibro-milled powders, about 2.0 μm (Fig. 4B). These results are similar to the obtained from the particle size analysis (Fig. 2). The average grain size of the CCTO the ball-milled ceramics (Fig. 4C) are particularly larger (20 μm) than the vibro-milled sample which is smaller grain size of ~ 12 μm (Fig. 4D). It is often the case the distance between grains (from vibro-milled ceramics may be narrower is larger than grain size in the ball-milled ceramic. The details of the grain size are shown in Table 1. The idea of the conductivity of the sample is during the sintering step of CCTO it loses small amounts of oxygen and become conductive. Correspondingly, the certain reoxidation creates insulating layers on the surface and along the internal boundaries of the individual grains. This is called

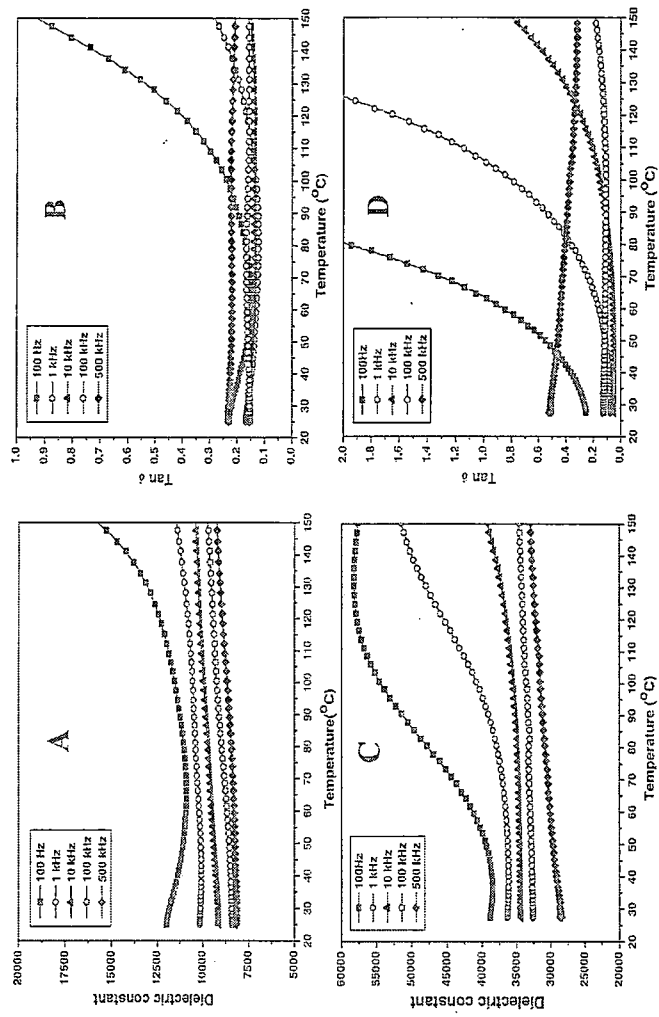


Figure 3. The temperature dependence of the dielectric constant and the loss tangent for CCTO samples, it were sintered at 1100°C/4h. A and B represent the samples were prepared by ball milling technique while C and D were preparing by vibro-milling technique at various frequencies.

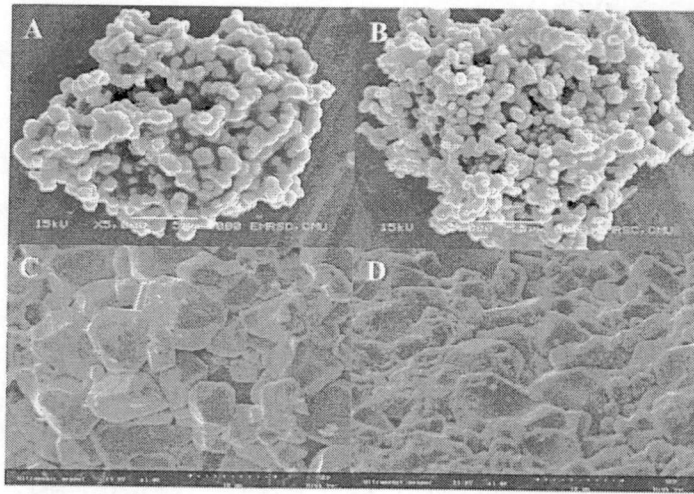


Figure 4. SEM pictures of CCTO powders calcined at 900°C for 2 h (A: prepared by ball milling technique, B: prepared by vibro-milling technique) and the crack surfaces of CCTO ceramics sintered at 1100°C for 4 h (C: prepared by ball milling technique, D: prepared by vibro-milling technique).

internal barrier layer capacitance (IBLC), which is considered to be the origin of the giant dielectric constant of CCTO. Based on these possibilities, the higher grain boundary resistance (R_{gb}) could play major role to enhance the dielectric constant. The differences of morphological models were proposed to explain the unusual dielectric behavior [10].

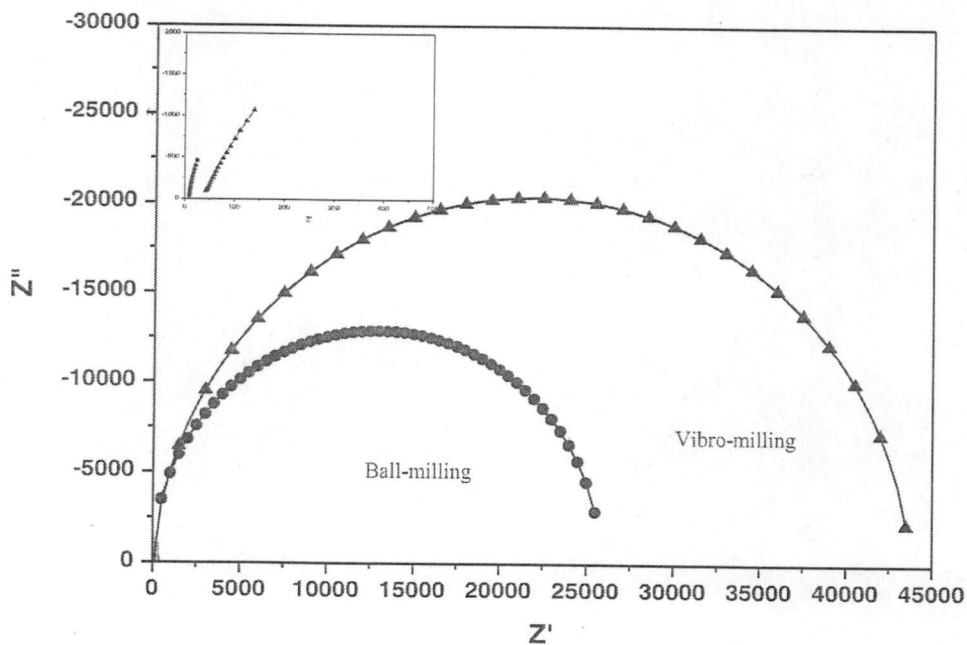


Figure 5. The impedance plots of the CCTO ceramics prepared via ball-milling and vibro-milling at 500 kHz to 1 MHz. (Color figure available online.)

The IBLC model was recently supported by the difference of observations of defects inside both single crystals [11] and grains of the polycrystalline CCTO [12, 13] and the complex impedance spectroscopy measurements on a CCTO crystal [14]. The dielectric properties of CCTO ceramics are very sensitive to processing parameters. The values between 500 and 20000 are usually reported [15, 16].

In this work, the impedance plots of the CCTO samples were prepared from both the ball-milling and the vibro-milling methods are revealed in Fig. 5. The inset is the plot of the impedance of CCTO. It can be seen that by extrapolation the resistance of the grain boundaries (R_{gb}) are 26 k Ω and 43 k Ω for the ball-milled and the vibro-milled samples respectively. Based on the R_{gb} values in this experiment, the CCTO ceramics were prepared by the vibro-milling technique, with a smaller average grain size, it have had both the dielectric constant and the dielectric loss more than that it was obtained from the ball milled CCTO samples.

IV. Conclusions

In the conclusion, CCTO ceramics were prepared by the vibro-milling technique, which was sintered at 1100°C for 4 h. The results show that the vibro-milled CCTO ceramics have had an excellent dielectric constant even at higher frequency (10–100 kHz) while the dielectric loss is having still under 0.1 at temperature not over 100°C. In the contrast to the CCTO ceramics was prepared by the ball-milling technique, which was sintered at 1100°C for 4 h, the dielectric constant is much lower within the same temperature range. Therefore, CCTO ceramics was prepared via the vibro-milling technique were considered to be a promising candidate for the high capacitance density applications, especially in the frequency range of 10–100 kHz.

Acknowledgments

This work was supported by College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand.

References

1. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323–325 (2000).
2. Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, A. Jacobson, J. C. Jiang, E. I. Meletis, J. Horwitz, and H. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 631 (2002).
3. W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2056 (2002).
4. C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673–676 (2001).
5. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002).
6. D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
7. T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater.* **14**, 1321 (2002).
8. Jing Yang, Ming Rong Shen, and Liang Fang, *Materials Letters* **59**, 3990–3993 (2005).
9. V. Briz'e, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais, *Materials Science and Engineering B* **129**, 135–138 (2006).
10. M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He, and D. Vanderbilt, *J. Appl. Phys.* **94**, 3299 (2003).
11. L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **71**, 014448 (2005).

12. T. T. Fang and C. P. Liu, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).
13. S. Y. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052901 (2005).
14. J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *Solid State Commun.* **135**, 260 (2005).
15. P. Jha, P. Arora, and A. K. Ganguli, *CaCu₃Ti₄O₁₂*, *Mater. Lett.* **57**, 2443–2446 (2003).
16. L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, R. S. De Oliveira, J. M. Sasaki, and A. S. B. Sombra, *Microwave Opt. Technol. Lett.* **39**, 145–150 (2003).

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

รายการ	จำนวนเงิน (บาท)
1 ค่าตอบแทน	
1.1 ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการวิจัย (6,000 *12)	72,000
1.2 ค่าตอบแทนผู้ช่วยวิจัย(4,000*12)	48,000
2 ค่าใช้สอย เช่น	
2.1 ค่าเช่าพาหนะเพื่อลงพื้นที่ศึกษา	20,000
2.2 ค่าจ้างเหมาจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	10,000
รวมงบประมาณที่เสนอขอ	150,000

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นาย วรวิทย์ มรรคเจริญ

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ประจำ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ. (ฟิสิกส์)	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยศิลปากร	2545
วท.ม. (วัสดุศาสตร์)	วัสดุศาสตร์	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2548
Ph.D. (Materials Science)	Materials Science	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2554

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

เทคโนโลยีฟิล์มบาง

การกัดกร่อนของวัสดุ

วัสดุหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2542 - 2554	ทุนพัฒนาผู้มีความสามารถทางวิทยาศาสตร์	พสวท.

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavorniyutikarn, David P. Cann and Tawee Tunkasiri, "Dielectric properties and microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{-xMn}_x\text{O}_{12}$ ceramics", *Applications of Ferroelectrics, 2008. ISAF 2008. 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, 1 No.4693905.
2. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavorniyutikarn and Tawee Tunkasiri, "Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ceramics", *AIP Conference Proceedings*, 25, (2009) 1151 p. 9-12.
3. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, "The effect of GeO_2 and In_2O_3 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared via vibro-milling method", *Ferroelectric, Volume 415, Issue 1, 2011, Page 113-121*.
4. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, "Effect of Zirconium Substitution on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared via Vibro-Milling Method", *Proceeding of the 28th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, January 2011*.
5. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, "Effect of Cesium and Cerium Substitution on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics", *Ceramics International, Volume 38, Supplement 1, January 2012, Pages S65-S68*.

การเสนอผลงานวิชาการ

International Conference:

1. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavorniyutikarn, David P. Cann and Tawee Tunkasiri, "Dielectric properties and Microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ceramics", *IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF 2008 Conference)*, Santa Fe, New Mexico, USA, 24-27 February 2008.

2. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavorniyutikarn and Tawee Tunkasiri, "Effects of the microstructure and dielectric properties on Mn doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", ***International Conference on Smart Materials-Smart/Intelligent Materials and Nano Technology & 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (SmartMat-'08 & IWOFM-2)***, The Imperial Mae Ping Hotel, Chiang Mai, Thailand, 22-25 April 2008.
3. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavorniyutikarn and Tawee Tunkasiri, Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ Ceramics, ***The Advance Materials and Nanotechnology (AMN4 Conference)***, University of Otago, New Zealand, 8-12 February 2009.
4. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, The Effect of In_2O_3 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, ***The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10)***, Yokohama, Japan, 20-24 June, 2010.
5. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, The Effect of GeO_2 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, ***The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10)***, Yokohama, Japan, 20-24 June, 2010.
6. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, Dielectric properties of Cs_2CO_3 dope CCTO ceramics, ***The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and The 7th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2010)***, Jeju Island, Korea, 28 June – 1 July, 2010.
7. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri, Effect of indium and cerium substitution on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, ***The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and The 7th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2010)***, Jeju Island, Korea, 28 June – 1 July, 2010.