



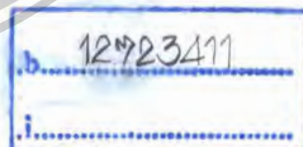
รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

อิทธิพลของเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และผลของธาตุเติม
แต่งต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อการประยุกต์ใช้เป็น
หน่วยความจำแบบตัวต้านทานแบบสุ่ม
Influence of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film preparation conditions and effects of the
additive element on the physical and electrical properties for resistance
random access memory applications

RCH
02850
2555

ดร. วรวิทย์ มรรคเจริญ
นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 139205
รับเดือนปี 27.ต.ค. 2558



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

Research Title: Influence of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film preparation conditions and effects of the additive element on the physical and electrical properties for resistance random access memory applications

Researcher: Dr. Worawut Makcharoen , Miss Kamonwan Boonpira

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

ABSTRACT

Since the discovery of the high dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) which has a high dielectric constant over 10000 at room temperature and is temperature independent over the temperature range $\sim 100\text{-}400$ K. The CCTO has the advantage for various applications such as capacitive elements in microelectronic devices. In this study, CCTO samples were prepared via the different processing techniques of ball milling and vibratory milling. Five types of dopants were selected with the variation of doping concentration. Characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Other physical properties such as, density, dielectric constant and loss angle were intensively studied.

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องขอแสดงความขอบคุณผู้ให้การช่วยเหลือทั้งทางด้านการทดลองและอุปกรณ์การวิเคราะห์ข้อมูลทั้ง วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล ที่ให้ความช่วยเหลือทั้ง โอกาสในการวิจัยแหล่งทุน และห้องทดลอง และเตรียมการทดลอง และภาควิชาฟิสิกส์ และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ช่วยเหลือในการวิเคราะห์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในการวิจัยนี้เป็นอย่างยิ่ง และในงานวิจัยนี้ได้รับความช่วยเหลือจากการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุน เงินวิจัยเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555 ที่สนับสนุนงบประมาณ และให้โอกาสคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษา เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาความสามารถของผู้วิจัย และสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยเพื่อพัฒนาความรู้แก่สังคมต่อไป



ดร. วรวิทย์ มรรคเจริญ
นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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.....	3
1.5 สมมุติฐานงานวิจัย (ถ้ามี).....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	4
2.1.1 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties).....	5
2.1.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant).....	5
2.1.3 การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss tangent).....	10
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	11
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	21
3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	21
3.2 การตรวจสอบสมบัติกายภาพ.....	22
3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา (Shrinkage).....	22
3.2.2 การหาความหนาแน่น (Density).....	23
3.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกส์.....	23
3.2.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกส์.....	24
3.2.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity).....	24
3.2.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและกระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้า.....	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์.....	26
บทที่ 4 ผลการวิจัย	28
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค x-ray diffraction.....	28
4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและการหดตัว.....	29
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเกรนของเซรามิกส์ CCTO.....	30
4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า.....	31
4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดของเกรนต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้า.....	33
4.6 ผลการวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์.....	34
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	35
5.1 ผลการวิจัย.....	35
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	35
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	36
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง	37
ภาคผนวก	38
ภาคผนวก ก ผลงานตีพิมพ์.....	39
ภาคผนวก ข สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย.....	45
ประวัตินักวิจัย	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO.....	4
2.2 กระบวนการโพลาริเซชันแบบต่าง ๆ.....	6
2.3 ปริซึมมูลฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน	7
2.4 บทบาทของสารไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ	8
2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสาร ไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ	10
2.6 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ในกลุ่ม $A Cu_3Ti_4O_{12}$	12
2.7 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ $CaCu_3Ti_4O_{12}$	13
2.8 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO ที่ความหนาต่างๆกัน	14
2.9 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ความถี่ต่างๆกัน	15
2.10 The resistance, RHRS and RLRS, endurance and the RHRS / RLRS ratio of CCTO films annealed at 500 °C.....	16
2.11 ค่าความต่างศักย์ทั้งภาวะ SET และ RESET ของ CCTO ที่ผ่านการอบอ่อนที่ อุณหภูมิที่แตกต่างกัน	17
2.12 Turn-on voltage (VON) and turn-off voltage (VOFF) of CCTO films as the function of annealing temperature	18
2.13 Resistance ratio, RHRS/RLRS, as the function of the annealing	18
2.14 The resistance, RHRS and RLRS, endurance and the RHRS/RLRS ratio of CCTO films annealed at 800 °C.	19
2.15 Gas sensing response (electrical resistance vs. time) towards O_2 for the CCTO 120 sample. The measurements were carried out at 220 and 290 °C and 40Hz frequency, applying 5V difference potential.	20
3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer).....	22
3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A ณ ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	24
3.3 แผนภาพวงจรที่ใช้ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ ค่าสนามไฟฟ้า.....	26
4.1 XRD patterns pure and modified CCTO: pure CCTO, 0.5 mol% Te doped CCTO, 1.0 mol % Te doped CCTO, and 2.0 mol % Te doped CCTO.	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

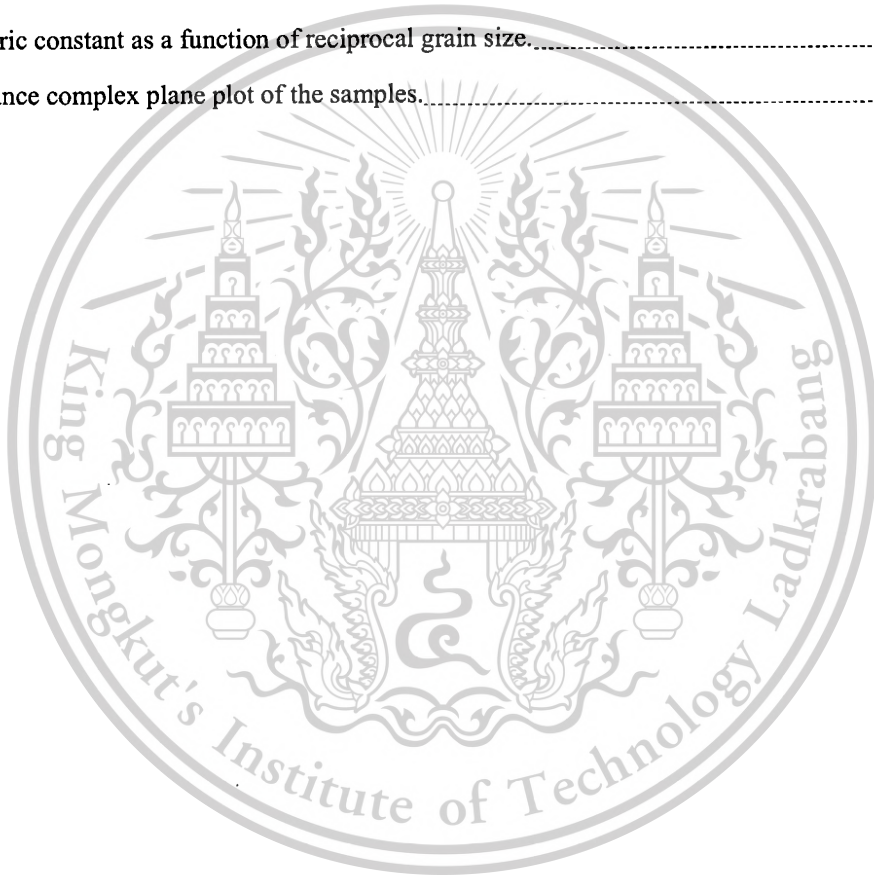
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.2 Density and shrinkage as a function of doping concentration of the samples.	29
4.3 Fracture surfaces of selected samples: (A) pure CCTO, (B) 0.5 mol % Te doped CCTO, (C) 1.0 mol % Te doped CCTO and (D) 2.0 mol % Te doped CCTO.	30
4.4 Dielectric constant and loss tangent as a function temperature of the samples: pure CCTO, 1.0 mol% Te doped CCTO and 2.0 mol% Te doped CCTO.	32
4.5 Dielectric constant as a function of reciprocal grain size.	33
4.6 Impedance complex plane plot of the samples.	34



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การพัฒนาต่อไปของหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน (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 $1/\sqrt{\epsilon}$

สารประกอบ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) เป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจ ทั้งนี้เพราะเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากจนดูผิดปกติ เพราะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูงมากถึง 11,700 ณ อุณหภูมิห้อง [1] มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก มีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = b = c = 7.391(1) \text{ \AA}$ ทำให้เซรามิกชนิดนี้มีความเหมาะสมในการประยุกต์ทำเป็นตัวเก็บประจุ (capacitor) และ ตัวขับเคลื่อน (actuator) โครงสร้างผลึกของ CCTO เป็นแบบ body centered cubic (ABO_3) เป็น perovskite-like compound [2] อยู่ในสเปซกรุป $\text{Im } 3$ มีอะตอมของ Ti อยู่ตรงกลางของ octahedral TiO_6 มีอะตอมของ Cu เชื่อมโยงกับอะตอมของ O และอะตอมใหญ่ Ca อยู่ที่มุม และตรงกลางของยูนิทเซลล์ในปัจจุบันมีการศึกษา $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) กันอย่างกว้างขวางภายใต้คำเรียก colossal permittivity

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
3. เพื่อศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ ของฟิล์มบางที่เตรียมขึ้น
4. เพื่อศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานในการเป็นตัวเก็บประจุ
5. เพื่อพัฒนาความรู้ ความสามารถทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี เพื่อเพิ่มพูนทักษะในการทำวิจัย รวมทั้งศักยภาพ และความเป็นสากลด้านความรู้ทางวิทยาศาสตร์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ
2. ศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
3. ศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และตัวอย่าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ทำการเจือด้วยสารเจือต่างๆ ของฟิล์มบางที่เตรียมขึ้น
4. ศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานในการเป็นตัวเก็บประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

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

1.5 สมมุติฐานงานวิจัย

การเตรียม CCTO นั้นต้องคำนึงถึงวิธีการกระบวนการ และเงื่อนไขในการเตรียมเพราะจะมีผลต่อค่าทางไฟฟ้าอย่างเห็นได้ชัดซึ่งถ้าสามารถหาเงื่อนไขการเตรียมหรือองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้จะสามารถนำ เซรามิกส์ CCTO ไปประยุกต์ใช้ในงานทดลองที่หลากหลายได้ทำให้สามารถลดขนาดหรือเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ให้สูงขึ้นได้

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ในการเตรียมตัวอย่างเซรามิกส์ และหาองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้
2. เพื่อพัฒนาการใช้เครื่องมือในการเตรียมในขั้นตอนต่างๆ และเครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าทางไฟฟ้า
3. เพื่อพัฒนาความรู้ในการใช้เครื่องมือ Atomic Force Microscope (AFM)
4. เพื่อพัฒนาความรู้ในการใช้เครื่องมือ DC & RF Sputtering
5. เพื่อพัฒนาความรู้ในการเตรียมฟิล์มบาง การทดสอบสมบัติทางกายภาพ และการวัดค่าทางไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

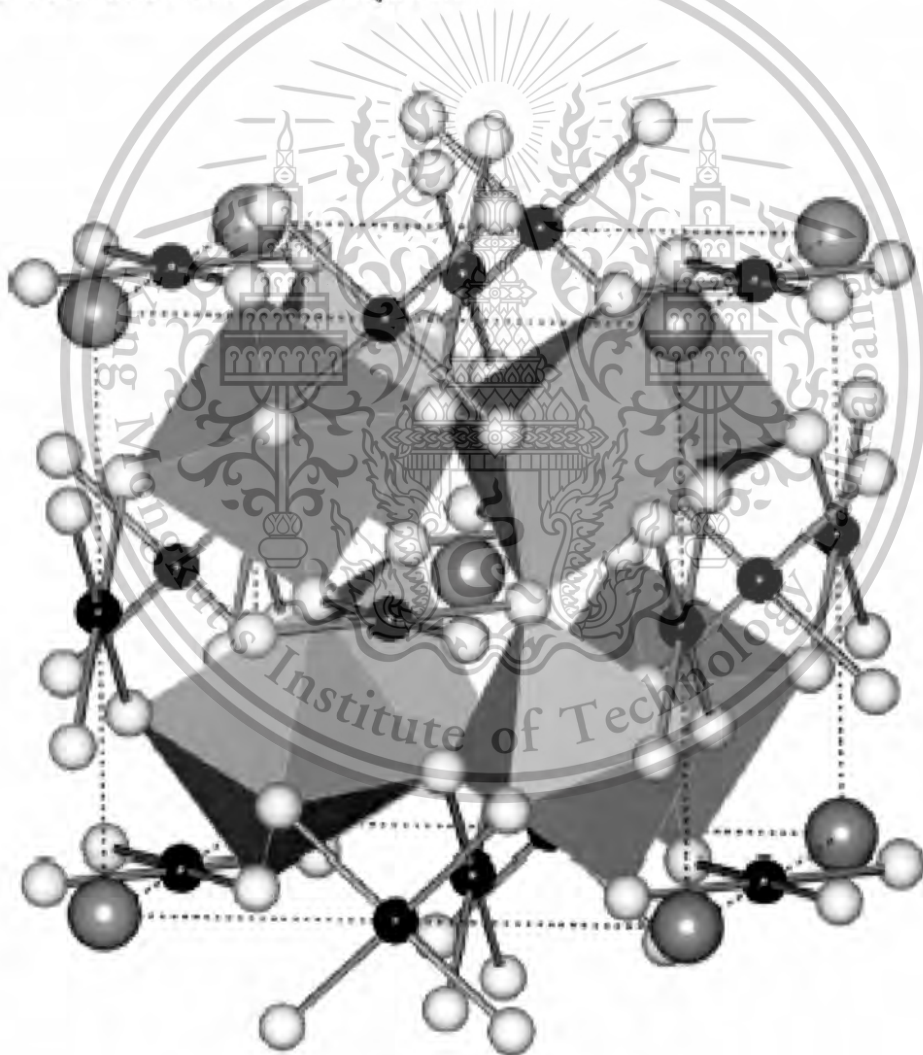
Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

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



ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2.1.1 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สารที่มีสมบัติเป็นไดอิเล็กทริก คือ สารที่มีสมบัติเป็นฉนวนที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บอกความสามารถในการเก็บประจุของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆ หรือบอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกนั้นๆ จะเพิ่มเป็นกี่เท่าตัวของตัวเก็บประจุสูญญากาศ

ทั้งนี้สารทุกชนิดจะประกอบด้วยส่วนย่อยที่เรียกว่าโมเลกุล ซึ่งโมเลกุลปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน โดยมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวภายในอะตอม เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลเกิดการแยกประจุ โดยกลุ่มประจุบวกจะถูกผลักไปในทิศทางตามสนามไฟฟ้า และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางสวนทางกับสนามไฟฟ้า ดังนั้น โมเลกุลทุกโมเลกุลของสารก็จะก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่(dipole moment) เล็กๆ และชี้ในทิศทางเดียวกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ซึ่งสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) นอกจากนี้ยังมีสารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่มีโมเลกุลก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่อยู่แล้ว แต่ทิศทางของขั้วคู่ไฟฟ้า(electric dipole) ชี้ในทิศทางไม่เป็นระเบียบและเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำต่อโมเลกุล จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆเหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่าโมเลกุลมีขั้ว (polar molecule) และเรียกโมเมนต์ประเภทนี้ว่าขั้วคู่ถาวร (permanent dipole)

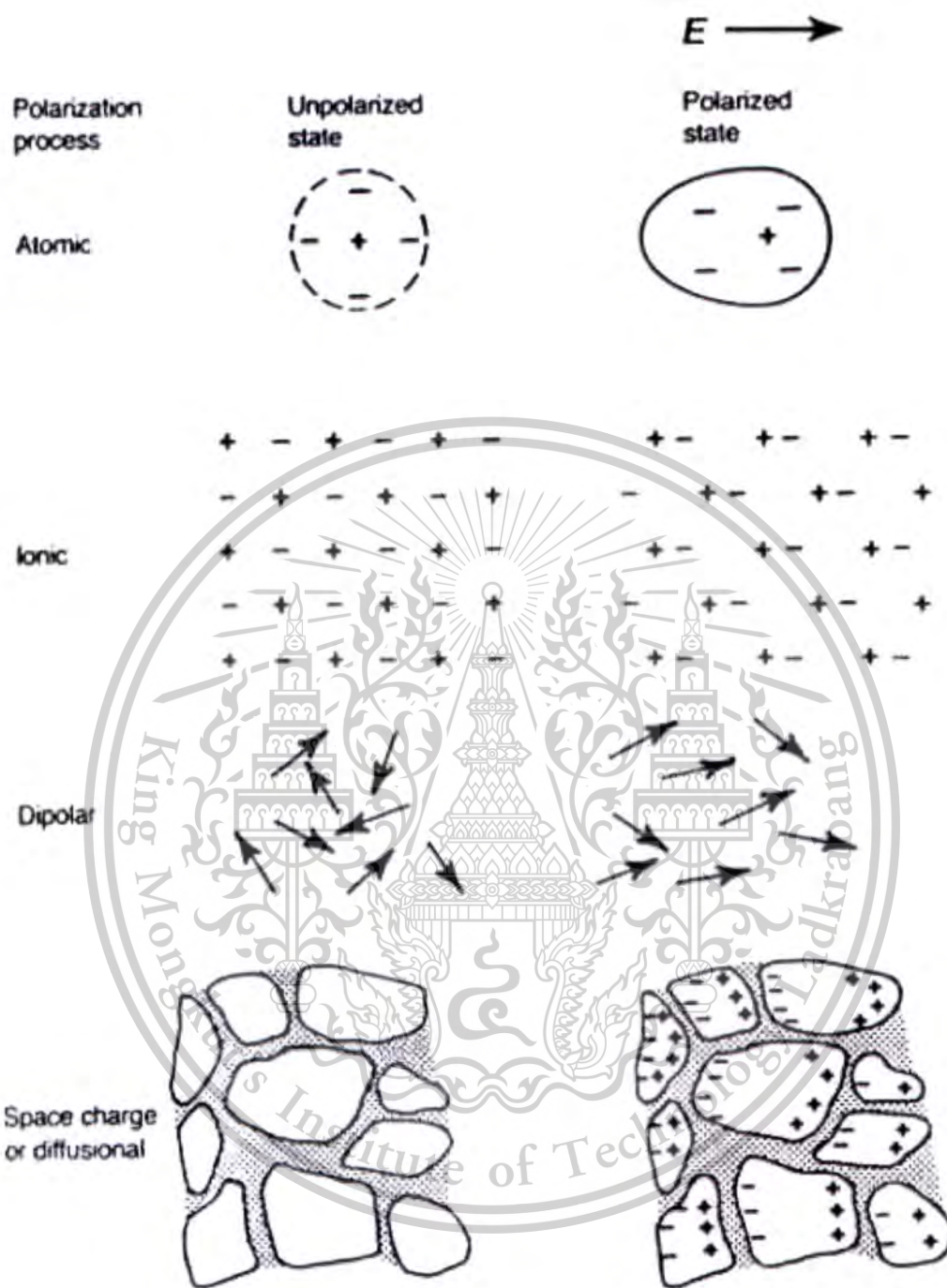
2.1.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติในสนามไฟฟ้าสถิต(Dielectric in static electric fields) คือเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สนามไดอิเล็กทริกในอุดมคติ จะไม่มีการนำพาของประจุในช่วง พิสัยยาวเกิดขึ้น จะมีก็เพียงการจัดเรียงประจุกันใหม่อย่างจำกัดเท่านั้น จึงต้องอาศัยโมเมนต์ขั้วคู่(dipole moment) และเรียกว่าการเกิดขั้วหรือการโพลาไรเซชัน(polarization) การเกิดโพลาไรเซชันระดับอะตอม (ซึ่งมีอยู่ในวัสดุทุกชนิด) นั้นเป็นการกระจัดของอิเล็กตรอนในอะตอมที่สัมพันธ์กับตำแหน่งของนิวเคลียส สำหรับในวัสดุไอออนิกจะมีการเกิดโพลาไรเซชันแบบไดโพลิกเกี่ยวข้องกับการกระจัดสัมพัทธ์ของแคตไอออนและแอนไอออนเพิ่มเติมเข้ามาอีก โดยสนามไฟฟ้าที่ใช้จะไปทำการจัดวางทิศทางของโมเลกุลภายในวัสดุเสียใหม่ ส่วนการเกิดโพลาไรเซชันแบบประจุอวกาศ(space charge polarization) นั้นจะเกี่ยวข้องกับการขนส่งของพาหะนำประจุที่เป็นไปอย่างจำกัดจนกระทั่งพาหะเหล่านี้มาหยุดออกอยู่ที่บริเวณกำแพงพลังงานศักย์ ซึ่งอาจจะเป็นขอบเกรนหรือขอบเฟส(phase boundary) ก็ได้ โดยบริเวณการเกิดโพลาไรเซชันแบบต่างๆนั้น ได้แสดงไว้ในรูป 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 2.2 กระบวนการโพลาไรเซชันแบบต่าง ๆ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ซึ่งเป็นเวกเตอร์ที่มีความเป็นบวกอยู่ในแนวเส้นตรงที่ลากจากจุดลบ ไปยังจุดบวก ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

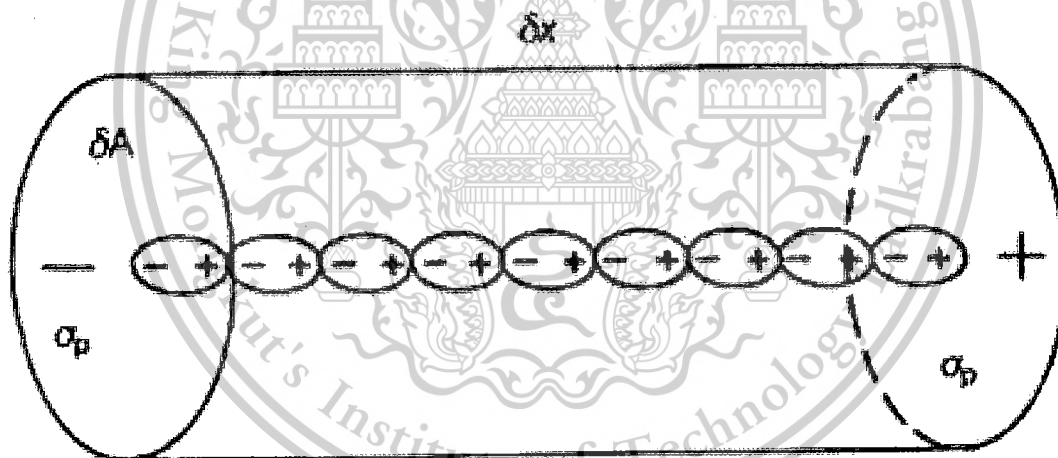
Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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

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

หรือ
$$\frac{\delta p}{\delta V} = P = \sigma_p \quad (2.2)$$

โดยทั่วไปแล้ว $\sigma_p = nP$ เมื่อ n เป็นเวกเตอร์หน่วยที่พุ่งตั้งฉากตรงออกมาจากพื้นผิวล้อมปิดของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน



ภาพที่ 2.3 ปริซึมมูลฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน

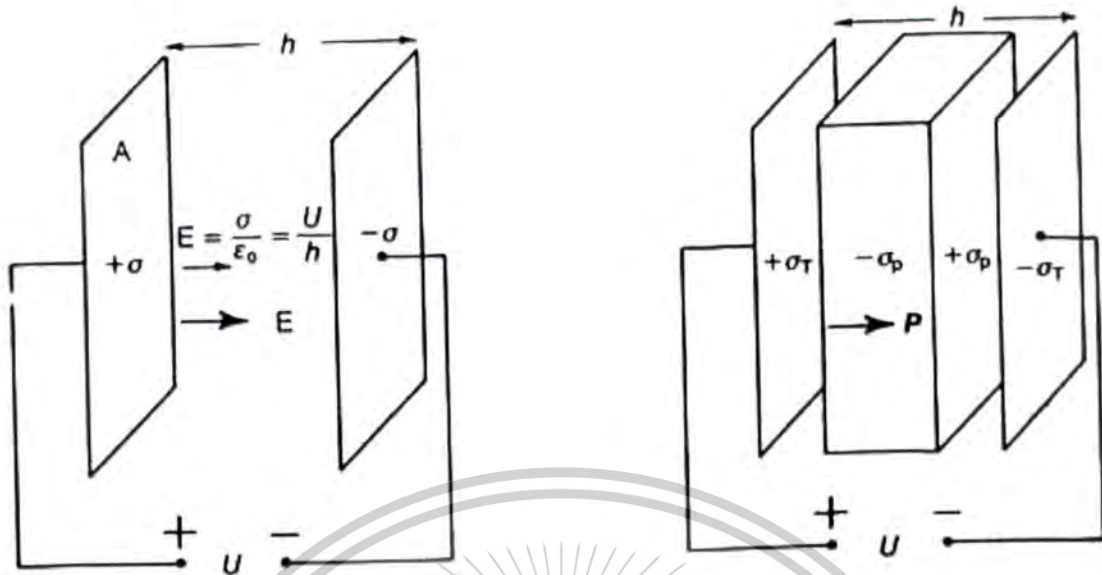
ความสัมพันธ์ที่สำคัญหลายอย่างนั้น สามารถพบได้จากการพิจารณาถึงอิทธิพลของการนำสารไดอิเล็กทริกมาใส่เข้าไปในช่องว่างที่อยู่ระหว่างแผ่นระนาบคู่ของตัวเก็บประจุดังแสดงในรูป 2.4 ซึ่งจากทฤษฎีของเกาส์ (Gauss's theorem) นั้นสนามไฟฟ้า E ทั้งที่อยู่ระหว่างและที่ตั้งฉากอยู่กับแผ่นระนาบคู่ขนานที่มีความหนาแน่นประจุบนพื้นผิว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

$$E = \sigma / \epsilon_0 \quad (2.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 2.4 บทบาทของสาร ไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ

เนื่องจากการให้ความต่างศักย์ขนาดเท่ากันของสถานะ (ก) และ (ข) ดังนั้น E จึงเป็นเช่นเดิมในกรณี (ข) นั้น ความหนาแน่นประจุที่เกิดโพลาไรเซชัน σ_p บนผิวหน้าของสารไดอิเล็กทริกจะไปหักล้างกับความหนาแน่นประจุรวม 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 จะสมดุลกันกับขนาดของเวกเตอร์การกระจัดทางไดอิเล็กทริก D ดังนั้นจึงได้ว่า

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

ถ้าสารไดอิเล็กทริกที่พิจารณาอยู่นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเชิงเส้น การเกิดโพลาไรเซชันก็จะเป็นสัดส่วนกับค่าสนามไฟฟ้าที่อยู่ภายในตัวของวัสดุ ซึ่งถือว่าเป็นกรณีแบบปรกติทั่วไป และจะได้ว่า

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

เมื่อค่าคงที่ไรหน่วยอย่างใด (χ_e) เป็นสภาวะรับไว้ได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility)

โดยปรกติแล้ว χ_e เป็นเทนเซอร์ (tensor) ลำดับที่สอง ถ้าสมมติว่า P และ E นั้นร่วมเป็นเส้นตรงกัน χ_e

เอกสารนี้จะเป็นสเกลาร์ (scalar) อย่างง่ายและถ้า (2.4) และ (2.5) จะได้ว่า นั้น ไม่นอญูตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

เนื่องจากสูญญากาศนั้นมีสภาพรับไว้ได้เป็นศูนย์ ตัวเก็บประจุที่เป็นเพียงแผ่นคู่ขนานอันว่างเปล่าจึงมีค่าความจุ (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

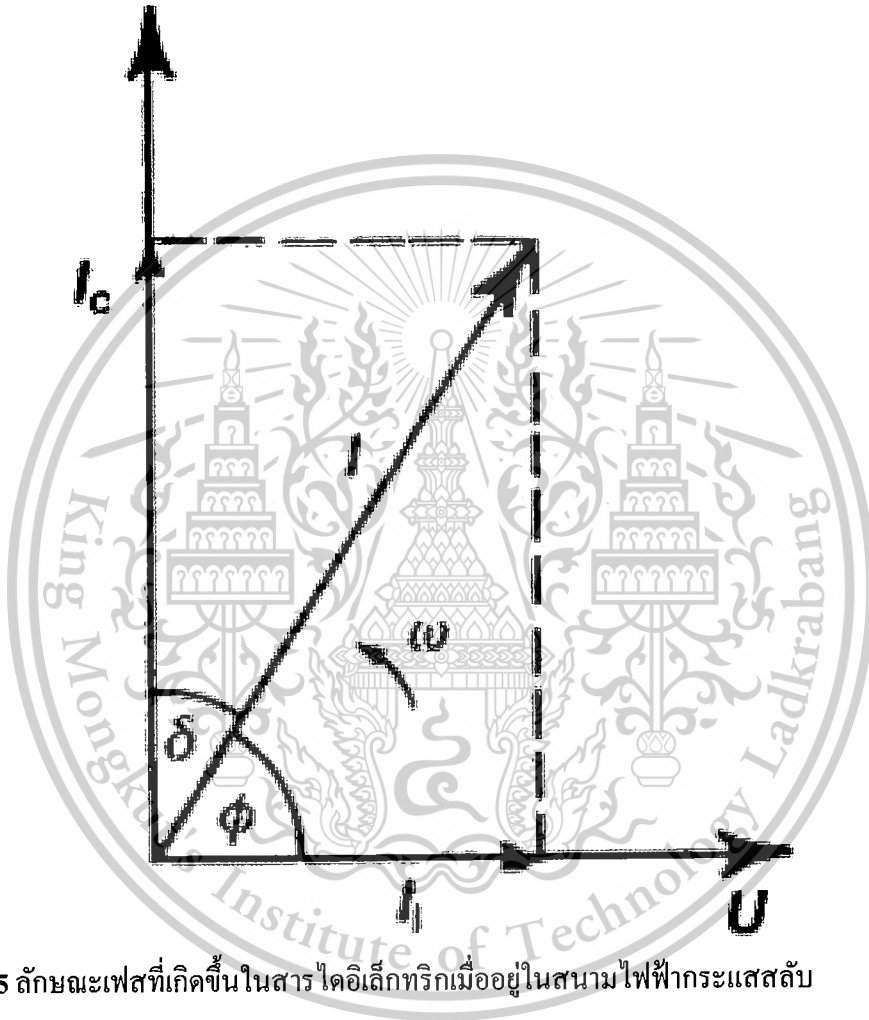
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2.1.3 การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss tangent)

เมื่อสารไดอิเล็กทริกอยู่ในสนามกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสที่ไหลผ่านสารไดอิเล็กทริกจะมีเฟสนำหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กทริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา ดังรูป 2.5



ภาพที่ 2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสารไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ

ด้วยเหตุนี้จึงเกิดการสูญเสียพลังงาน โดยการสูญเสียพลังงานเฉลี่ยสามารถหาได้โดยพิจารณากระแสที่ทำให้เกิดการสูญเสีย I

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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 พลังงานที่สูญเสียเฉลี่ยคือ

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

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 ไททาเนียมออกไซด์ (TiO₂) โดยผสมกันโดยเทคนิคการผสมออกไซด์ (mixed oxide technique) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่องบดย่อยแบบสั้น จากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซต์ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 850 - 1000 °C และใช้เวลาเผาแชนต์ต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) โดยนำผลการทดลองที่ได้เปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) หมายเลข 032002.[11] เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม หลังจากนั้นทดลองเจือด้วยธาตุเติมแต่งต่างๆ ซึ่งเป็นการเติมสารเจือที่มีอนุภาคในระดับนาโนประเภทเซรามิกส์ทางโครงสร้าง และเป็นการเจือแบบเจือภายนอก มีการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพการสูญเสียไดอิเล็กทริก และการวัดค่าความแข็งในระดับอนุภาคของเซรามิกส์ที่เติมสารเจือประเภทต่างๆ ลงไป เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ตัวเก็บประจุ ที่มีค่าความแข็งที่ต้องการ หลังจากนั้นจึงเตรียมตัวอย่างที่มีค่าที่เหมาะสม

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

จากการศึกษาวรรณกรรมปริทัศน์ของสารเซรามิกส์ CCTO นั้นพบว่าการศึกษาที่เกี่ยวกับสารชนิดนี้มีกันยังไม่แพร่หลาย โดยสารในกลุ่ม ACu₃Ti₄O₁₂ เริ่มมีการค้นพบในปี ค.ศ.1967 และสามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ค่าไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงขึ้นมาก ประมาณ 10000 และค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) จะลดลงกว่าต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 100 K โดยมีกราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) แสดงดังในรูปที่ 2.7

Dielectric^a and Cell Edge Data for $A\text{Cu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$ Phases (at 25°C)

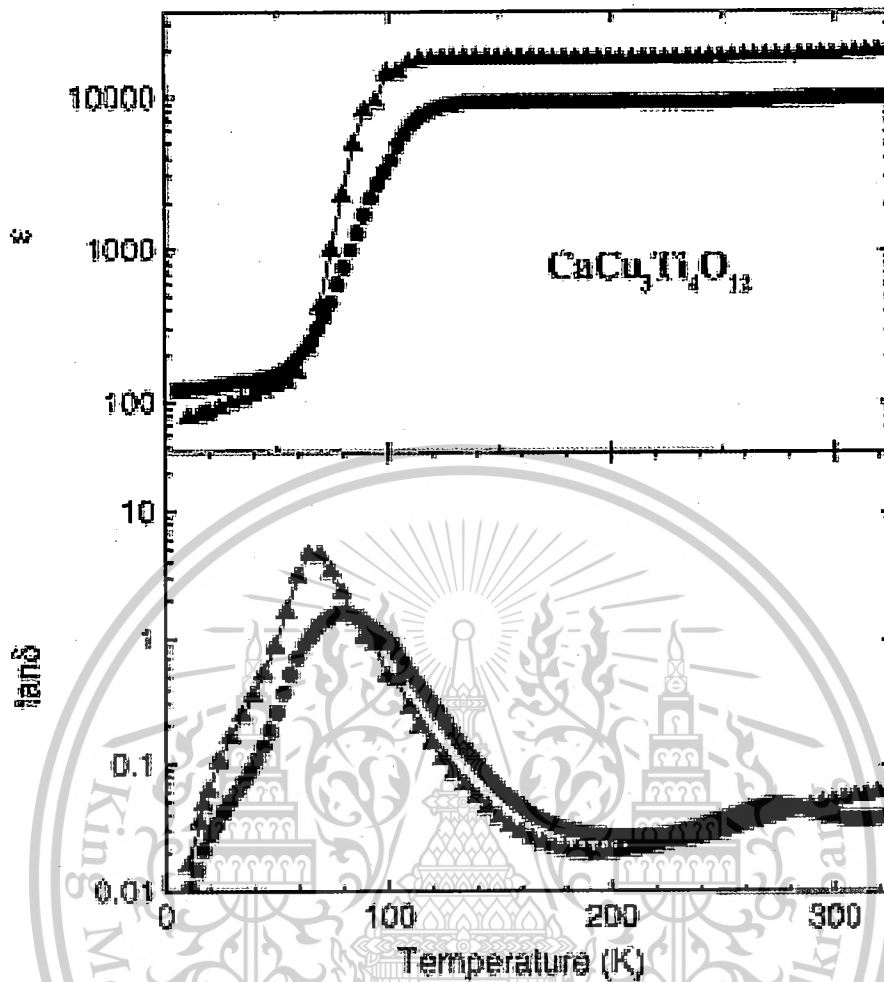
Compound	Relative dielectric constant (K)	Loss tangent (D)	a (Å at 25°C)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10,286	0.067	7.391
$\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	409	0.093	7.384
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	418	0.060	7.427
$\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,665	0.048	7.400
$\text{Dy}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,633	0.040	7.386
$\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,743	0.049	7.383
$\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,871	0.065	7.413
$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	692	0.082	7.445
$\text{LaCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	44	0.339	7.454
$\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0.325	7.426
$\text{SmCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0.256	7.416
$\text{GdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	94	0.327	7.409
$\text{YCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	33	0.308	7.394

ภาพที่ 2. 6 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์ในกลุ่ม $A\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



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

[5]

จากการศึกษาวิจัยที่มีการตีพิมพ์เกี่ยวกับการศึกษา 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 โดยโครงสร้างผลึกจุลภาคของฟิล์มบาง 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 แสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติฉนวนของ

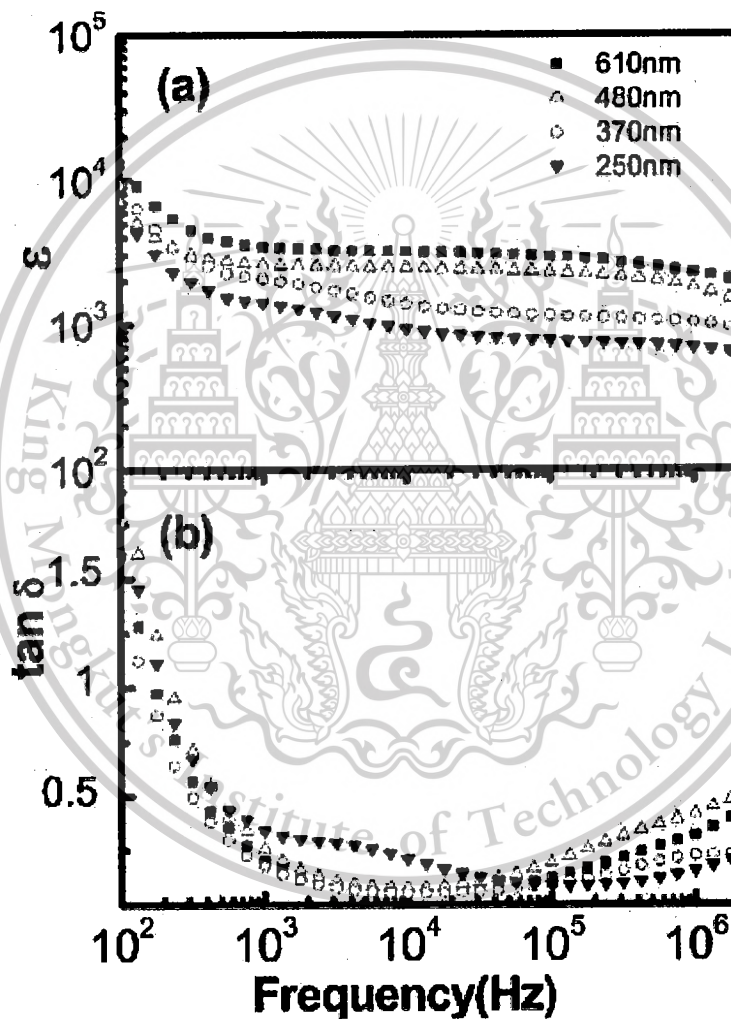
ฟิล์มบาง CCTO บนพื้นผิว $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Si}_2\text{O}/\text{Si}$ สามารถเทียบเคียงกับข้อสังเกตในพื้นผิวฟิล์ม CCTO บนพื้นผิวออกไซด์ได้ ซึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์มด้วย PLD คุณสมบัติของฟิล์มนั้นยังขึ้นอยู่กับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

พารามิเตอร์อื่น ในกระบวนการสะสม (deposition) เช่นความหนาแน่นของพลังงานที่อัตราการเกิดซ้ำ และความยาวคลื่นเลเซอร์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของพลังงานเพื่อให้มีค่าสูงขึ้นเช่น ที่ความหนาแน่น $4 J cm^{-2}$ พบว่าพื้นผิวของฟิล์มขรุขระและคุณสมบัติฉนวนของฟิล์มแยกลง เมื่อนำไปวัดเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่มีความหนาแตกต่างกัน ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.8 และเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มที่มีความหนาเท่ากันที่ความถี่ต่างๆกัน ได้ผลดังกราฟรูปที่ 2.9

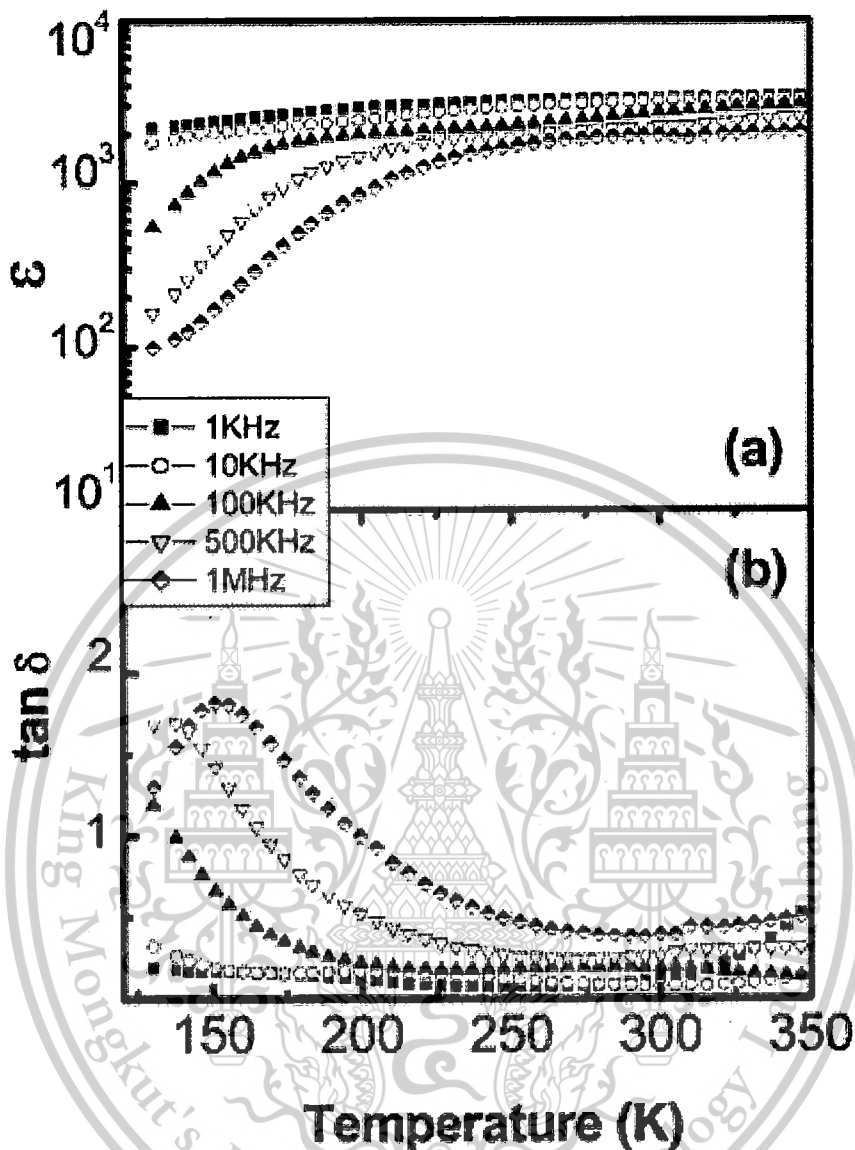


ภาพที่ 2.8 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO ที่ความหนาต่างๆกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



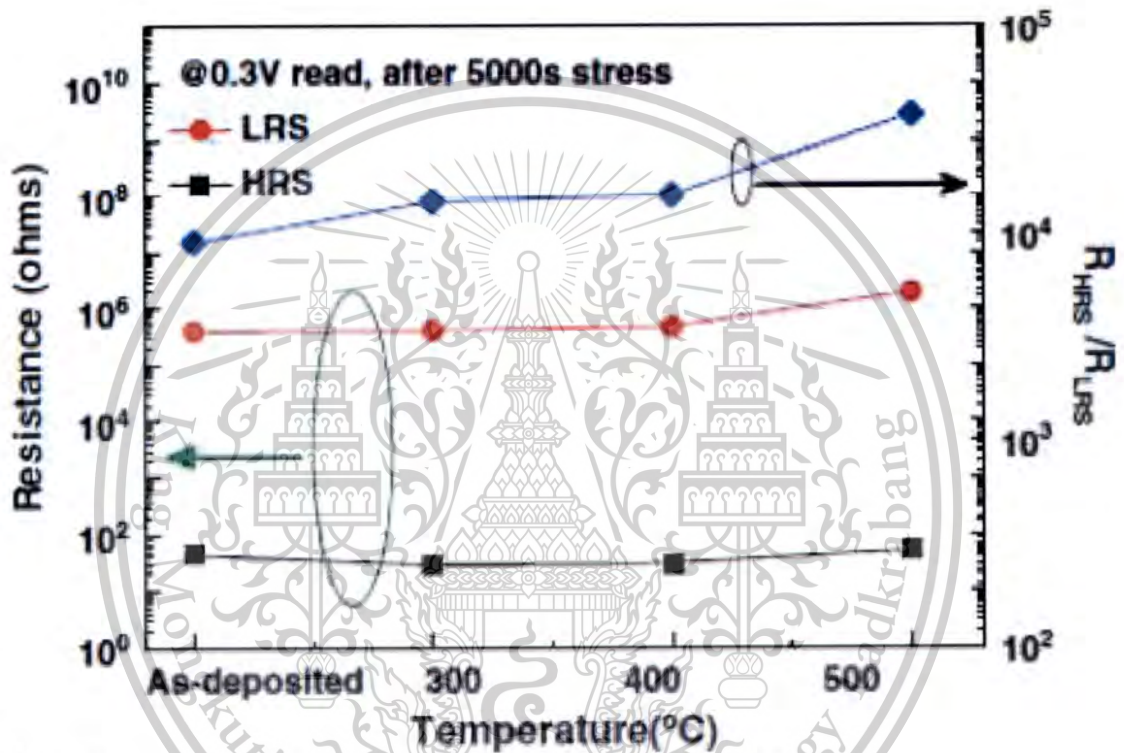
ภาพที่ 2.9 แสดงค่า ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ ความถี่ต่างๆกัน

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) ซึ่งทำให้กลไกเส้นใยถูกระงับการฉีด เมื่อตัวนำปล่อยพลังงานแบบ Poole-Frankle ความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นจะมีบทบาทที่สำคัญในการพิจารณาวิธีการฉีด ดังนั้นจึงได้ศึกษาวิจัยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานและพบว่ามีผลต่อลักษณะการทำงานของฟิล์มเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อใดๆ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

CCTO ที่เตรียมด้วยด้วยเครื่องRF สปีดเตอร์ที่อุณหภูมิการหลอมต่างๆ 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 Ni / CCTO / Pt แสดงความต้านทานที่สูงมากที่สุดสลับกับผลจากอัตราส่วนการเปิด / ปิดมากกว่าสามขนาด หลังการทดสอบความเครียด 5000 s



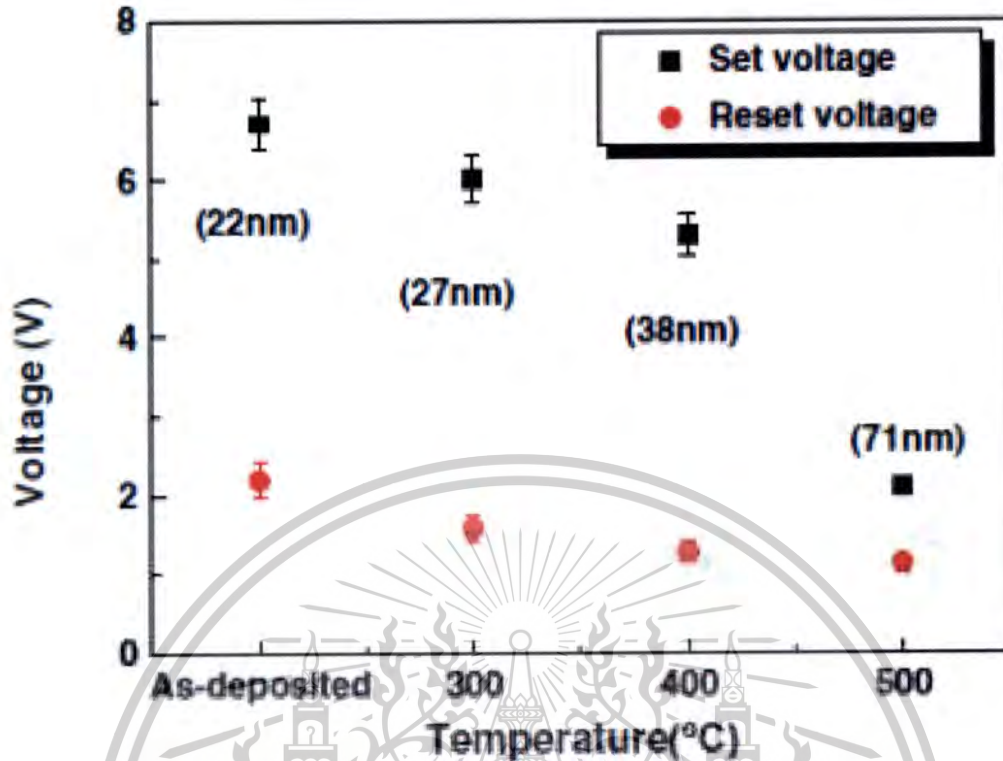
ภาพที่ 2.10 The resistance, R_{HRS} and R_{LRS}, endurance and the R_{HRS} / R_{LRS} ratio of CCTO films annealed at 500 °C.

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



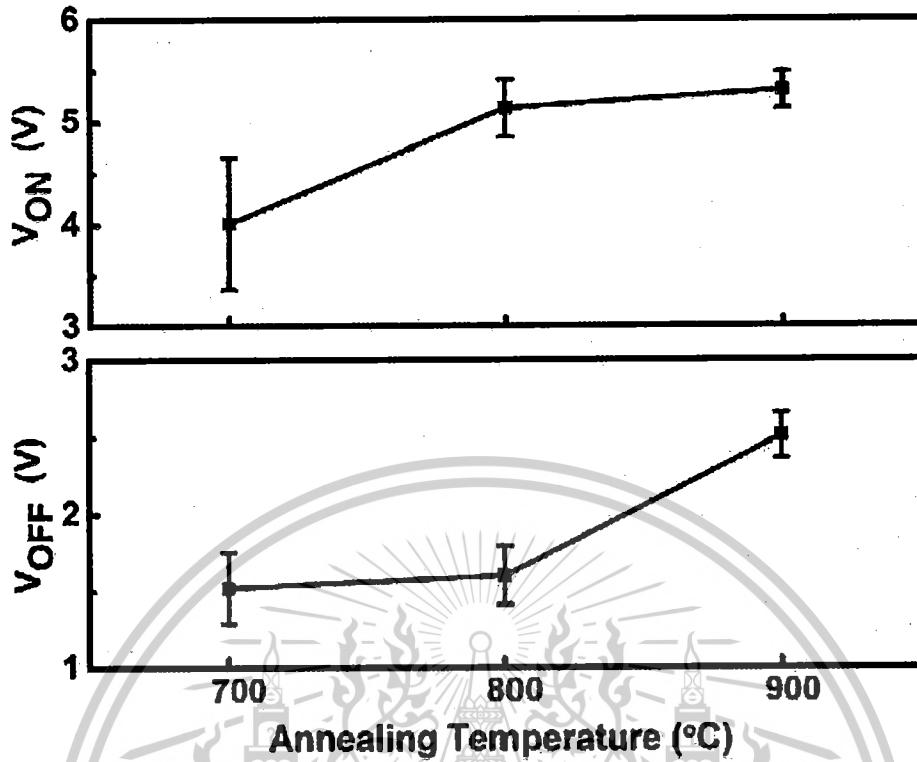
ภาพที่ 2.11 ค่าความต่างศักย์ทั้งภาวะ SET และ RESET ของ CCTO ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ในปี ค.ศ. 2008 Yu-Shu Shen และคณะ [11] ค้นพบว่า $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) เป็นวัสดุแปลกใหม่ สำหรับการทดลองความต้านทานต่อการประยุกต์เข้าถึงหน่วยความจำโดยสุ่ม ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธี โซลเจลและการหลอม (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 เนื่องจากเป็นวงจรมีขนาดใหญ่อะและทนทาน

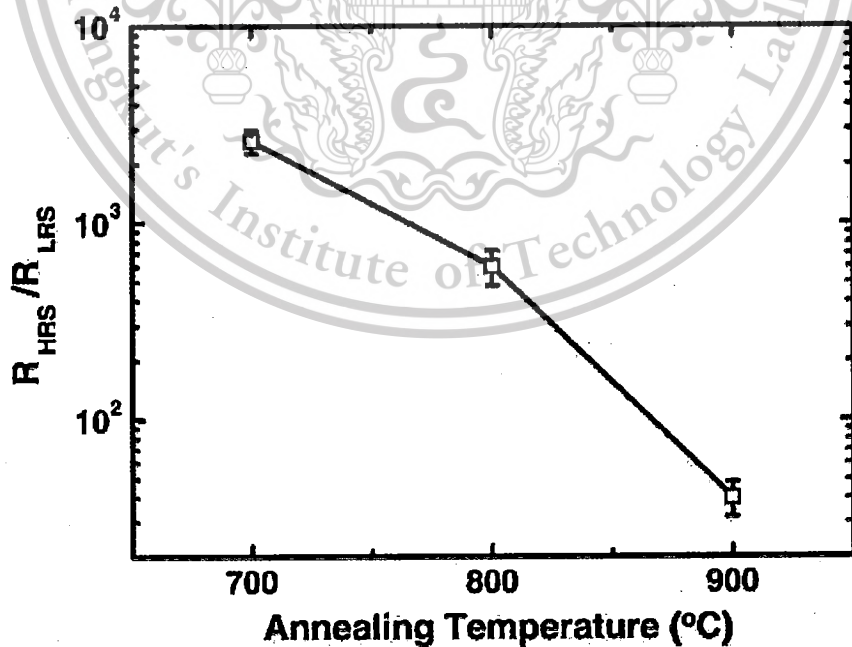
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



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

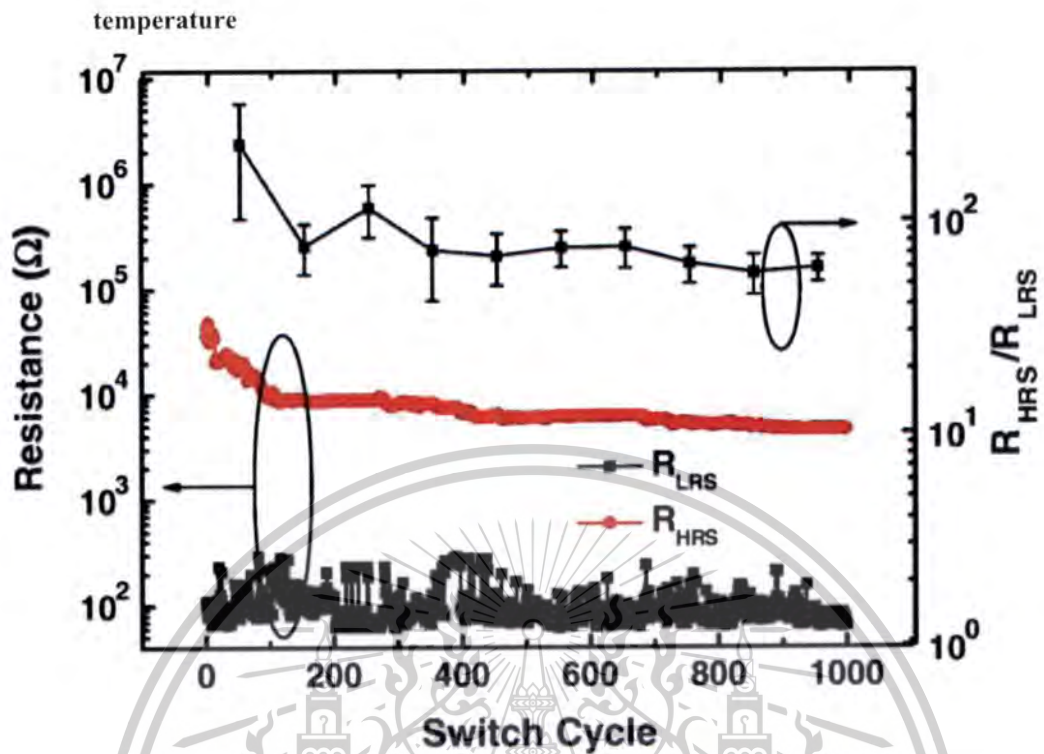


ภาพที่ 2.13 Resistance ratio, R_{HRS}/R_{LRS} , as the function of the annealing

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



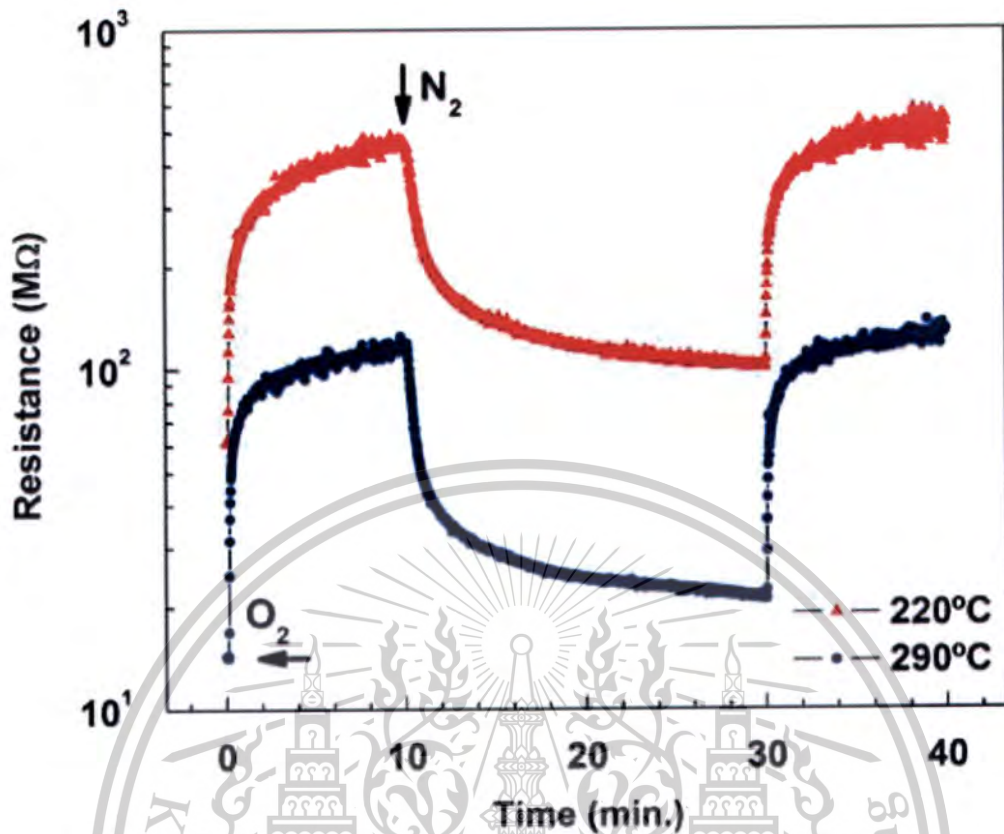
ภาพที่ 2.14 The resistance, RHRS and RLRS, endurance and the RHRS/RLRS ratio of CCTO films annealed at 800 °C.

ในปี ค.ศ. 2010 R. Parra และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาตัวแปรในการประมวลผลการพัฒนากระบวนการการสังเคราะห์โซลเจลใหม่คือสารตั้งต้น $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่มีความเสถียรและยับยั้งการตกตะกอนของสารที่ไม่ต้องการเช่น hydroxymitate ทองแดงกับทองแดง (II) acetylacetonate , เอทานอลกับกรดอะซิติก พบว่าควรจะใช้เป็นตัวทำละลายของ tetraisopropoxide และไทเทเนียม ซึ่งการเลือกส่วนประกอบโดยมี PEG400เป็นlinker และ porogen ทำให้เกิดการก่อตัวของโครงสร้าง mesoporous ที่มีลักษณะที่มีความพรุนสูงต่ออัตราส่วนพื้นผิวที่ระบุไว้โดยการวิเคราะห์ FE-SEM ผลึกฟิล์มที่รับกระบวนการสังเคราะห์อย่างต่อเนื่องจะมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง การสร้างเฟสของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ หลังจากผ่านการหลอม(annealing)ที่อุณหภูมิ 700°C นาน 3 ชั่วโมงได้รับการยืนยันโดย XRD (x-ray diffraction) และกล้องจุลทรรศน์ รามัน ฟิล์มที่ผ่านการทดสอบเป็นตัวตรวจวัดก๊าซออกซิเจนแสดงให้เห็นว่าการนำ n-type มีความไวที่ดีและตอบสนองได้ไวในช่วงเวลาสั้นๆ ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงโดยช่วงเกือบหนึ่งทศวรรษเป็นการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลง จากไนโตรเจนในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิในการทำงาน 290°C.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 2.15 Gas sensing response (electrical resistance vs. time) towards O₂ for the CCTO 120 sample. The measurements were carried out at 220 and 290 °C and 40Hz frequency, applying 5V difference potential.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

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

ขั้นตอนการตรวจสอบนั้นเริ่มจากนำผงหรือชิ้นงานเซรามิกที่ต้องการตรวจสอบมาบรรจุใส่ในกระบอกสำหรับใส่สารตัวอย่าง 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)

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

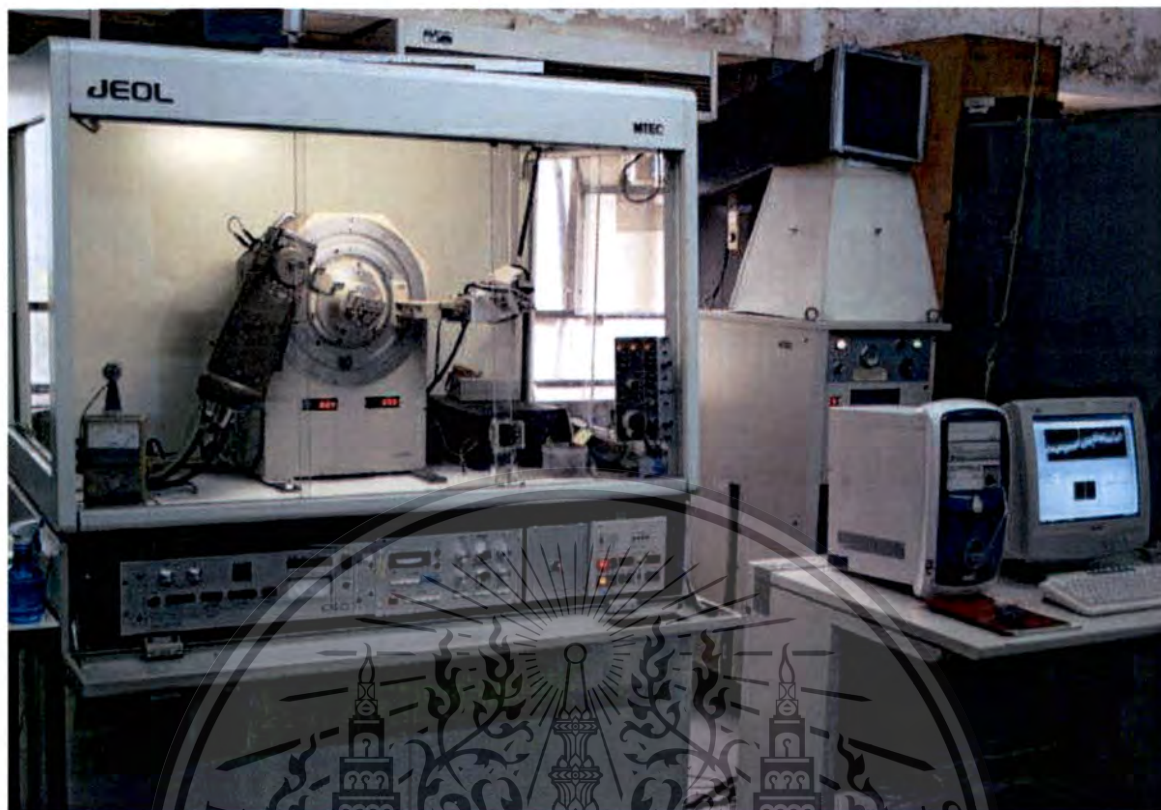
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

3.2 การตรวจสอบสมบัติกายภาพ

3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา(Shrinkage)

การศึกษการหดตัวในงานวิจัยนี้จะศึกษาค่าการหดตัวเชิงเส้น (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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

3.2.2 การหาความหนาแน่น(Density)

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



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 ด้วยการสปีดเตอร์แพลตตินัมลงบนผิว โดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ประมาณ 15 มิลลิแอมแปร์ และความต่างศักย์ประมาณ 520 โวลต์ ทำเช่นนี้ทั้งสองด้าน หลังจากทำขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้ว นำมาวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล บันทึกค่า แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการที่ (3.4)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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) โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะหาได้จากค่ากระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้าจะได้มาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมชั้นงานเซรามิกส์ การหาค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์เริ่มจากการนำชั้นงานเซรามิกส์ ที่ต้องการตรวจสอบมาต่อเข้ากับวงจรดังรูปที่ 3.3 จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่วงจร (V_{CC}) แล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่คร่อมชั้นงานเซรามิก (V_S) และค่าความต่างศักย์ที่คร่อมตัวต้านทานที่ทราบค่า (V_R) ซึ่งตัวต้านทานที่ทราบค่าที่ใช้ในวงจรสำหรับเซรามิก CCTO แต่ละสัปดาห์อาจใช้ค่าต่างกันเนื่องจากความต้านทานของเซรามิกส์แต่ละชิ้นนั้นอาจมีค่าแตกต่างกันมาก หลังทำการทดลองจ่ายกระแสไบแอสตรงเรียบร้อยแล้ว บันทึกค่าความต่างศักย์ V_S และ V_{CC} (ความต่างศักย์ของแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า) ที่อ่านได้ในแต่ละครั้งที่ปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นเซรามิกส์ เนื่องจากวงจรที่ใช้ทำการทดลองนั้นตัวต้านทานทราบค่าต่ออนุกรมอยู่กับชั้นงานเซรามิกส์ซึ่งก็คือกระแสที่ไหลในวงจรมันเอง ดังนั้นสามารถหาค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นเซรามิกส์ได้จากสมการ (3.5)

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

เมื่อ I_S และ I_R คือกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นเซรามิกและตัวต้านทานตามลำดับ (A)

V_R คือความต่างศักย์ที่ตกคร่อมตัวต้านทานทราบค่า (V) ซึ่งหาได้จาก

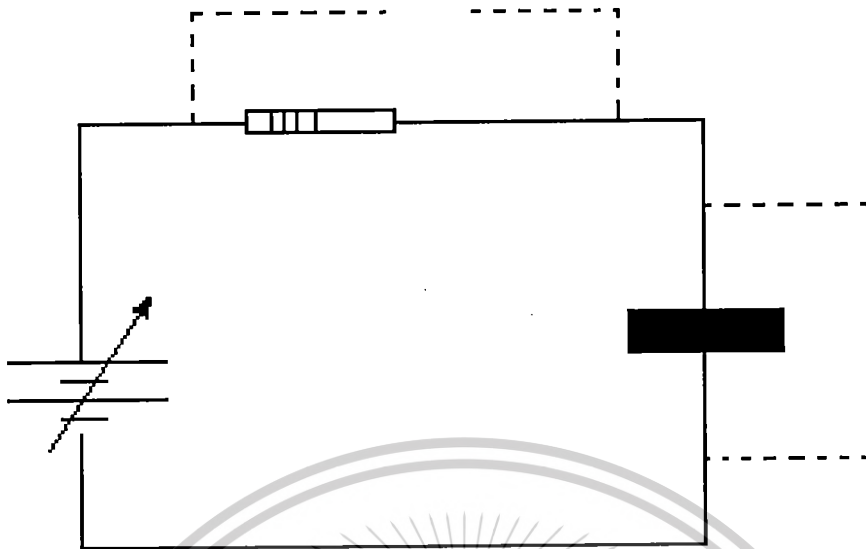
$$V_{CC} - V_S$$

R คือค่าความต้านทานของตัวต้านทานทราบค่า (V)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



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	ความหนาของซีรัมิกส์ (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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การคัดลอกหรือการนำเนื้อหาไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

100Hz – 1MHz การทดลองทำได้โดยนำเซรามิกส์ที่ต้องการวัดต่อเข้ากับหัววัดจากนั้นบันทึกค่าความจุไฟฟ้า 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	ความหนาของเซรามิกส์ (m)
	A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเซรามิกส์ (m^2)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

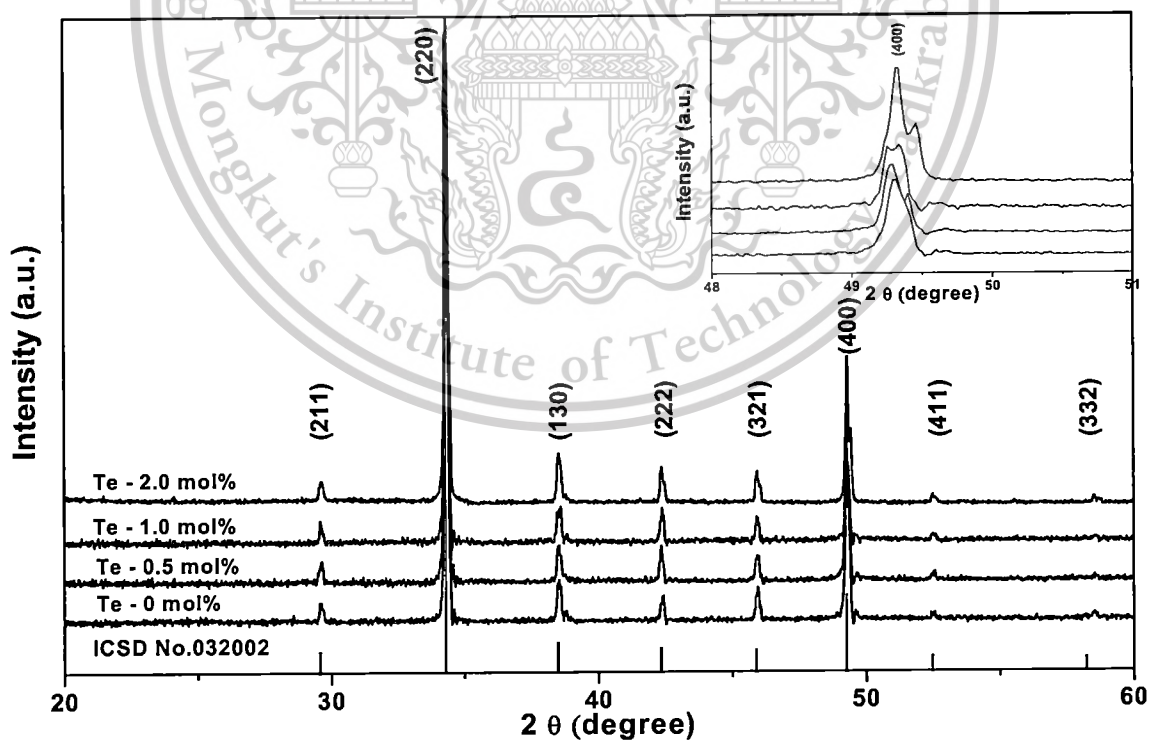
Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค x-ray diffraction

ในการทดลองได้ทำการทดลองเตรียมตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO โดยใช้เทคนิคในการเตรียมต่างๆ และกำหนดเงื่อนไขในการเตรียมที่ต่างกันโดยทำการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียม (Te) โดยทำการกำหนดให้มีปริมาณของการเจือในขนาด 0, 0.5, 1.0, และ 2.0 mol% โดยลำดับ โดยเริ่มทำการเจือที่ปริมาณเล็กน้อย และทำการทดลองโดยหาผลของการเจือต่อโครงสร้างของเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเตรียมได้ โดยนำตัวอย่างที่มีการเจือด้วยเทลลูเรียมในปริมาณต่างๆ ไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ ซึ่งทำให้ได้ค่าดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นรูปที่แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของตัวอย่างที่มุมการเลี้ยวเบนที่ต่างกันเปรียบเทียบระหว่างปริมาณการเจือที่ต่างกันซึ่งในภาพที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเซรามิกส์ที่เตรียมได้ยังมีโครงสร้างเหมือนกับ โครงสร้างของเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียม จึงทำให้ได้ว่า โครงสร้างของเซรามิกส์ที่เตรียมได้โดยเจือธาตุเทลลูเรียมนั้นยังคงมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอบสไกด์เหมือนเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่ได้ทำการเจือ



ภาพที่ 4.1 XRD patterns pure and modified CCTO: pure CCTO, 0.5 mol% Te doped CCTO, 1.0 mol %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

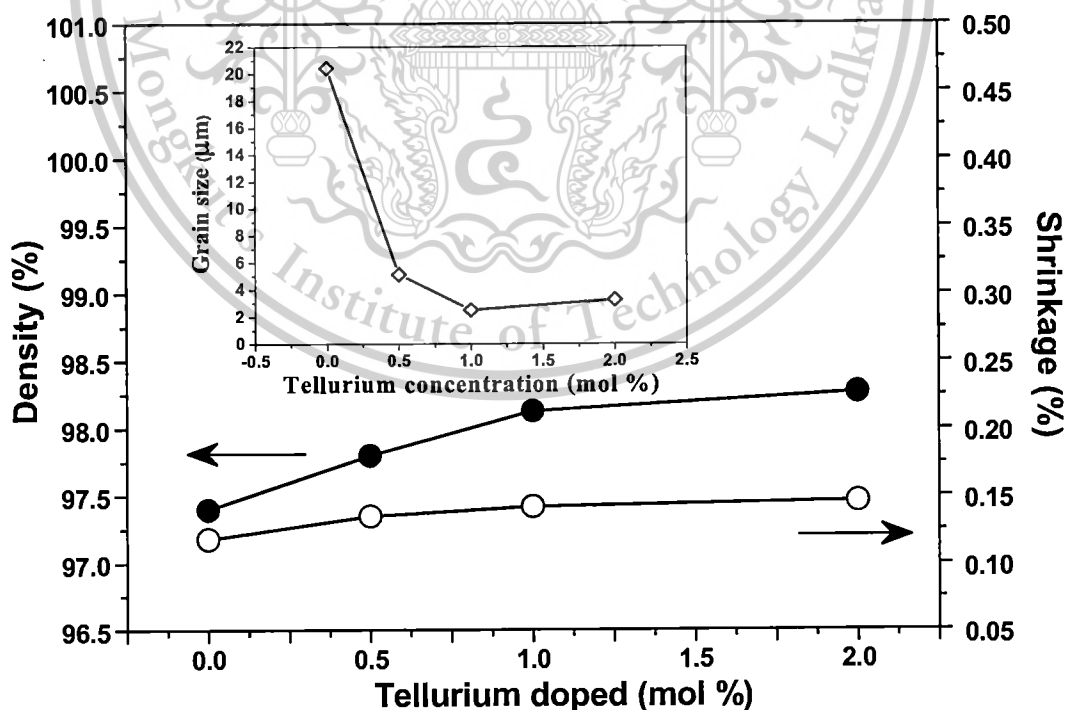
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

แต่เมื่อพิจารณาที่พีค 400 ซึ่งแสดงในภาพที่แนบอยู่ในภาพที่ 4.1 นั้นจะเห็นได้ว่าโครงสร้างของเซรามิกส์ที่ทำการเตรียมได้โดยการเจือมีโครงสร้างที่บิดไปหรือมีขนาดเปลี่ยนแปลงไปจากเซรามิกส์ที่ไม่มีการเจือไปบ้างซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าการเจือนั้นทำให้ธาตุเทลลูเรียมมีการแทรกเข้าไปหรือแทนที่เข้าไปในโครงสร้างส่งผลทำให้ขนาดของโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง

4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและการหดตัว

การทดลองนี้ได้ทำการศึกษาถึงผลของการเจือด้วยเทลลูเรียมนั้นว่ามีผลต่อปริมาณความหนาแน่นหรืออัตราการหดตัวของเซรามิกส์หรือไม่ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของเทลลูเรียมไดออกไซด์ให้มากขึ้นนั้นส่งผลต่อความหนาแน่นของเซรามิกส์ที่เตรียมได้โดยจากภาพที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือขึ้นแล้วความหนาแน่นของเซรามิกส์จะมีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากแต่เมื่อพิจารณาถึงอัตราการหดตัวของเซรามิกส์พบว่าอัตราการหดตัวเพิ่มขึ้นแต่ไม่สูงมากนักซึ่งเมื่อพิจารณาถึงขนาดเกรนของเซรามิกส์ที่เตรียมได้ที่ได้จากการเตรียมที่มีการเจือแตกต่างกันพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของเทลลูเรียม ไดออกไซด์ให้สูงขึ้นแล้วส่งผลให้ขนาดเกรนของเซรามิกส์ CCTO ที่เตรียมได้มีขนาดเกรนลดลงดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 Density and shrinkage as a function of doping concentration of the samples.

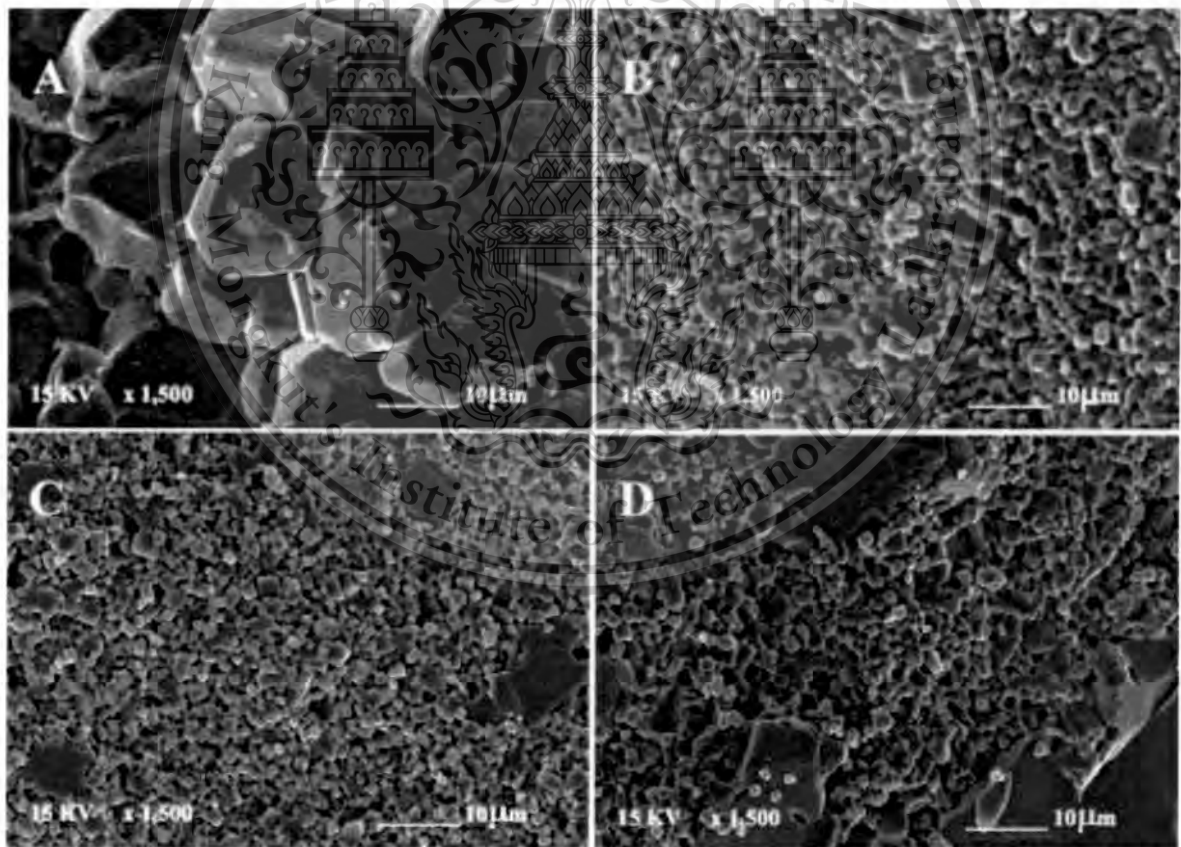
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเกรนของเซรามิกส์ CCTO

เมื่อนำตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ลักษณะของเกรนที่เป็นผลมาจากการเตรียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยทำการถ่ายภาพรอยหักของเซรามิกส์เพื่อลดผลกระทบที่มาจากกาการเผาอบผืนที่อุณหภูมิสูงที่จะส่งผลกระทบต่อเกรนที่ผิวเซรามิกส์สูงกว่าภายในเนื้อเซรามิกส์จึงทำการศึกษาถึงเกรนภาพในซึ่งจะแสดงสมบัติที่ได้จากการเผาและเตรียมได้ดีกว่าซึ่งผลที่ได้จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของเทลลูเรียมไดออกไซด์แล้วขนาดของเกรนของเซรามิกส์ CCTO มีขนาดเกรนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุ เทลลูเรียมในภาพที่ 4.3 A และภาพที่ 4.3 B ซึ่งจะเห็นว่าขนาดของเกรนมีขนาดเล็กลงเป็นอย่างมากเมื่อมีการเจือเข้าไป และเมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่เพิ่มปริมาณการเจือที่สูงขึ้นจะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือสูงขึ้นจะมีการเกิดเกรนที่มีการโตขึ้นอย่างผิดปกติสูงขึ้นซึ่งแสดงในภาพที่ 4.3 C และ 4.3 D จะพบเกรนที่มีการเติบโตที่ผิดปกติสูงมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือสูงขึ้น



ภาพที่ 4.3 Fracture surfaces of selected samples: (A) pure CCTO, (B) 0.5 mol % Te doped CCTO, (C)

1.0 mol % Te doped CCTO and (D) 2.0 mol % Te doped CCTO.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

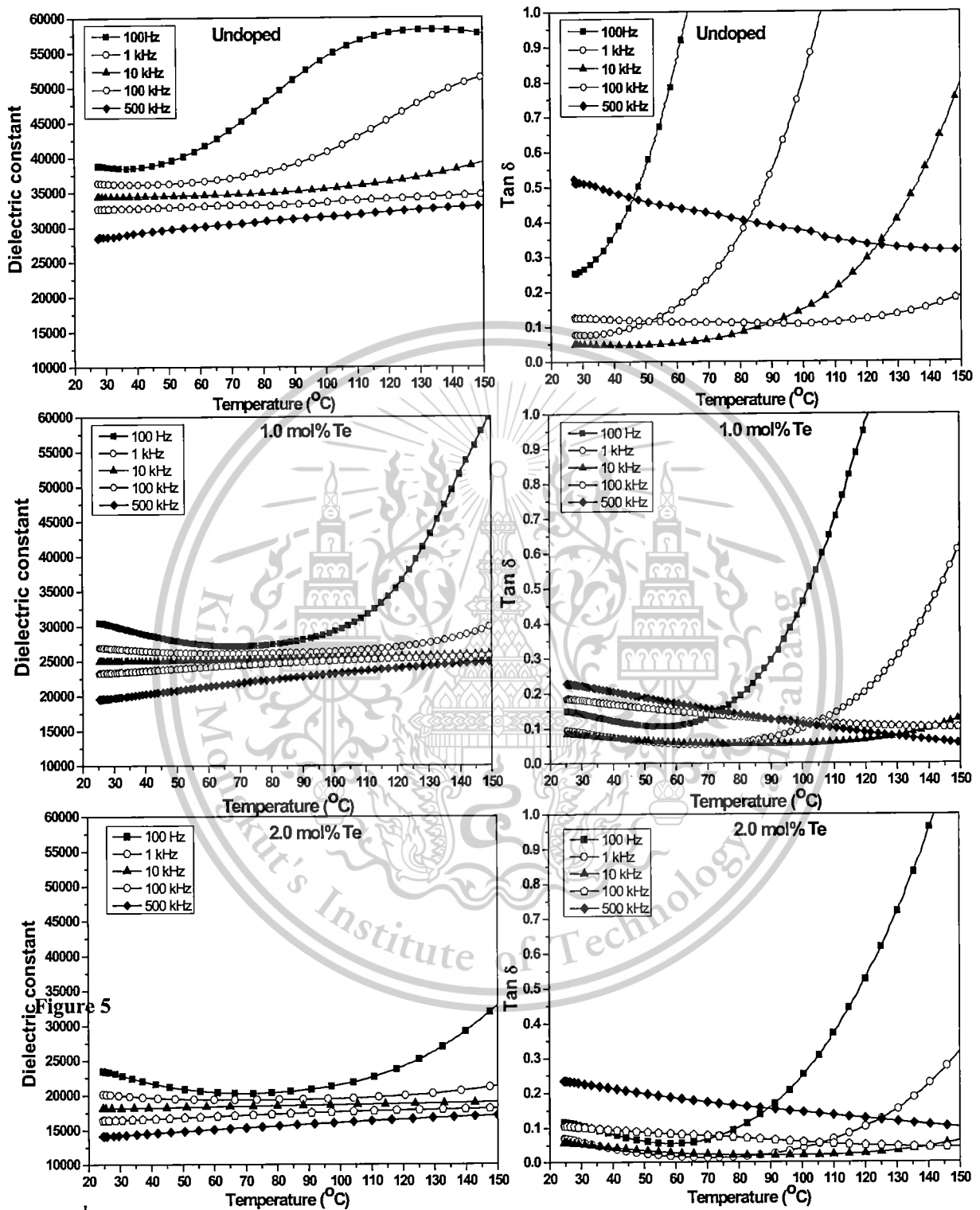
4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่เตรียมได้โดยนำไปวัดค่าสภาพทางไฟฟ้า และค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้า โดยทำการวัดที่ความถี่ต่างๆกันคือ 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz และ 500 kHz ตามลำดับ เพื่อตรวจสอบผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียทางไฟฟ้า ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปโดยการศึกษาในช่วงอุณหภูมิห้อง (20°C) จนถึงอุณหภูมิ 150°C ซึ่งได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.4 จะเห็นว่าในตัวอย่างเซรามิกส์ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียมนั้นมีค่าคงที่ทางไฟฟ้าอยู่ในช่วง 30,000 ถึง 40,000 ในอุณหภูมิห้อง และจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้า จะมีค่าน้อยที่อุณหภูมิต่ำแต่จะมีการเพิ่มสูงแบบเอ็กโปเนนเชียลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นซึ่งค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่มีการเพิ่มค่าสูงจะส่งผลกระทบต่อการใช้งานในวงจรอิเล็กทรอนิกส์คือเมื่อใช้งานวงจรที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดความร้อนสูงทำให้วงจรเกิดความเสียหายได้ง่าย หรือเมื่อนำไปประยุกต์เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนจะทำให้อายุการใช้งานและจำนวนรอบในการบันทึกของเซลล์บันทึกมีค่าน้อย ซึ่งเมื่อทำการทดลองในตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียมในปริมาณ 1.0 mol% และ 2.0 mol% ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.4 จะเห็นว่าตัวอย่างที่มีการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียมจะมีค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้าหรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก มีค่าลดลงจากตัวอย่างที่ไม่มีการเจือแต่ค่าที่ลดลงก็ยังคงมีค่าสูงมากพอที่จะนำไปใช้งานในวงจรอิเล็กทรอนิกส์หรือนำไปเป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน แต่ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าจะลดลงและมีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ ประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งจะส่งผลให้อุณหภูมิในการนำไปใช้ และอายุการใช้งานของวงจรมีค่าที่สูงขึ้นเพราะค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้ามีค่าลดลงในช่วงการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (อุณหภูมิห้อง – 80 องศาเซลเซียส) ทำให้เมื่อนำไปประยุกต์ใช้สำหรับหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนชนิดตัวต้านทานแบบสุ่มแล้วจะทำให้จำนวนรอบของการบันทึกข้อมูลมีค่ามากขึ้นทำให้อายุการใช้งานมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 4.4 Dielectric constant and loss tangent as a function temperature of the samples: pure CCTO, 1.0 mol% Te doped CCTO and 2.0 mol% Te doped CCTO.

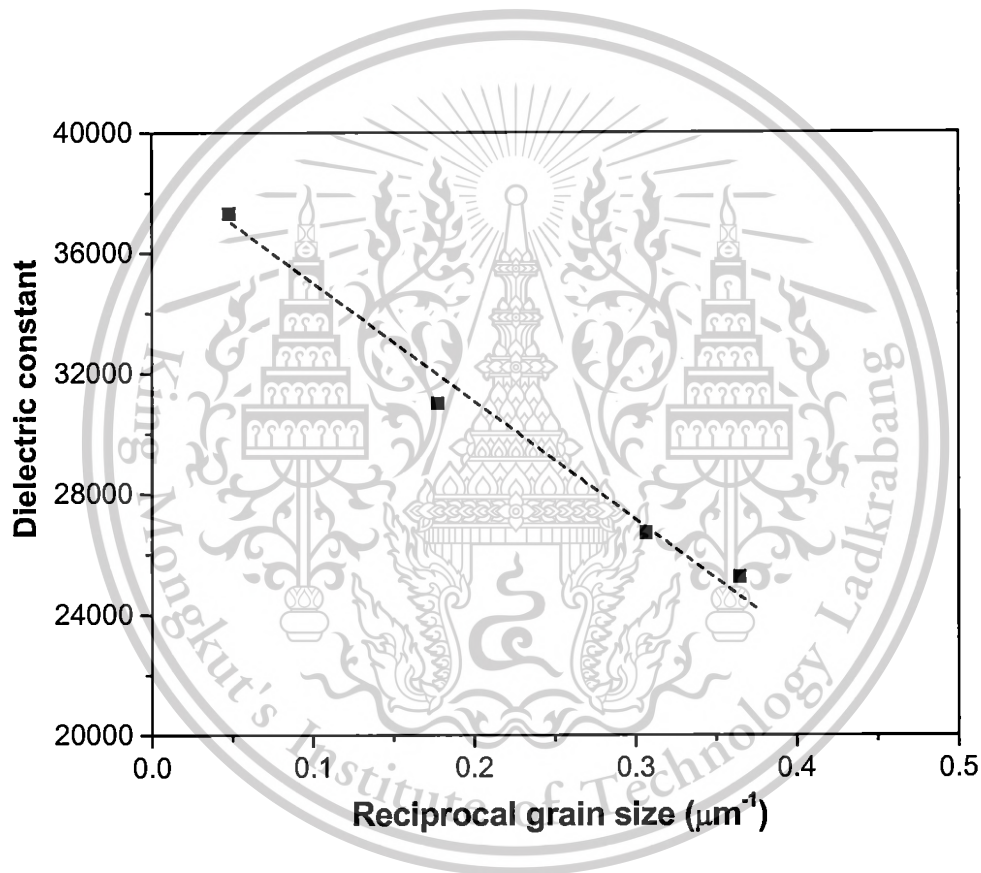
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดของเกรนต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้า

เมื่อทำการทดลองหาความสัมพันธ์ของขนาดของเกรนของตัวอย่างเซรามิกส์ต่อค่าสภาพคงที่ไดอิเล็กทริกซึ่งทำให้ทราบถึงผลของขนาดที่มีผลต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้าดังที่แสดงในภาพที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกส์นั้น มีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้าโดยตรง กล่าวคือเมื่อขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกส์ CCTO นั้นมีขนาดลดลง จะส่งผล ต่อค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้า ทำให้ค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้ามีค่าลดลงตามไปด้วย โดยมีความสัมพันธ์ในรูปแบบเชิงเส้นคือเมื่อขนาดของเกรนเฉลี่ยยิ่งลดลงค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้า ก็มีค่าน้อยลงตามไปด้วย



ภาพที่ 4.5 Dielectric constant as a function of reciprocal grain size.

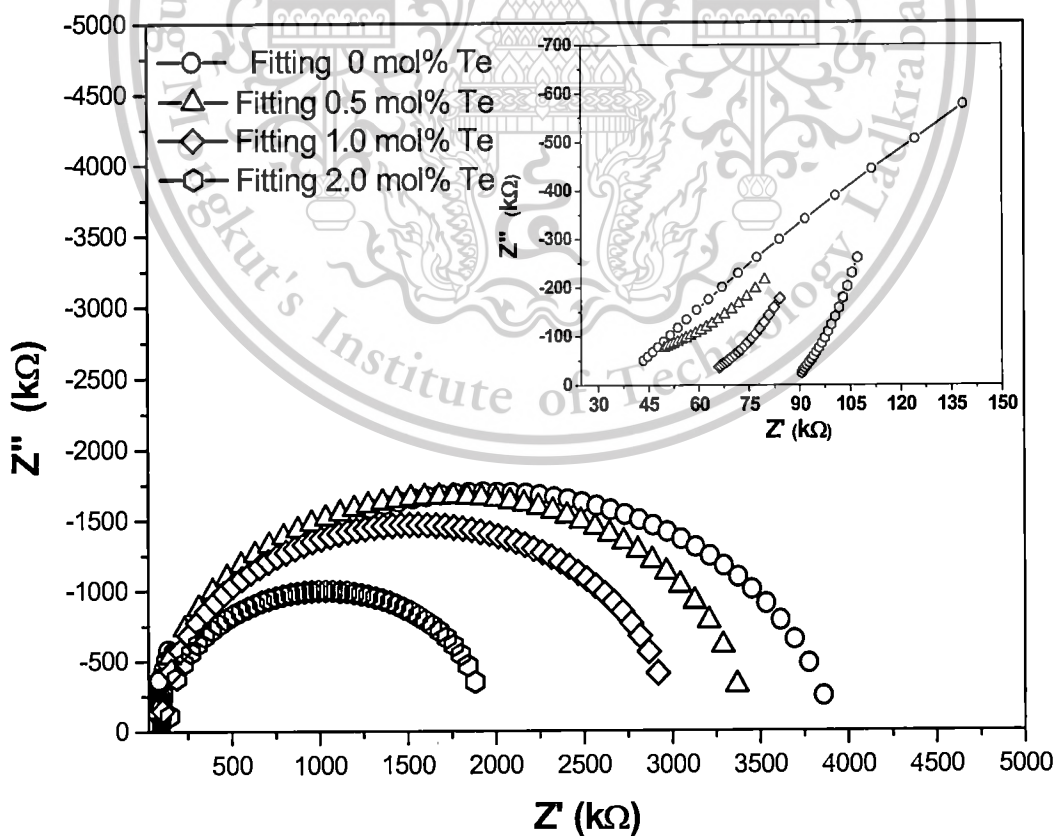
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4.6 ผลการวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์

การวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์นั้นเป็นค่าที่แสดงถึงความต้านทานของเกรน และค่าความต้านทานของรอยต่อของเกรนของเซรามิกสันั้นเพื่อตรวจสอบถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง และผลจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และรอยต่อขอบเกรนของเซรามิกส์ที่เป็นสมบัติทางไฟฟ้าที่แสดงให้เห็นถึงผลที่ขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลงหรือรอยต่อขอบเกรนมีการเปลี่ยนแปลงไปค่าความต้านทานของเกรน และรอยต่อขอบเกรนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปเช่นไรซึ่งผลของการศึกษาแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงค่าอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่มีการเจือ และมีการเจือด้วยธาตุเทลลูเรียมในปริมาณ 0.5 , 1.0 และ 2.0 mol% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือด้วยเทลลูเรียมที่เพิ่มมากขึ้นนั้นส่งผลให้ค่าสภาพความต้านทานของรอยต่อขอบเกรนมีค่าเพิ่มมากขึ้น และส่งผลให้ค่าสภาพความต้านทานของเกรนมีค่าลดลงซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีของสภาพความต้านทานของรอยต่อขอบเกรนที่ว่าเมื่อค่าความต้านทานของรอยต่อขอบเกรนสูงขึ้นทำให้มีค่าคงที่ทางไฟฟ้ามีปริมาณลดลงและเมื่อเกรนมีค่าสภาพความต้านทานลดลง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีค่าการนำทางไฟฟ้าสูงขึ้นนั้นจะทำให้ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าลดลง



ภาพที่ 4.6 Impedance complex plane plot of the samples.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 ผลการวิจัย

จากการศึกษาพบว่ากระบวนการเตรียมตัวอย่างนี้มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกส์ CCTO เป็นอย่างมากกล่าวคือ สมบัติทางไฟฟ้าของ CCTO นั้นต้องการวิธีการเตรียม และเงื่อนไขสำหรับการเตรียมที่เหมาะสมซึ่งจะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมตัวอย่างที่สามารถให้ค่าทางไฟฟ้า หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงแต่ก็มี ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่สูงมากตามไปด้วย ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่มีการศึกษาไปแล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้ทดลองเติมธาตุโลหะบางชนิดลงไปปริมาณเล็กน้อยโดยศึกษาถึงปริมาณการเติมและ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นทำให้ทราบถึงปริมาณการเจือที่เหมาะสมเพื่อทำให้ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้ามีค่าลดลงในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นยังมีค่าสูงมากพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นวัสดุสำหรับผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยทำให้ทราบเงื่อนไขและปริมาณการเจือของธาตุที่เหมาะสมซึ่งทำให้ได้เซรามิกส์ CCTO ที่มีค่าทางไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับไปผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไปได้ ข้อเสนอแนะต่อไปของงานวิจัยนี้คือทำการวัดค่ารอบของการบันทึกข้อมูลเพราะในการผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มนั้นจำนวนครั้งของการบันทึกข้อมูลของหน่วยความจำนั้นมีความสำคัญต่อการใช้งานเพราะจะส่งผลกระทบต่ออายุการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆ เพราะยังมีค่าสูงก็จะสามารถใช้งานได้ยาวนานยิ่งขึ้นซึ่ง ปัจจัยที่มีผลต่ออายุการใช้งานนั้นก็คือค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าเพราะถ้าสามารถลดค่านี้ลงได้ก็จะส่งผลให้เกิดความร้อนหรืออุณหภูมิสูงที่ส่งผลกระทบต่อการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

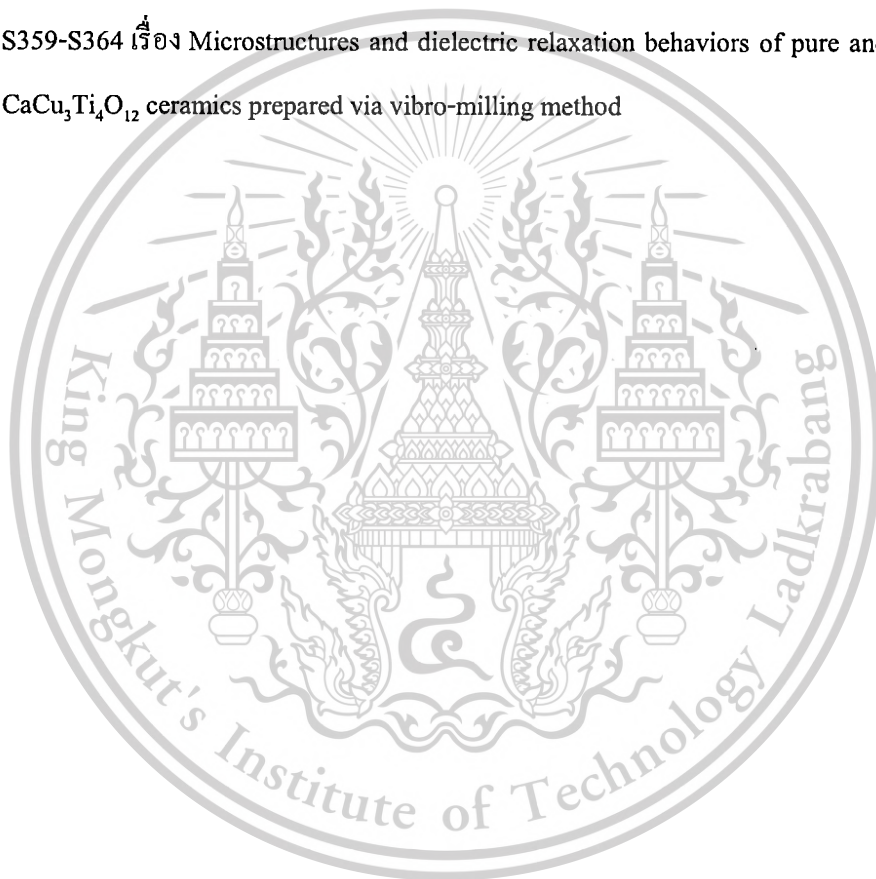
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

- นำเสนอผลงานการวิจัยในงานสัมมนาระดับนานาชาติ 8th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) in Penang, Malaysia on 1 - 5 July, 2012
- ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Ceramics International, Volume 39, Supplement 1, May 2013, Pages S359-S364 เรื่อง Microstructures and dielectric relaxation behaviors of pure and tellurium doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared via vibro-milling method



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง

- [1] Bender, B.A. and Pan, M.-J. (2005). *Mat. Sci. Eng. B*, 117, 339-347.
- [2] Manik, S.K. and Pradhan, S.K. (2006). *Physica E*, 33, 160-168.
- [3] M.A. Subramanian , A.W. Sleight , *Solid State Science* 4 (2002) 347-351.
- [4] B. Bochu , M.N. Deschizeaux , and J.C. Joubert , *J.Solid State Chem.* 29,291(1979).
- [5] A.P. Ramirez , M.A. Subramanian , M. Gardel , G. Blumberg , and D. Li , *Solid State Communications* 115 (2002) 217-220.
- [6] M.A. Subramanian , Dong Li , N. Duan , and B.A. Reisner , *J.Solid State Chem.* 151 , 323-325(2000).
- [7] A.F.L. Almeida , R.S. de Oliveira , J.C. Goes , and J.S.B. Sombra , *Materials Science and Engineering B96* (2002) 275-283.
- [8] W. Kobayashi , I. Terasaki , *Physica B* 329- 333 (2003) 771-772.
- [9] Liang Fang , Mingrong Shen , *Thin Solid Films* 440(2003)60-65.
- [10] Li-Chun Chang, Cheng-Huan Yang, Hsuan-Ling Kao, *Thin Solid Films* 519(2011) 5095-5098.
- [11] Yu-Shu Shen, Bi-Shiou Chiou, Chia-Cheng Ho, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1209–1213.
- [12] R. Parra, R.Savu, L.A.Ramajo, M.A.Ponce, J.A.Varela, M.S.Castro, P.R.Bueno, E.Joanni, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1209–1214.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ภาคผนวก

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ *Ceramics International*, Volume 39, Supplement 1, May 2013, Pages S359-S364 เรื่อง Microstructures and dielectric relaxation behaviors of pure and tellurium doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared via vibro-milling method



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



Microstructures and dielectric relaxation behaviors of pure and tellurium doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared via vibro-milling method

Worawut Makcharoen^{a,*}, Tawee Tunkasiri^{b,c}

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

^bDepartment of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^cSchool of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

Available online 23 October 2012

Abstract

In this work, we have reported microstructures and the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics doped with different proportions of TeO_2 dopant (mol%, $x=0, 0.5\%, 1.0\%, 2.0\%$). The pure and tellurium doping CCTO ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction method and the effects of TeO_2 doping on the electrical properties and microstructures of these ceramics were investigated. XRD analysis confirmed the formation of single-phase material in samples. Scanning electron microscopy (SEM) is used in the micro structural studies of the specimens, which showed that TeO_2 doping can reduce the mean grain size and increasing size of an abnormal grain growth. Lattice parameter increases slightly with tellurium doping in CCTO, the dielectric constant reached a value as high as 18,000 (at 1 kHz) at a tellurium-doping concentration of 2.0 mol% and showed temperature stability at high frequency. The loss tangent of Te-doped CCTO ceramics was less than 0.05 at 1 kHz region below 105 °C. The loss tangent properties could be interpreted by the internal barrier layer capacitor model and the impedance measurement data.

Crown Copyright © 2012 Published by Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: C. Dielectric properties; D. Perovskites; E. Capacitors

1. Introduction

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics have attracted the considerable interests due to their high dielectric constant of 10^4 – 10^5 and a good stability until 1 MHz, they have a large dielectric constant. They have independence from temperature over the range of 100–400 K [1–5]. These properties make it applicable to a variety of the microelectronic device applications for a capacitive element [3]. CCTO has a complex cubic perovskite like structure with a lattice parameter, $a \sim 7.393 \text{ \AA}$ [6]. It is now widely accepted that the high dielectric constant at the room temperature is associated with the internal barrier layer capacitance (IBLC) effect [7,8]. It is believed that, insulating surfaces were formed on the semiconducting grains during the sintering process [15]. It is also reported that, electrical properties of CCTO depend on many factors such as processing

conditions, doping, and chemical stoichiometry. Some successful routes reduce dielectric loss that has been reported [9]. CCTO microstructure and its dielectric properties are strong, dependent on the doping elements and their concentrations. In this study, the influences of Te ion doping on the microstructures and dielectric properties of CCTO were investigated. TeO_2 is glass former characterized by a low melting point ($T = 733 \text{ °C}$), it was used for preparing CCTO composites, expecting that changes induced on grain boundaries could increase grain boundaries resistance, lower $\tan \delta$. In the present work, the dielectric properties of CCTO ceramics modified by TeO_2 have been studied. The electrical properties of the Tellurium modified CCTO have been reported.

2. Experimental procedure heading

The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) powder was prepared with the mixed-oxide route. High purity ($> 99.9\%$) CaCO_3 (Riedel-de Haen), TiO_2 (Riedel-de Haen) and CuO

*Corresponding author. Tel.: +66 86 9017322; fax: +66 2 3298263.

E-mail address: warmak77@hotmail.com (W. Makcharoen).

(Aldrich) powders were weighed in the desired ratio. The samples were mixed with the vibratory milling for 6 h for using yttria-stabilized zirconia balls in the ethanol media. After being dried, the powders were calcined at 900 °C for 2 h to form the CCTO powders. In the doping study, TeO₂ powders were added to CCTO at the calcination stage based on the stoichiometry in concentrations of 0.5, 1.0 and 2.0 mol%. The calcined powder was granulated using polyvinyl alcohol (PVA) 3% binder and formed under a uniaxial pressure of 1500 kg/cm² into discs, typically 10 mm in diameter and 2.0 mm in thickness. The discs were sintered in the air at 1100 °C (with soaking time of 4 h). The ramping and the cooling rates were 5 °C/min. The polished CCTO pellets under different Te concentrations 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 min, and the dielectric constant and the loss tangent was measured in terms of the frequency ($f=102$ – 106 Hz) with an Agilent 4284A LCR meter in the room temperature. Microstructure of the crack ceramics were studied using SEM (JEOL JSM-5910LV). The impedance

spectroscopy measurements of the ceramics were made at 500 kHz–1 MHz (HP 4194A impedance analyzer).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns for the CCTO ceramic samples with various Te doping and sintered at 1100 °C. The following XRD peaks obtained agree with CCTO, that obtain with Yang et al. [8] and Brize et al. [9].

All peaks can be exactly matching 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/cm³ and 7.371 Å respectively. The lattice constants and the densities of the ceramics of various Te doping were determined and tabulated in Table 1.

The lattice constant slightly increased as the amount of TeO₂ increased (inset Fig. 1). This implies that small amount of Te ions could go into solid solution with the CCTO lattices. Te addition, density and shrinkage slightly increased and decreased grain size with the concentration (Fig. 2), suggesting that the doping oxide slightly promoted the densification.

Fractured surfaces of the CCTO ceramics are displayed in Fig. 3. TeO₂ doping produced a notable decrease in the grain size. In the average values of grain size, as measured by the linear intercept method, decreased from ~20.4 μm for unmodified CCTO to ~2.5 μm for the 1.0 mol% sample and increased to ~3.2 μm for the 2.0 mol% sample. Hence, TeO₂ doping inhibited grain growth and generate the abnormal grain growth, when increasing percentage of Te doping to 2.0 mol%.

The important parameters should be considered in abnormal grain growth at 2.0 mol% Te are the interface structure and the presence of a liquid phase. When the grains are spherical, the interface is atomically rough. There is no barrier for atomic attachment when a large grain grows at the expense of a small grain via Ostwald ripening. Grain growth becomes the diffusion controlled, which induces a normal grain growth behavior. On the other hand, in the angular grains with an atomically flat (singular) interface, there is an appreciable energy barrier for an atomic attachment because a ledge generating sources such as 2-D nucleation is necessary. Due to the significant energy barrier for 2-D growth, only small

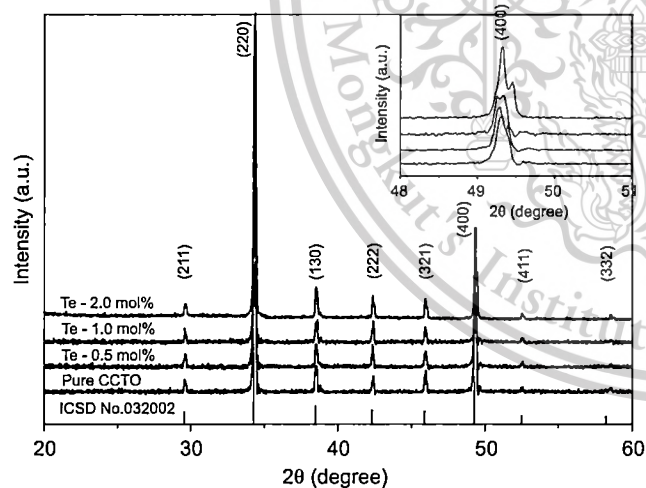


Fig. 1. XRD patterns of pure and modified CCTO: pure CCTO, 0.5 mol% Te doped CCTO, 1.0 mol% Te doped CCTO and 2.0 mol% Te doped CCTO.

Table 1

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

TeO ₂ doped CCTO (mol% Te)	Density* (%)	Lattice parameter (<i>a</i>) (Å)	Average grain size (μm)
0	97.40	7.391	20.41
0.5	97.80	7.394	5.12
1.0	98.13	7.396	2.51
2.0	98.27	7.398	3.23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

numbers of grains which are significantly larger than the average grain size can grow rapidly. The existence of a liquid phase is another important factor [10].

The result suggested most of the doped oxide still presented out size the lattices the from a glass phase. It may be a cause of segregation of the doping oxide and/or forms secondary phases on a very small scale at the grain boundaries which cannot be detected with XRD. The segregation phases can prevent grain boundary movement during the processing [11] as a result of the grain growth inhibition.

The temperature dependence on the dielectric constant and loss tangent at various frequencies of the ceramic samples are presented in Fig. 4. For the unmodified CCTO, the dielectric constant exhibited a stronger dielectric-frequency dependence while the doped samples showed a weaker dielectric-frequency dependence. It should be noted that at a high frequency, all samples showed a dielectric independence of temperature. The dielectric constant at the room temperature and at 1 kHz decreased from 36,000 for the unmodified sample to 18,000 for the 2.0 mol% sample.

The reduction in the dielectric constant has been observed for many modified CCTO ceramics [8]. However, the doping improved in the loss tangent performance. The loss tangent at the room temperature, at 1 kHz decreased from 0.14 for the unmodified sample to 0.07 for the 2.0 mol% sample while at 500 kHz, it decreased from 0.51 for the unmodified sample to 0.24 for the 2.0 mol% sample. However, the lowest loss tangent was 0.01 at 1 kHz and at ~65 °C.

Plots of the dielectric constant and loss tangent as a function of a frequency at the room temperature are illustrated in Fig. 5. The dielectric constant decreased with increasing frequency. For frequencies 100 Hz–10 kHz, however, the loss tangent decreased with increasing the frequency (until 10 kHz), it increased with further frequencies.

The IBLC model was recently supported by the different observations of a defect inside both single crystals [11] and grains of polycrystalline CCTO [12,13] by complex impedance spectroscopy measurements on a CCTO crystal [14].

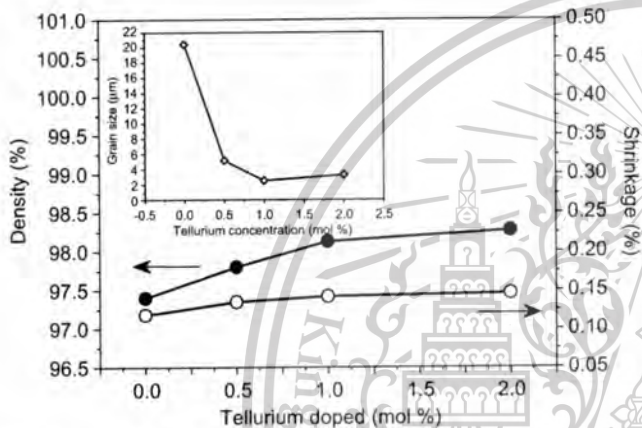


Fig. 2. Density and shrinkage as a function of the doping concentration of the samples.

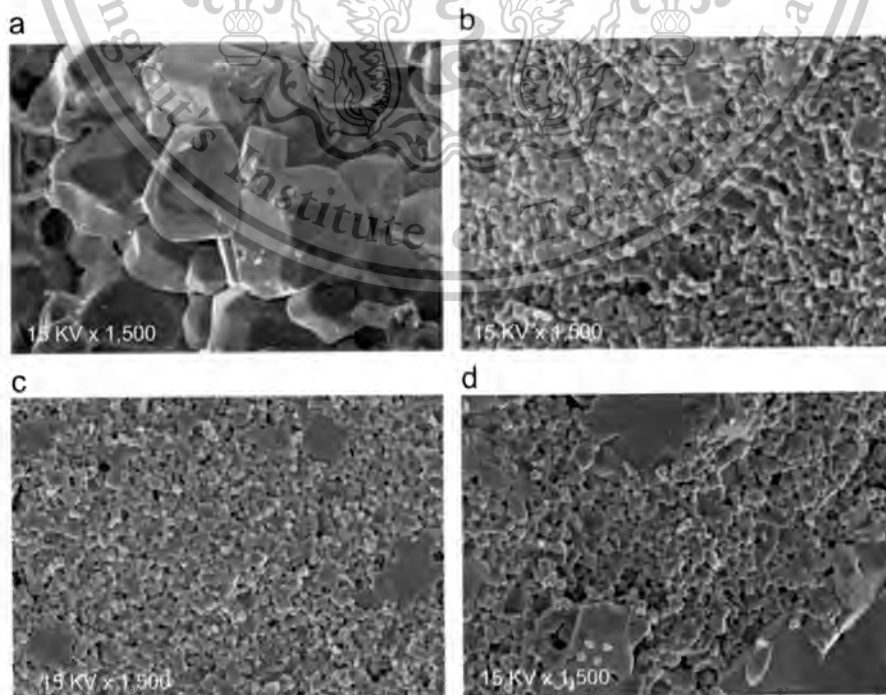


Fig. 3. Fracture surfaces of selected samples: (a) pure CCTO, (b) 0.5 mol% Te doped CCTO, (c) 1.0 mol% Te doped CCTO and (d) 2.0 mol% Te doped CCTO.

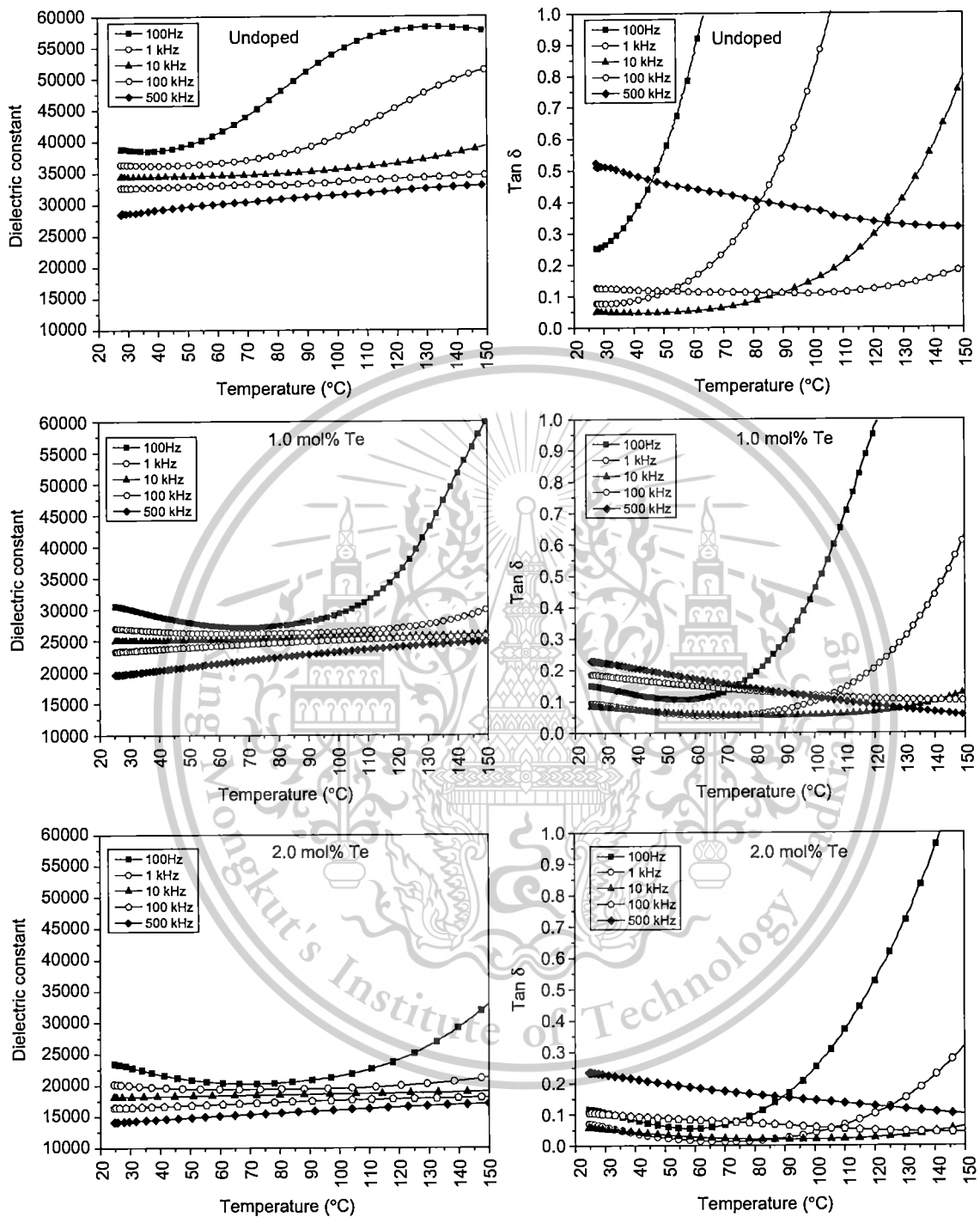


Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent as a function temperature of the samples: pure CCTO, 1.0 mol% Te doped CCTO and 2.0 mol% Te doped CCTO.

The dielectric properties of CCTO ceramics are very sensitive to processing parameters. Values between 5.0×10^2 and 2.0×10^4 are usually reported [15,16]. In this work, the impedance plot of the Te doped CCTO sample is revealed in Fig. 6 and the inset shows the impedance on high frequency.

It can be seen that by extrapolation the resistance of the grain boundaries (R_{gb}) decrease from 4000 k Ω to 2000 k Ω and it decreases the grain resistance (R_g) from 46 k Ω to 80 k Ω , when Te concentration is increased accordingly. Based on the R_{gb} and R_g values in this experiment, the Te doped CCTO ceramics, with decreased average grain size,

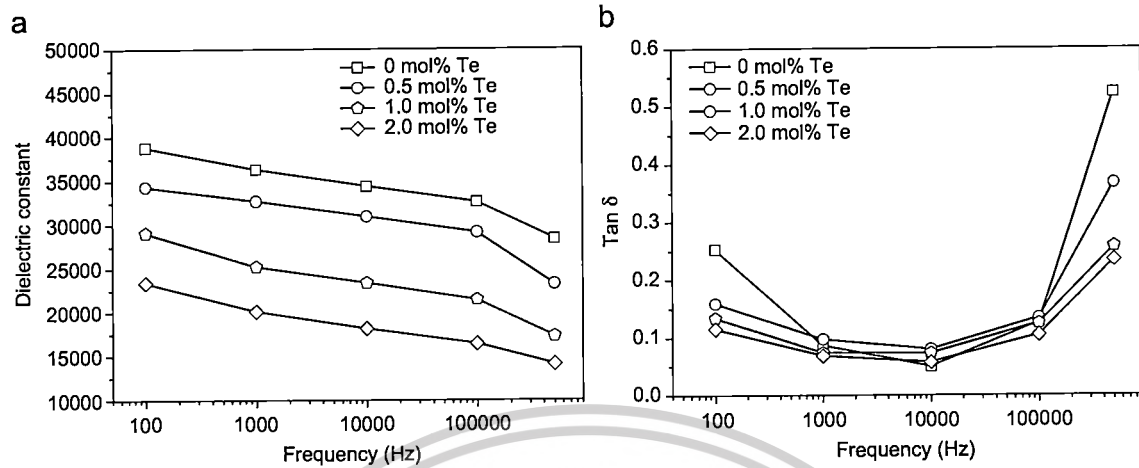


Fig. 5. Dielectric properties of the samples as a function of frequency: (a) dielectric constant and (b) loss tangent.

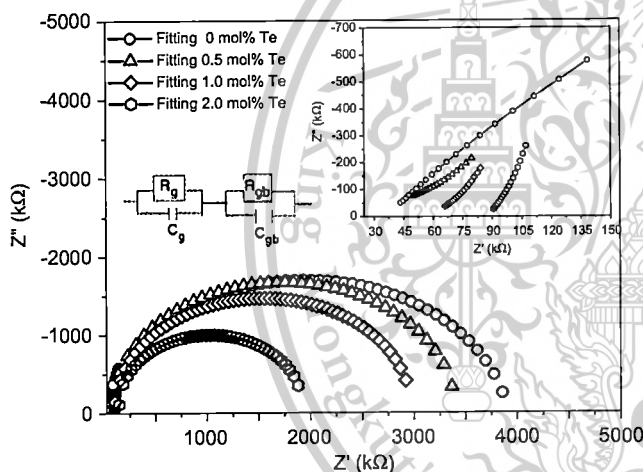


Fig. 6. Impedance complex plane plot of the samples.

Acknowledgments

This work was supported by Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST) and College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang.

References

- [1] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases, *Journal of Solid State Chemistry* 151 (2000) 323–325.
- [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, H.D. Wu, Epitaxial growth of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on (001) LaAlO_3 by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 631.
- [3] W. Si, E.M. Cruz, P.D. Johnson, P.W. Barnes, P. Woodward, A.P. Ramirez, Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed-laser deposition, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 2056.
- [4] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide, *Science* 293 (2001) 673–676.
- [5] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, Origin of apparent colossal dielectric constants, *Physical Review B* 66 (2002) 052105.
- [6] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 2153.
- [7] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Advanced Materials* 14 (2002) 1321.
- [8] Jing Yang, Ming RongShen, Liang Fang, The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, *Materials Letters* 59 (2005) 3990–3993.
- [9] V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais, Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 135–138.
- [10] K.-M. Kim, J.-H. Lee, K.-M. Lee, D.-Y. Kim, D.-H. Riu, S.B. Lee, Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient

have decreased dielectric constant and dielectric loss compared to those of the undoped CCTO ceramics samples.

4. Conclusions

Dielectric properties of pure CCTO and Te doped CCTO were reported in this article. The doping produced the reduction of the dielectric constant. However, the better loss tangent performance was observed after doping. The loss tangent frequency characteristic at the room temperature was agreeable with the IBLC model. The significant change in the microstructure of the doped samples suggested that the loss tangent performance should be related with the characteristic of the grain boundary.

- and Cu-excess $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 284–291.
- [11] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Physical Review B* 71 (2005) 014448.
- [12] T.T. Fang, C.P. Liu, Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Chemistry of Materials: a Publication of the American Chemical Society* 17 (2005) 5167.
- [13] S.Y. Chung, Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 052901.
- [14] J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Solid State Communications* 135 (2005) 260.
- [15] P. Jha, P. Arora, A.K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Materials Letters* 57 (2003) 2443–2446.
- [16] L.C. Kretly, A.F.L. Almeida, R.S. De Oliveira, J.M. Sasaki, A.S.B. Sombra, Electrical and optical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas, *Microwave and Optical Technology Letters* 39 (2003) 145–150.



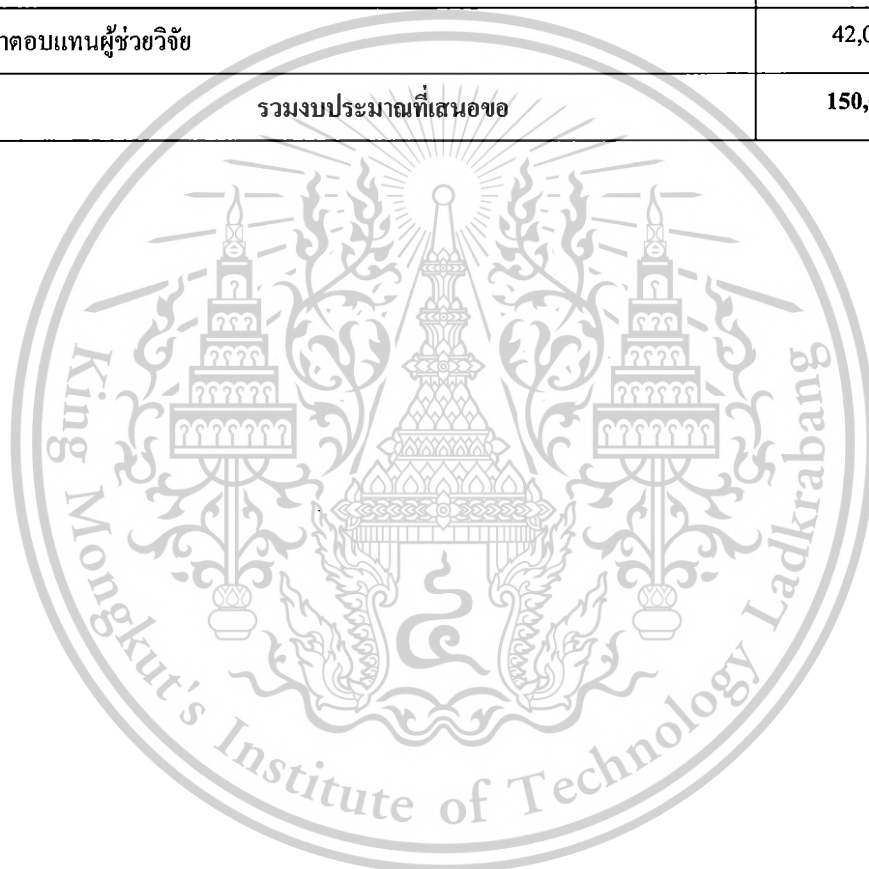
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

รายการ	จำนวนเงิน (บาท)
1 ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการวิจัย (5,000 *12)	60,000
2 ค่าใช้สอย เช่น	
2.1 ค่าวัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี	48,000
2.2 ค่าตอบแทนผู้ช่วยวิจัย	42,000
รวมงบประมาณที่เสนอขอ	150,000



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ).....

1. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavornyutikarn, 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 Thavornyutikarn 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 Thavornyutikarn, 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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2. **Worawut Makcharoen**, Jerapong Tontrakoon, Prasak Thavornyutikarn 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 Thavornyutikarn 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.

อื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.