



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาผลของการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เพื่อการพัฒนาไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

The effect of improving on the electrical properties of electro-materials for the development to used in electronic devices application.

ดร. วรุฒิ มรรคเจริญ  
นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาผลของการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เพื่อ  
การพัฒนาไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

แหล่งเงิน	เงินรายได้			
ประจำปีงบประมาณ	2558	จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน	70,000	บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย	1	ปี ตั้งแต่	ตุลาคม 2557 ถึง	กันยายน 2558
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ	และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด			
	ดร. วรุष्มิ มรรคเจริญ	วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล		
	นางสาว กมลวรรณ บุญพิลา	วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล		

บทคัดย่อ

นับตั้งแต่มีการค้นพบวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ซึ่งเป็นสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า 10000 ที่อุณหภูมิห้อง และ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ ประมาณ 100 ถึง 400 เคลวิน ซึ่งได้มีการพัฒนานำแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ไปใช้เป็นตัวเก็บประจุในแผงวงจรขนาดเล็ก ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีที่แตกต่างกันคือ การบดผสมในขวดบด และการผสมด้วยการสั่น แล้วทำการเจือโดยเลือกธาตุเติมแต่งมาทำชนิดแล้วทดลองเพิ่มปริมาณความเข้มข้น ส่วนการตรวจสอบลักษณะของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และศึกษาสมบัติ ค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

**คำสำคัญ :** ค่าไดอิเล็กทริก, แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต, ทินออกไซด์

**Research Title:** The effect of improving on the electrical properties of electro-materials for the development to used in electronic devices application.

**Researcher:** Dr. Worawut Makcharoen , Miss Kamonwan Boonpira

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

### ABSTRACT

The influences of SnO<sub>2</sub> doping on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) ceramics were investigated. The ceramics undoped CCTO and SnO<sub>2</sub>, doping CCTO were prepared by a solid-state reaction method. The characterization of the samples was carried out by using scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The metal oxide powders were mixed by using a vibratory milling for 6 hours and sintered at 1000°C for 4 hours. The phase formation of the sintered ceramic samples was examined by X-ray diffraction technique (XRD). The microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM). SnO<sub>2</sub> doping decreased a sintering temperature and produced the grain growth inhibition on CCTO samples. An average values of grain size, as measure by the linear intercept method. The electrical properties of the samples also have been studied on the loss tangent decreased from 0.14 for undoped sample to 0.04 for Sn doped sample.

**Keywords :** dielectric constant, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, SnO<sub>2</sub>

### กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องขอแสดงความขอบคุณผู้ให้การช่วยเหลือทั้งทางด้านการทดลองและอุปกรณ์การวิเคราะห์ข้อมูลทั้ง วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล ที่ให้ความช่วยเหลือทั้งโอกาสในการวิจัยแหล่งทุนและห้องทดลอง และเตรียมการทดลอง และภาควิชาฟิสิกส์ และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ที่ช่วยเหลือในการวิเคราะห์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในการวิจัยนี้เป็นอย่างยิ่ง และในงานวิจัยนี้ได้รับความช่วยเหลือจากการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุน เงินวิจัยเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 ที่สนับสนุนงบประมาณ และให้โอกาสคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษา เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาความสามารถของผู้วิจัย และสามารถเผยแพร่ งานวิจัยเพื่อพัฒนาความรู้แก่สังคมต่อไป



ดร. วรวุฒิ 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.....	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.....	19
3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	19
3.2 การตรวจสอบสมบัติกายภาพ.....	20
3.2.1 การหาค่าการหดตัวหลังเผา (Shrinkage).....	20
3.2.2 การหาความหนาแน่น (Density).....	21
3.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกส์.....	21
3.2.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกส์.....	22
3.2.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity).....	22
3.2.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและกระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้า.....	23

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์ .....	24
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัย</b> .....	<b>26</b>
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค x-ray diffraction .....	26
4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและการหดตัว .....	27
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเกรนของเซรามิกส์ CCTO .....	28
4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า .....	28
4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดของเกรนต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้า .....	30
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b> .....	<b>31</b>
5.1 ผลการวิจัย .....	31
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	31
<b>บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย</b> .....	<b>32</b>
<b>บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง</b> .....	<b>33</b>
<b>ภาคผนวก</b> .....	<b>34</b>
ภาคผนวก ก สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย .....	35
<b>ประวัตินักวิจัย</b> .....	<b>36</b>

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO .....	4
2.2 กระบวนการโพลาริเซชันแบบต่าง ๆ .....	6
2.3 ปริซึมมูลฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน .....	7
2.4 บทบาทของสารไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ .....	8
2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสารไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ .....	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 ที่ความหนาต่าง ๆ กัน .....	14
2.9 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ความถี่ต่าง ๆ กัน .....	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 <sub>2</sub> 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 .....	25
4.1 XRD patterns pure and modified CCTO: pure CCTO, 0.5 mol% Sn doped CCTO, 1.0 mol % Sn doped CCTO, and 2.0 mol %Sn doped CCTO. ....	26

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.2 Density and shrinkage as a function of doping concentration of the samples. ....	27
4.3 Fracture surfaces of selected samples: (A) pure CCTO, (B) 0.5 mol % Sn doped CCTO, (C) 1.0 mol % Sn doped CCTO and (D) 2.0 mol % Sn doped CCTO. ....	28
4.4 Dielectric constant and loss tangent as a function temperature of the samples: pure CCTO, 1.0 mol% Sn doped CCTO and 2.0 mol% Sn doped CCTO. ....	29
4.5 Dielectric constant as a function of reciprocal grain size. ....	30



## 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 และมีราคาถูกลง โดยปรากฏการณ์การเปลี่ยนความต้านทานได้มีการศึกษาในวัสดุหลักๆสองกลุ่ม คือออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , และ  $\text{ZrO}_2$  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 ทั้งนี้เพราะเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากจนผิดปกติ เพราะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) 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 ( $\text{ABO}_3$ ) เป็น perovskite-like compound [2] อยู่ในสเปซกรุป  $\text{Im } 3$  มีอะตอมของ Ti อยู่ตรงกลางของ octahedral  $\text{TiO}_6$  มีอะตอมของ Cu เชื่อมโยงกับอะตอมของ O และอะตอมใหญ่ Ca อยู่ที่มุม และตรงกลางของยูนิทเซลล์ในปัจจุบันมีการศึกษา  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) กันอย่างกว้างขวางภายใต้คำเรียก colossal permittivity

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

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อใช้ความรู้ที่ได้ในการศึกษานั้นไปพัฒนาการเรียนการสอนนักศึกษาในรายวิชาวัสดุวิศวกรรมเพื่อให้มีความรู้ความเข้าใจในพื้นฐานของการเลือกและการทดสอบสมบัติของวัสดุ
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชันเพื่อดูผลของการเจือที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของ CCTO ที่เกิดขึ้น
3. เพื่อศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เหมาะสมในการเตรียม
4. เพื่อศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางกายภาพทั้งการเรียงตัวความหนาแน่น ขนาดของเกรนของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชันเซรามิกส์ที่เตรียมขึ้น
5. เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า เช่นสมบัติทางไดอิเล็กทริก และสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เพื่อหาความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือและโครงสร้างของเซรามิกส์ที่เหมาะสมในการพัฒนาประยุกต์เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนต่อไป
6. เพื่อพัฒนาความรู้ ความสามารถทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี เพื่อเพิ่มพูนทักษะในการทำวิจัยรวมทั้งศักยภาพ และความเป็นสากลด้านความรู้ทางวิทยาศาสตร์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. นำความรู้ที่ได้ในการศึกษานั้นไปพัฒนาการเรียนการสอนนักศึกษาในรายวิชาวัสดุวิศวกรรมเพื่อให้มีความรู้ความเข้าใจในพื้นฐานของการเลือกและการทดสอบสมบัติของวัสดุ
2. ทำการศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชันเพื่อดูผลของการเจือที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของ CCTO ที่เกิดขึ้น
3. ทำการศึกษาเงื่อนไของค์ประกอบในการเตรียมเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เหมาะสมในการเตรียม
4. ทำการศึกษา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางกายภาพทั้งการเรียงตัวความหนาแน่น ขนาดของเกรนของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และตัวอย่าง CCTO ที่ทำการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชันเซรามิกส์ที่เตรียมขึ้น

5. ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า เช่นสมบัติทางไดอิเล็กตริก และสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เพื่อหาความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือและโครงสร้างของเซรามิกส์ที่เหมาะสมในการพัฒนาประยุกต์เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนต่อไป
6. ทำการเผยแพร่ผลงานความรู้ที่ได้จากการศึกษาในการประชุมสัมมนาในระดับนานาชาติ

#### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาวรรณกรรม ข้อมูล เอกสาร และบทความวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษา และออกแบบการทดลอง พร้อมทั้งติดต่อจัดซื้อสารเคมี และวัสดุที่ใช้ เครื่องมือที่ให้เครื่องมือหรือวิธีการ และสถานที่หรือหน่วยงานที่สามารถทดสอบสมบัติของตัวอย่างได้
3. เลือกรูปวิธีการเตรียมตัวอย่างทดลอง หาสภาวะ หรือเงื่อนไขในการเตรียมที่ต้องการ วิธีการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางกายภาพ ของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้
4. พัฒนาให้ได้ตัวอย่างที่มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการไปประยุกต์สำหรับการเป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน รวมทั้งออกแบบและเตรียมสารตัวอย่างที่เหมาะสมที่ได้เพื่อใช้เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนต่อไปสำหรับการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม
5. ทำการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงทั้งลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างที่เตรียมได้ต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองวัดเพื่อหาความสัมพันธ์
6. เก็บข้อมูล และวิเคราะห์ผลการทดลอง
7. สรุปผลการดำเนินงาน

#### 1.5 สมมุติฐานงานวิจัย

การเตรียม CCTO นั้นต้องคำนึงถึงวิธีการกระบวนการ และเงื่อนไขในการเตรียมเพราะจะมีผลต่อค่าทางไฟฟ้าอย่างเห็นได้ชัดซึ่งถ้าสามารถหาเงื่อนไขการเตรียมหรือองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้ จะสามารถนำ เซรามิกส์ CCTO ไปประยุกต์ใช้ในงานทดลองที่หลากหลายได้ทำให้สามารถลดขนาดหรือเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ให้สูงขึ้นได้

#### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

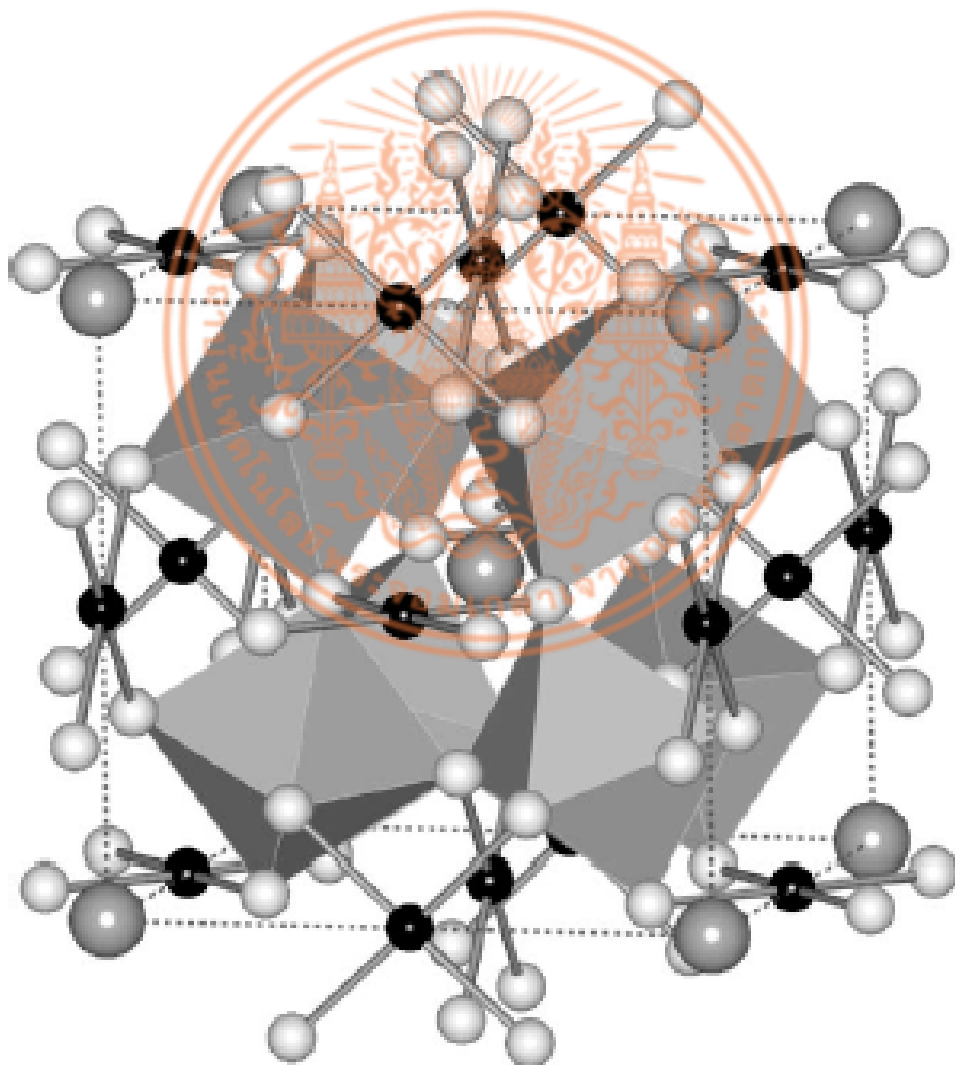
1. เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ในการเตรียมตัวอย่างเซรามิกส์ และหาองค์ประกอบในการเตรียมที่เหมาะสมได้
2. เพื่อพัฒนาการใช้เครื่องมือในการเตรียมในขั้นตอนต่างๆ และเครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าทางไฟฟ้า
3. เพื่อพัฒนาความรู้ในการใช้เครื่องมือ Atomic Force Microscope (AFM)
4. เพื่อพัฒนาความรู้ในการเตรียมฟิล์มบาง การทดสอบสมบัติทางกายภาพ และการวัดค่าทางไฟฟ้า

## 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  $\text{TiO}_6$  เรียงตัวแบบ Octahedra แล้วมีอะตอมของ ทองแดง ( Cu ) มีพันธะกับอะตอมของออกซิเจนอีก 4 อะตอม และมีอะตอมของแคลเซียมไม่มีพันธะแทรกอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งลักษณะการเรียงตัวแสดงดังรูปที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ CCTO [3]

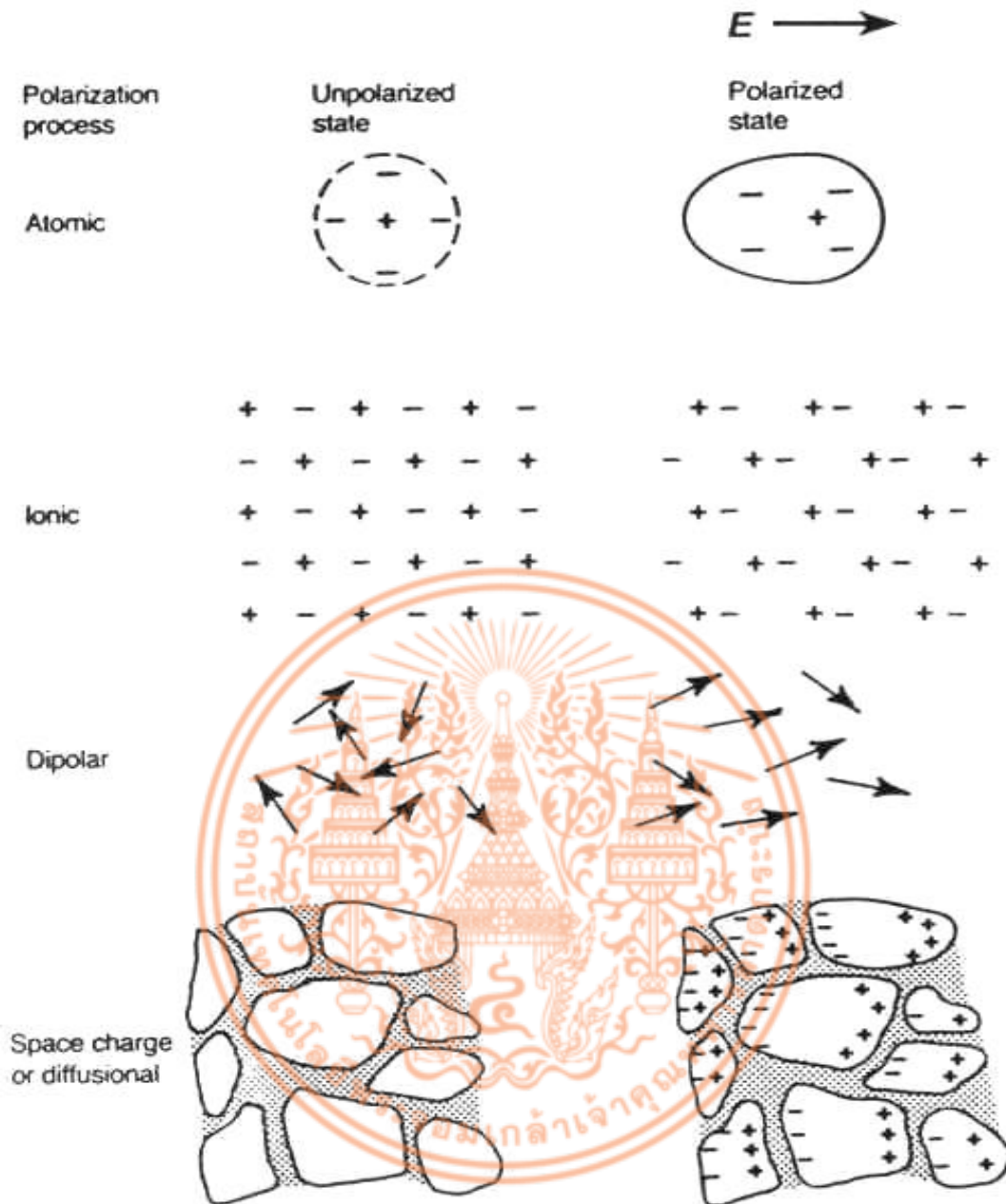
### 2.1.1 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สารที่มีสมบัติเป็นไดอิเล็กทริก คือ สารที่มีสมบัติเป็นฉนวนที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บอกความสามารถในการเก็บประจุของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆ หรือบอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกนั้นๆ จะเพิ่มเป็นกี่เท่าตัวของตัวเก็บประจุสูญญากาศ

ทั้งนี้สารทุกชนิดจะประกอบด้วยส่วนย่อยที่เรียกว่าโมเลกุล ซึ่งโมเลกุลปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน โดยมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล และแรงยึดเหนี่ยวภายในอะตอม เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลเกิดการแยกประจุ โดยกลุ่มประจุบวกจะถูกผลักไปในทิศทางตามสนามไฟฟ้า และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางสวนทางกับสนามไฟฟ้า ดังนั้นโมเลกุลทุกโมเลกุลของสารก็จะก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่(dipole moment) เล็กๆ และชี้ในทิศทางเดียวกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ซึ่งสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) นอกจากนี้ยังมีสารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่มีโมเลกุลก่อตัวเป็นโมเมนต์ขั้วคู่อยู่แล้ว แต่ทิศทางของขั้วคู่ไฟฟ้า(electric dipole) ชี้ในทิศทางไม่เป็นระเบียบและเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากกระทำต่อโมเลกุล จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่าโมเลกุลมีขั้ว (polar molecule) และเรียกโมเมนต์ประเภทนี้ว่าขั้วคู่ถาวร (permanent dipole)

### 2.1.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

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



ภาพที่ 2.2 กระบวนการโพลาไรเซชันแบบต่าง ๆ

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

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

ซึ่งเป็นเวกเตอร์ที่มีความเป็นบวกอยู่ในแนวเส้นตรงที่ลากจากจุดลบไปยังจุดบวก

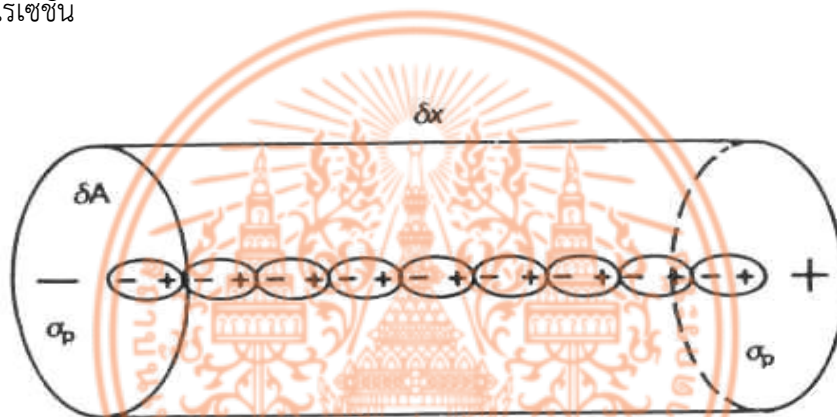
วัสดุที่มีการเกิดโพลาไรเซชันนั้นก็เปรียบเสมือนกับปริซึมขั้วคู่มูลฐาน (elementary dipole prisms) ที่มีความหนาแน่นประจุของพื้นผิวหน้าที่อยู่ตรงปลายปริซึมด้านหนึ่งเป็น  $+\sigma_p$  และอีกด้านหนึ่ง

เป็น  $-\sigma_p$  ดังในรูป 2.3 สำหรับค่าโมเมนต์ชั่วครู่ต่อหนึ่งหน่วยของปริมาตรของวัสดุนั้นจะเรียกว่า การเกิดชั่วหรือโพลาริเซชัน  $P$  และสามารถมีการเปลี่ยนแปลงไปได้ในแต่ละย่าน จากรูป 2.3 จะได้ขนาดของเวกเตอร์ต่างๆเป็น

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

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

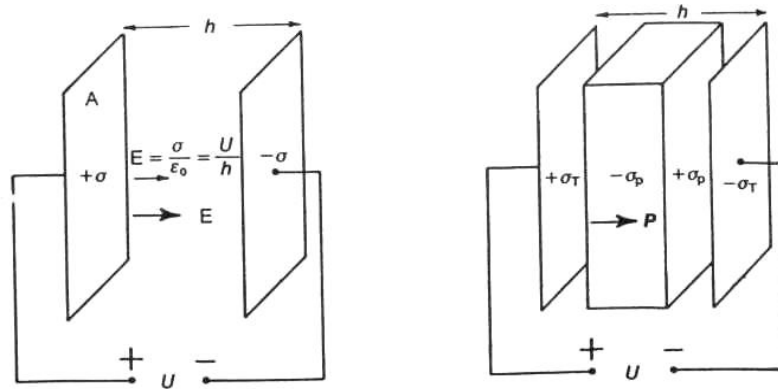
โดยทั่วไปแล้ว  $\sigma_p = n.P$  เมื่อ  $n$  เป็นเวกเตอร์หน่วยที่พุ่งตั้งฉากตรงออกมาจากพื้นผิวล้อมปิดของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน



ภาพที่ 2.3 ปริซึมมูลฐานของวัสดุที่มีการเกิดโพลาริเซชัน

ความสัมพันธ์ที่สำคัญหลายๆอย่างนั้น สามารถพบได้จากการพิจารณาถึงอิทธิพลของการนำสารไดอิเล็กทริกมาใส่เข้าไปในช่องว่างที่อยู่ระหว่างแผ่นระนาบคู่ของตัวเก็บประจุดังแสดงในรูป 2.4 ซึ่งจากทฤษฎีของเกาส์(Gauss's theorem) นั้นสนามไฟฟ้า  $E$  ทั้งที่อยู่ระหว่างและที่ตั้งฉากอยู่กับแผ่นระนาบคู่ขนานที่มีความหนาแน่นประจุบนพื้นผิว  $\sigma$  และมีสุญญากาศกั้นอยู่จะมีค่าเป็น

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



ภาพที่ 2.4 บทบาทของสารไดอิเล็กทริกในตัวเก็บประจุ

เนื่องจากว่ามีการให้ความต่างศักย์ขนาดเท่ากันของสภาวะ (ก) และ (ข) ดังนั้น  $E$  จึงเป็นเช่นเดิมในกรณี (ข) นั้น ความหนาแน่นประจุที่เกิดโพลาไรเซชัน  $\sigma_p$  บนผิวหน้าของสารไดอิเล็กทริกจะไปหักล้างกับความหนาแน่นประจรรวม  $\sigma_T$  บางส่วนที่อยู่บนแผ่นระนาบ ด้วยเหตุนี้ความหนาแน่นประจุยังผลทำให้เกิด  $E$  ในกรณี(ข) จึงลดลงเหลือเพียง  $\sigma_T - \sigma_p$  และจะได้ว่า

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

ความหนาแน่นประจุโดยรวม  $\sigma_T$  จะสมมูลกับขนาดของเวกเตอร์การกระจัดทางไดอิเล็กทริก  $D$  ดังนั้นจึงได้ว่า

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

ถ้าสารไดอิเล็กทริกที่พิจารณาอยู่นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเชิงเส้น การเกิดโพลาไรเซชันก็จะเป็นสัดส่วนกับค่าสนามไฟฟ้าที่อยู่ภายในตัวของวัสดุ ซึ่งถือว่าเป็นกรณีแบบปรกติทั่วไป และจะได้ว่า

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

เมื่อค่าคงที่ไร้นหน่วยอย่างใด ( $\chi_e$ ) เป็นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) โดยปรกติแล้ว  $\chi_e$  เป็นเทนเซอร์ (tensor) ลำดับที่สอง ถ้าสมมติว่า  $P$  และ  $E$  นั้นร่วมเป็นเส้นตรงกัน  $\chi_e$  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 ตัวเก็บประจุที่เป็นเพียงแผ่นคู่ขนานอันว่างเปล่า จึงมีค่าความจุ ( $C_0$ ) เป็น

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

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

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

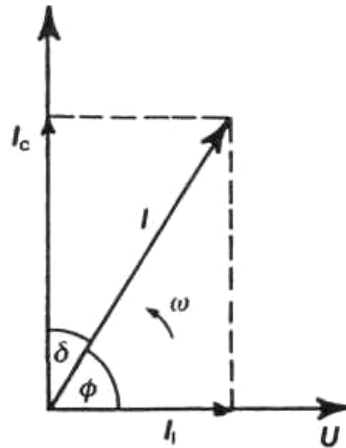
ดังนั้น ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นคู่ขนาน เป็นดังความสัมพันธ์

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

เมื่อ  $\epsilon_r$  เป็นสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่นิยมเรียกกันว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารไดอิเล็กทริกนั่นเอง

### 2.1.3 การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss tangent)

เมื่อสารไดอิเล็กทริกอยู่ในสนามกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสที่ไหลผ่านสารไดอิเล็กทริกจะมีเฟสหน้าหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กทริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา ดังรูป



ภาพที่ 2.5 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสารไดอิเล็กทริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ

ด้วยเหตุนี้จึงเกิดการสูญเสียพลังงาน โดยการสูญเสียพลังงานเฉลี่ยสามารถหาได้โดยพิจารณากระแสที่ทำให้เกิดการสูญเสีย ।

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

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

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) และทำการเผาแคลไซต์เพื่อให้สารตั้งต้นทำ

ปฏิกิริยากัน กลายเป็นสารเซรามิกส์ CCTO ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่สะดวก และมีความยุ่งยากน้อยที่สุด แต่ต้องการอุณหภูมิสำหรับเผาเพื่อทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

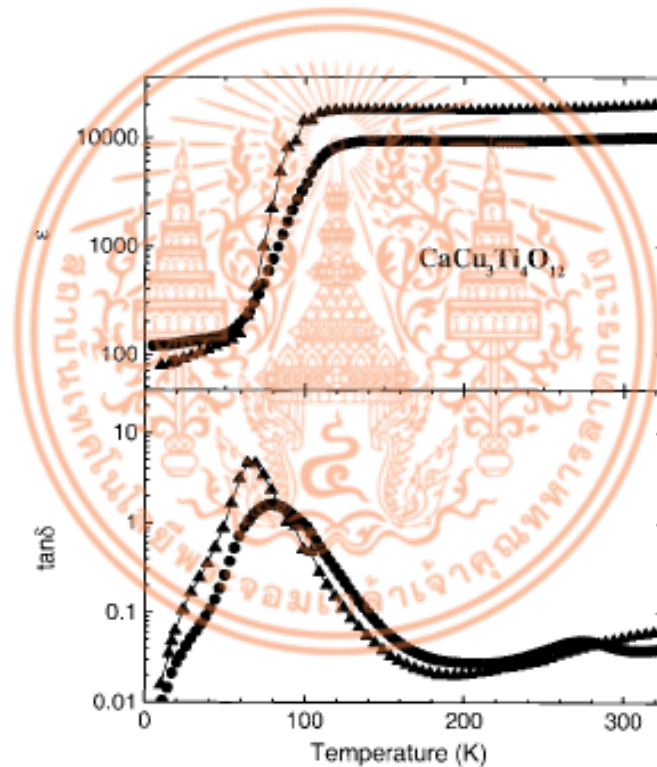
ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงเซรามิกส์ CCTO จากสารตั้งต้น คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) , แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO<sub>3</sub>) , และ ไททานเนียมออกไซด์ (TiO<sub>3</sub>) โดยผสมกันโดยเทคนิคการผสมออกไซด์ (mixed oxide technique) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่องบดย่อยแบบสั่น จากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซต์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 850 – 1000 °C และใช้เวลาเผาแช่ต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray deflection technique) โดยนำผลการทดลองที่ได้เปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal structure Database (ICSD) หมายเลข 032002.[11] เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม หลังจากนั้นทดลองเจือด้วยธาตุเติมแต่งต่างๆ ซึ่งเป็นการเติมสารเจือที่มีอนุภาคในระดับนาโนประเภทเซรามิกส์ทางโครงสร้าง และเป็นการเจือแบบเจือภายนอก มีการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพการสูญเสียไดอิเล็กทริก และการวัดค่าความแข็งในระดับอนุภาคของเซรามิกส์ที่เติมสารเจือประเภทต่างๆ ลงไป เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ทำตัวเก็บประจุ ที่มีค่าความแข็งที่ต้องการ หลังจากนั้นจึงเตรียมตัวอย่างที่มีค่าที่เหมาะสม

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

จากการศึกษาวรรณกรรมปริทัศน์ของสารเซรามิกส์ CCTO นั้นพบว่าการศึกษาที่เกี่ยวกับสารชนิดนี้มีกันยังไม่แพร่หลาย โดยสารในกลุ่ม ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> เริ่มมีการค้นพบในปี ค.ศ.1967 และสามารถอธิบายโครงสร้างได้ในปี ค.ศ. 1979 [4] และเริ่มมีการศึกษาโดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม เช่น A.P. Ramirz 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 ค่าไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงชันมาก ประมาณ 10000 และค่าการสูญเสีย (tanδ) จะลดลงกว่าต่ำกว่าในช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 100 K โดยมีกราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย (tanδ) แสดงดังในรูปที่ 2.7

Dielectric<sup>a</sup> and Cell Edge Data for  $ACu_3M_4O_{12}$  Phases (at 25 °C)

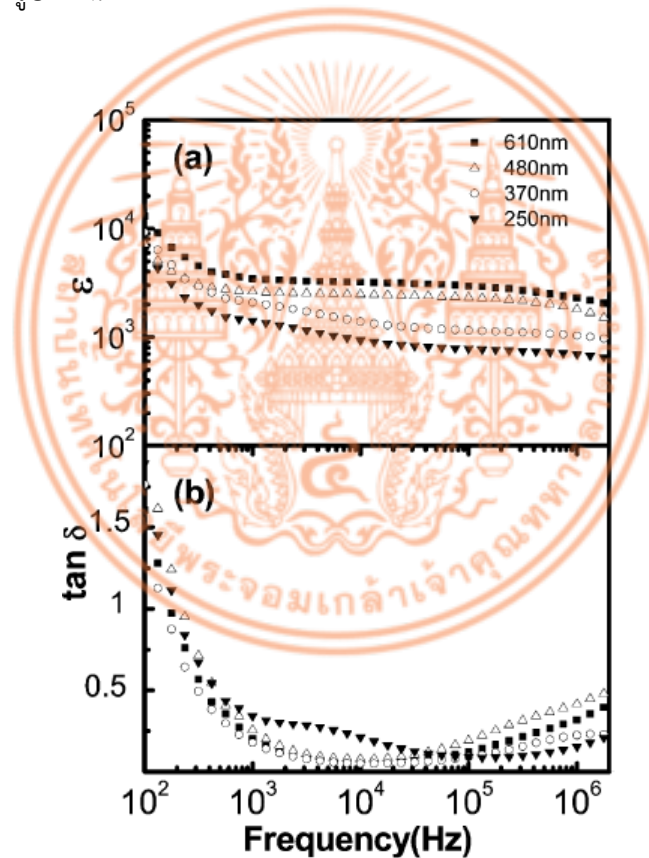
Compound	Relative dielectric constant ( $K$ )	Loss tangent ( $D$ )	$a$ (Å at 25 °C)
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	10,286	0.067	7.391
$CdCu_3Ti_4O_{12}$	409	0.093	7.384
$La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	418	0.060	7.427
$Sm_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,665	0.048	7.400
$Dy_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,633	0.040	7.386
$Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,743	0.049	7.383
$Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1,871	0.065	7.413
$BiCu_3Ti_3FeO_{12}$	692	0.082	7.445
$LaCu_3Ti_3FeO_{12}$	44	0.339	7.454
$NdCu_3Ti_3FeO_{12}$	52	0.325	7.426
$SmCu_3Ti_3FeO_{12}$	52	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 ของสารเซรามิกในกลุ่ม  $A Cu_3Ti_4O_{12}$  [6]ภาพที่ 2.7 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของสารเซรามิกส์  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  [5]

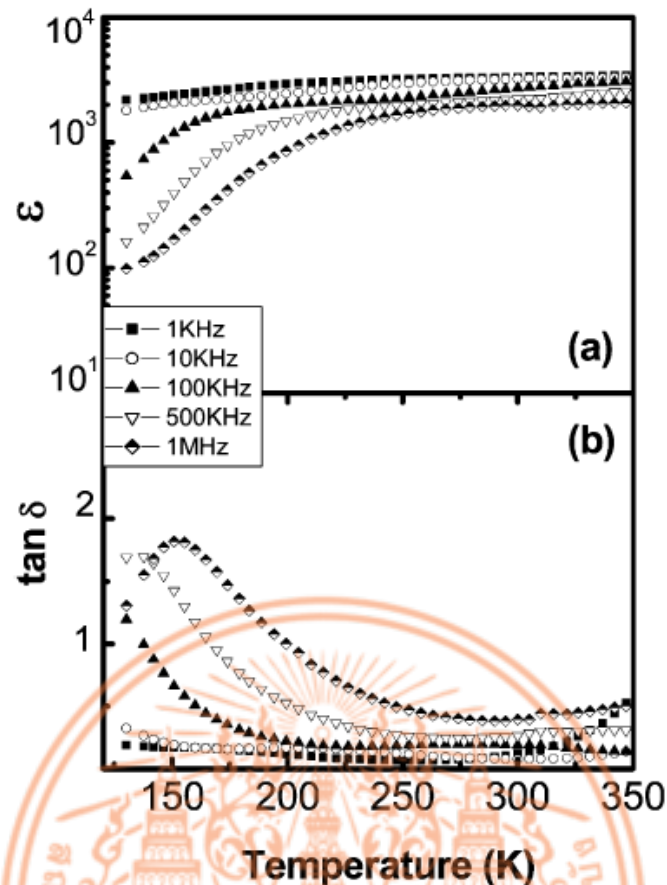
จากการศึกษางานวิจัยที่มีการตีพิมพ์เกี่ยวกับการศึกษา CCTO นั้น ก็ยังเป็นการศึกษาที่เน้นไปในทางการลดค่าสูญเสียทางไฟฟ้าลงเพราะค่าไดอิเล็กทริกของสาร CCTO มีค่าสูงจึงมีการศึกษากันมากซึ่งมีการศึกษาล่าสุดที่น่าสนใจดังนี้

ในปี ค.ศ. 2003 Liang Fang และคณะ [9] ประสบความสำเร็จ ในการเตรียมฟิล์มบาง CCTO ที่ค่าคงที่ฉนวนสูงบนพื้นผิว  $Pt/Ti/Si_2O/Si(100)$  ด้วยเครื่อง PLD โดยโครงสร้างผลึกจุลภาคของฟิล์มบาง CCTO ได้รับผลกระทบจากอุณหภูมิของพื้นผิวและความดันออกซิเจน (2 2 0) ซึ่ง

ฟิล์มบางชนิดพิเศษสามารถรับอุณหภูมิพื้นผิวสูงกว่า  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  และความดันออกซิเจนสูงกว่า  $13.3\text{ Pa}$  คือฟิล์มบางขนาด  $480\text{ นาโนเมตร}$  ที่สามารถรับอุณหภูมิและความดันที่ต่ำกว่า  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $26.6\text{ Pa}$  และจะมีค่าคงที่ฉนวนค่อนข้างสูง ประมาณ  $2,000$  ที่ความถี่  $10\text{ Hz}$  ที่อุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติฉนวนของฟิล์มบาง CCTO บนพื้นผิว  $\text{Pt/Ti/Si}_2\text{O/Si}$  สามารถเทียบเคียงกับข้อสังเกตในพื้นที่ผิวฟิล์ม CCTO บนพื้นผิวออกไซด์ได้ ซึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์มด้วย PLD คุณสมบัตินั้นยังขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์อื่น ในกระบวนการสะสม (deposition) เช่น ความหนาแน่นของพลังงานที่อัตราการเกิดซ้ำและความยาวคลื่นเลเซอร์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของพลังงานเพื่อให้มีค่าสูงขึ้นเช่น ที่ความหนาแน่น  $4\text{ J cm}^{-2}$  พบว่าพื้นผิวของฟิล์มขรุขระและคุณสมบัติฉนวนของฟิล์มแยลง เมื่อนำไปวัดเปรียบเทียบกับไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเปรียบเทียบกับระหว่างฟิล์มที่มีความหนาแตกต่างกันได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.8 และเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มที่มีความหนาเท่ากันที่ความถี่ต่างๆกันได้ผลดังกราฟรูปที่ 2.9



ภาพที่ 2.8 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO ที่ความหนาต่างๆกัน

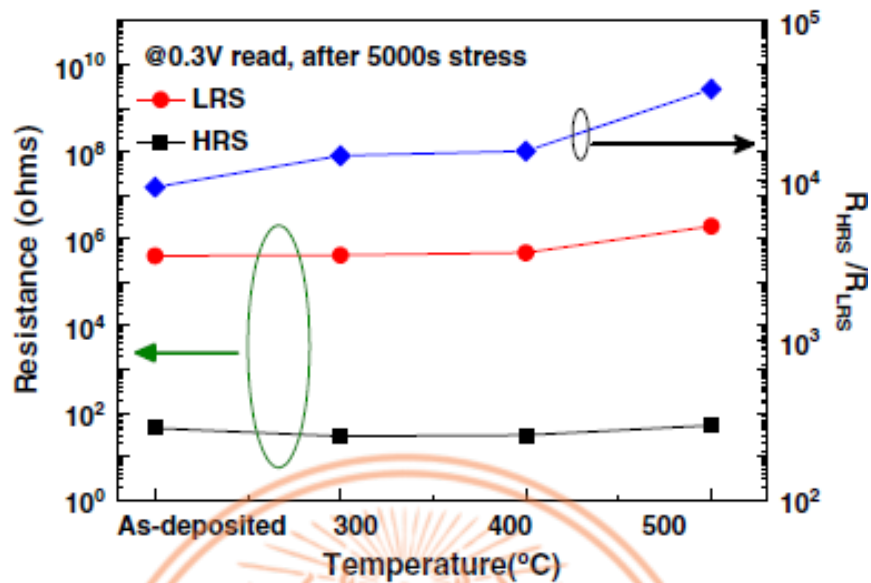


ภาพที่ 2.9 แสดงค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย ของฟิล์มเซรามิกส์ CCTO หนา 480 nm ที่ ความถี่ต่างๆกัน

ในปี ค.ศ. 2011 Li-Chun Chang และคณะ [10] ศึกษาอิทธิพลของการฉีดอิเล็กตรอน เมื่อเปลี่ยนแปลงตัวต้านทานไฟฟ้าเหนี่ยวนำพัลส์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ฟิล์ม (CCTO) ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ได้ทำการศึกษาโดยการตรวจวัดกระแสแรงดันไฟฟ้า (IV) พบว่าการฉีดอิเล็กตรอนนั้น ลดลงเมื่อการหลอมตัวอย่างในบรรยากาศออกซิเจน เพื่อให้ความต้านทานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากความต้านทานสูง (HRS) เป็นความต้านทานต่ำ (LRS) ซึ่งทำให้กลไกเส้นใยถูกระงับการฉีด เมื่อตัวนำปล่อยพลังงานแบบ Poole-Frenkel ความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นจะมีบทบาทที่สำคัญในการพิจารณาวิธีการฉีด ดังนั้นจึงได้ศึกษาวิจัยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานและพบว่ามีผลต่อลักษณะการทำงานของฟิล์ม CCTO ที่เตรียมด้วยด้วยเครื่อง RF 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 แสดงความต้านทานที่

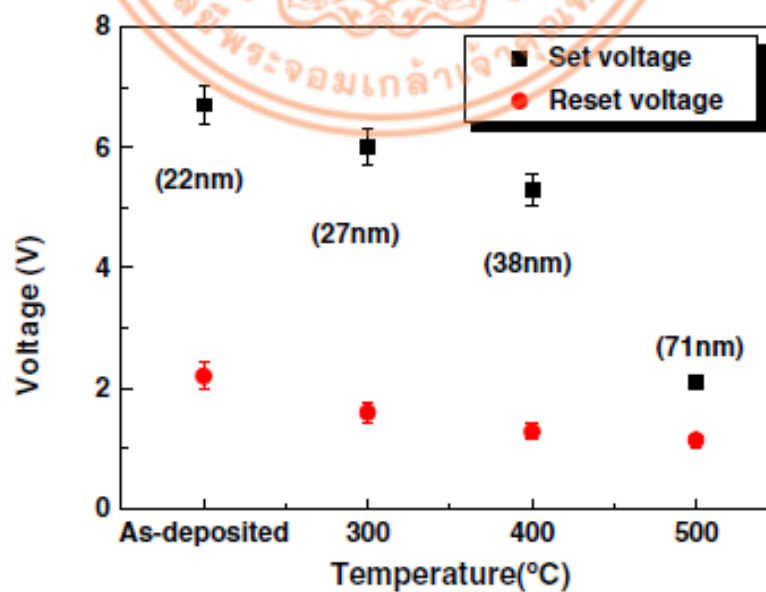
สูงมากที่สุดสลับกับผลจากอัตราส่วนการเปิด / ปิดมากกว่าสามขนาด หลังการทดสอบความเครียด 5000

S



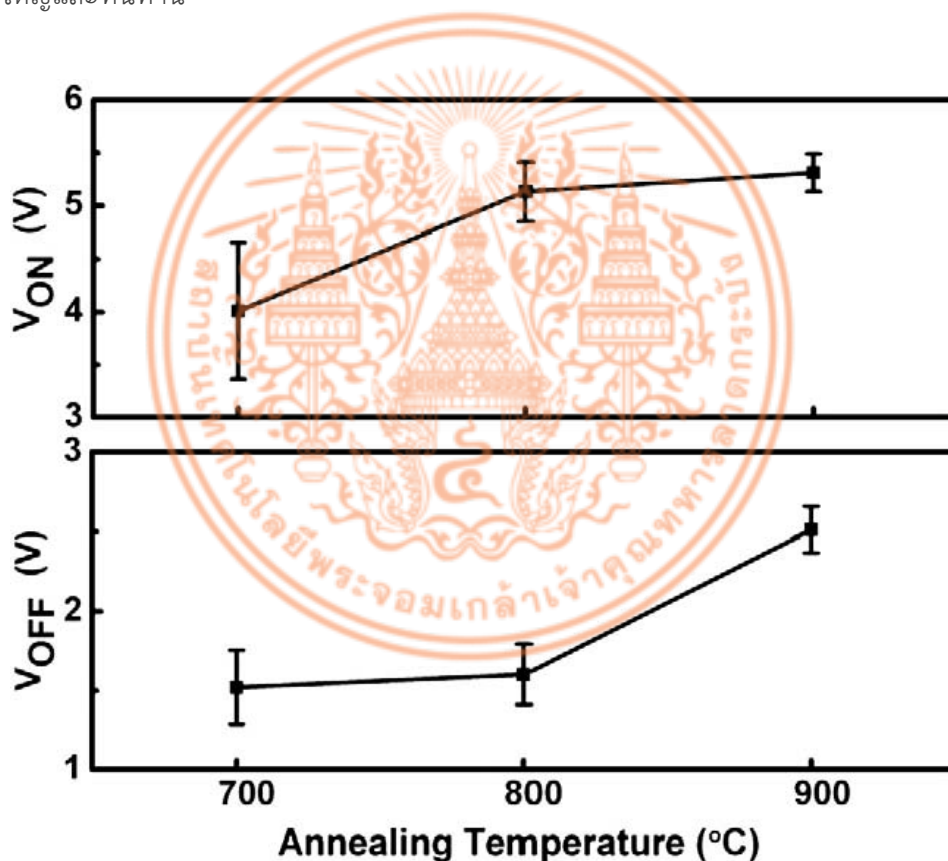
ภาพที่ 2.10 The resistance, R<sub>HRS</sub> and R<sub>LRS</sub>, endurance and the R<sub>HRS</sub> / R<sub>LRS</sub> ratio of CCTO films annealed at 500 °C.

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

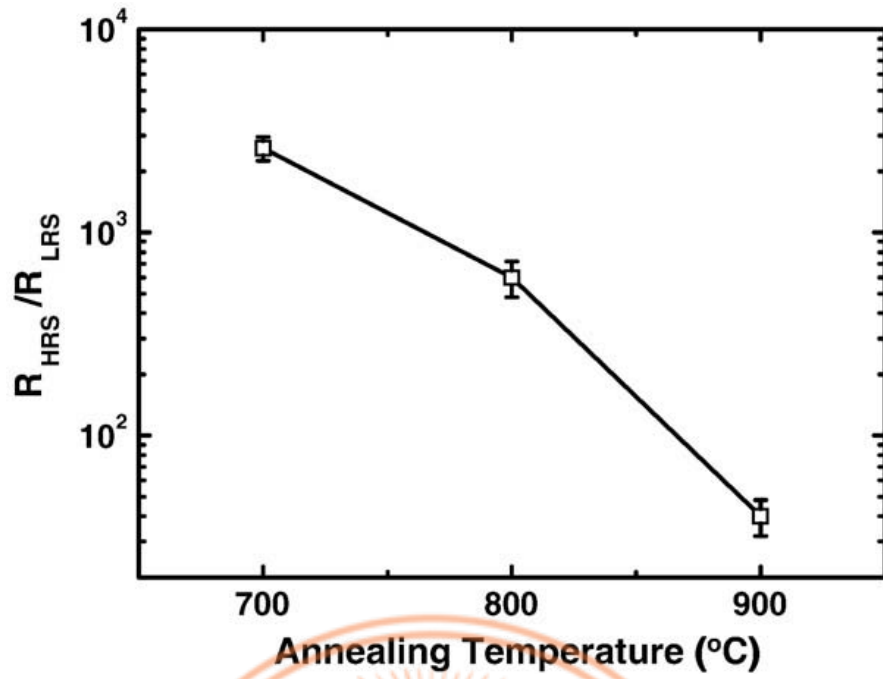


ภาพที่ 2.11 ค่าความต่างศักย์ทั้งภาวะ SET และ RESET ของ CCTO ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

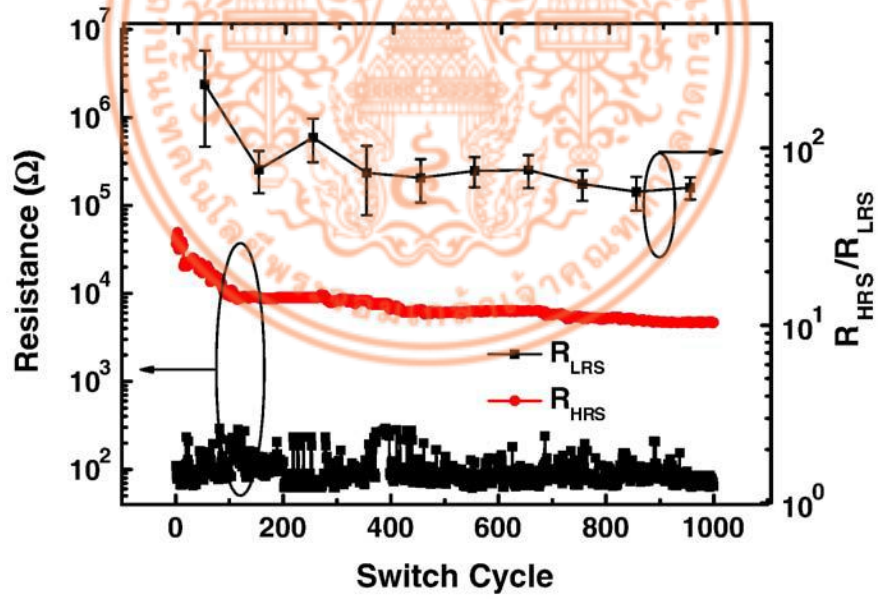
ในปี ค.ศ. 2008 Yu-Shu Shen และคณะ [11] ค้นพบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) เป็นวัสดุแปลกใหม่ สำหรับการทดลองความต้านทานต่อการประยุกต์เข้าถึงหน่วยความจำโดยสุ่ม ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีโซลเจลและการหลอม (annealed) ที่อุณหภูมิต่างๆ จึงทำการศึกษาความต้านทาน bistable แล้วพบว่าสามารถเปลี่ยนลักษณะบางประการของฟิล์ม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



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

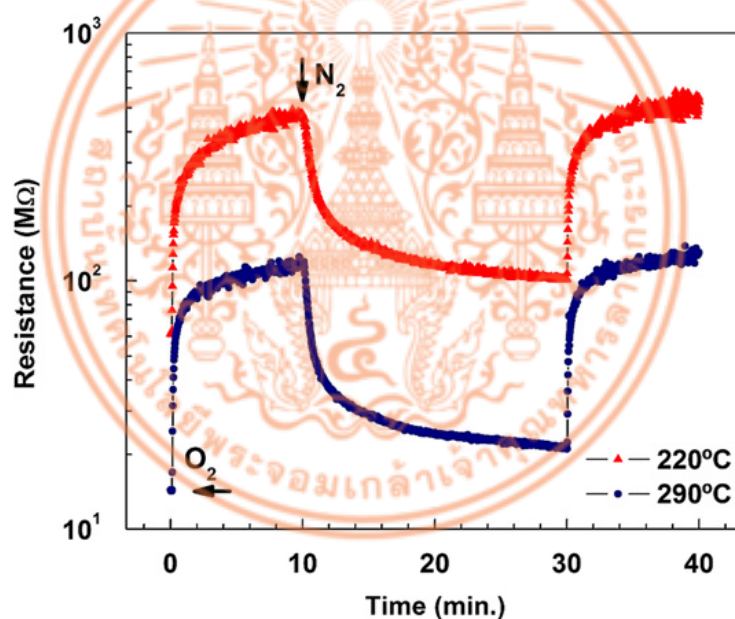


ภาพที่ 2.13 Resistance ratio,  $R_{HRS}/R_{LRS}$ , as the function of the annealing temperature



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

ในปี ค.ศ. 2010 R. Parra และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาตัวแปรในการประมวลผลการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์โซลเจลใหม่ต่อสารตั้งต้น  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความเสถียรและยับยั้งการตกตะกอนของสารที่ไม่ต้องการเช่น hydroxynitrate 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  $700^\circ\text{C}$  นาน 3 ชั่วโมงได้รับการยืนยันโดย XRD (x-ray diffraction) และกล้องจุลทรรศน์ รามัน ฟิล์มที่ผ่านการทดสอบเป็นตัวตรวจวัดก๊าซออกซิเจนแสดงให้เห็นว่าการนำ n-type มีความไวที่ดีและตอบสนองได้ไวในช่วงเวลาสั้นๆ ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงโดยช่วงเกือบหนึ่งทศวรรษเป็นการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงจากไนโตรเจนในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิในการทำงาน  $290^\circ\text{C}$ .



ภาพที่ 2.15 Gas sensing response (electrical resistance vs. time) towards  $\text{O}_2$  for the CCTO 120 sample. The measurements were carried out at 220 and  $290^\circ\text{C}$  and 40Hz frequency, applying 5V difference potential.

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนพื้นผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบรังสีตกกระทบภายในวัสดุ เนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับวัสดุแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องตรวจวัด(detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็สามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุประเภทใด โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ค่ามุมของแบรกก์(Bragg's angle) และความเข้มพีครังสีเอ็กซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้ เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลสารชนิดต่างๆที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน(JCPDS files) จะสามารถบอกได้ว่าสารที่นำมาตรวจสอบเป็นสารประเภทใด พร้อมทั้งบอกได้ว่าสารมีเฟสใด

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

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

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

$\lambda$  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 ( $W_1$ ) จากนั้นนำมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ในอากาศจนเย็นจึงนำมาชั่งขณะเปียก ( $W_2$ ) และชั่งในน้ำ ( $W_3$ ) บันทึกค่าต่างๆที่วัดได้แล้วนำมาคำนวณหาความหนาแน่นจากสมการ (3.3)

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

เมื่อ  $\rho_c$  และ  $\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิก และน้ำที่ใช้ในการทดลอง

$W_1, W_2$  และ  $W_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และในน้ำตามลำดับ

### 3.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกส์

การตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ดังแสดงในรูป 3.2 ของชิ้นงานเซรามิก  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  ที่มีสัดส่วนต่างๆ และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เริ่มจากทำความสะอาดผิวชิ้นงาน แล้วทำการอบให้แห้ง จากนั้นหักชิ้นงานเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง(stub) ด้วยเทปคาร์บอนโดยจัดให้ผิวหน้า(surface) และรอยหัก(fracture) วางอยู่บนตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM จากนั้นทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์(sputtering) แล้วนำไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด (SEM) รุ่น JSM 840A ณ ศูนย์วิจัยและ  
บริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

### 3.2.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกส์

#### 3.2.4.1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า(Resistivity)

ในการทำการตรวจสอบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า รวมทั้งสมบัติไฟฟ้าอื่นๆ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกส์ ที่มีสัดส่วนการเจือที่มีปริมาณต่างๆ และเผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆกัน ก่อนทำการตรวจสอบสมบัติ ชิ้นเซรามิกส์ ต้องผ่านการทำขั้วไฟฟ้าก่อน ด้วยการสเปตเตอร์แพลตตินัมลงบนผิว โดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ประมาณ 15 มิลลิแอมแปร์ และความต่างศักย์ประมาณ 520 โวลต์ ทำเช่นนี้ทั้งสองด้าน หลังจากทำขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้ว นำมาวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือวัดแบบดิจิตอล บันทึกค่า แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการที่ (3.4)

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

เมื่อ  $\rho_s$  คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าของเซรามิกส์ ( $\Omega - cm$ )  
 $R_s$  คือ ความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้ ( $\Omega$ )

$h$  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)

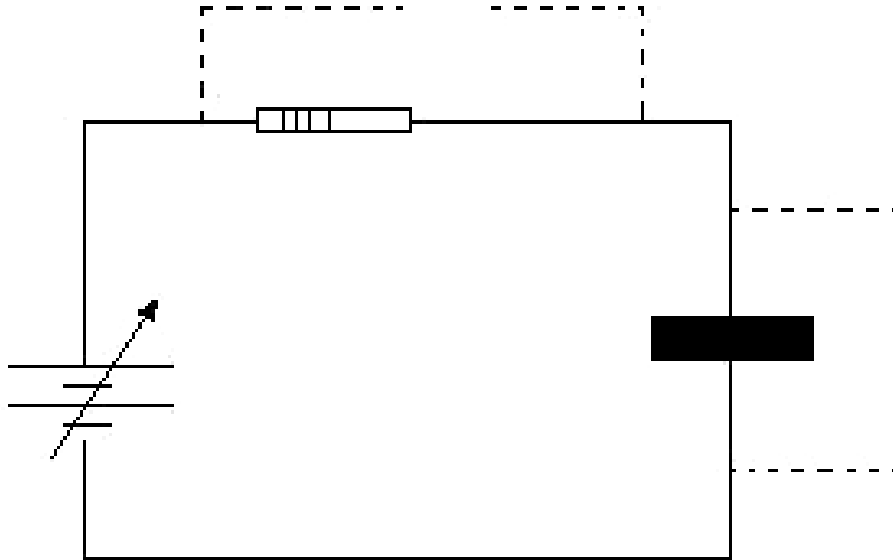
หลังจากทำขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้ว นำตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density : J) และค่าสนามไฟฟ้า (electric field : E) โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะหาได้จากค่ากระแสไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้าจะได้มาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมชิ้นงานเซรามิกส์ การหาค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์เริ่มจากการนำชิ้นงานเซรามิกส์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

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

เมื่อ  $I_S$  และ  $I_R$  คือกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นเซรามิกส์และตัวต้านทานตามลำดับ (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* สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการศึกษา ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant,  $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss tangent,  $\tan \delta$ ) ซึ่งสามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น 38401A โดยค่าที่วัดได้คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance, C) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ทำการวัดเทียบในช่วง

ความถี่ 100Hz – 1MHz การทดลองทำได้โดยนำเซรามิกส์ที่ต้องการวัดต่อเข้ากับหัววัดจากนั้นบันทึกค่าความจุไฟฟ้า และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก นำค่าความจุไฟฟ้ามารวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากสมการ (3.8)

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

เมื่อ	$\epsilon_r$	คือ	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)
	$\epsilon_0$	คือ	ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ $8.8854 \times 10^{-12} \text{ F/M}$
	$C$	คือ	ความจุไฟฟ้า ( $F$ )
	$h$	คือ	ความหนาของเซรามิกส์ ( $m$ )
	$A$	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเซรามิกส์ ( $m^2$ )

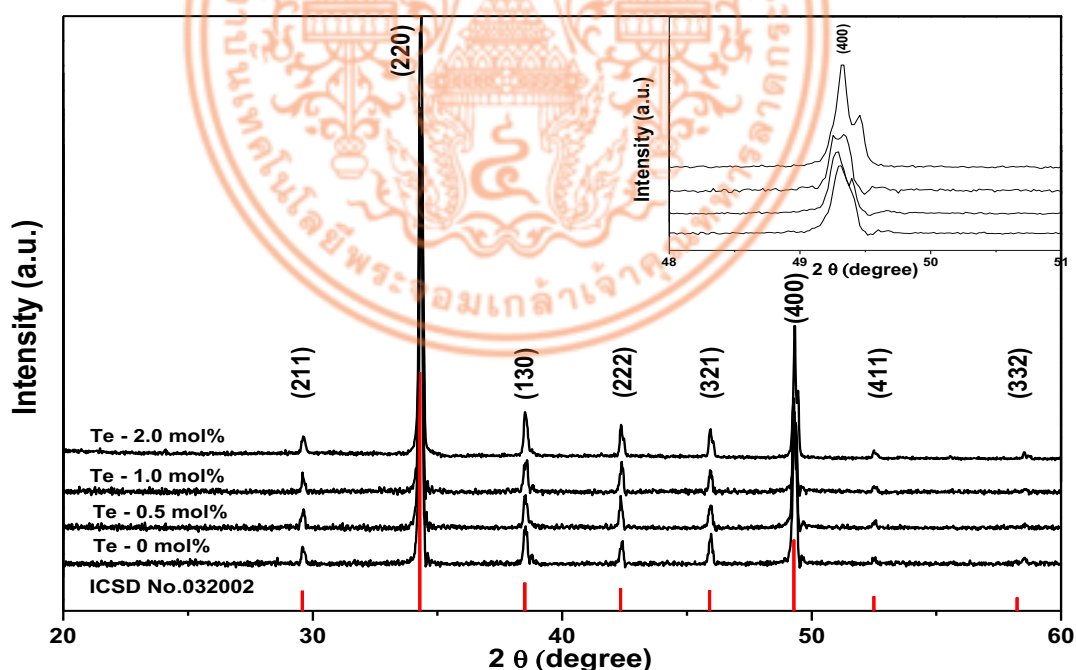


## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค x-ray diffraction

ในการทดลองได้ทำการทดลองเตรียมตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO โดยใช้เทคนิคในการเตรียมด้วยกระบวนการสั่นบด และกำหนดเงื่อนไขในการเตรียมที่แตกต่างกันโดยทำการเจือด้วยธาตุตีบุก (Sn) โดยได้จากตีบุกออกไซด์ และทำการกำหนดให้มีปริมาณของการเจือในปริมาณ 0, 0.5, 1.0, และ 2.0 mol% ตามลำดับ โดยเริ่มทำการเจือที่ปริมาณเล็กน้อย และทำการทดลองโดยหาผลของการเจือต่อโครงสร้างของเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเตรียมได้โดยนำตัวอย่างที่มีการเจือด้วยตีบุกในปริมาณต่างๆไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งทำให้ได้ค่าดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นรูปที่แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของตัวอย่างที่มีการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกันเปรียบเทียบระหว่างปริมาณการเจือที่แตกต่างกันซึ่งในภาพที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเซรามิกส์ที่เตรียมได้ยังมีโครงสร้างเหมือนกับโครงสร้างของเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุตีบุก จึงทำให้ได้ว่าโครงสร้างของเซรามิกส์ที่เตรียมได้โดยเจือธาตุตีบุกนั้นยังคงมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอสไกต์ เหมือนเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่ได้ทำการเจือด้วยอะตอมของธาตุชนิดอื่น

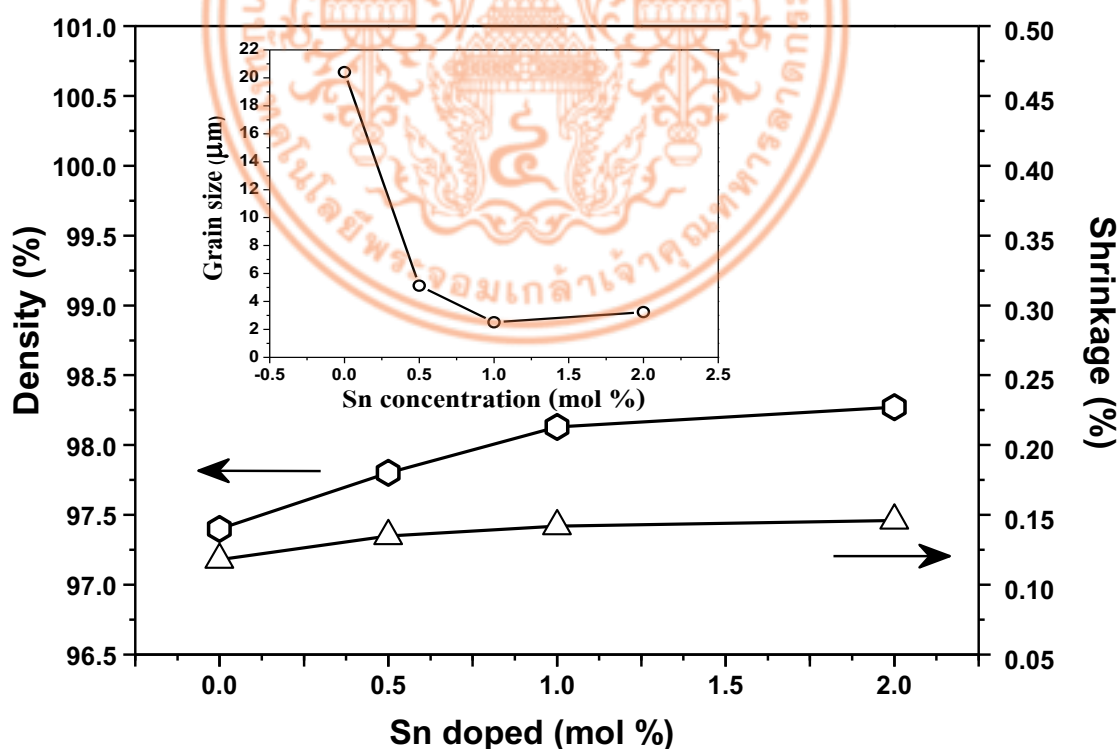


ภาพที่ 4.1 XRD patterns pure and modified CCTO: pure CCTO, 0.5 mol% Sn doped CCTO, 1.0 mol % Sn doped CCTO, and 2.0 mol % Sn doped CCTO.

แต่เมื่อพิจารณาที่พีค 400 ซึ่งแสดงในภาพที่แนบอยู่ในภาพที่ 4.1 นั้นจะเห็นได้ว่าโครงสร้างของเซรามิกส์ที่ทำการเตรียมได้โดยการเจือมีโครงสร้างที่บิดไปหรือมีขนาดเปลี่ยนแปลงไปจากเซรามิกส์ที่ไม่มีการเจือไปบ้างซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าการเจือนั้นทำให้ธาตุดีบุกมีการแทรกเข้าไปหรือแทนที่เข้าไปในโครงสร้างส่งผลทำให้ขนาดของโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงของมุมการเลี้ยวเบน

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและการหดตัว

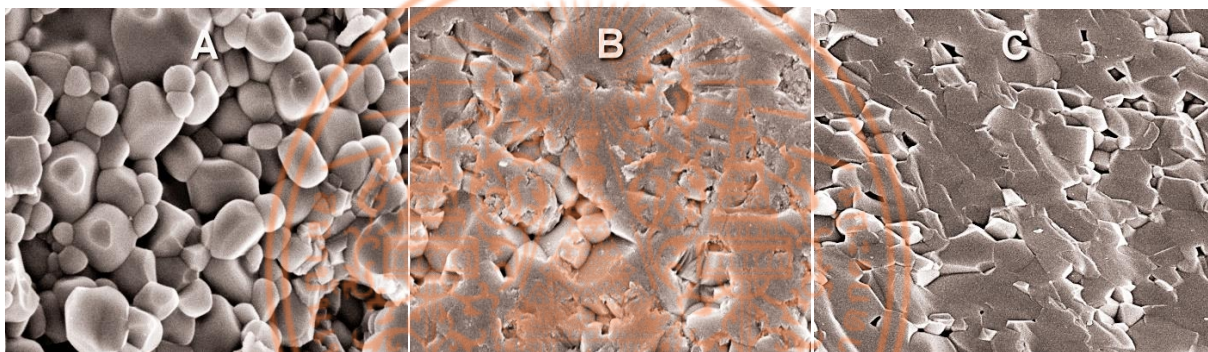
การทดลองนี้ได้ทำการศึกษาถึงผลของการเจือด้วยดีบุกนั้นว่ามีผลต่อปริมาณความหนาแน่นหรืออัตราการหดตัวของเซรามิกส์หรือไม่ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของดีบุกออกไซด์ให้มากขึ้นนั้นส่งผลต่อความหนาแน่นของเซรามิกส์ที่เตรียมได้โดยจากภาพที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือขึ้นแล้วความหนาแน่นของเซรามิกส์จะมีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากแต่เมื่อพิจารณาถึงอัตราการหดตัวของเซรามิกส์พบว่าอัตราการหดตัวเพิ่มขึ้นแต่ไม่สูงมากนักซึ่งเมื่อพิจารณาถึงขนาดเกรนของเซรามิกส์ที่เตรียมได้ที่ได้จากการเตรียมที่มีการเจือแตกต่างกันพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของดีบุกให้สูงขึ้นแล้วส่งผลให้ขนาดเกรนของเซรามิกส์ CCTO ที่เตรียมได้มีขนาดเกรนลดลงดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.2



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

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเกรนของเซรามิกส์ CCTO

เมื่อนำตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ลักษณะของเกรนที่เป็นผลมาจากการเตรียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยทำการถ่ายภาพรอยหักของเซรามิกส์เพื่อลดผลกระทบที่มาจากกาเหาอบผนึกที่อุณหภูมิสูงที่จะส่งผลกระทบต่อเกรนที่ผิวเซรามิกส์สูงกว่าภายในเนื้อเซรามิกส์จึงทำการศึกษาถึงเกรนภายในซึ่งจะแสดงสมบัติที่ได้จากการเผาและเตรียมได้ดีกว่าซึ่งผลที่ได้จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของดีบุกออกไซด์แล้วขนาดของเกรนของเซรามิกส์ CCTO มีขนาดเกรนลดลงและมีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุ ดีบุก ในภาพที่ 4.3 A และภาพที่ 4.3 B ซึ่งจะเห็นว่าขนาดของเกรนมีขนาดเล็กลงเป็นอย่างมากเมื่อมีการเจือเข้าไป และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เพิ่มปริมาณการเจือที่สูงขึ้นจะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือสูงขึ้นจะมีการเกิดเกรนที่มีการหลอมตัวมากขึ้นอย่างผิดปกติซึ่งแสดงในภาพที่ 4.3 C จะพบเกรนที่มีการหลอมตัวของขอบเกรนที่ผิดปกติสูงมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือที่สูงขึ้น

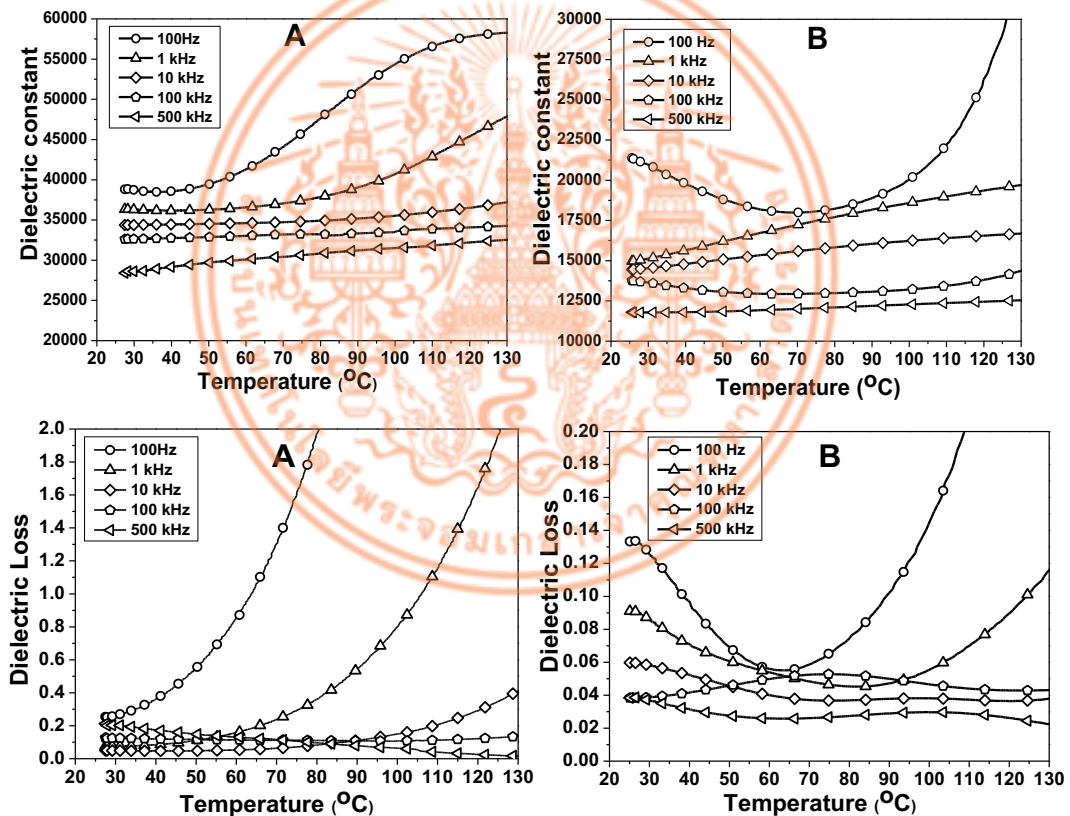


ภาพที่ 4.3 Fracture surfaces of selected samples: (A) pure CCTO, (B) 0.5 mol % Sn doped CCTO, (C) 1.0 mol % Sn doped CCTO and (D) 2.0 mol % Sn doped CCTO.

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่เตรียมได้โดยนำไปวัดค่าภาพทางไฟฟ้า และค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้า โดยทำการวัดที่ความถี่ต่างๆกันคือ 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz และ 500 kHz ตามลำดับ เพื่อตรวจสอบผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียทางไฟฟ้า ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปโดยการศึกษาในช่วงอุณหภูมิห้อง ( 20 °C) จนถึงอุณหภูมิ 130 °C ซึ่งได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.4 จะเห็นว่าในตัวอย่างเซรามิกส์ที่ไม่มีการเจือด้วยธาตุดีบุกนั้นมีค่าคงที่ทางไฟฟ้าอยู่ในช่วง 30,000 ถึง 40,000 ในอุณหภูมิห้อง และจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้า จะมีค่าน้อยที่อุณหภูมิต่ำแต่จะมีการเพิ่มสูงแบบเอ็กโปเนนเชียลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นซึ่งค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่มีการเพิ่มค่าสูงจะส่งผลต่อการนำไปใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์คือเมื่อใช้งานวงจรที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดความร้อนสูงทำให้วงจรเกิดความเสียหายได้ง่าย หรือเมื่อนำไปประยุกต์เป็น

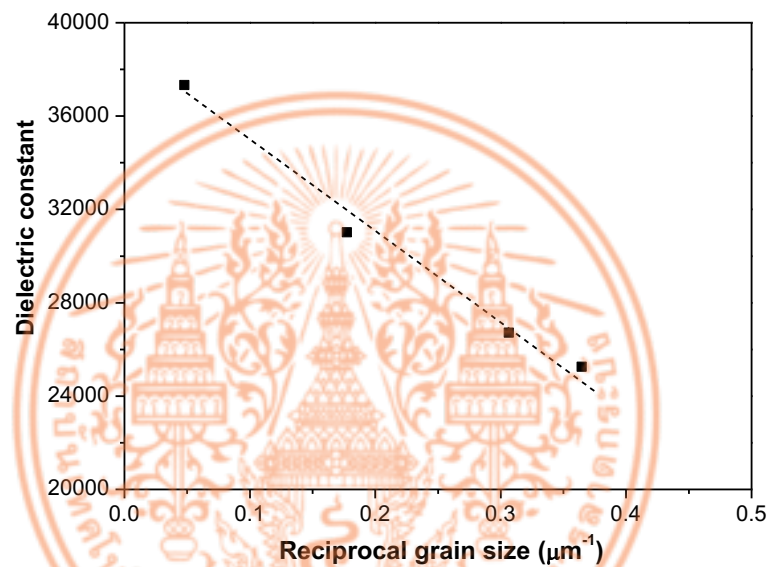
หน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนจะทำให้อายุการใช้งานและจำนวนรอบในการบันทึกของเซลล์บันทึกมีค่าน้อย ซึ่งเมื่อทำการทดลองในตัวอย่างเซรามิกส์ CCTO ที่ทำการเจือ ด้วยธาตุดีบุกในปริมาณ 1.0 mol% และ 2.0 mol% ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.4 จะเห็นว่าตัวอย่างที่มีการเจือด้วยธาตุดีบุกจะมีค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้าหรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก มีค่าลดลงจากตัวอย่างที่ไม่มีการเจือแต่ค่าที่ลดลงก็ยังคงมีค่าสูงมากพอที่จะนำไปใช้งานในวงจรอิเล็กทรอนิกส์หรือนำไปเป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน แต่ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าจะลดลงและมีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ ประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งจะส่งผลให้อุณหภูมิในการนำไปใช้ และอายุการใช้งานของวงจรมีค่าที่สูงขึ้นเพราะค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้ามีค่าลดลงในช่วงการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ( อุณหภูมิห้อง - 80 องศาเซลเซียส) ทำให้เมื่อนำไปประยุกต์ใช้สำหรับหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนชนิดตัวต้านทานแบบสุ่มแล้วจะทำให้จำนวนรอบของการบันทึกข้อมูลมีค่ามากขึ้นทำให้อายุการใช้งานมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย



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

#### 4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดของเกรนต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้า

เมื่อทำการทดลองหาความสัมพันธ์ของขนาดของเกรนของตัวอย่างเซรามิกส์ต่อค่าสภาพคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ซึ่งทำให้ทราบถึงผลของขนาดที่มีผลต่อค่าคงที่ทางไฟฟ้าดังที่แสดงในภาพที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกส์นั้น มีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้าโดยตรงกล่าวคือเมื่อขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกส์ CCTO นั้นมีขนาดลดลง จะส่งผล ต่อค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้า ทำให้ค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้ามีค่าลดลงตามไปด้วย โดยมีความสัมพันธ์ในรูปแบบเชิงเส้นคือเมื่อขนาดของเกรนเฉลี่ยยิ่งลดลงค่าสภาพคงที่ทางไฟฟ้า ก็มีค่าน้อยลงตามไปด้วย



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

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 ผลการวิจัย

จากการศึกษาพบว่ากระบวนการเตรียมตัวอย่างนั้นมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกส์ CCTO เป็นอย่างมากกล่าวคือ สมบัติทางไฟฟ้าของ CCTO นั้นต้องการวิธีการเตรียม และเงื่อนไขสำหรับการเตรียมที่เหมาะสมซึ่งจะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมตัวอย่างที่สามารถให้ค่าทางไฟฟ้า หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงแต่ก็มี ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าที่สูงมากตามไปด้วย ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่มีการศึกษาไปแล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้ทดลองเติมธาตุโลหะบางชนิดลงไป ปริมาณเล็กน้อยโดยศึกษาถึง ปริมาณการเติมและ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นทำให้ทราบถึงปริมาณการเจือที่เหมาะสมเพื่อทำให้ค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้ามีค่าลดลงในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นยังมีค่าสูงมากพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นวัสดุ สำหรับผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไป

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยทำให้ทราบเงื่อนไขและปริมาณการเจือของธาตุที่เหมาะสมซึ่งทำให้ได้เซรามิกส์ CCTO ที่มีค่าทางไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับไปผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มต่อไปได้ ข้อเสนอแนะต่อไปของงานวิจัยนี้คือทำการวัดค่ารอบของการบันทึกข้อมูลเพราะในการผลิตหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบสุ่มนั้นจำนวนครั้งของการบันทึกข้อมูลของหน่วยความจำนั้นมีความสำคัญต่อการใช้งานเพราะจะส่งผลกระทบต่ออายุการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆ เพราะยังมีค่าสูงก็จะสามารถใช้งานได้นานยิ่งขึ้นซึ่ง ปัจจัยที่มีผลต่ออายุของการใช้งานนั้นก็คือค่าสภาพสูญเสียทางไฟฟ้าเพราะถ้าสามารถลดค่านี้ลงได้ ก็จะส่งผลให้เกิดความร้อนหรืออุณหภูมิสูงที่ส่งผลกระทบต่ออายุการใช้งานของหน่วยความจำนั้นๆลง

## บทที่ 6

### สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

- นำเสนอผลงานการวิจัยในงานสัมมนาระดับ International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), Holiday Inn, Pattaya, Thailand, July 27-29, 2016.
- ได้รับการตอบรับตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Materials Today: Proceedings เรื่อง Dielectric Relaxation and Microstructures of SnO<sub>2</sub> Doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Electroceramics Prepared Via Vibromilling Method



**บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง**

- [1] Hammoud AN, Myers IT. Proceedings of the Annual Report Conference on electrical insulation and dielectric phenomena. (1989), p. 459
- [2] A.P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, Solid State Commun. 115 (2000), p. 217-220
- [3] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, J. Solid State Chem. 151 (2000), p. 323-325
- [4] 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. Horowitz, and H.-D. Wu, Appl. Phys. Lett. 81 (2002), p.631
- [5] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, Appl. Phys. Lett. 80 (2002), p.2153
- [6] W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez, Appl. Phys. Lett. 81 (2002), p.2056
- [7] B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert, J. Solid State Chem. 29, (1979) 291-298.
- [8] 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, Appl. Phys. Lett. 81 (2002), p.631-633
- [9] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, "Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations", Springer (1998), Chapter 1
- [10] Sabar D. Hutagalung, Mohd Ikhwan M. Ibrahim, Zainal A. Ahmad, Materials Chemistry and Physics 112 (2008), p.83-87
- [11] S. Kwon, C.-C. Huang, E. A. Patterson, D. P. Cann, Materials letters, 62 (2008), p.633-636

## ภาคผนวก

- ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Materials Today: Proceedings เรื่อง Dielectric Relaxation and Microstructures of SnO<sub>2</sub> Doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Electroceramics Prepared Via Vibro-milling Method





STEMa2016

# Dielectric Relaxation and Microstructures of SnO<sub>2</sub> Doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Electroceramics Prepared Via Vibro-milling Method

Worawut Makcharoen\*, Woratat Punsawat

*College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
Bangkok 10520, Thailand*

---

## Abstract

High dielectric constant CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) is a compound with a high dielectric constant, but it has a high loss tangent at room temperature. This research aims to study on the dielectric properties and loss tangent of SnO<sub>2</sub> doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) ceramics were investigated. The ceramic samples of SnO<sub>2</sub> doping CCTO were prepared by a solid-state reaction method. The characterization of the samples was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The conventional solid-state reaction was employed. The metal oxide powders were mixed using a vibratory milling for 6 hour and sintered at 1000°C for 4 hour. The phase formation of the calcined powders and sintered ceramics was examined by X-ray diffraction technique (XRD). Microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM). SnO<sub>2</sub> doping produced a notable decrease in grain size. Average values of grain size, as measured by the linear intercept method. The dielectric measurements at room temperature to 130°C, in the frequency range 100 Hz– 500 kHz. The XRD result a CCTO structure does not changes on Sn doped samples. The results show the loss tangent at room temperature and at 100 kHz decreased from 0.14 for the 0 mol% Sn doped CCTO sample to 0.04 for the 2.0 mol% Sn doped sample while at 500 kHz, it was decreased from 0.2 for the undoped CCTO sample to 0.04 for the 2.0 mol% Sn doped sample. However, the lowest loss tangent was 0.02 at 500 kHz and at 65°C and show a stable loss tangent in temperature range 25 – 130°C.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

*Keywords:* CCTO, Dielectric properties, Perovskite structure, Doping

---

\* Corresponding author. Tel.: +6686-901-7322; fax: +662-329-8263.

*E-mail address:* [warmak77@gmail.com](mailto:warmak77@gmail.com)

## Introduction

In the electrical industry the high dielectric materials are widely used in electrical components such as resistive random-access memory (RRAM), capacitors as well as switching and sensing devices in electrical circuit [1-2]. The high dielectric over 10000 at the room temperature material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), discovered by Subramanian et al.[3]. The dielectric constant is low frequency dielectric constant of CCTO can be as high as 95,000 in a single crystals, and 12,000 in the sintered ceramics, with almost temperature independent from 200 K to 400 K[4, 5]. For the thin-film ceramic samples have  $\tan \delta$  is about 0.2 at frequency 10 kHz in the room temperature condition [6]. The CCTO has a complex cubic perovskite-like structure with a lattice parameter,  $a \sim 7.393 \text{ \AA}$  [7]. The dielectric constant of CCTO has been widely related to its microstructure [8].

The explanation of high dielectric constant of CCTO which was proposed in terms of local dipole moments associated with off-center displacement of Titanium ions [3]. The effects of changing on the electrical properties of CCTO depend on many factors such as chemical stoichiometry or processing conditions and type of doping materials. The partial substitution of divalent  $\text{Ca}^{2+}$  by the trivalent  $\text{La}^{3+}$  was carried out, in order to increase the conductivity of the grains [9]. The loss angle can be reduced by adding some of elements such as Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) and used a microwave (MW) irradiation process was performed to pre-sintered  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [10].

In this work, we have been extending the study on CCTO samples with substitutions Sn ions in CCTO structure. The properties of the obtained ceramics were investigated with the improvement's aim of its dielectric properties. The physical properties such as, density, dielectric constant, and loss tangent were also investigated.

## Experimental Procedure

The samples of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) powder was fully used which the mixed-oxide method to prepare the CCTO powder. A high purity ( $> 99.9\%$ )  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{TiO}_2$  powders were weighed in an appropriate ratio and mixed using yttria-stabilized zirconia balls in the ethanol media in the vibratory milling machine for 6 hour. For the doping study,  $\text{SnO}_2$  powders at various concentrations were mixed to CCTO at the powder mixing stage (0, 1.0 and 2.0 mol %). After being dried, the powders were calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 2 hour to form the CCTO powder. The calcined powders were granulated using binder (3.0 % polyvinyl alcohol) and formed under a uniaxial pressure of  $2,000 \text{ kg/cm}^2$  into disc shaped. The discs were sintered in air at  $1,000^\circ\text{C}$  in a step of  $5^\circ\text{C/min}$  with soaking time of 4 hours. The physical properties such as, density, and shrinkage were intensively studied. The characterization of the CCTO samples was used the x-ray diffraction (XRD) at the room temperature and scanning electron microscopy (SEM). The electrical contacts of CCTO's samples were used silver paste. The dielectric constants and dielectric loss against temperature were measured at the ranges of the frequency at 100 Hz - 500 kHz (using Agilent 4284A LCR meter).

## Results and Discussion

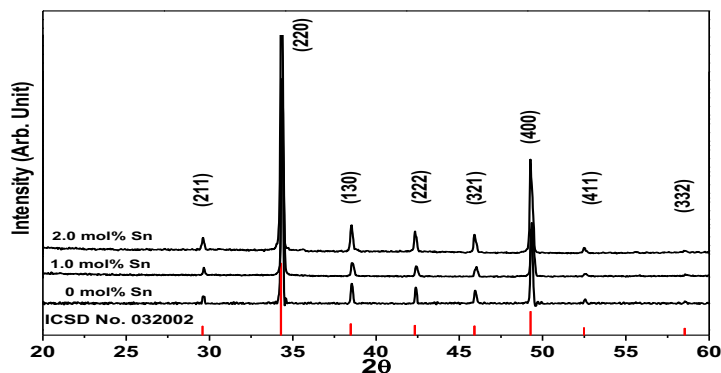


Fig.1. XRD patterns of pure and doped CCTO: 0 mol% Sn doped CCTO, 1.0 mol% Sn doped CCTO and 2.0 mol% Sn doped CCTO.

Fig. 1 explicates the XRD patterns for the different weight percentage of tin doped CCTO ceramic's samples. All diffraction peaks were corresponds to the known that the peaks of the standard CCTO, have indexed from the data in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file No.032002. The crystal symmetry of the samples at the room temperature was determined to be cubic structure.

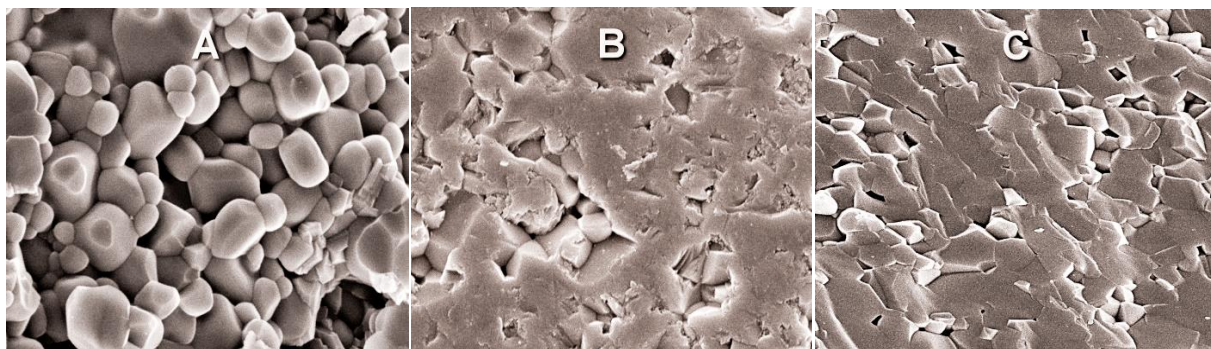


Fig.2. Fracture surfaces of selected samples: (A) the crack of undoped CCTO ceramics, (B) The crack of 1.0 mol% Sn doped CCTO ceramics and (C) The crack of 2.0 mol% Sn doped CCTO ceramics.

Fig. 2 illustrates scanning electron microscope (SEM). Which are the images of the fracture surfaces of Sn doped CCTO's samples. The partial intergranular fracture was observed by Sn doped CCTO's sample for undoping, the doped samples exhibited a non-uniform in grain size. The morphology of 0 undoped CCTO's sample consists of some huge grains (5–7  $\mu\text{m}$ ), surrounded by small ones ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). The fracture surfaces of 1.0 and 2.0 mol% Sn doped CCTO are shows the small grains sizes (3–5  $\mu\text{m}$ ) and a melting phase of  $\text{SnO}_2$  that from to the glass phase and decrease the sintered temperature of the samples below. The sinter temperature of undoped CCTO samples suggesting a higher strengthening of the grain boundaries.

The results of doping tin oxide on CCTO are indicating a rearrangement of gain boundary structure which takes place, due to the effect of the addition. A slight decrease in the grain size was observed after doping: grain size slightly decreased from 5–7  $\mu\text{m}$  for 0 mol% Sn doped CCTO's sample to 3–5  $\mu\text{m}$  for the 2.0 mol% Sn doped sample. It is believed that some amount of Sn ions may go into the CCTO lattices. However, the melting grains and glass phased around the grains boundary, suggested that partial Sn ions which could not go into the lattices, it decreased a sintering temperature of CCTO and produced the grain growth inhibition.

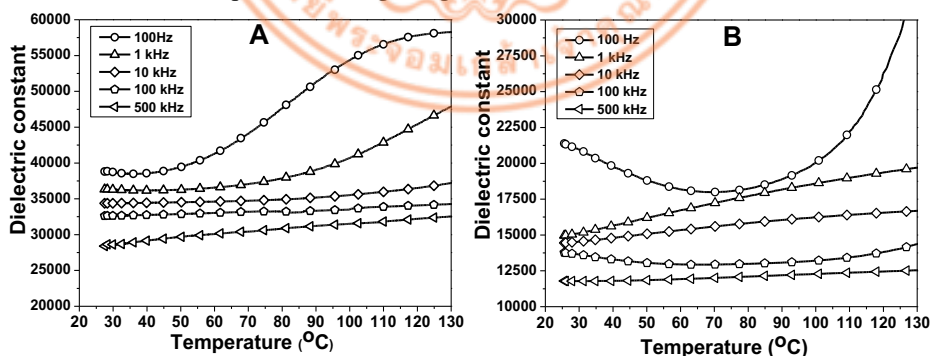


Fig.3. Dielectric constant as a function temperature of the samples: (A) The dielectric constant of undoped CCTO samples, (B) The dielectric constant of 2.0 mol% Sn doped CCTO samples.

Fig. 3 indicate the temperature dependences on the dielectric constant of CCTO ceramic's samples at the various frequencies (100Hz- 500 kHz) of the undoped CCTO samples and 2.0 mol% Sn doped CCTO ceramic samples. For Sn doped CCTO's samples, 0 mol%, the dielectric constant exhibited a stronger dependent dielectric-frequency while the increase tin oxide doped's samples showed a dependent dropped dielectric-frequency. The form of the dielectric constant graph shows a good responsibility at a high frequency and dielectric independent of ambient temperature. The dielectric constant at room temperature and at 10 kHz decreased from 34,500 for the 0 mol% Sn doped CCTO

sample to 14,700 for the 2.0 mol% Sn doped CCTO's sample. However, the decreasing of dielectric constant on doping Sn ions samples that still indicated to the high dielectric constant to applied to use in electrical applications.

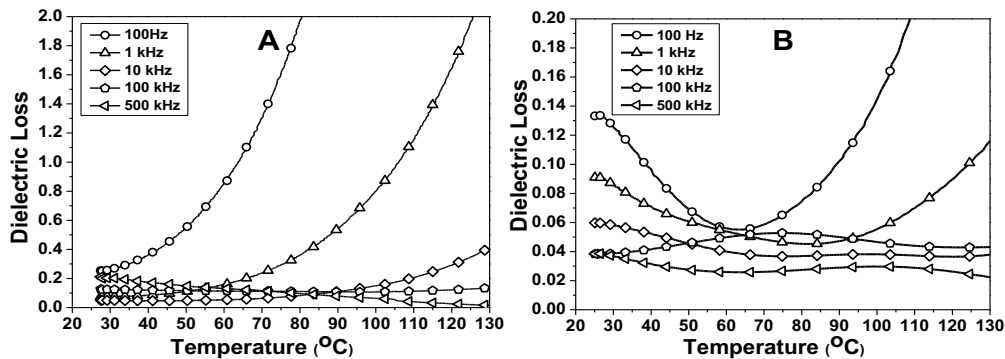


Fig.4. Dielectric loss as a function temperature of the samples: (A) the dielectric loss of 0 mol% Sn doped CCTO samples, (B) the dielectric loss of 2.0 mol% Sn doped CCTO samples.

The dielectric loss shows in Fig.4 and the performance of tin doping improved (Fig.4 (B)), dielectric loss at room temperature and at 100 kHz decreased from 0.14 for the 0 mol% Sn doped CCTO sample to 0.04 for the 2.0 mol% Sn doped sample while at 500 kHz, it was decreased from 0.2 for the 0 mol% Sn doped CCTO sample to 0.04 for the 2.0 mol% Sn doped sample. However, the lowest loss tangent was 0.02 at 500 kHz and at ~65 °C and shown a stable dielectric loss in temperature range 25 – 130°C. The results of dielectric constant decreased with increased frequency are similar result was observed for the work done by Kwon *et al.*[11]. With increasing frequency, the tin doping produced a lower in the dielectric loss of samples.

## Conclusions

The tin doped CCTO ceramics were prepared via vibro-milling method. The effect of dopants produced the reduction in dielectric constant, but it was still high for applied to a capacitor for use in electrical circuit that can operate at high temperature. The loss tangent was observed on tin doped CCTO samples which give a lower dielectric loss in an undoped CCTO. The dielectric loss – frequency characteristic at room temperature was agreed with the IBLC model.

## Acknowledgements

This work was supported by College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

## References

- [1] Hammoud AN, Myers IT. Proceedings of the Annual Report Conference on electrical insulation and dielectric phenomena. (1989), p. 459
- [2] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* 115 (2000), p. 217-220
- [3] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 151 (2000), p. 323-325
- [4] 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. Horowitz, and H.-D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), p.631
- [5] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), p.2153
- [6] W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), p.2056
- [7] B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.* 29, (1979) 291-298.
- [8] 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. Horowitz, H.D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), p.631-633
- [9] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, "Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations", Springer (1998), Chapter 1

- [10] Sabar D. Hutagalung, Mohd Ikhwan M. Ibrahim, Zainal A. Ahmad, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008), p.83–87
- [11] S. Kwon, C.-C. Huang, E. A. Patterson, D. P. Cann, *Materials letters*, 62 (2008), p.633-636



## สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

รายการ	จำนวนเงิน (บาท)
1 ค่าตอบแทนผู้ช่วยโครงการวิจัย (7,000 *8)	56,000
2 ค่าใช้สอย เช่น	
2.1 ค่าวัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี	8,000
2.2 ค่าจ้างเหมาบริการทดสอบตัวอย่าง	6,000
<b>รวมงบประมาณที่เสนอขอ</b>	<b>70,000</b>



## 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  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$  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  $\text{GeO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  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 28<sup>th</sup> 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 Thavornnyutikarn 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 Thavornnyutikarn 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  doping on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics, ***The 10<sup>th</sup> 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  $\text{GeO}_2$  doping on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics, ***The 10<sup>th</sup> 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  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dope CCTO ceramics, ***The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and The 7<sup>th</sup> 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 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2010)***, Jeju Island, Korea, 28 June – 1 July, 2010.