สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$

Dielectric Properties of $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$

สุวิมล วงศรีเทพ (Suwimon Wongshritep)* ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ (Dr.Prasit Thongbai)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์วัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0.00, 0.01 และ 0.025) โดยใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็งและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ถูกนำมาขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าการเจือไอออนของ Pb^{2+} สามารถยับยั้งการเติบโตของเกรน โดยเกรนจะมีขนาดลดลงจาก 75.67 ถึง 10.24 μm ตามการเพิ่มของปริมาณการเจือ Pb^{2+} ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') ของทุกวัสดุตัวอย่างมีค่าประมาณ 10^4 ในช่วงความถี่ 10^2- 10^6 Hz และ โดยค่า ε' ที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้องของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0.00, 0.01 และ 0.025) มีค่าเท่ากับ 18,800, 43,400 และ 15,300 ตามลำดับ ส่วนค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (tanδ) มีค่า 0.185, 0.092 และ 0.024 ตามลำดับ การเจือไอออนของ Pb^{2+} ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถลดค่า tan δ ของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ได้ จากการศึกษาด้วยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เชิงอิมพีแดนซ์สามารถยืนยันได้ว่าขอบเกรนของวัสดุมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนและภายในแกรนของวัสดุเป็นสารกึ่งตัวนำ

ABSTRACT

This research, $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0.00, 0.01 and 0.025) ceramics have been prepared by a solid state reaction method and calcined at 600 °C for 12 h. Then sintered at 1050 °C for 2 h. The results showed that a grain size decreases with increasing Pb^{2+} doping ions. Their sizes ranged from 75.67 – 10.24 μm that substitution Pb^{2+} ions can inhibit the grain growth. At 1 kHz and room temperature, the dielectric constant (ε') of $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics with x = 0.00, 0.01 and 0.025 are 18,800, 43,400 and 15,300, respectively, whereas the dielectric loss tangent (tanδ) are 0.185, 0.092 and 0.024, respectively. A suitable concentration of Pb^{2+} doping ions can cause a decrease in tanδ. According to the impedance spectroscopy analysis, it is confirmed that the electrical properties of the grain are a semiconductor and grain boundary are an insulator.

คำสำคัญ: สมบัติทางไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก เซรามิก

Keywords: Dielectric permittivity, Dielectric loss tangent, Ceramics

** นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ได้รับการพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว โดยมีการค้นคว้าพัฒนาให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ต่าง ๆ มีประสิทธิภาพการทำงานสูง แต่มีขนาดเล็กลงจากระดับไมโครเข้าสู่ระดับนาโน และสมบัติทางด้านไฟฟ้าเป็นส่วนสำคัญที่สุด ที่ส่งผลให้อุปกรณ์เล็กทรอนิกส์ทำงานได้ดีขึ้น เช่น นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น มีความจุไฟฟ้าสูงขึ้น เป็นต้น การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (High dielectric constant materials) จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์และพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitor) สิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory devices) เป็นต้น โดยวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงนั้นมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมากโดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant, ε_s) ของวัสดุจะเป็นปัจจัยหลักในการลดขนาดและคงประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ได้ (Homes et al., 2001)

โดยทั่วไปแล้วว่าวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟส์ไกต์ (perovskites) นั้นจัดเป็นกลุ่มที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ε') ที่สูง และมีการนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน วัสดุเพอรอฟส์ไกต์ที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงสามารถแบ่งออกเป็นได้สองกลุ่ม โดยกลุ่มแรกคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ (normal-ferroelectric) เช่น $BaTiO_3$ และ $Pb(zr,Ti)O_3$ (PZT) และกลุ่มที่สองคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor-ferroelectric) ซึ่งได้แก่ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN), $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) และ $(Bi, Sr)TiO_3$ แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ทำให้เกิดผลเสียและเป็นข้อจำกัดในการทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก (Wu et al.,2003) เช่น ในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุที่ต้องการความเสถียร หากวัสดุมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากแล้วจะทำให้สิ่งประดิษฐ์เสียหายได้ นอกจากนี้แล้ววัสดุกลุ่มเฟอรอฟส์ไกต์ โดยส่วนใหญ่มีตะกั่ว (lead) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าตะกั่วนั้นเป็นสารพิษ แม้ว่าจะให้ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent, $\tan\delta$) น้อยกว่า 0.025 ก็ตาม (Moulson and Herbert, 2003) ดังนั้นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ และไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบจึงได้รับการสนใจและมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง

ต่อมาได้มีรายงานการค้นพบออกไซน์เพอรอฟส์ไกต์ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กติกสูงมาก โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ 1 kHz) และค่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 600 K (Ramirez et al.,2000) นอกจากนี้แล้ว CCTO นั้นยังไม่มีองค์ประกอบของตะกั่ว (lead) จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้ CCTO เป็นวัสดุที่น่าสนใจและได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง (Wu et al., 2003)

แม้ CCTO จะมีคุณสมบัติที่ดี คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยกว่า ±15% เมื่อเทียบกับค่า ε' ที่อุณหภูมิห้อง ยังคงมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่สูงเกินกว่า 0.025 ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานที่กำหนด (CCTO มีค่า $\tan\delta > 0.1$) (Subramanian et al., 2000) ดังนั้นงานวิจัยจะมุ่งประเด็นในส่วนของการพัฒนาคุณสมบัติ คือต้องการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุดังกล่าวเพื่อที่จะสามารถนำวัสดุที่ศึกษาไปใช้ทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และใช้งานได้จริง

การปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกให้ดียิ่งขึ้น นั่นคือการลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ ($\tan\delta$) โดยหนึ่งในวิธีการในการปรับปรุงคุณสมบัติดังกล่าวคือ การเจือไอออนโลหะต่าง ๆ เพื่อแทนที่ตำแหน่งของไอออนบวกในโครงสร้างของวัสดุ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นเพื่อทำสารสังเคราะห์และศึกษากระบวนการเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO ที่เจือด้วยไอออนโลหะ Pb^{2+} ในปริมาณเล็กน้อย เพื่อเข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออนบวกในโครงสร้างด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction) โดยคาดหวังว่าการเจือด้วยไอออนโลหะ Pb^{2+} เข้าไปในวัสดุเซรามิก นั้นจะ

สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก โดยสามารถเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε') และสามารถลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ ($\tan\delta$) และสามารถนำความรู้ไปใช้ในการปรับปรุงและพัฒนาเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์เพื่อเป็นประโยชน์ในอนาคต

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO ที่เจือไอออนโลหะ Pb^{2+}
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้
3. เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO
4. เพื่อศึกษาผลของการเจือไอออนโลหะ Pb^{2+} ลงไปในวัสดุ CCTO ในอัตราส่วนต่างๆที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO

วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0.00, 0.01 และ 0.025) ที่เตรียมโดยใช้วิธีปฏิกริยาของแข็ง (Solid state reaction) ในขั้นตอนแรกเริ่มต้นจากการเตรียมผสมสารตั้งต้น $CaCO_3$, CuO, TiO_2 และ PbO ในอัตราส่วนต่างๆ หลังจากนั้นผสมสารตั้งต้นโดยเทคนิคการบดด้วยลูกบอลเปียก (wet ball milling) โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 24 h หลังจากนั้นนำไปอบจนแห้ง ผงที่แห้งถูกนำมาบดให้ละเอียด แล้วนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 600 ^{o}C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดและร่อนผ่านตะแกรงกรองที่มีขนาด 150 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ^{o}C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อีก 1 รอบและนำมาบดร่อนผ่านตะแกรงกรองอีกครั้ง สุดท้ายนำวัสดุผงที่ละเอียดไปขึ้นรูปโดยการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียวแล้วนำวัสดุที่ขึ้นรูปแล้วไปเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การศึกษาเฟสองค์ประกอบโครงสร้างผลึกของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ จะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งเทคนิคนี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ข้อมูลที่ได้นั้นจะบ่งบอกถึงสารที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุที่สังเคราะห์ได้ และการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค จะใช้เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเทคนิคที่บ่งบอกถึงลักษณะพื้นผิวของโครงสร้างขนาดและรูปร่างของเกรน

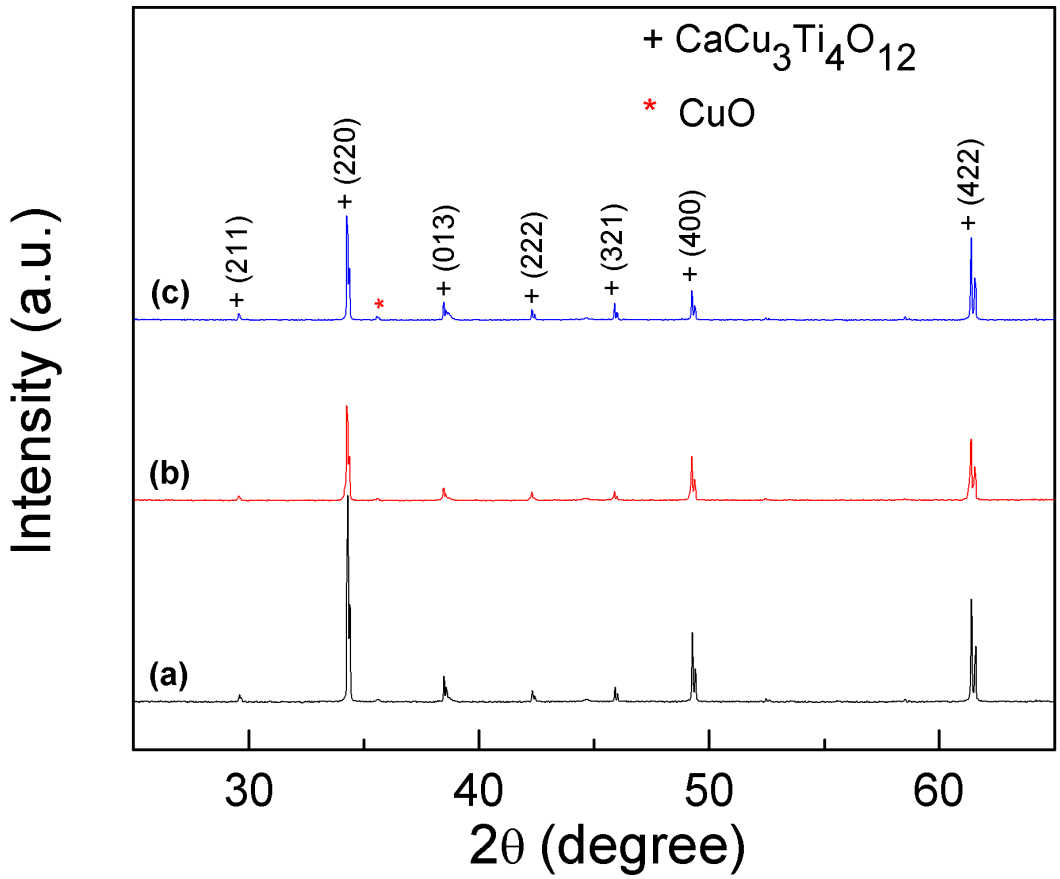
วัสดุที่ผ่านการสังเคราะห์แล้ว จะถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกโดยใช้เครื่องมือ Impedance ที่ตั้งอยู่ ณ ภาคฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งค่าที่วัดได้นั้นจะอยู่ในรูปของค่าความจุไฟฟ้า (capacitance, C) และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสีย ($\tan\delta$) โดยในงานวิจัยนี้จะวัดค่าในช่วงความถี่ 10^2- 10^7 Hz ในช่วงอุณหภูมิ - 60 ถึง 210 ^{o}C ซึ่งค่าที่ได้นี้สามารถนำไปคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุได้

ผลการวิจัย

ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยใช้มุม 2θ เริ่มต้นที่ 25 องศา และสิ้นสุด 65 องศา ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่า วัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS 75-2188) ไม่พบเฟสเจือปน จนกระทั่งปริมาณไอออนโลหะ Pb^{2+} ที่เงื่อนไข x = 0.025 ปรากฏว่าตรวจพบเฟส CuO ในปริมาณที่เล็กน้อย ซึ่งเกิดจากปฏิกริยาระหว่างสารตั้งต้นกับสารที่เจือ นอกจากนี้

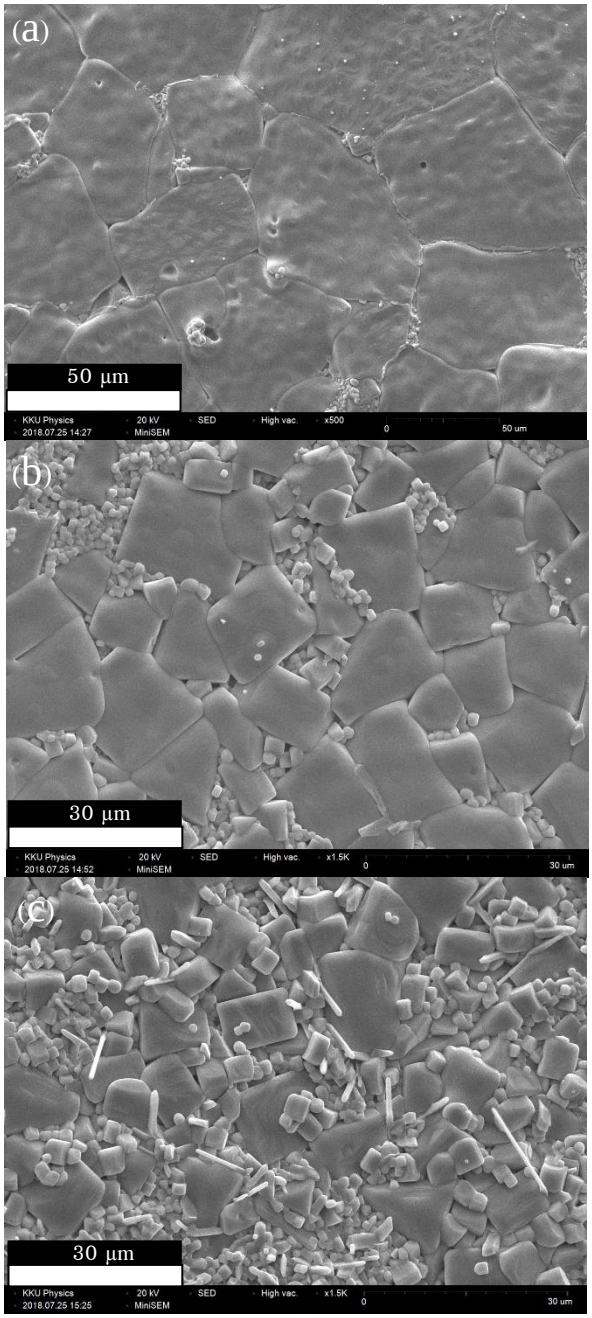
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a) ของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้ โดยมีค่า a = 7.395 Å โดยมีขนาดใหญ่กว่า $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่เพิ่มขึ้น บ่งบอกว่า Pb^{2+} สามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ca^{2+} ที่อยู่ภายในโครงสร้างของ $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ได้จริง



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อ (a) x = 0.00 (b) x = 0.01 (c) x = 0.025

ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ โดยเทคนิค SEM

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0.00, 0.01 และ 0.025) เพื่อศึกษาการอัดแน่นของวัสดุโดยดูจากการเกิดรูพรุนและขนาดของเกรน ในวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การหาขนาดของเกรนเฉลี่ยจากภาพถ่ายโดยใช้เทคนิค SEM โดยการวิเคราะห์จากภาพถ่ายเกรนเฉลี่ยมีขนาด 75.67, 14.52, และ 10.24 μm ตามลำดับ จะเห็นว่าเกรนมีขนาดเล็กลง เมื่อเพิ่มไอออนโลหะ Pb^{2+} มากขึ้น

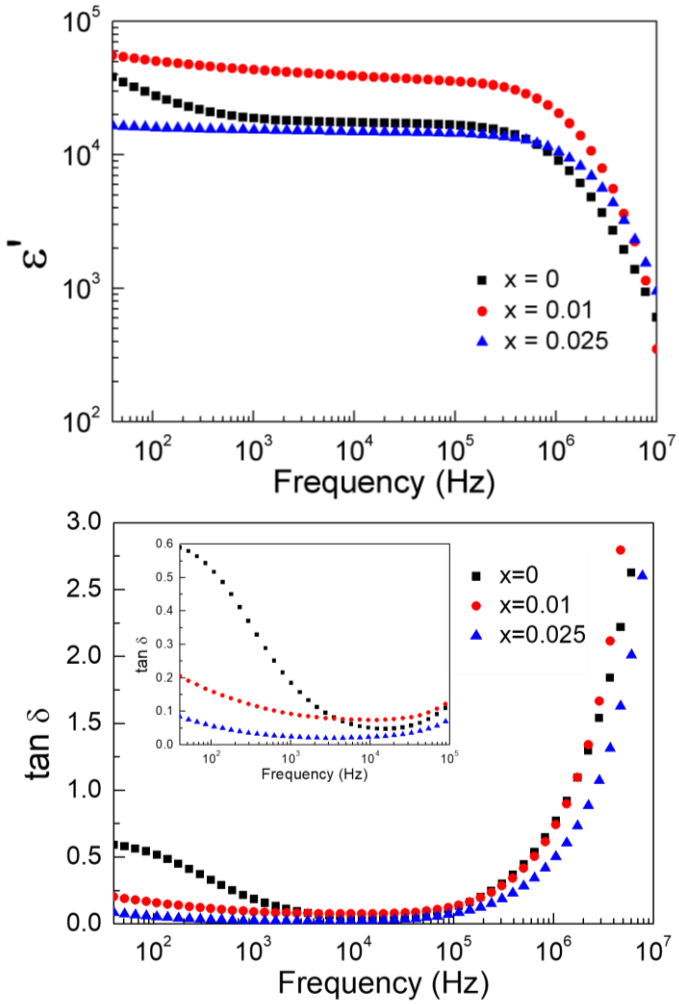


ภาพที่ 2 ภาพถ่ายพื้นผิวโดยเทคนิค SEM ของวัตถุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 ^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อ (a) x = 0.00 (b) x = 0.01 (c) x = 0.025

ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่เปลี่ยนตามความถี่

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ผ่านการเผาผนึก (sintering) อุณหภูมิ 1050 ^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่วัดตามความถี่ในช่วง 10^2- 10^7 Hz ณ อุณหภูมิห้องแสดงดังภาพที่ 3 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของทุกสารตัวอย่างมีค่าที่สูง โดยที่ความถี่ 1 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ x = 0.00, x = 0.01 และ x = 0.025 มีค่า 18,800, 43,400 และ 15,300 ตามลำดับ เมื่อเจือไอออนโลหะ Pb^{2+} มากขึ้นจะทำให้เกรนมีขนาดที่ลดลงและส่งผลให้ขอบเกรนมีความหนาที่มากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีโครงสร้างแบบ IBLC และที่น่าสนใจค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างที่ x = 0.01 และ x = 0.025 มีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงความถี่ 10^2-10^7 Hz นอกจากนี้ที่ความถี่ 1 kHz ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกดังแสดงในภาพ 3 (b) ที่ x = 0.00, x = 0.01 และ x = 0.025 มีค่า 0.185,

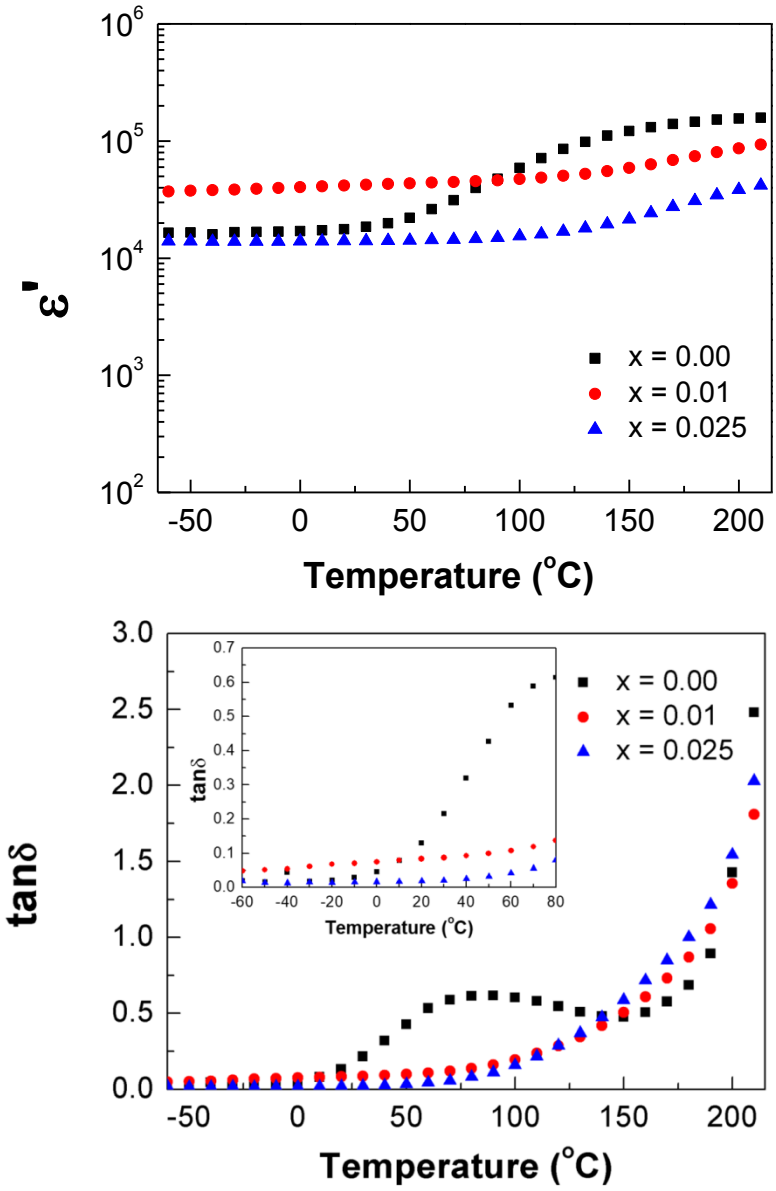
0.092 และ 0.024 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าที่เงื่อนไข x = 0.025 มีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำที่สุด ในขณะที่ค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกยังมีค่าค่อนข้างสูง แต่เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการรีแลกเซชันและกระบวนการโพลาไรเซชันที่ เกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าขององค์ประกอบต่าง ๆ ในวัสดุ และลดลงอย่างฉับพลันที่ความถี่ 10^7 Hz พฤติกรรมดังกล่าวนี้ เรียกว่า พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก สาเหตุที่ความถี่ต่ำ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าที่สูง เนื่องจากไดโพลไฟฟ้ามีการตอบสนองทางไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ หรือเวลาในการกลับทิศสนามไฟฟ้าของไดโพลไฟฟ้ามีมากพอ แต่เมื่อความถี่มากขึ้นการกลับทิศของไดโพลไฟฟ้าเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ หรือการกลับทิศของไดโพลไฟฟ้าตามสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง ซึ่งก็สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก



ภาพที่ 3 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ (b) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัตุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 MHz

ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ

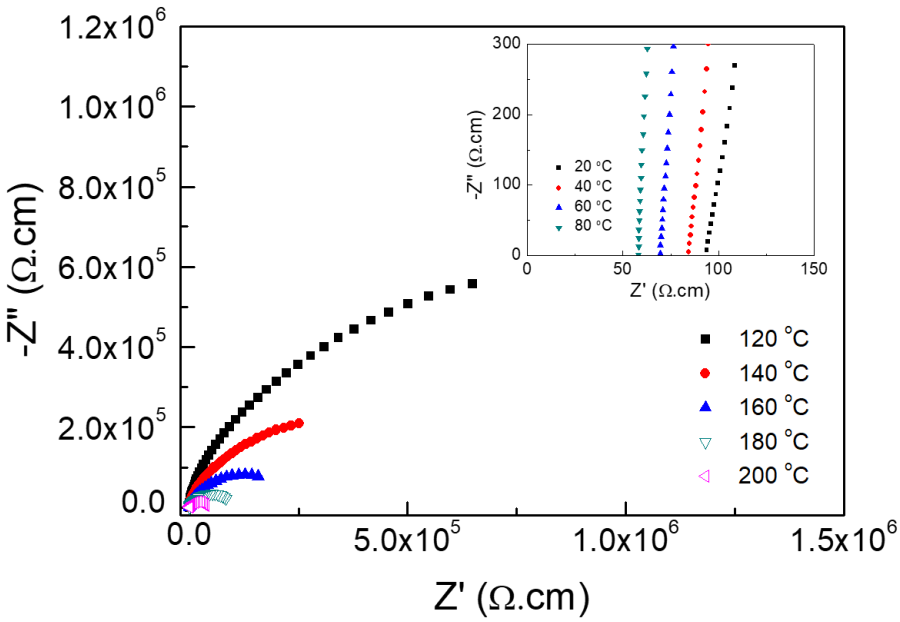
การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ 1 k Hz ของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ เมื่อ x = 0.00, 0.01 และ 0.025 ดังแสดงในภาพที่ 4 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่เงื่อนไข x = 0.00 หรือวัสดุเซรามิก CCTO มีค่าเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 50 °C ในขณะที่เงื่อนไข x = 0.01 และ x = 0.025 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 210 °C และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าเพิ่มตาม ส่วนค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่เงื่อนไข x = 0.00 ก็เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ส่วนเงื่อนไข x = 0.01 และ x = 0.025 ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 100 °C และสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน



ภาพที่ 4 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz ของ (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ (b) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 210 °C

ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ โดยเทคนิค Impedance spectroscopy

อิมพิแดนซ์เชิงซ้อนประกอบด้วยส่วนจริงและส่วนจินตภาพ เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงและส่วนจินตภาพ กราฟจะเป็นรูปครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ดังภาพที่ 5 โดยแนวโน้มของเส้นผ่านศูนย์กลางจะใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง โดยที่อุณหภูมิต่ำ ดังภาพแทรก จะพบว่าเส้นสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ไม่บรรจบที่ศูนย์ แสดงว่ามีครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์สองวง ซึ่งมาจากการตอบสนองทางไฟฟ้าที่เกิดจากสององค์ประกอบภายในเกรน โดยวงเล็ก ค่าความต้านทานน้อย สอดคล้องกับค่าความต้านทานของเกรน และวงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า ค่าความต้านทานมาก สอดคล้องกับค่าความต้านทานของขอบเกรน ซึ่งลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้ เรียกว่า ตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (internal barrier layer capacitors, IBLC) (Sinclair et al., 2002; Adams et al., 2006) กลไกการโพลาไรเซชันในวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ IBLC นี้ เกิดจากโพลาไรเซชันที่บริเวณผิวรอยต่อ (interfacial polarization) ในปัจจุบันเป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่าเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรน หรือที่เรียกว่าขอบเกรน (grain boundary) ของวัสดุเซรามิก และเนื่องจากขอบเกรนของวัสดุมีสมบัติเป็นชั้นฉนวนไฟฟ้า เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก ประจุอิสระที่อยู่ภายในเกรนจะไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านขอบเกรนได้ จึงส่งผลให้เกิดการสะสมประจุที่บริเวณขอบเกรนของวัสดุ หรือเรียกว่าการโพลาไรเซชันที่ขอบเกรน ทำให้การโพลาไรเซชันที่บริเวณนี้มีความเข้มสูงมาก เป็นสาเหตุให้วัสดุมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง



ภาพที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') ของค่าอิมพิแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) สำหรับวัสดุเซรามิก $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ที่ x = 0.025 โดยเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 200 °C และภาพแทรก แสดงในช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 60 °C

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

เมื่อเจือไอออนโลหะ Pb^{2+} เข้าไปใน $Ca_{1-x}Pb_xCu_3Ti_4O_{12}$ ในปริมาณที่เหมาะสม จะสามารถลดค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุลงได้ วัดที่ความถี่ 1 kHz และอุณหภูมิ 25 ^oC ซึ่งเป็นความถี่และอุณหภูมิที่ถูกพิจารณาต่อการนำมาประยุกต์ใช้งาน โดยปริมาณที่เหมาะสมในการทดลองนี้ คือการเจือไอออนโลหะ Pb^{2+} ที่ x = 0.025 ซึ่งมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.024 ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกยังคงมีค่าค่อนข้างสูง คือ 15,300 ค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงความถี่ 10^2-10^6 Hz และค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 210 ^oC ด้วย สาเหตุเนื่องจากการเจือไอออนของ Pb^{2+} เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ca^{2+} สามารถส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Sinclair et al., 2002) โดยคาดว่าหากเพิ่มปริมาณการเจือไอออนโลหะ Pb^{2+} มากขึ้น ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มลดต่ำลง แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าไอออนโลหะ Pb^{2+}ก่อให้เกิดพิษ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้มุ่งเน้นศึกษาผลของการเจือในปริมาณที่น้อยมาก เพื่อไม่ให้ส่งผลกระทบต่อคุณภาพชีวิต โดยทำการเจือแค่เพียงปรับปรุงค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกให้น้อยกว่าค่ามาตรฐานกำหนด ($\tan\delta < 0.025$) เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุได้ในอนาคต

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาครั้งนี้ขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้การสนับสนุนการใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัยครั้งนี้ และขอขอบคุณ ผศ.ดร. ประสิทธิ์ ทองใบ ที่ให้คำปรึกษาในการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

Adams TB, Sinclair DC, West AR. Influence of processing condition on the electrical propertiesof $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of American Ceramic Society** 2006; 89(10): 3129-3135.

Homes CC, Vogt T, Shapiro SM, Wakimoto S, Ramirez AP. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science** 2001; 293: 673.

Moulson AJ. and Herbert JM. Electroceramics (2nd edition). **New York: John Wiley & Sons Inc** 2003; 310-311.

Ramirez A.P., Subramanian M.A., Gardel M., Blumberg G., Li D., Vogt T. and Shapiro S.M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications** 2000; 115: 217-220.

Subramanian MA, Li D, Duan N, Reisner BA, Sleight AW. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry** 2000; 151: 323-325.

Sinclair DC., Adams TB., Morrison FD. and West AR. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters** 2002; 80: 2153-5.

Wu J.B., Nan J., Nan C.W., Lin Y., Deng Y. and Zhao S. Analysis of AC electrical properties of (Li and Ti)-doped NiO. **Materials Science and Engineering** 2003; 99: 294–297.