**PMP7** 

# การศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $Ca_2Cu_{2-x}Ge_xTi_4O_{12}$ Structures and Dielectric Properties of $Ca_2Cu_{2-x}Ge_xTi_4O_{12}$ Ceramics

จิรฐา ประชามอญ (Jirata Prachamon)\* ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ (Dr.Prasit Thongbai)\*\*

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวัสดุเซรามิก Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2×</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 0.025 และ 0.05) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีปฏิกิริยา ของแข็งและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1060 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง วัสดุเซรามิกตัวอย่างถูกนำมาศึกษาโครงสร้างผลึกและ องค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าในทุกตัวอย่างมีการผสมอยู่ของเฟส CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> และ CaTiO<sub>3</sub> ประมาณ 66.7% และ 33.3% ตามลำดับ นอกจากนี้ จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าเมื่อเจือด้วยไอออน Ge<sup>4+</sup> ส่งผลให้ขนาดเกรนโดยรวมของวัสดุเซรามิกตัวอย่างเล็กลง และพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz สูงขึ้น ( $\epsilon' \sim 2,217-2,259$ ) เมื่อเทียบกับวัสดุที่ไม่มีการเจือ ( $\epsilon' \sim 1,779$ ) ขณะเดียวกันแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าที่ต่ำ มาก (tan $\delta \sim 0.009-0.018$ ) ผลการศึกษาด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี พบว่าต้นกำเนิดของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สูงในวัสดุ Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2×</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> อธิบายได้จากการมีโครงสร้างแบบประจุแบบชั้นขวางกั้นภายในซึ่งประกอบด้วยเนื้อเกรนซึ่งมี สมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและขอบเกรนที่เป็นฉนวนไฟฟ้า

#### ABSTRACT

In this work,  $Ca_2Cu_{2x}Ge_xTi_4O_{12}$  (x = 0, 0.025, and 0.05) ceramics were prepared by a solid-state reaction method and sintered at 1060 °C for 6 h. The crystal structure and phase compositions of all sintered ceramics were characterized using an X-ray diffraction technique. It was found that the mixed phases between  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and  $CaTiO_3$  with the ratio of ~66.7/33.3% were obtained. Besides, the microstructure analysis revealed that the substitution of Ge<sup>4+</sup> ions can cause a slight decrease in the grain size. It was also found that the dielectric constant at 1 kHz increased by with Ge<sup>4+</sup> doping ions ( $\mathcal{E}'\sim$ 2,217–2,259) compared to that of the un-doped ceramic ( $\mathcal{E}'\sim$ 1,779), while the dielectric loss tangent was largely reduced (tan $\delta\sim$ 0.009–0.018). The impedance spectroscopy analysis revealed that the origin of the colossal dielectric properties of  $Ca_2Cu_{2x}Ge_xTi_4O_{12}$  can be described by an internal barrier layer capacitor (IBLC) structure, consisting of semiconducting grains and the insulating grain boundaries.

**คำสำคัญ:** Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> สมบัติทางไดอิเล็กทริก อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี **Keywords:** Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Dielectric properties, Impedance spectroscopy

<sup>\*</sup>นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น \*\*รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

#### บทนำ

ในปัจจุบันเทคโนโลยีอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว และเนื่องจากความก้าวหน้าทางด้าน ้เทคโนโลยีสมัยใหม่นี้เอง ทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มีการพัฒนาอย่างก้าวกระโดดตามไปด้วย โดยในอุปกรณ์ ้อิเล็กทรอนิกส์สมัยใหม่ มีการมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ให้มีขนาดที่เล็กลงและเต็มไปด้วยประสิทธิภาพ พร้อมทั้งมีความสามารถในการทำงานที่หลากหลายเป็นปัจจัยหลักสำคัญสำหรับการออกแบบอุปกรณ์ หนึ่งในวัสดุที่สำคัญ ้อย่างมากคือ วัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric material) ซึ่งวัสดุนี้สามารถพัฒนาเพื่อใช้ในหลากหลายวัตถุประสงค์ตั้งแต่ด้าน การกักเก็บพลังงานไฟฟ้าจนถึงในวงจรป้องกันไฟฟ้ากระชาก ในปัจจุบันการพัฒนาวัสดุไดอิเล็กทริกเพื่อนำไปประดิษฐ์เป็น ้ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) ถูกศึกษากันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากตัวเก็บประจุไฟฟ้าเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่ ้สำคัญอย่างมาก ในการเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ สามารถทำได้โดย (1) เพิ่มพื้นที่อิเล็กโทรด (2) ลดชั้นความ หนาของวัสดุไดอิเล็กทริก ซึ่ง 2 วิธีดังกล่าวนั้นถูกจำกัดด้วยข้อจำกัดทางด้านขนาดของตัวเก็บประจุไฟฟ้า และความหนา ้ชั้นไดอิเล็กทริกที่บางเกินไปอันจะส่งผลต่อความเป็นฉนวนลดลงอย่างมาก ดังนั้นในการเลือกใช้วัสดุ จึงจำเป็นต้องเลือก ้ วัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, **ɛ**′) สูงกว่าวัสดุดั้งเดิมที่ใช้งานในปัจจุบัน วัสดุไดอิเล็กทริก แบบเซรามิกถูกนำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย ไม่ว่าเป็นตัว ประมวลผลกลาง (central processing unit, CPU) หน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่ม (random access memory, RAM) ้บอร์ดหลัก (mother board) และการ์ดจอ (graphic card) ซึ่งเป็นอุปกรณ์คอมพิวเตอร์ที่มีการพัฒนาเพื่อแข่งขันกันของ ้แต่ละบริษัทให้มีความทันสมัยต่อความต้องการของตลาด รวมถึงอุปกรณ์ที่พบแทบทุกที่ในทุกมุมโลกอย่างโทรศัพท์ ้อัจฉริยะ (smart phone) หรือในเทคโนโลยีไร้สายอย่าง บลูทูธ (Bluetooth) โดยในระบบวงจรไฟฟ้าหนึ่งๆ ประกอบด้วย ้ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเป็นหลายสิบหรือหลายร้อยตัว โดยวัสดุที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นวัสดุเซรามิกแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) ซึ่งมีข้อจำกัดทั้งในด้านการใช้งานรวมถึงผลต่อสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกันออกไปตามประเภท ย่อยของวัสดุ

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา มีวัสดุเซรามิกกลุ่มหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างมากในทั้งในเรื่องของสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ น่าสนใจและองค์ประกอบของวัสดุเองที่ค่อนข้างปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม วัสดุดังกล่าวนี้ คือ วัสดุกลุ่ม ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca, Y<sub>2/3</sub>, Sm<sub>2/3</sub>, La<sub>2/3</sub>, Bi<sub>2/3</sub>) (Subramanian et al., 2000; Wang et al., 2019; Ni et al., 2018; Zhang et al., 2020) โดยวัสดุที่ถือว่าค่อนข้างโดดเด่นมากในวัสดุกลุ่มนี้คือวัสดุเซรามิก CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ซึ่งถือว่าเป็นวัสดุที่ให้ค่า **£'** ที่สูง มาก อยู่ในระดับ ~10<sup>3</sup> ถึง 10<sup>5</sup> แต่ซ้อจำกัดของวัสดุขนิดนี้คือค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (tan $\delta$ ) ที่ค่อนข้าง สูงอยู่นั่นเอง ในรายงานก่อนหน้า มีความพยายามในการลดค่า tan $\delta$  โดยการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตหรือวัสดุผสมของ CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> (CCTO/CTO) และทำการวิเคราะห์ผลต่าง ๆ ผลการศึกษาพบว่าวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO มีค่า tan $\delta$  ที่ต่ำมาก โดยมีค่าประมาณ 0.02—0.04 ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ 1 kHz อย่างไรก็ตาม การ สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของวิธีการดังกล่าวข้างต้นได้ส่งผลให้ค่า **£'** จดลงไปด้วย โดยมีค่าประมาณ 1000—1800 (Kobayashi et al.,2005) นอกเหนือจากนี้ ในรายงานวิจัยอื่น ๆ ยังพบว่าค่า **£'** ของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO มีค่าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ CCTO เป็นอย่างมาก และการเจือไอออนต่าง ๆ ลงในวัสดุคอมโพสิต CCTO/CTO เช่น Mg<sup>2+</sup> และ Zn<sup>2+</sup> (Jumpatam et al., 2014a; Jumpatam et al., 2014b) สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ วัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ได้ดีเช่นกัน จากรายงานล่าสุดใน 5 ปีหลังพบว่า การเจือไอออนของ Ge<sup>4+</sup> ลงใน CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริกโดยการรักษาค่า **£'** และลดค่า tan $\delta$  ได้เป็นอย่างดี (Boonlakhorn et al., 2017; Boonlakhorn et al., 2020) อย่างไรก็ตาม การเจือไอออนดังกล่าวลงในวัสดุคอมโพสิต CCTO/CTO ไม่เคยมีการรายงาน ดังนั้น แนวคิดนี้จึงควรมีการทดลองและวิเคราะห์ผลลัพธ์ที่ได้คาดว่าจะสามารถปรับปรุง สมบัติไดอิเล็กทริกเพื่อการกักเก็บพลังงานได้ดีขึ้นหรือไม่ แนวคิดนี้ไม่เพียงแค่สร้างองค์ความรู้ที่มีคุณค่าจากงานวิจัย เท่านั้น แต่คาดว่ายังสามารถสร้างแนวคิดให้กับนักวิจัยรุ่นใหม่ๆ ที่สนใจงานวิจัยในสายงานนี้ได้เป็นอย่างดี

ดังนั้น ในการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก คอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือด้วย Ge<sup>4+</sup> ตามสูตรทางเคมี Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (x=0, 0.025 และ 0.05) การสังเคราะห์ใช้ กระบวนการเตรียมวัสดุเซรามิกคอมโพสิตด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาผนึกที่อุณหูมิ 1060 <sup>°</sup>C เป็น เวลา 6 ชั่วโมง โดยรายละเอียดการสังเคราะห์ การวิเคราะห์ และอภิปรายผลจะกล่าวถึงในส่วนถัดไป

### วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือไอออน Ge<sup>4+</sup> โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

 เพื่อศึกษาผลของการเจือไอออน Ge<sup>4+</sup> ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO

เพื่อศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือไอออน Ge<sup>4+</sup>

## วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกคอมโพสิต Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (x=0, 0.025 และ 0.05) โดยใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็ง ขั้นตอน แรกเริ่มต้น โดยการผสมสารตั้งต้นซึ่งได้แก่ CaCO<sub>3</sub> (99.0%), CuO (99.99%), TiO<sub>2</sub> (99.9%) และ GeO<sub>2</sub> (99.99%) ตามสัดส่วน แต่ละเงื่อนไขการเงือ ลงในขวดปริมาณ 50 ml จากนั้นเติม C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (99.50%) นำไปบดผสมด้วยลูกบดเซอร์โคเนียเป็น เวลานาน 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราหมุน 120 รอบต่อนาที เมื่อครบตามเวลานำขวดที่มีส่วนผสมของสารผสมทั้งหมดมาแยก เอาตะกอนของสารออกจากลูกบดโดยใช้เอทานอลล้างสารผสมออกจากลูกบดที่มีตะแกรงกรองแล้ว นำตะกอนของสารผสม ที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่แห้งที่ได้ไปบดด้วยโกร่งบดสาร แล้วนำใส่ผงผสมลง ในถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง หลังจาก เผาแคลไซน์ครบเวลานำผงผสมมาบดด้วยโกร่งบดสารอีกครั้ง นำผงผสมที่บดจนเป็นผงละเอียดนำขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน (อัดเม็ด) โดยใช้วิธีการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียวโดยใช้ชิ้นงานมีความหนาประมาณ 1-2 มิลลิเมตรและมีความกว้างประมาณ 9.5 มิลลิเมตร หลังจากนั้น นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปไปเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1060 °C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยใช้ อัตราการเพิ่มและลดที่อุณหภูมิ 5 °C/นาที โดยในงานนี้ วัสดุเซรามิก Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ที่เจือด้วยความเช้มข้น x = 0, 0.025 และ 0.05 กำหนดชื่อเป็น CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 ตามลำดับ

การวิเคราะห์ข้อมูลองค์ประกอบเฟสโครงสร้างผลึกของวัสดุถูกศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) โดยข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบเฟสของวัสดุตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการปรับเทียบแบบรีทเวลด์ (Rietveld refinement technique) และการวิเคราะห์ข้อมูลโครงสร้างทางจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning electron microscopy (SEM) ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค SEM บ่งบอกถึงรูปร่างและขนาดเกรนของวัสดุ

วัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่เงื่อนไขต่าง ๆ ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางฟ้าโดยใช้หลักการของตัวเก็บ ประจุแผ่นคู่ขนาน โดยใช้เครื่อง KEYSIGHT E4990A Impedance Analyzer ตั้งอยู่ ณ สาขาวิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบในช่วงความถี่ 40 Hz—10<sup>7</sup> Hz ในช่วงอุณหภูมิ -60 °C ถึง 210 °C ซึ่ง ข้อมูล ที่วัดได้อยู่ในรูปของค่าความจุไฟฟ้า (capacitance, C) และ tanδ จากนั้น นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณค่า ε' และ วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z\*) ดังสมการ (1) และ (2) ตามลำดับ 22<sup>nd</sup> NGRC การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 22 <sub>ภัณฑี่</sub> 25, 2021 วันที่ 25 มีนาคม 2564 ณ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**PMP7-4** 

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{j}\boldsymbol{\varepsilon}^{''} \tag{1}$$

- เมื่อ ɛ \* คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน

  - ε" คือ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

$$\mathbf{Z}^* = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*} = Z - jZ \tag{2}$$

- เมื่อ Z\* คือ ค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน
  - C<sub>0</sub> คือ ความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่มีสุญญากาศเป็นชั้นไดอิเล็กตริก
  - Z' คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง
  - Z'' คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ
  - ω คือ ความถี่เชิงมุมของสนามไฟฟ้า

#### ผลการวิจัย

ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างวัดสุเซรามิก Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> โดยเทคนิค XRD และ Rietveld refinement รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern) ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 แสดงดัง ในภาพที่ 1(ก) จากผลดังกล่าวพบว่าวัสดุเซรามิกตัวอย่างทั้งหมดประกอบด้วยสองเฟสหลักคือ เฟสของ CaTiO<sub>3</sub> (JCPDS No. 76-2400) ในปริมาณ ~33.3% และเฟสของ CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (JCPDS No. 75-2188) ในปริมาณ ~66.7% โดยที่ไม่พบเฟสเจือ ปนใด ๆ และเมื่อคำนวณค่าคงที่ผลึก (lattice constant, **0**) ของทั้งสองเฟสด้วยวิธี Rietveld refinement พบว่าสำหรับเฟส CCTO นั้นมีค่าคงที่ผลึก (a=b=c) ~7.389–7.391 Å ซึ่งใกล้เคียงกับรายงานก่อนหน้า (Subramanian et al., 2000) ในส่วน ของเฟส CTO มีค่าคงที่ผลึก a ~5.436–5.438 Å, b ~7.643–7.644 Å และ c ~5.385–5.387 Å (Ramírez MA et al., 2006; Thongbai et al., 2011) จากผล XRD ที่กล่าวมาข้างต้นนั้นบ่งชี้ว่าไอออน Ge<sup>4+</sup> ที่เจอลงใน CCTO/CTO สามารถเข้า ไปอยู่ในโครงสร้างได้อย่างสมบูรณ์เมื่อพิจารณาจากการที่ไม่พบเฟสเจือปนใด ๆ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



**ภาพที่ 1** (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 (ข) เฟสผสม ของ CaCu₃Ti₄O₁₂ และ CaTiO₃ ที่วิเคราะห์ด้วยวิธี Rietveld refinement

ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาควัดสุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือด้วยไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> โดยเทคนิค SEM

ภาพที่ 2 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือด้วยไอออน Ge<sup>4+</sup> โดยใช้เทคนิค SEM จาก ภาพพบว่า การเติม Ge<sup>4+</sup> ทำให้ค่าเกรนลดลงจาก 2.56  $\mu$ m ในกรณีไม่มี Ge<sup>4+</sup> เป็น 2.03  $\mu$ m ในกรณี Ge025 การเพิ่ม ปริมาณ Ge<sup>4+</sup> จาก Ge025 เป็น Ge05 ทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นจาก 2.03  $\mu$ m เป็น 2.13  $\mu$ m โดยที่ขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุ เซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 มีขนาด ~2.56±0.86, 2.03±0.47 และ 2.13±0.62  $\mu$ m ตามลำดับและเมื่อ พิจารณากราฟการกระจายของขนาดเกรน (size distribution) พบว่าการกระจายตัวมีลักษณะเป็นเกาส์เซียน ซึ่งบ่งชี้ว่าขนาด ของเกรนของวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างมีขนาดของเกรนที่ใกล้เคียงกันและไม่พบเกรนที่โตแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) การที่ขนาดเกรนโดยรวมในวัสดุเซรามิกที่เจือด้วย Ge<sup>4+</sup> ลดลงนั้นอาจเป็นผลมาจากการลดลงของสัดส่วนของ CuO ซึ่ง เป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อการโตของเกรนในกระบวนการเผาอย่างมาก (Boonlakhorn et al., 2020) ถึงแม้ว่าขนาดของเกรนมี ค่าเล็กลง ความหนาแน่น (density,  $\rho$ ) ของวัสดุเซรามิกตัวอย่างนั้นมีค่าแตกต่างกันไม่มาก โดยค่า  $\rho$  ที่หาได้จากวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method) ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 มีค่า ~4.27, 4.51 และ 4.49 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ



ภาพที่ 2 ภาพโครงสร้างทางจุลภาคและการกระจายตัวของขนาดเกรนของวัสดุเซรามิก (ก) CCTO/CTO, (ข) Ge025 และ (ค) Ge05

## ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO เจือด้วยไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup>

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> โดยพฤติกรรมการ เปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า **ɛ'** กับค่า tan $\delta$  ในช่วงความถี่ 40–10<sup>7</sup> Hz ที่อุณหภูมิ 20 °C แสดงดังภาพที่ 3 จากผล การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกพบว่า ค่า **ɛ'** ของวัสดุเซรามิก Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> สูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Ge<sup>4+</sup> เมื่อ พิจารณาในช่วงความถี่ 40–10<sup>6</sup> Hz และเมื่อพิจารณาภาพแทรก พบว่า หากพิจารณาที่ความถี่ต่ำกว่า 10<sup>3</sup> Hz ค่า tan $\delta$  มีค่า สูงขึ้นเมื่อเจือด้วย Ge<sup>4+</sup> ซึ่งการเพิ่มขึ้นในลักษณะนี้เป็นผลมาจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรง (DC conduction) (Zhang et al., 2020)ที่ความถี่ 10<sup>3</sup> Hz ค่า **ɛ'** ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 มีค่า 1,776, 2,259 และ 2,217 ตามลำดับ ค่า **ɛ'** ของวัสดุคอมโพสิต CCTO/CTO มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือด้วยไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> และมีค่าสูงกว่าวัสดุเซรามิก CCTO/CTO เล็กน้อย ผลการทดลองที่น่าสนใจอีกประการ คือ แม้ว่าค่า **ɛ'** สูงขึ้น ค่า tan $\delta$  ที่ความถี่ 10<sup>3</sup> Hz ในวัสดุเซรามิ กทุกตัวอย่างยังมีค่าอยู่ในระดับที่ถือว่าต่ำมาก โดยที่ค่า tan $\delta$  ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 มีค่า 0.009, 0.016 และ 0.018 ตามลำดับ



**ภาพที่ 3** การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า  $\epsilon'$  ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 ภาพแทรกแสดง การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า tan $\delta$  ที่อุณหภูมิ 20 °C

## ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> โดยเทคนิค อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี

ภาพที่ 4 แสดงสเปกตรัมของอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO ที่เจือไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> ที่ อุณหภูมิ 20 <sup>°</sup>C ซึ่งไม่สามารถตรวจพบครึ่งวงกลมได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่ความชันสเปกตรัม พบว่าว่าค่าความ ต้านทานของขอบเกรน (grain boundary resistance, *R*<sub>sb</sub>) มีแนวโน้มที่ลดลงตามปริมาณการเจือของไอออนโลหะ Ge<sup>4+</sup> ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า tan **δ** ที่ความถี่ต่ำในวัสดุเซรามิก Ge025 และ Ge05 (ภาพแทรกของภาพที่ 3)



**ภาพที่ 4** สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 (ก) ที่อุณหภูมิ 20<sup>°</sup>C ภาพแทรกที่ 1 และ 2 แสดงสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนที่ช่วงความถี่สูงและแบบจำลองโครงสร้างตัวเก็บประจุ แบบขั้นขวางกั้นภายใน

เมื่อพิจารณาที่ความถี่สูง (ภาพแทรกที่ 1) พบว่าสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ไม่ได้ตัดที่จุดกำเนิด นั่นหมายความว่าหากเครื่องวัด สามารถวัดที่ช่วงความถี่สูงกว่า 10<sup>7</sup> Hz ได้ พบครึ่งวงกลมที่บ่งชี้ถึงความต้านทานของเกรน (grain resistance,  $R_{gb}$ ) นั่น หมายถึงว่าวัสดุเซรามิก CCTO/CTO นั้นมีส่วนประกอบของสภาพทางไฟฟ้าที่แตกต่างกัน 2 ส่วน ซึ่งประกอบด้วยส่วน ของของเกรนที่เป็นฉนวนและในเนื้อเกรนที่เป็นกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Sinclair et al., 2002) ดังนั้น การมีค่า  $\mathbf{\epsilon'}$  ที่สูงในวัสดุ เซรามิก CCTO/CTO นั้นมาจากการที่วัสดุมีโครงสร้างตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (internal barrier layer capacitor, IBLC) จากรายงานก่อนหน้านี้ (Schmidt et al., 2012) ดังนั้นจากผลการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการมีค่า tan $\mathbf{\delta}$  ที่ต่ำมากนั้น อาจเกิดจากการที่วัสดุ CCTO ถูกผสมด้วยวัสดุเซรามิก CTO ซึ่งมีสภาพ ต้านทานทางไฟฟ้าที่สูงมาก ดังนั้นการที่ค่า tan $\mathbf{\delta}$  ในวัสดุเซรามิกตัวอย่างมีค่าที่ต่ำมาก อาจเป็นผลมาจากการเจือ Ge<sup>4+</sup> ที่สูงผ (Zhang et al., 2020) ในส่วนของค่า  $\mathbf{\epsilon'}$  ที่สูงขึ้นขณะที่ขนาดของเกรนเล็กลงนั้น อาจเป็นผลมาจากการเจือ Ge<sup>4+</sup> ที่ส่งผล ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของปัจจัยภายใน และทำให้ค่าความจุประจุของขอบเกรน (grain boundary capacitance,  $C_{9b}$ ) สูงขึ้น

## อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต เฟสคอมโพสิตของ CCTO และ CTO เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ไม่มีเฟสเจือ ปนอื่นเกิดขึ้นในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ บ่งซี้ว่า Ge<sup>4+</sup> สามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ การเจือไอออน Ge<sup>4+</sup> ยังส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค ส่งผลในขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกลงลดซึ่งอาจเป็นผลมา จากการลดลงของปริมาณ CuO ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการขยายตัวของเกรนในกระบวนการเผา (Yuan et al., 2013) การ เจือไอออน Ge<sup>4+</sup> ลงในโครงสร้างของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CTO สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ ได้ โดยส่งผลให้ **E'** มีค่าสูงขึ้นเมื่อเจือ Ge<sup>4+</sup> ที่ความถี่ 10<sup>3</sup> Hz ค่า **E'** ของวัสดุเซรามิก CCTO/CTO, Ge025 และ Ge05 มีค่า 1,776, 2,259 และ 2,217 ตามลำดับ นอกเหนือจากการเพิ่มค่า **E'** แล้ว ค่า tanδ ยังอยู่ในระดับที่ต่ำมาก (tanδ ~ 0.009—0.018) ผลการทดลองด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์พบว่าโครงสร้างของเซรามิก CCTO/CTO ประกอบด้วยสอง ส่วนประกอบหลัก คือ ส่วนที่เกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าบริเวณของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ และส่วนที่มา จากการตอบสนองทางไฟฟ้าบริเวณขอบเกรนที่มีสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้า ดังนั้น การที่วัสดุเซรามิก CCTO/CTO มีค่า **E'** เกิดจากการโพลาไรเซชันแบบผิวสัมผัสภายใน (interfacial polarization) โดยผลของสนามไฟฟ้ายนอกเหนี่ยวนำให้ ประจุอิสระภายในเนื้อวัสดุแยกตัวออกจากกันและเกิดการสะสมประจุที่บริเวณขอบเกรน เกิดสนามไฟฟ้าภายในทิศทาง หักล้างกับสนามไฟฟ้าภายนอก ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนานที่คั่นด้วยวัสดุเซรามิก CCTO/CTO มีค่าสูงขึ้น ซึ่งพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกนี้สอดคล้องกับพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในตัวเก็บประจุที่มีโครงสร้างตัว เก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (Adams et al., 2006; Schmidt et al., 2012)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัยจากศูนย์เครือข่ายการวิจัยและพัฒนาด้านนาโนเทคโนโลยี นาโนเทค—มหาวิทยาลัยขอนแก่น ด้านวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน ขอขอบคุณสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้การสนับสนุนการใช้เครื่องมือในการทำงานศึกษาค้นคว้าวิจัยในครั้งนี้และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ อาจารยที่ปรึกษาโครงงานวิจัยเป็นอย่างสูงที่ให้ความกรุณาให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ตลอดการดำเนินงานวิจัย

#### เอกสารอ้างอิง

- Adams TB, Sinclair DC, West AR. Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Ceramics. Journal of the American Ceramic Society 2006; 89: 3129-3135.
- Boonlakhorn J, Chanlek N, Srepusharawoot P, Thongbai P. Controlling microstructure and significantly increased dielectric permittivity with largely reduced dielectric loss in CaCu<sub>3- x</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Applied Physics A 2020; 126: 897.
- Boonlakhorn J, Thongbai P, Putasaeng B, Kidkhunthod P, Maensiri S, Chindaprasirt P. Microstructural evolution, non-Ohmic properties, and giant dielectric response in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Journal of the American Ceramic Society 2017; 100: 3478-3487.
- Jumpatam J, Putasaeng B, Yamwong T, Thongbai P, Maensiri S. A Novel Route to Greatly Enhanced Dielectric Permittivity with Reduce Loss Tangent in CaCu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> Composites. Journal of the American Ceramic Society 2014; 97: 2368-2371.
- Jumpatam J, Putasaeng B, Yamwong T, Thongbai P, Maensiri S. A novel strategy to enhance dielectric performance and non-Ohmic properties in Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Journal of the European Ceramic Society 2014; 34: 2941-2950.
- Kobayashi W, Terasaki I. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants. Applied Physics Letters 2005; 87: 032902.
- Ni L, Fu M, Zhang Y. Dielectric relaxation and relevant mechanism in giant dielectric constant Sm<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2018; 29: 17737-17742.
- Ramírez MA, Bueno PR, Varela JA, Longo E. Non-Ohmic and dielectric properties of a Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> polycrystalline system. Applied Physics Letters 2006; 89: 212102.
- Schmidt R, Stennett MC, Hyatt NC, Pokorny J, Prado-Gonjal J, Li M, et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in CaCu<sub>3</sub>T<sub>i4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) ceramics. Journal of the European Ceramic Society 2012; 32: 3313-3323.
- Sinclair DC, Adams TB, Morrison FD, West AR. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: One-step internal barrier layer capacitor. Applied Physics Letters 2002; 80: 2153.
- 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
- Thongbai P, Putasaeng B, Yamwong T, Maensiri S. Improved dielectric and non-ohmic properties of Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics prepared by a polymer pyrolysis method. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509: 7416-7420.
- Wang X, Liang P, Peng Z, Peng H, Xiang Y, Chao X. Significantly enhanced breakdown electric field in Zndoped Y<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Journal of Alloys and Compounds 2019; 778: 391-397.
- Yuan W-X, Luo Z, Wang C. Investigation on effects of CuO secondary phase on dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Journal of Alloys and Compounds 2013; 562: 1-4.



Zhang J, Li Z, Liu Y, Zheng J, Lu W, Guo S. Enhanced dielectric properties of CCTO ceramics doped by different halogen elements. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2020; 31: 8481-8488.