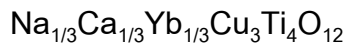
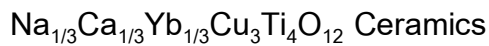


การเตรียม เฟสโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก



Preparation, Phase Formation and Dielectric Properties of



จตุพล จำปาแถม^{1*} และ ประสิทธิ์ ทองใบ²

Jutapol Jumpatam^{1*} and Prasit Thongbai²

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์พื้นฐาน คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสุรินทร์

²ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

¹ Department of Fundamental Science, Faculty of Science and Technology, Surindra Rajabhat University

² Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University

*Corresponding author; E-mail: jutapol.j@sru.ac.th / jutapol@gmail.com

Received: 09 March 2020 /Revised: 07 May 2020 /Accepted: 29 June 2020

บทคัดย่อ

วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ที่สูงมากได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากวัสดุดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์และพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ อุปกรณ์เก็บความจำ เป็นต้น มีรายงานการค้นพบวัสดุกลุ่มออกไซด์เพอโรฟสไกต์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ($> 10^4$) อย่างไรก็ตาม สำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นตัวเก็บประจุ วัสดุเซรามิก CCTO ยังคงมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่สูง ($\tan\delta > 0.1$ ที่ความถี่ 1 kHz) เกินกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนด ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุออกไซด์เพอโรฟสไกต์ในกลุ่มของ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมคือมีค่า ϵ' ที่สูงและค่า $\tan\delta$ ที่ต่ำ เพื่อที่จะสามารถนำวัสดุที่ศึกษาไปพัฒนาใช้ทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และใช้งานได้จริง ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการเตรียมของวัสดุเซรามิก $[\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Yb}_{1/3}]\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NCYbCTO) โดยวิธีการละลายตัวทางความร้อนอย่างง่ายและผ่านการเผาแคลไซน์ในเงื่อนไขต่างๆ ผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์และเผาในในเงื่อนไขต่างๆ ศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุที่เตรียมได้ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ซิงซ์ออน (impedance spectroscopy) ผลการทดลอง พบว่า วัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นรูปทรงลูกบาศก์ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าระหว่าง 7.381-7.385 ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ค่า ϵ' มีค่าสูงกว่า 10^3 ในช่วงความถี่ 10^2 - 10^6 Hz และค่า $\tan\delta$ มีค่าระหว่าง 0.083- 0.123 ที่ความถี่ 1 kHz

คำสำคัญ : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เซรามิก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก



Abstract

Dielectric materials with high dielectric constant (ϵ') have been interested intensively due to such materials can be applied and developed to use for important electronic applications such as capacitor and memory devices. It has been reported that the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) oxide-perovskite materials exhibited the giant dielectric constant ($>10^4$). However, for applying capacitors, the dielectric loss tangent of CCTO materials was higher than those standard values ($\tan\delta > 0.1$). Therefore, this research aims to study the preparation and dielectric properties $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ oxide-perovskite group for suitable and good properties, i.e., high ϵ' and low $\tan\delta$ values. Such good dielectric properties of materials may apply to make the electronic devices in actual work. This work studied the preparation of $[\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Yb}_{1/3}]\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NCYbCTO) by a simple thermal decomposition method and calcination in various conditions. The phase formation and the dielectric properties at room temperature of the obtained calcined-powders were investigated and studied by X-ray diffraction (XRD) and an impedance spectroscopy techniques, respectively. The results showed that the phase structure of all of the prepared ceramic materials exhibited the cubic structure. The calculated lattice parameters were about of 7.381-7.385 Å. For studying the dielectric properties at room temperature, it was found that the ϵ' values exhibited higher than 10^3 in the frequency range of $10^2 - 10^6$ Hz and the $\tan\delta$ value was found about 0.083 - 0.123 at 1 kHz.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Ceramics, Dielectric constant, Dielectric loss tangent

บทนำ

การพัฒนาเทคโนโลยีด้านการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าเพอมีติวิตีสูง (High permittivity dielectric materials) หรือที่เรียกว่า วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant, ϵ') สูง วัสดุดังกล่าวสามารถเป็นส่วนสำคัญในการประดิษฐ์เครื่องมือและอุปกรณ์ทางไมโครอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงหรือวัสดุไจแอนท์ไดอิเล็กตริก (Giant

dielectric constant) สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่างๆ เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitor) หรืออุปกรณ์ความจำบางประเภท (Memory device) เช่น แรม (RAM) เป็นต้น [1] นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 2010 ตัวเก็บประจุไฟฟ้ามีการผลิตสูงห้องตลาดมีจำนวนมากกว่าล้านชิ้นต่อปี และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามความต้องการของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตัวเก็บประจุไฟฟ้าเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ โดยเฉพาะอุปกรณ์ที่

เกี่ยวกับเทคโนโลยีสื่อสาร เช่น ในทุกระบบของ โทรศัพท์อัจฉริยะ (smart-phone) จะประกอบด้วยตัวเก็บประจุจำนวนนับสิบตัว [1] ด้วยเหตุนี้ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าจึงนับว่าเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาเทคโนโลยีสื่อสารในอนาคต

โดยทั่วไป กลุ่มของวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) จำพวกวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ (normal-ferroelectric materials) เช่น BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และแบบรีแลกเซอร์ (relaxor-ferroelectric materials) เช่น $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [2] นั้นเป็นกลุ่มที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและถูกนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์กันอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตาม วัสดุกลุ่มดังกล่าวยังมีข้อจำกัดด้านการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ซึ่งผลดังกล่าวอาจก่อให้เกิดความเสียหายต่อการนำไปประยุกต์ใช้ประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้เมื่ออุณหภูมิสูง นอกจากนี้ วัสดุกลุ่มนี้ โดยส่วนใหญ่มีส่วนประกอบของตะกั่ว (lead, Pb) เป็นองค์ประกอบหลักด้วย ซึ่งตะกั่ว นั้นเป็นสารพิษที่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมได้โดยตรง ดังนั้นในปัจจุบันเพื่อค้นหาวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสม นั่นคือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss tangent, $\tan\delta$) ต่ำ และไม่มีองค์ประกอบของตะกั่ว และมีความเสถียรภาพในการทำงานในสภาวะต่างๆ ได้ จึงได้รับความสนใจและมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลาย เพื่อสามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการทำงานสูง

ในปี ค.ศ. 2010 ได้มีการรายงานการค้นพบวัสดุกลุ่มออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และมีการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิและความถี่น้อยมาก นอกจากนี้ยังไม่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วย ได้แก่ วัสดุในกลุ่มออกไซด์ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งจากรายงานวิจัยพบว่า วัสดุออกไซด์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) [3] ที่ถือได้ว่าเป็นวัสดุไอออนที่ไดอิเล็กตริก ที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ($\epsilon' \sim 10^4$) เมื่อเทียบกับวัสดุออกไซด์อื่นๆ ที่มีโครงสร้างเดียวกัน นอกจากนี้ วัสดุดังกล่าวนี้ค่อนข้างไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในช่วง 100 - 400 K สำหรับโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เป็นโครงสร้างแบบ เพอโรฟสไกต์ คล้าย ดังแสดงใน Figure 1 โดยประกอบด้วยอะตอมของแคลเซียม (Ca, สีเขียว) อยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของลูกบาศก์และอีกหนึ่งอะตอมอยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ภายในโครงสร้างลูกบาศก์ 1 หน่วยประกอบด้วยรูปทรงแปดของ TiO_2 จำนวน 8 หน่วย สามารถสังเกตได้ชัดเจนว่าแต่ละหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ของโครงสร้างผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีการเชื่อมต่อกันด้วยระนาบสี่เหลี่ยมของออกซิเจนล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} (สีเหลือง)

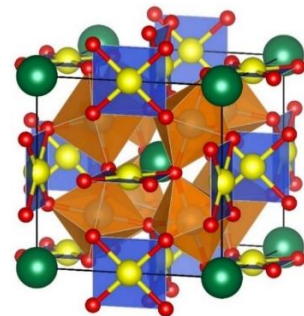


Figure 1. Crystal structure of CCTO; Ca^{2+} (green), Cu^{2+} (yellow) on the A site and tilted TiO_6 (orange) octahedra on the B site



ด้วยเหตุดังกล่าวนี้จึงทำให้วัสดุนี้ ได้รับความสนใจและศึกษาจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก ถึงแม้ว่าวัสดุ CCTO จะมีคุณสมบัติที่ดี คือมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงและค่อนข้างคงที่ต่ออุณหภูมิแล้ว แต่ยังคงมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สูงเกินกว่าค่ามาตรฐานกำหนด ($\tan\delta > 0.1$) ดังนั้น นักวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งประเด็นที่จะพัฒนาและปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุดังกล่าวเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงในการนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง นั่นคือ การลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก สำหรับวิธีการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกให้ดียิ่งขึ้น หนึ่งในวิธีที่ได้รับการศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวางคือการเจือด้วยไอออนต่างๆ ในโครงสร้างของวัสดุ CCTO เพื่อปรับเปลี่ยนสภาพทางไฟฟ้าภายในวัสดุ [4] ตัวอย่างเช่น การเจือด้วยไอออนโลหะของ Mg^{2+} แทนที่ตำแหน่งของ Cu^{2+} ในโครงสร้างของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่า สามารถลดค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก และเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกได้เปรียบเทียบกับความถี่ 1kHz และอุณหภูมิห้อง โดยที่ค่าดังกล่าวมีค่าประมาณ 0.042 และ 17,300 เมื่อเปรียบกับวัสดุเซรามิก CCTO ที่ไม่ผ่านการเจือ คือ 0.125 และ 14,300 ตามลำดับ [4] นอกจากนี้ มีการรายงานการปรับสัดส่วนจำนวนโมลของ Ca และ Cu สามารถก่อให้เกิดกระบวนการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิตขึ้น ในรูปแบบของ $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ (CCTO/ $CaTiO_3$) ที่ประกอบด้วยเฟสของ CCTO (33.33 mol%) และ $CaTiO_3$ (66.67 mol%) สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้เช่นเดียวกัน นั่นคือสามารถลดค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ในขณะที่ยังคงมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเกินกว่า 1000 ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz จากสาเหตุที่กล่าวมานี้ สามารถปรับปรุงสมบัติ

ทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ให้มีประสิทธิภาพสูงได้

นอกเหนือจากการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการผสมสารแบบดั้งเดิมหรือวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) ที่เป็นวิธีเตรียมแบบดั้งเดิมโดยใช้สารตั้งต้นในกลุ่มออกไซด์ ($CaCO_3$, CuO , และ TiO_2) การปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกด้วยกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ด้วยวิธีทางเคมีก็ได้รับการศึกษาอย่างมาก และเป็นอีกหนึ่งวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงที่ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าอย่างมาก กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีเป็นวิธีหนึ่งที่ถูกเลือกใช้ในการเตรียมวัสดุผง CCTO อาทิเช่น วิธีโซล-เจล วิธีการการตกตะกอนร่วม และวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส เป็นต้น [5] ข้อดีของกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผงที่เตรียมวิธีการทางเคมีคือ เป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก อนุภาคของวัสดุผงที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กและละเอียด (น้อยกว่า 0.1 ไมครอน) ซึ่งส่งผลในต่อการอัดแน่นตัวได้ดีกว่าขนาดของอนุภาคใหญ่ นอกจากนี้ในการสังเคราะห์เกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของวัสดุจะใช้อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาของการแคลไซน์ไม่นานมากนัก เมื่อเทียบกระบวนการสังเคราะห์แบบวิธีผสมสารดั้งเดิม นอกจากนี้ยังเป็นการลดต้นทุนในสังเคราะห์วัสดุผงได้

จากการรายงานวิจัยของกลุ่ม Subramanian และคณะ [3] ยังพบว่า วัสดุที่มีโครงสร้างแบบออกไซด์เพอรอฟสไกต์ในกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ แสดงสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีเช่นเดียวกัน นั่นคือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากกว่า 10^3 ต่อมาหลังจากการค้นพบดังกล่าววัสดุอื่นๆ ที่มีโครงสร้างแบบเดียวกันกับวัสดุเซรามิก CCTO ก็ได้รับความสนใจและมีการศึกษาอย่างกว้าง และมี



จุดประสงค์ที่มุ่งเน้นเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริก และพัฒนาคุณสมบัติให้มีประสิทธิภาพสูงที่จะสามารถนำไปใช้ประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และใช้ในงานได้จริง วัสดุออกไซด์กลุ่มเซรามิก $ACu_3Ti_4O_{12}$ เมื่อ A คือ $Cd, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}, Na_{1/2}Bi_{1/2}, Na_{1/2}Y_{1/2}, Na_{1/3}Ca_{1/3}Bi_{1/3}$ เป็นต้น [3, 5-7] จากรายงานวิจัยพบว่า วัสดุเซรามิกกลุ่มดังกล่าวบางตัวแสดงสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดี นั่นคือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงและเสถียรต่ออุณหภูมิในช่วงกว้างๆ และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำ จากการศึกษาวัสดุ เซรามิก $Na_{1/2}La_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ เตรียมด้วยเงื่อนไขการเผาผลาญที่แตกต่างกัน สามารถแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมากประมาณ 10^4 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับที่รายงานในวัสดุเซรามิก CCTO [5] นอกจากนี้ ยังตรวจพบว่าวัสดุเซรามิก $Na_{1/2}Bi_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ และ $Na_{1/3}Ca_{1/3}Y_{1/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ แสดงสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดี โดยพบว่ามีค่า $\tan\delta$ ที่ต่ำกว่า 0.05 โดยที่ยังคงรักษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สูงเกินกว่า 1000 ดังนั้นสามารถบ่งชี้ได้ว่า ระบบของวัสดุเซรามิก $ACu_3Ti_4O_{12}$ เป็นหนึ่งในระบบวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีศักยภาพสูงและมีแนวโน้มที่จะถูกใช้ในการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้

ด้วยเหตุที่กล่าวมาข้างต้น ในงานวิจัยนี้มุ่งประเด็นเพื่อทำการสังเคราะห์ ศึกษาเฟสองค์ประกอบ โครงสร้างผลึกและสมบัติทางไดอิเล็ก-ตริกของวัสดุเซรามิกออกไซด์เพอรอฟสไกต์กลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ โดยที่ A คือ $[Na^{+}_{1/3}Ca^{2+}_{1/3}Yb^{3+}_{1/3}]$ ในรูปแบบโครงสร้าง $Na_{1/3}Ca_{1/3}Yb_{1/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (NCYbCTO) ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนอย่างง่าย (Simple thermal combustion) ที่ผ่านกระบวนการเผาผลาญและเผาผลาญในเงื่อนไขที่ต่างกัน โดยคาดหวังว่าการศึกษามูลของกระบวนการสังเคราะห์และปัจจัยของ

การเผาผลาญและเผาผลาญในเงื่อนไขต่างๆ จะส่งผลในทางที่ดีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ เพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไปในอนาคต

วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก NCYbCTO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนอย่างง่าย (Simple Thermal Combustion) ในขั้นตอนแรก ผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนโดยโมลของโซเดียม อะซิเตด ($NaCH_3COO$) อี ต เท อ ร์ เบี ย ม อ ะ ชี เต ด (CH_3COO), $Yb \cdot xH_2O$) แ ค ล เชี ย ม อ ะ ชี เต ด ($Ca(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$) แ ล ะ ค อ ป เ อ ร อ ะ ชี เต ด ($Cu(CH_3COO) \cdot 2H_2O$) ละลายในสารละลายกรดซิตริก 5 wt% (citric acid) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ลงในถ้วยคูชิเบิลและวางบนแผ่นร้อน (Hot plate) พร้อมกับคนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมสารละลายไททานเนียม ($C_{16}H_{28}O_6Ti$, 75 wt.%) ลงในสารละลายในถ้วยคูชิเบิลข้างต้นแล้วคนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่อง หลังจากนั้นเติมเอทานอล (Ethanol) ปริมาณ 80 ml ลงในสารละลายข้างต้นและคนอย่างต่อเนื่องบน hot plate โดยใช้อุณหภูมิ $150^\circ C$ จนกระทั่งส่วนผสมเกิดเป็นเจลหนืด (Vicous gel) นำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $350^\circ C$ เป็นเวลา 40 min หลังจากนั้นนำวัสดุผงแห้งมาให้ละเอียดและร่อนผ่านตะแกรง นำไปเผาผลาญ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 850, 900 และ $950^\circ C$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อให้วัสดุผงเกิดเป็นสารประกอบ NCYbCTO สุดท้ายนำวัสดุผงทุกตัวอย่างที่ละเอียดไปขึ้นรูปโดยการอัดแรงดันแบบ



ทิศทางเดียวแล้วนำวัสดุที่ขึ้นรูปแล้วไปเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเพื่อให้เกิดความเข้าใจและสะดวกต่อการเรียกชื่อวัสดุผงที่ผ่านแคลไซน์ดังกล่าว โดยใช้ชื่อย่อ คือ C850_S12h, C900_S12h และ C950_S12h ตามลำดับ

องค์ประกอบเฟสโครงสร้างของวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ ถูกศึกษาโดยจะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งเทคนิคนี้จะอาศัยการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยใช้มุม 2θ เริ่มต้นที่ 20 องศา และสิ้นสุด 80 องศา ข้อมูลที่ได้นั้นจะบ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ และสามารถหาค่าคงที่ผลึกหรือค่าพารามิเตอร์ผลึก (Lattice parameter, a) และวิเคราะห์เฟสโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของโครงสร้างผลึกของสารประกอบได้ เพื่อยืนยันการเกิดเฟสโครงสร้างของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ สำหรับวัสดุที่ผ่านการสังเคราะห์แล้ว จะถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกโดยใช้เครื่องมือ Impedance spectroscopy ที่ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งค่าที่วัดได้นั้นจะอยู่ในรูปของค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance, C) และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) โดยในงานวิจัยนี้จะวัดค่าดังกล่าวในช่วงความถี่ 10^2 - 10^7 Hz ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งค่าที่วัดได้นี้สามารถนำไปคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุได้

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก NCYbCTO ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในเงื่อนไขต่าง ๆ และผ่านการเผาผนึก (Sintered) ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

แสดงดัง Figure 2 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ แสดงพีคหลักของวัสดุแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (CCTO) โดยที่ระนาบ (200), (013), (222), (321), (400), (422), (440) และระนาบ (433) ของวัสดุ เซรามิกทุกตัวอย่างที่เตรียมได้ เกิดขึ้นที่มุม 2θ ประมาณ 34, 38, 42, 45, 49, 61, 72 และ 74 องศา ตามลำดับ และวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวแสดงดัง Figure 1 เมื่อเทียบกับพีคหลักจะสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน CCTO (JCPDS 75-2188) [3] และวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ยังตรวจพบเฟสปลอมปน (Impurity) ของ CuO ที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 35 องศา เฟสปลอมปนที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้ มักมีการตรวจพบในวัสดุกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบเฟสปลอมปนของ $CaYb_2O_4$ เฉพาะวัสดุผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ 950 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง การมีเฟสปลอมปนดังกล่าวนี้ สาเหตุเนื่องมาจากผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาผนึกที่ไม่เหมาะสม จึงทำให้เข้าไปฟอร์มเป็นเฟส NCYbCTO ที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นในการแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ อาจมีการแก้ไขโดยการปรับอุณหภูมิหรือเวลาของทั้งการเผาแคลไซน์และการเผาผนึกให้มีความเหมาะสม นั่นคือ อาจจะต้องลดเวลาและ/หรืออุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ให้ระยะสั้นลง

นอกจากนี้ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาค่าคงที่ผลึกของวัสดุเซรามิก NCYbCTO ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้ของวัสดุเซรามิก C850_S12h, C900_S12h และ C950_S12h มีค่าเป็น 7.383, 7.382 และ 7.384 Å ตามลำดับ จากผลการคำนวณดังกล่าวสามารถ

สรุปดังแสดงใน Figure 3 จากค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้ จะมีค่าอยู่ระหว่างของวัสดุ $\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ CCTO ที่มีค่าคงที่ผลึกเป็น 7.361 และ 7.391 Å [3] ตามลำดับ สาเหตุเนื่องจากรัศมีไอออนที่แตกต่างกัน ซึ่งประกอบด้วยไอออนของ Na^+ , Ca^{2+} และ Yb^{3+} ถูกกระจายตัวแบบสุ่มในตำแหน่ง A-site โครงสร้างผลึกของวัสดุ NCYbCTO เมื่อพิจารณาในตำแหน่ง A-site ขนาดของไอออน Ca^{2+} (1.00 Å) ที่อยู่ในโครงสร้างวัสดุ CCTO พบว่า ไอออนของ Ca^{2+} มีขนาดที่ค่อนข้างใหญ่กว่าไอออนของทั้ง Na^+ (0.95 Å) และ Yb^{3+} (0.86 Å) ที่อยู่ในโครงสร้าง $\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังนั้น เมื่อพิจารณาการแทนที่ไอออนของทั้ง Na^+ (0.95 Å) และ Yb^{3+} (0.86 Å) ตามสัดส่วนโมลในตำแหน่งของไอออน Ca^{2+} ใน ตำแหน่ง A-site ของ โครงสร้าง $\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงพบว่าค่าคงที่ผลึกของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง NCYbCTO ที่คำนวณได้ มีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่ผลึกของวัสดุ CCTO และ $\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ นั่นคือ มีค่าน้อยกว่าวัสดุ CCTO และมีค่ามากกว่าวัสดุ $\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าคงที่ผลึกของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Y}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ตำแหน่ง A-site ประกอบด้วยการกระจายของไอออนที่มีประจุ 1+, 2+ และ 3+ ในอัตราส่วนประมาณ 33.3 at.% เท่ากัน นั่นคือ Na^+ , Ca^{2+} และ Y^{3+} กระจายอยู่ในตำแหน่ง A-site ของโครงสร้างวัสดุ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จากรายงานการวิจัยของวัสดุดังกล่าวนี้พบว่าค่าคงที่ผลึกประมาณ 7.387 Å [6] ซึ่งค่าคงที่ผลึกดังกล่าวนี้มีค่าที่ค่อนข้างมากกว่าเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับผลการทดลองของค่าคงที่ผลึกของวัสดุ NCYbCTO ซึ่งมีสาเหตุหลักเนื่องจากรัศมีไอออนของ Yb^{3+} (0.86 Å) มีขนาดเล็กกว่าไอออนของ Y^{3+} (0.93 Å) ด้วยเหตุนี้จึง

ส่งผลให้เกิดความแตกต่างระหว่างค่าคงที่ผลึกของโครงสร้างวัสดุ

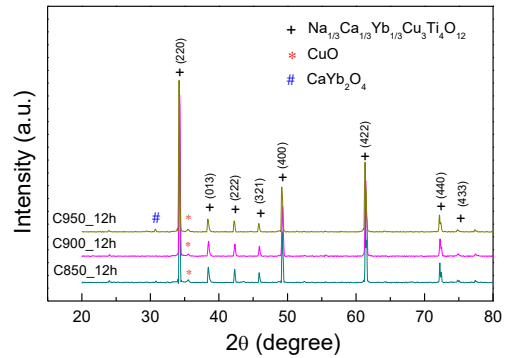


Figure 2. XRD patterns of NCYbCTO ceramics under different conditions

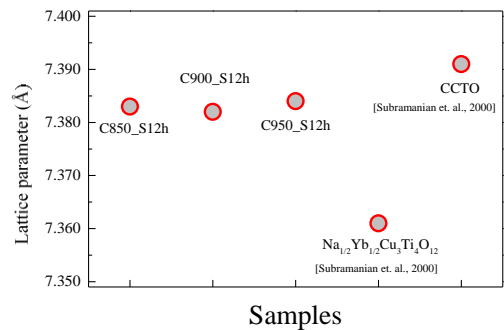


Figure 3. Lattice parameter values of NCYbCTO ceramics compared with other ceramics

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่อุณหภูมิห้องถือว่าเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญลำดับแรกและเป็นการบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้ที่จะนำวัสดุเจแอนท์ไดอิเล็กตริกไปประยุกต์ใช้งานได้จริง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดยในวัสดุที่เตรียมได้ในช่วงความถี่ 100



ถึง 10 MHz โดยเครื่องมือที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกในการทดลองนี้ วัดได้มาเป็นค่าความจุไฟฟ้า (C_p) และค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) จากการวัดข้อมูลที่ได้จากเครื่องมือดังกล่าว สามารถนำมาคำนวณหาค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกได้ของวัสดุที่เตรียมได้ โดยใช้สมการที่ (1) คือ

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

เมื่อ ϵ' คือ ค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่าง C_p คือ ค่าความเก็บประจุที่วัดได้โดยใช้เครื่องมือ A คือ พื้นที่หน้าตัดของวัสดุตัวอย่าง d คือ ความหนาของวัสดุตัวอย่าง และ ϵ_0 คือ ค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m สำหรับค่าคงที่ได้ อิเล็กตริก (ϵ') ที่คำนวณได้จากสมการ (1) เพื่อนำไปพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ และนำข้อมูลที่คำนวณได้ เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกและความถี่ที่เปลี่ยนแปลงในช่วง 100 ถึง 10 MHz ดังแสดงใน Figure 4 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ได้ อิเล็กตริก (ϵ') และค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ เซรามิก NCYbCTO ที่ผ่านกระบวนการเตรียมในเงื่อนไขแตกต่างกัน ในช่วงความถี่ 100 ถึง 10 MHz ทดสอบวัดที่อุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกกับความถี่ ดังแสดงใน Figure 4(a) พบว่าค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่าง มีค่าที่สูงมากกว่า 10^3 ในช่วงความถี่ต่ำ และมีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่เล็กน้อยในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^6 Hz

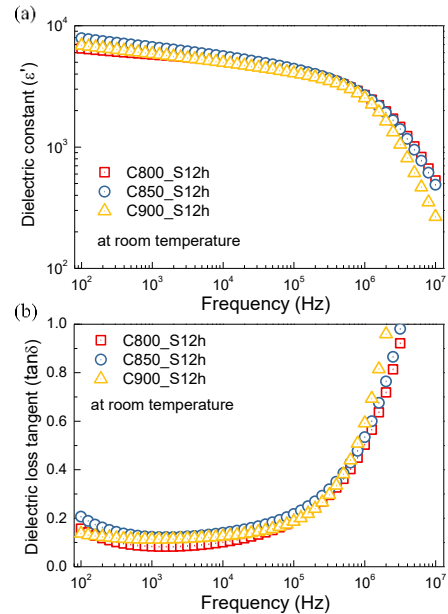


Figure 4. Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) $\tan\delta$ at room temperature of NCYbCTO ceramics in 100 to 10 MHz.

เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น (มากกว่า 10^6 Hz) ค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่างมีค่าลดลงอย่างฉับพลัน ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้ เรียกว่า พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (Dielectric relaxation) โดยทั่วไป พฤติกรรมนี้มักจะเกิดขึ้นในวัสดุประเภทอิเล็กโทรเซรามิก (Electro-ceramics) ซึ่งจะเห็นว่าที่ความถี่ต่ำ ค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกมีค่าที่สูง เนื่องจากไดโพลไฟฟ้าในวัสดุเซรามิกมีการตอบสนองทางไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์หรือมีเวลามากพอในการกลับทิศสนามไฟฟ้าของ ไดโพลไฟฟ้า ส่วนสาเหตุของการลดลงของค่าคงที่ได้ อิเล็กตริกอย่างรวดเร็วที่เกิดขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น เพราะว่าการกลับทิศของไดโพลไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้อย่างไม่สมบูรณ์ หรือมี

การกลับทิศของไดโพลไฟฟ้าตามสนามไฟฟ้าภายนอก ได้ยาก จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง และกราฟ ความสัมพันธ์ของค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความถี่ พบว่าในช่วงความถี่สูง (มากกว่า 10^5 Hz) ค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังแสดงใน Figure 4(b) สาเหตุดังกล่าวนี้ เกิดจากพฤติกรรมของการผ่อนคลายทาง ไดอิเล็กตริก ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ลดลง อย่างฉับพลันในช่วงความถี่สูง [3]

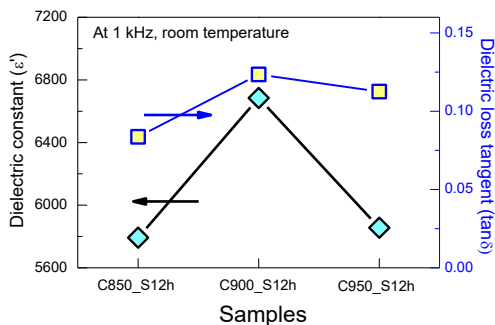


Figure 5. ϵ' and $\tan\delta$ values of

$\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Yb}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics under different conditions at 1 kHz and room temperature

เมื่อพิจารณาถึงการนำวัสดุเพื่อไปประยุกต์ใช้งานได้จริงในด้านการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุเพื่อกักเก็บพลังงานไฟฟ้า โดยความถี่ของการเปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง คือ ที่ 1 kHz สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ของวัสดุเซรามิก C850_S12h, C900_S12h และ C950_S12h พบว่ามีค่าเท่ากับ 5792, 6685 และ 5855 ตามลำดับ ซึ่งผลจากการมีค่าคงไดอิเล็กตริกที่สูงของวัสดุเซรามิกทุกตัวอย่าง เรียกได้ว่าเป็นวัสดุกลุ่มประเภทไอออนท์ ไดอิเล็กตริก สำหรับค่าแทนเจนต์การสูญเสียทาง

ไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่ความถี่ 1 kHz พบว่ามีค่า 0.083, 0.123 และ 0.112 ตามลำดับ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง แสดงดัง Figure 5 จากผลการวิจัยนี้ พบว่าเงื่อนไขจากกระบวนการเตรียมวัสดุที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกไม่แตกต่างกันมาก โดยวัสดุเซรามิก C850_S12h แสดงสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุด นั่นคือ มีค่า $\tan\delta$ ที่ต่ำกว่า 0.1 ในขณะที่ยังคงรักษาการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงได้ นอกจากนี้ วัสดุเซรามิกที่เตรียมได้นี้ ถือได้ว่าเป็นการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กตริกของกลุ่มวัสดุ CCTO ได้ด้วย อย่างไรก็ตาม ในการพิจารณาคุณสมบัติและความเป็นไปได้ที่จะนำเลือกวัสดุไปประยุกต์ใช้งานได้จริงในด้านการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุเพื่อกักเก็บพลังงานไฟฟ้าได้จริงในอนาคต อาจจะต้องมีการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกเพิ่มเติม คือ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิกว้าง ๆ ของวัสดุตัวอย่างเพราะการเปลี่ยนแปลงของค่า ϵ' กับอุณหภูมิเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีความสำคัญ และมีผลต่อการใช้งานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้จริงที่อุณหภูมิสูง

สรุปผล

ในงานวิจัยนี้สรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์วัสดุเซรามิก NCYbCTO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนอย่างง่าย (Simple thermal combustion method) ได้สำเร็จ โดยเป็นเฟสโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายกับวัสดุ CCTO เมื่อพิจารณาเงื่อนไขของกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกเล็กน้อย นั่นคือค่าคงที่ไดอิเล็ก



ตริกของวัสดุเซรามิก ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีค่าไม่แตกต่างกันมาก โดยมีค่าอยู่ระหว่าง $5.7-6.7 \times 10^3$ และมีค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ต่ำที่สุด คือ 0.083 ที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง และโดยคาดหวังว่า หากปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและ/หรือเวลาของการเผาแคลไซน์และเผาเน็ก มีแนวโน้มทำให้ค่าแทนเจนต์การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) มีค่าต่ำลงได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่อนุเคราะห์ช่วยเหลือให้การสนับสนุนการในการใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัยครั้งนี้ และขอขอบคุณ รศ. ดร. ประสิทธิ์ ทองใบ อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่สนับสนุนด้านทุนการวิจัยและอนุเคราะห์ด้านการใช้เครื่องไดอิเล็กตริก

เอกสารอ้างอิง

1. Khom, S., Lunkenheimer, P., Meissner, S., Reller, A., Gleich, B., Rathgeber, A., Gaugler, T., Buhl, H. U., Sinclair, D. C. and Loidl, A. 2011. The route to resource-efficient novel materials. *Nature Materials*. 10: 899-901.
2. Wu, J., Nan, C. W., Lin, Y. and Deng, Y. 2002. Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO. *Physical Review Letters*. 89: 217601-217604.
3. Subramanian, M. A., Li, D., Duan, N., Reisner, B. A. and Sleight, A. W. 2000. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 151: 323-325.
4. Li, M., Cai, G., Zhang, D. F., Wang, W. Y., Wang, W. J. and Chen, X. L. 2008. Enhanced dielectric responses in Mg-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *Journal of Applied Physics*. 104: 074107.