

บทที่ 2

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ได้กล่าวถึงวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ซึ่งประกอบด้วย พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ในตอนแรกของบทกล่าวถึงวัสดุที่ใช้เป็นเมทริกซ์คือ CCTO ซึ่งรายละเอียดประกอบด้วย ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี ผลของความถี่ อุณหภูมิและปัจจัยอื่นๆ ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จุดเริ่มต้นของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO รวมทั้งผลของสารเจือ ที่เจือในตำแหน่ง Ca ตำแหน่ง Cu และตำแหน่ง Ti ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ค่าแทนเจนการสูญเสีย ($\tan\delta$) และ ค่าความไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และในหัวข้อสุดท้ายในบทนี้จะกล่าวถึงการประยุกต์ใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก และค่า $\tan\delta$ ในวัสดุ CCTO ที่สามารถนำไปประยุกต์ในงานได้จริง

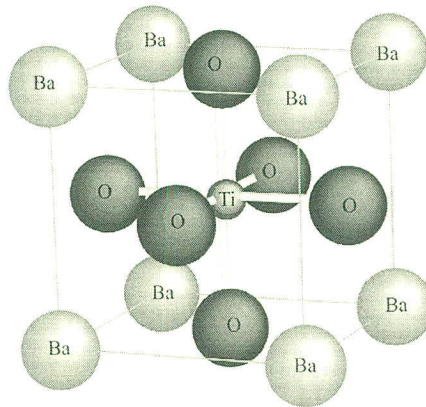
1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

1.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างของ CCTO

โดยทั่วไปวัสดุออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้างในอุดมคติของเพอโรฟสไกต์เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic structure) และมีสูตรทางเคมีคือ AMO_3 โดยมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) ของไอออนบวก M และ A คือ 6 และ 12 ตามลำดับ ภายในลูกบาศก์ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้า (octahedral) ของ MO_6 และมีมุมระหว่าง M-O-M ภายในรูปทรงแปดหน้า คือ 180 องศา หรือมุมระหว่าง O-M-O คือ 90 องศา เมื่อพิจารณาในมุมมองที่กว้างแล้วพบว่าโครงสร้างมีลักษณะเป็นโครงข่ายของ MO_6 ที่เชื่อมต่อกันด้วยมุมของรูปทรงแปดหน้า MO_6 [1]

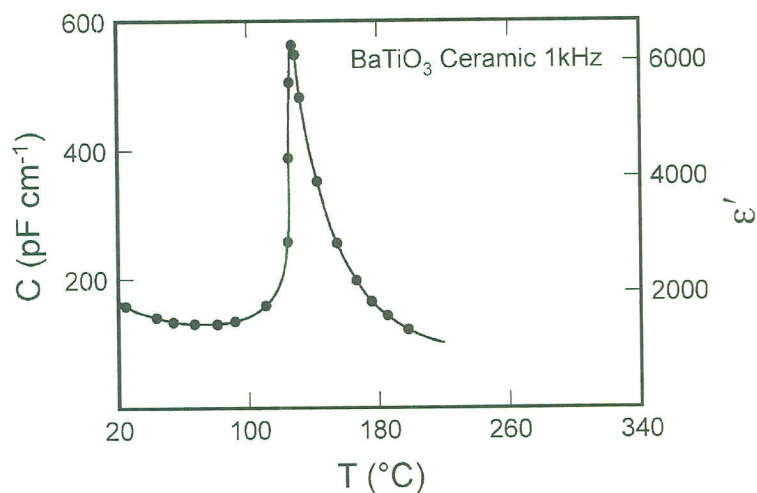
วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งปัจจุบันสามารถประดิษฐ์เป็นวัสดุตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดต่างๆ และใช้งานได้จริง ได้แก่ แบเรียมไททาเนต BaTiO_3 โดยที่ BaTiO_3 เป็นสารประกอบไททาเนต ที่มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) ประมาณ 127°C และมีค่าไดอิเล็กตริกสูงที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าไดอิเล็กตริกประมาณ 2000 วัสดุ BaTiO_3 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ เทตระโกนัล (Tetragonal) และที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c วัสดุ BaTiO_3 จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก เทตระโกนัล เป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic) โดยมีแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) อยู่ที่มุมทั้งแปดของรูปลูกบาศก์

ส่วนออกซิเจนไอออน (O^{2-}) อยู่ที่ตรงกลางของแต่ละหน้าของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (face center) ส่วน ไททาเนตไอออน (Ti^{4+}) อยู่ที่ตรงกลางของลูกบาศก์ (body center) ดังแสดงในภาพที่ 2-1



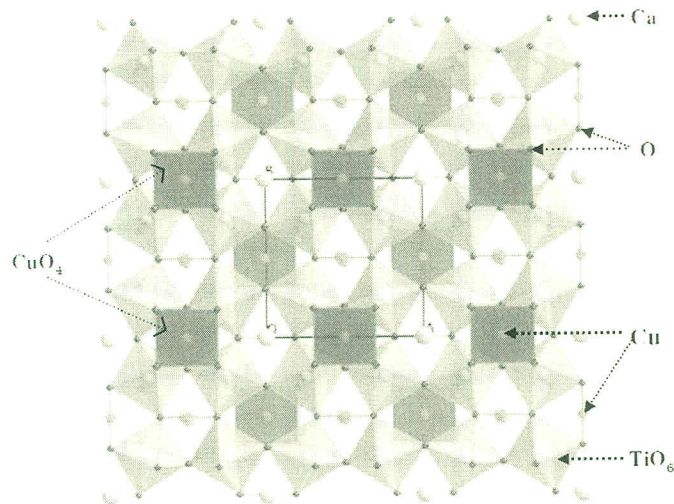
ภาพที่ 2-1 แสดงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ $BaTiO_3$

สำหรับวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกมากกว่า 10^3 โดยทั่วไปเป็นวัสดุที่มีแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริก เช่น $BaTiO_3$ จากภาพที่ 2-2 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ T_c วัสดุจะมีค่าไดอิเล็กตริกมากที่สุดและค่าไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังนั้นวัสดุ $BaTiO_3$ เมื่อนำไปใช้งานจริง ค่าไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อความร้อนเปลี่ยนแปลง ดังนั้นงานวิจัยที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงกับความร้อนน้อยที่สุด หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยจึงเป็นโจทย์วิจัยที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

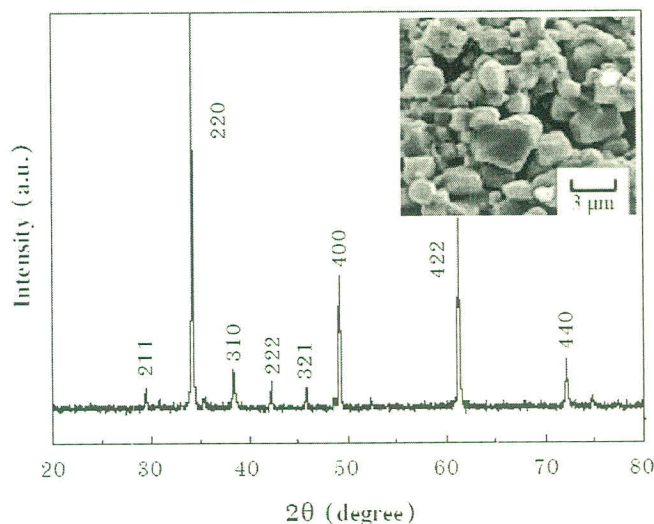


ภาพที่ 2-2 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าไดอิเล็กตริก สำหรับวัสดุ $BaTiO_3$

ปี ค.ศ. 2000 [1] กลุ่มของ Subramanian ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ และกลุ่ม $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (เมื่อ A คือ Ca, Cd, La, Sm, Dy, Y และ Bi) ซึ่งถือได้ว่าเป็นกลุ่มวัสดุที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างสัมพันธ์กับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ผลการศึกษาพบว่า วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยพบว่าวัสดุ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกดีที่สุดคือ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 12,000 ที่ความถี่ 1 kHz และคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส ($^{\circ}C$) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ จัดเป็นโครงสร้างที่มีองค์ประกอบสัมพันธ์กับโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ทั่วไป เช่น โครงสร้างของ $CaTiO_3$ ดังแสดงในภาพที่ 2-1 โดยอะตอมของแคลเซียม (Ca) อยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของลูกบาศก์ และอีกหนึ่งอะตอมอยู่ที่จุดศูนย์กลางแต่ไม่มีพันธะกับอะตอมอื่น ภายในโครงสร้างลูกบาศก์ ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 โดยมีลักษณะเอียงและเป็นโครงข่ายที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจน (O) ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของทรงแปดหน้า คล้ายว่ามีการเกิดระนาบเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของ CuO_4 ล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} ผลของการเอียงของ TiO_6 ดังกล่าวนี้นำให้มุมระหว่าง Ti-O-Ti ซึ่งโดยปกติมีค่า 180 องศา เปลี่ยนเป็น 141 องศา [1]



ภาพที่ 2-3 แสดงโครงสร้างของ $CaTiO_3$ ซึ่งประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 เชื่อมต่อกันด้วยระนาบของ CuO_4 [13]



ภาพที่ 2-4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายพื้นผิววัสดุ CCTO ด้วยเทคนิค SEM) [14]

ภาพที่ 2-4 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid State Reaction, SSR) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุผง CCTO และบ่งชี้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกแบบหลายผลึก (polycrystalline) ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบลูกบาศก์ (cubic perovskite structure) [14] ส่วนภาพแทรกในภาพที่ 2-2 แสดงลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมโดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 2-3 ไมโครเมตร (μm) เมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน แล้วตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และลักษณะพื้นผิวอีกครั้ง พบว่าโครงสร้างของ CCTO ไม่เปลี่ยนแปลง และไม่พบการขยายขนาดของเกรน (grain growth)

โดยทั่วไปกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากกว่า 1,000 จะแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ หรือแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของกลุ่มวัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมินี้ทำให้ วัสดุนั้นมีข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งาน [15] ดังนั้นเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของ CCTO เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งเป็นการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก (ความร้อนมีผลทำให้เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^{4+} ภายในทรงแปดหน้าของ TiO_6 กลุ่มของ [1] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอน (neutron powder diffraction) ที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศา

เซลเซียส ดังแสดงผลการทดลองตามตารางที่ 1-1 ซึ่งพบว่า ไม่มีตัวแปรใดๆ บ่งชี้ว่ามีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในโครงสร้าง CCTO แม้ว่าจะลดอุณหภูมิลงถึง -198.15 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2-1 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ CCTO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอนที่อุณหภูมิ -173.15 และ -198.15 องศาเซลเซียส

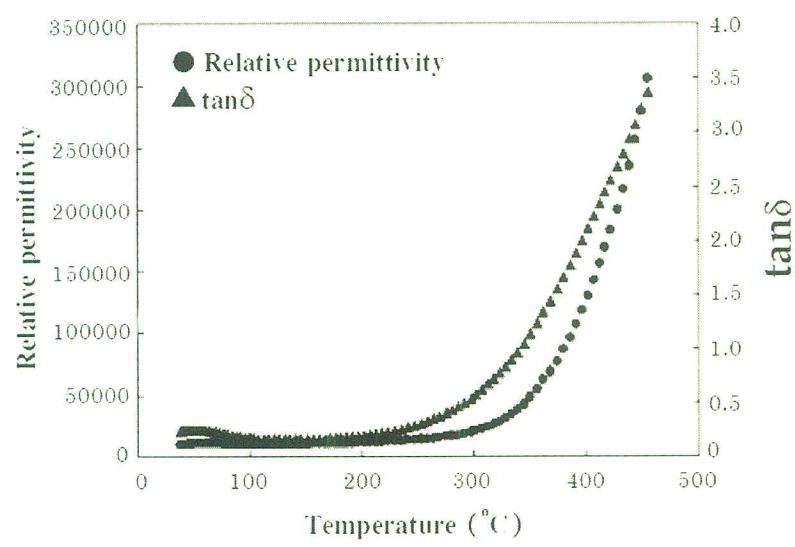
	มุมและความยาวพันธะภายในโครงสร้างของ CCTO ที่อุณหภูมิต่างกัน	
มุมระหว่างอะตอม	-173.15 องศาเซลเซียส	-198.15 องศาเซลเซียส
O-Ti-O	89.420(3) (degree)	89.479(3) (degree)
O-Ti-O	90.580(3) (degree)	90.521(3) (degree)
O-Ti-O	180.000 (degree)	179.980(0) (degree)
O-Cu-O	95.46(4) (degree)	95.39(4) (degree)
O-Cu-O	85.54(4) (degree)	84.61(4) (degree)
ความยาวพันธะ	-173.15 องศาเซลเซียส	-198.15 องศาเซลเซียส
Ca-O	2.6024(7) (Å)	2.6006(6) (Å)
Ti-O	1.9611(2) (Å)	1.95890(2) (Å)
Ca-O	1.9675(7) (Å)	1.9642(6) (Å)
ตัวแปรแลตทิซ (Lattice parameter, a)	7.39347(3) (Å)	7.38246(3) (Å)

2. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO

2.1 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO เทียบกับอุณหภูมิ

เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริก (เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (tanδ)) จะเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ [16] ดังนั้นการศึกษามูลของการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิในวัสดุเซรามิก CCTO จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยทั่วไปวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิจัดเป็นวัสดุที่ไม่เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกเพื่อประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงจำเป็นต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิแล้วอาจทำให้วงจรไฟฟ้าที่มีอุปกรณ์ดังกล่าวนี้เป็นส่วนประกอบเกิดความเสียหายได้ [17]

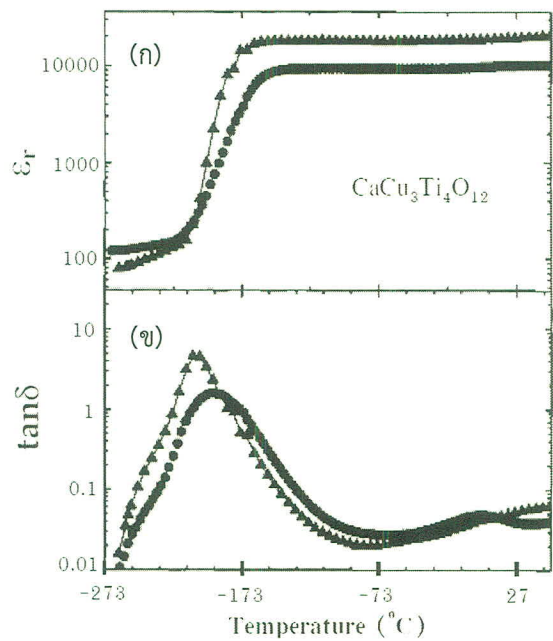
ปี ค.ศ. 2000 กลุ่มของ Subramanian [1] ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO จากอุณหภูมิห้องถึง 450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าที่สูงมาก ประมาณ 10^4 (ที่ความถี่ 1 MHz) ดังแสดงในภาพที่ 2-5 จากภาพพบว่าค่าไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาค่า $\tan\delta$ พบว่ามีค่าน้อยมากที่อุณหภูมิห้องถึง 300 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 300 องศาเซลเซียส) ค่า $\tan\delta$ จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นอันเนื่องมาจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงในเนื้อสาร (dc conductivity) [17] โดยผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงจะปรากฏชัดเจนมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น และที่ความถี่ต่ำ



ภาพที่ 2-5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของวัสดุ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450 °C ที่ความถี่ 1 MHz [1]

ต่อมา ปี ค.ศ. 2000 [18] กลุ่มของ Ramirez ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ โดยขยายช่วงของอุณหภูมิในการศึกษาไปที่อุณหภูมิต่ำ คือจากอุณหภูมิห้องลดลงถึง -263 °C ดังแสดงในภาพที่ 2-6 (ก) จากผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ CCTO มีค่าใกล้เคียงกับค่าจากรายงานการวิจัยของกลุ่ม Subramanian (2000) [1] และมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องลดลงไปถึงอุณหภูมิประมาณ -173 °C แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า -173 °C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการลดลงอย่างฉับพลัน โดยที่ที่อุณหภูมิประมาณ -213 °C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงประมาณ 100 เท่าของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง ช่วงการ

ลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-6 (ข)



ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่ 1 kHz ในวัสดุเซรามิก CCTO [18]

จากรายงานการวิจัยของทั้งสองกลุ่มที่กล่าวมานี้สรุปได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250 °C และมีค่าลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิประมาณ -173 °C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟฐานกว้างขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ -213 ถึง -193 °C ในเส้นกราฟค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ซึ่งพฤติกรรมที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้ คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก แต่ในช่วงของการเกิดยอดกราฟดังกล่าวนี้ไม่มีการตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO หรือไม่มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง ซึ่งผลดังกล่าวนี้แตกต่างกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในวัสดุ อีกทั้งเมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ พบว่าลักษณะของกราฟไม่บ่งบอกถึงพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก

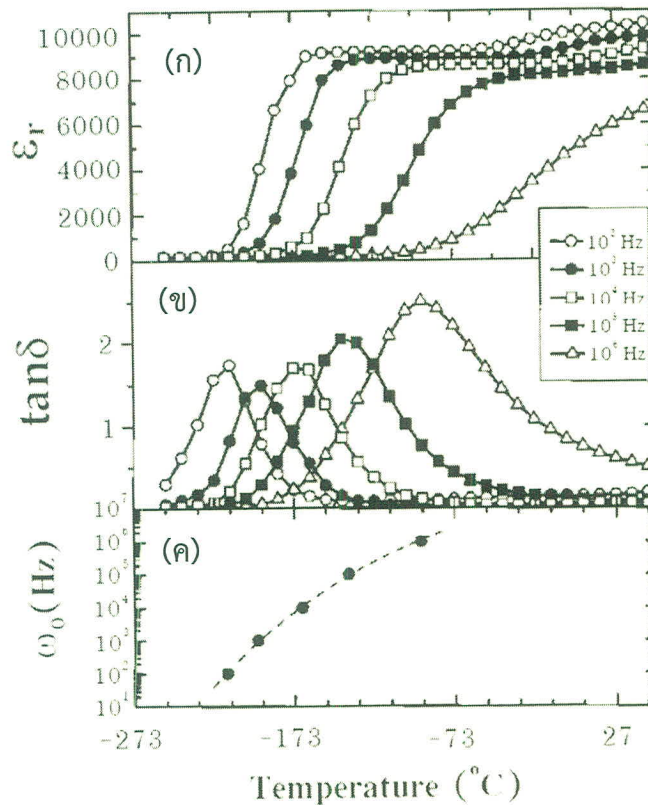
2.2 ผลของความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยทั่วไปแล้วค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทุกประเภทที่อุณหภูมิคงที่ใดๆ จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่ของสนามที่ให้เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าที่ความถี่ต่างๆ การโพลาไรเซชันของวัสดุสามารถเกิดได้

อย่างสมบูรณ์แต่เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นการตอบสนองทางโพลาริเซชันจะลดลง ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เพื่อความเหมาะสมในการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องพิจารณาทั้งผลของความถี่และอุณหภูมิ ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไป

ปี ค.ศ. 2000 [18] กลุ่มของ Ramirez ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงความถี่ระหว่าง 100 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ก) จากภาพพบว่าความถี่มีผลอย่างมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (โดยตำแหน่งที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเริ่มลดลงอย่างฉับพลันจะเลื่อนตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้คล้ายกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุจำพวกเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีลักษณะแตกต่างจากพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ การลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีสาเหตุเนื่องจากการการตรึงตัวของไดโพลไฟฟ้าและทำให้เกิดกระบวนการการรีแลกเซชัน (relaxation process) ส่งผลให้การตอบสนองทางโพลาริเซชันลดลง

จากผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิต่อค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2-7 (ข) ในช่วงความถี่จาก 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่าในแต่ละความถี่จะปรากฏยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (หรือเรียกว่ายอดกราฟของการรีแลกเซชัน) และสอดคล้องกับการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเลื่อนไปยังตำแหน่งไปสู่อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยพฤติกรรมดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่บ่งชี้ถึงกระบวนการเกิดรีแลกเซชันเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ส่วนภาพที่ 2-7 (ค) เป็นภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ ω กับอุณหภูมิ ณ ตำแหน่งแต่ละยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดย ω_0 ของแต่ละยอดกราฟสามารถหาได้จากข้อมูลของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-7 (ข)) การเปลี่ยนแปลงอย่างมากของ ω_0 กับอุณหภูมิเป็นพฤติกรรมที่ต่างไปจากการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากความร้อน



ภาพที่ 2-7 แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) ค่า แทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) และ ความถี่ ω_0 (ค) ณ ตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก CCTO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz [18]

2.3 สาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของ CCTO

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์โดยปรกติมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก ซึ่งสามารถแบ่งได้สองกลุ่มด้วยกัน คือ กลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และ BaTiO_3 และกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) และ $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ซึ่งวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อการประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ยังมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นข้อจำกัดสำหรับการประยุกต์ใช้งาน [17]

วัสดุออกไซด์เพอโรฟสไกต์ CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก (10^3 - 10^5) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250 °C [1, 15, 18] ด้วยคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศนี้ ทำให้วัสดุ CCTO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านของ

การศึกษามูลฐานทางวิทยาศาสตร์และด้านการประยุกต์ใช้งาน ซึ่งส่วนมากการวิจัยจะมุ่งเน้นศึกษาการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO และ ทำไมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจึงลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิต่ำกว่า -173°C เพื่อที่จะตอบคำถามดังกล่าวนี้จึงได้มีการศึกษาสมบัติทางด้านต่างๆ ของ CCTO และในส่วนของผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้พบข้อมูลที่น่าสนใจสองประการที่เกี่ยวข้องกับการค้นหาคำตอบดังกล่าว ประการแรกคือเกิดยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2-6 (ข)) ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ และประการที่สองคือ การเลื่อนตำแหน่งของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอย่างฉับพลันตามความถี่ (ภาพที่ 2-7 (ก)) โดยลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ดังนั้นสมมติฐานข้อแรกสำหรับการค้นหาความจริงของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO จึงมุ่งประเด็นไปที่สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติและเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่สมมติฐานดังกล่าวนี้ต้องยุติลง เนื่องจากจากผลการศึกษาการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างเนื่องจากความร้อนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอน [1] และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ความเข้มสูง (high-resolution X-ray) [18] ซึ่งจากการทดลองพบว่าโครงสร้างของ CCTO ยังคงเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนเดิมและไม่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นตลอดช่วงอุณหภูมิของการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากผลดังกล่าวนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO ไม่มีสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก และในส่วนของ การทดสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์สามารถยืนยันได้ว่า CCTO ไม่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้เช่นกัน เนื่องจากผลการศึกษาโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ [1, 18] พบว่า ไอออนบวกของ Cu, Ca และ Ti ในโครงสร้างยังคงจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (no cation disorder) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยมากที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งตรงกันข้ามกับพฤติกรรมแบบคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss) ที่อุณหภูมิสูงของเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ [19]

เมื่อไม่นานมานี้มีนักวิจัยหลายกลุ่มศึกษาค้นคว้าถึงความเป็นไปได้ในแง่มุมต่างๆ อย่างกว้างขวาง สำหรับสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ CCTO โดยทุกกลุ่มได้มุ่งไปที่สองประเด็นใหญ่ๆ ด้วยกัน ประเด็นแรก คือเกิดจากผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects) ซึ่งเป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการโครงสร้างผลึก [1] และอีกประเด็นมุ่งเน้นที่ผลจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects) เช่นการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconducting grain, SG) และส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน (grain boundary, G.B.) ทำให้ดูคล้ายกับว่าภายในเนื้อสารประกอบด้วยตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกันภายใน (internal-barrier-layer capacitor, IBLC) โดยเกรนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดและชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรนทำหน้าที่เป็นไดอิเล็กตริก ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้เกิดได้ทั้งใน CCTO แบบหลายผลึกและแบบผลึกเดี่ยว โดยในกรณีของผลึกเดี่ยว G.B. เกิดขึ้นบริเวณขอบเขตคู่ (twin

boundary) ของหน่วยเซลล์ [1, 20] และยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่นการเกิดโพลาริเซชันระหว่างผิว (interfacial polarization) ของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด [21, 22]

2.3.1 ผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects)

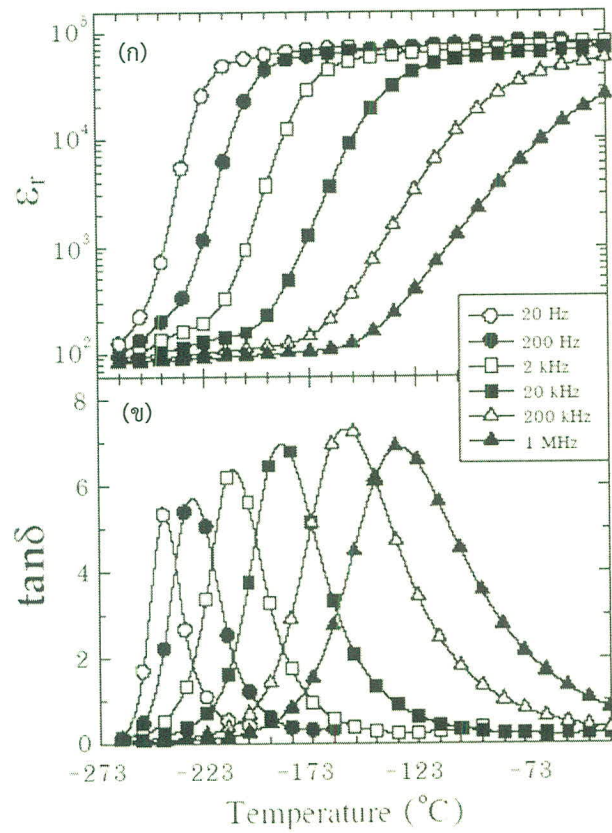
ปี ค.ศ. 2001 [15] กลุ่มของ Homes ได้รายงานการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว (single crystal) CCTO ที่อุณหภูมิจาก -263° ถึง 27°C และความถี่จาก 20 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2-8 ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงกว่า CCTO แบบหลายผลึกที่รายงานโดย Ramirez et al. (2000) [18] ($\sim 10^4$) โดยมีค่าประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ต่ำ) แต่พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะคล้ายกับที่พบใน CCTO แบบหลายผลึก คือมีการเลื่อนตำแหน่งการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและยอดกราฟของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความถี่

เพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว CCTO ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ได้มีการบ่งชี้ว่ากระบวนการทางกายภาพในระบบเกิดขึ้นเนื่องจากผลของธรรมชาติการรีแลกเซชันตามแบบจำลองของเดบาย (Debye model) ซึ่งเป็นการรีแลกเซชันเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าถาวรและปรากฏอย่างเด่นชัดมากจากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 2-8 (ข) การตอบสนองต่อความถี่ของไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (2-1) [15]

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{P_0\tau(1+i\omega\tau)}{1+i(\omega\tau)^2} \quad (2-1)$$

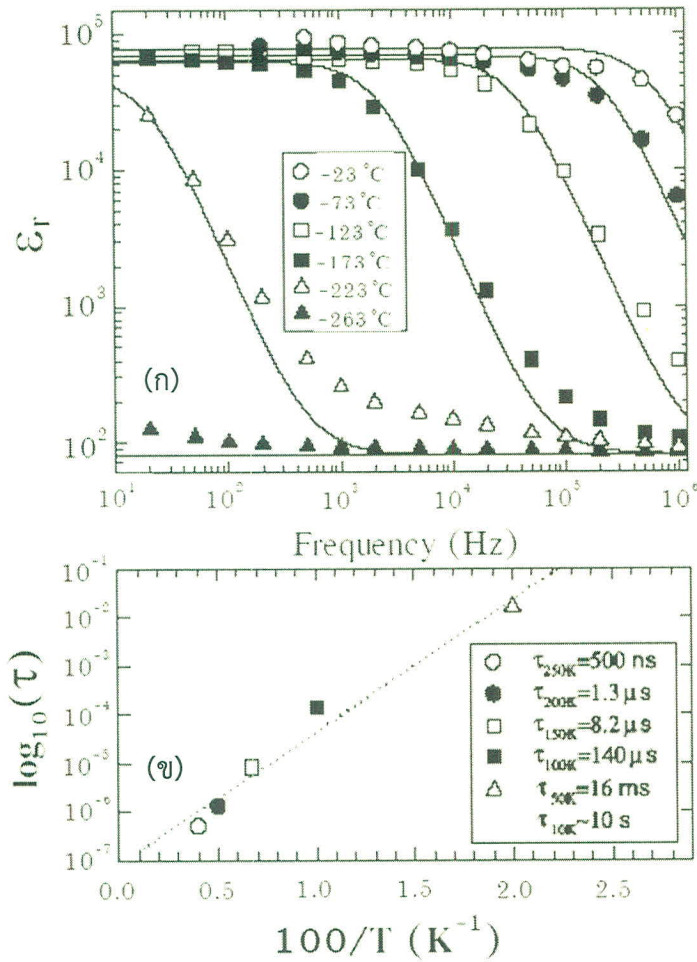
โดย $P_0\tau = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ เมื่อ P_0 คือ ไดโพลโมเมนต์, ϵ_{∞} คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูง, ϵ_0 คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ, τ คือเวลาของการรีแลกเซชัน และ $\omega = 2\pi f$ จากการปรับตัวแปรในแบบจำลองของเดบายให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 2-9 (ก) ทำให้สามารถหาเวลาของการรีแลกเซชัน (relaxation time, τ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังแสดงในภาพที่ 2-9 (ข) จากภาพพบว่าที่อุณหภูมิห้องการเกิดรีแลกเซชันใช้เวลาอย่างรวดเร็ว $\tau \leq 500\text{ns}$ และเริ่มช้าลงตามการลดลงของอุณหภูมิมากของค่า τ กับอุณหภูมิ โดยค่า τ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้าและมีการเกิดโพลาริเซชันอย่างรวดเร็ว และจากความชันของกราฟดังกล่าวนี้สามารถนำมาคำนวณพลังงานกระตุ้นการเกิดรีแลกเซชัน (activation energy, U) ได้ดังสมการที่ (2-2)

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2-2)$$



ภาพที่ 2-8 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และ ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ข) ของผลึกเดี่ยว CCTO ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz [15]

เมื่อ k_B คือค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann constant) และ τ_0 คือ pre-exponential factor และจากผลการทดลองพบว่าพลังงานกระตุ้นการเกิดรีแลกเซชันมีค่าเท่ากับ 54 meV



ภาพที่ 2-9 (ก) แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากผลการทดลอง (จุด) กับแบบจำลองของเดบาย (เส้นทึบ) ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $100/T$ [15]

จากผลการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยว กลุ่มของ Homes (2001) [15] ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ CCTO เกิดโดยธรรมชาติของตัววัสดุเอง โดยอาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีพฤติกรรมที่คล้ายกับพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ และที่อุณหภูมิต่ำโดโพลไฟฟ้าในโดเมนระดับนาโนเมตรการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกมีการลดกำลังลง ดังที่ปรากฏเด่นชัดในการเพิ่มขึ้นของเวลาของการรีแลกเซชัน และการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม การที่ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ทำให้ข้อเสนอดังกล่าวไม่ถูกต้องและเกิดคำถามที่ตามมาในการอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO

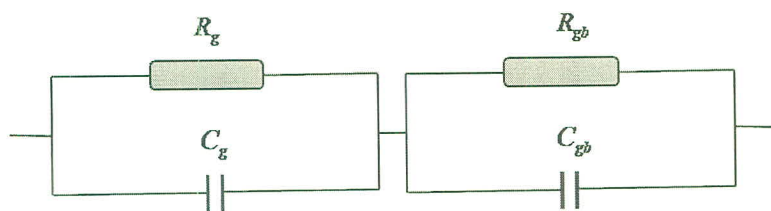
กลุ่มของ Subramanian (2000) [1] ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุดของ CCTO ในกลุ่มวัสดุ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากโครงสร้างภายในผลึก โดยได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO กับการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} เปรียบเทียบกับวัสดุเพอร์โรอิเล็กตริก BaTiO_3 พบว่าการสมมาตรของตำแหน่ง Ti^{4+} ใน CCTO มีความสมมาตรน้อยกว่าใน BaTiO_3 ส่งผลให้ความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนเฟสทางเพอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^{4+} ลดลง

2.3.2 ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects)

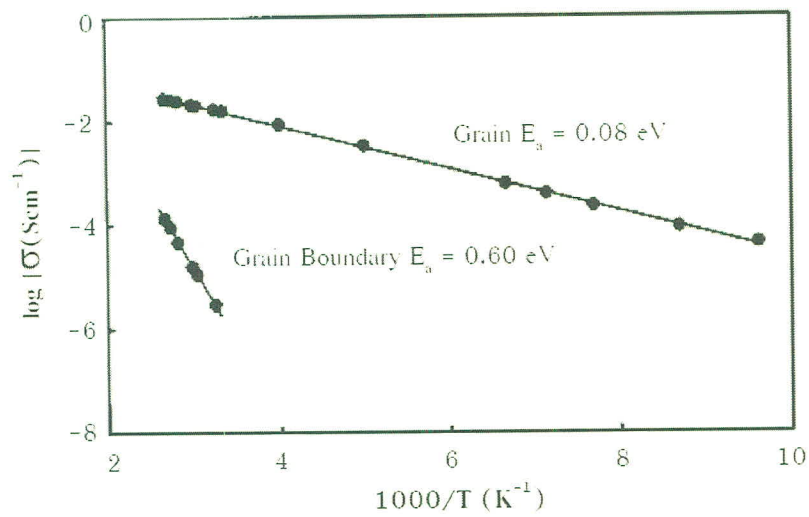
เป็นที่ทราบกันว่าวัสดุออกไซด์ที่ประกอบด้วย TiO_2 และ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ เป็นวัสดุฉนวนที่สามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการลดจำนวนออกซิเจนในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้าของ $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ แต่ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,300^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันบรรยากาศของ $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$ ($0.02.0 \leq \delta$) สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $10 \Omega\cdot\text{cm}$ และการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในวัสดุเซรามิก โดยการให้ความร้อนสูงภายใต้ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศและเงื่อนไขที่เหมาะสมอื่นๆ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นของฉนวนบางๆ ตามผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหรือเกิดตามแนวขอบเขตระหว่างเกรนและบริเวณภายนอกของแต่ละเกรนได้ โครงสร้างทางจุลภาคลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า IBLC (internal barrier layer capacitor) ซึ่งการมีโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้จะส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าสูงมาก [20] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แต่เป็นที่ทราบกันว่าในปัจจุบันตัวเก็บประจุที่ประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ที่พบในท้องตลาดทั่วไปส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วย $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ยุ่งยากซับซ้อนและหลายขั้นตอน คือต้องสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง และที่ความดันบรรยากาศต่ำมาก อีกทั้งต้องควบคุมการแพร่ของออกซิเจนหรือต้องเจือสารด้วยไอออนต่างๆ เพื่อสร้างชั้นฉนวนระหว่างเกรน [19] ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงจุดนี้แล้ว ความเป็นไปได้ของ CCTO ที่จะมีโครงสร้างแบบ IBLC ค่อนข้างเป็นไปได้ยากมาก

ปี ค.ศ.กลุ่มของ Sinclair (2002) [20] ได้เสนอว่า ความเป็นไปได้ที่ CCTO จะมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยได้ศึกษาสภาพนำไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าทั้งภายในเกรนและขอบเขตระหว่างเกรนของ CCTO โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (impedance spectroscopy) หลักการวิเคราะห์ คือ ใช้แบบจำลองของวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วย

วงจร RC แบบขนานสองชุดและแต่ละชุดต่อกันแบบอนุกรม ดังแสดงในภาพที่ 7 โดยชุดแรกแทนส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและชุดที่สองแทนส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน จากผลการทดลอง(ที่อุณหภูมิห้อง) พบว่า สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีการตอบสนองทางไฟฟ้าสองส่วนด้วยกัน คือ ส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ($\rho_g \sim 62 \Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_g < 250 \text{ pFcm}^{-1}$) และส่วนของชั้นฉนวน(บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน) ($\rho_{gb} \sim 4.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_{gb} \sim 2.2 \text{ nFcm}^{-1}$) จากข้อมูลของสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถคำนวณค่าสภาพนำไฟฟ้าของเกรน (σ_g) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (σ_{gb}) และสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ กับ $1000/T (\text{K}^{-1})$ ซึ่งพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของเกรน (grain) $E_a(\sigma_g)$ และขอบเกรน (grain boundary) $E_a(\sigma_{gb})$ มีค่าเท่ากับ 0.08 และ 0.60 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 2-10 ค่าที่ต่ำมากของ $E_a(\sigma_g)$ สอดคล้องกับค่าที่พบในสารกึ่งตัวนำไททาเนตเพอโรฟสไกต์ (semiconducting titanate perovskites) เช่น Li-BaTiO_3 และค่าความจุไฟฟ้าที่อุณหภูมิ -169°C ของเกรน (C_g) มีค่าประมาณ 9 pF/cm ($\epsilon_g \sim 110$) ซึ่งเป็นค่าที่เทียบเท่ากับวัสดุไททาเนตเพอโรฟสไกต์กลุ่มอื่นๆ เช่น CaTiO_3 , $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$



ภาพที่ 2-10 แผนภาพแสดงวงจรไฟฟ้าที่ใช้แทนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน (R_g , C_g) และขอบเกรน (R_{gb} , C_{gb}) ในวัสดุ CCTO

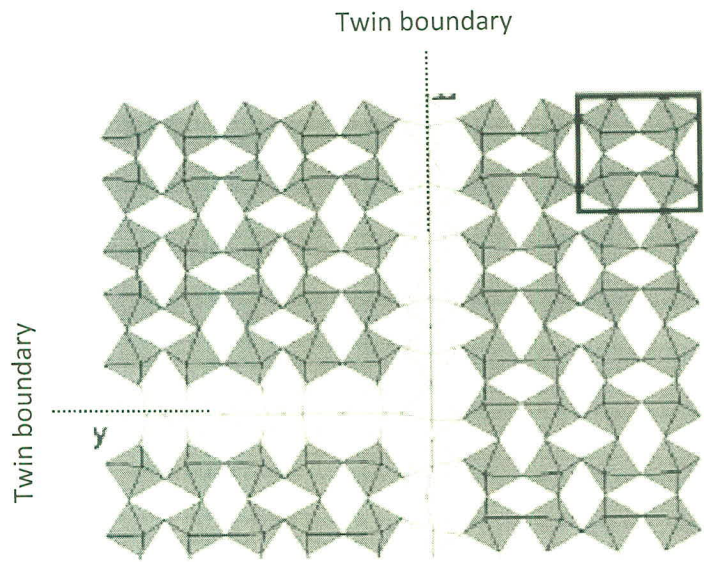


ภาพที่ 2-11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{S.cm}^{-1}))$ กับ $1000/T (\text{K}^{-1})$ [20]

หลังจากนั้นเมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1000 °C ภายใต้บรรยากาศ N₂ พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเกรนไม่เปลี่ยนแปลง แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าของชั้นฉนวนระหว่างเกรนมีค่าลดลงจากเดิมมาก โดยมีค่าประมาณ 7 kΩ.cm (ที่อุณหภูมิห้อง) สมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างวัสดุตัวอย่างที่เผาในอากาศและบรรยากาศ N₂ มีผลเนื่องมาจากปริมาณที่ต่างกันของออกซิเจนในโครงสร้างของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ การจำกัดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ มีผลทำให้ความหนาของชั้นฉนวนระหว่างเกรนลดลง [19] ผลดังกล่าวนี้เป็นส่วนที่สำคัญอย่างยิ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เนื่องจากมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ดังนั้น CCTO จึงเป็นตัวอย่างของไททาเนตเพอโรฟสไกต์ที่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างแบบ IBLC ได้โดยขั้นตอนเดียว (one-step internal barrier layer capacitor)

จากการศึกษาสาเหตุของการเกิดชั้นฉนวนระหว่างเกรน พบว่ามีความเป็นไปได้ในการเกิด IBLC มีสองกรณี คือ อย่างแรกเกิดจากการสูญเสียของออกซิเจนและอีกอย่างเกิดจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้เกิดเป็นชั้นฉนวนเฟสที่สอง [23] จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลักเดี่ยวพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงถึง 8×10^4 ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำกว่า 20 kHz [15] จากจุดดังกล่าวนี้เองส่งผลให้เกิดคำถามที่ตามมาคือ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเนื่องจาก IBLC จริงหรือไม่ และถ้าจริงเกิดขึ้นได้อย่างไร จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอนและรังสีเอกซ์ (neutron and X-ray diffraction) พบว่าโครงสร้างผลึกถูกแยกออกเป็นคู่ๆ โดยภายในผลึกประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ (twin boundary layer) ที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2-11 การเกิดองค์ประกอบของชั้นดังกล่าวนี้ขึ้นกับปริมาณของ Cu เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับอัตราส่วนของ

Cu/Ca ในโครงสร้างเป็นอย่างมาก [1] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ชั้นที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์มีผลทำให้เกิดโครงสร้างคล้าย IBLC ในผลึกของ CCTO ที่เป็นสาเหตุทำให้ผลึกเดี่ยวของ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก



ภาพที่ 2-12 แสดงโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว [21]

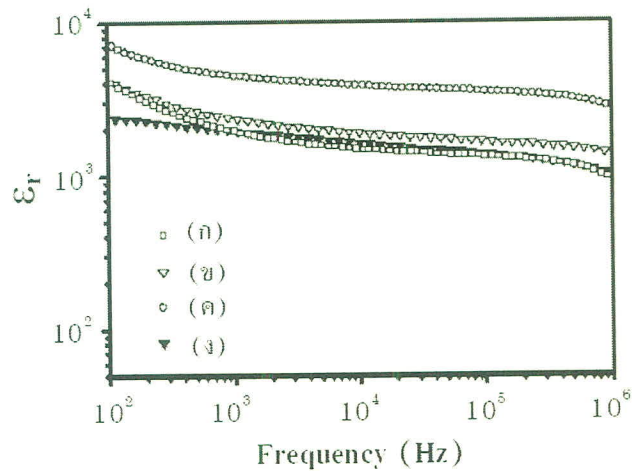
ในการศึกษาเพื่อหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO บนสมมติฐานของอิทธิพลภายนอก นอกเหนือจากการศึกษาในเรื่องของการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แล้ว ได้มีการศึกษาในแง่มุมอื่นๆ เพื่อยืนยันการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ว่ามีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลภายนอก ไม่ใช่เกิดจากธรรมชาติในตัวเอง และจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ยังขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมข้อั้วอิเล็กโทรดรวมทั้งความหนาของวัสดุตัวอย่าง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของ CCTO เกิดจากการโพลาไรเซชันที่ผิว (interfacial polarization) ระหว่างอิเล็กโทรดกับวัสดุตัวอย่าง หรือที่ผิวของขอบเขตระหว่างเกรน โดยได้อธิบายในเทอมของ Maxwell-Wager relaxation [13, 14, 21] แล้วยังพบว่ามีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เช่น ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน [22] ผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผง CCTO [24]

2.4 ผลของชนิดและวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดและความหนาของวัสดุตัวอย่างต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

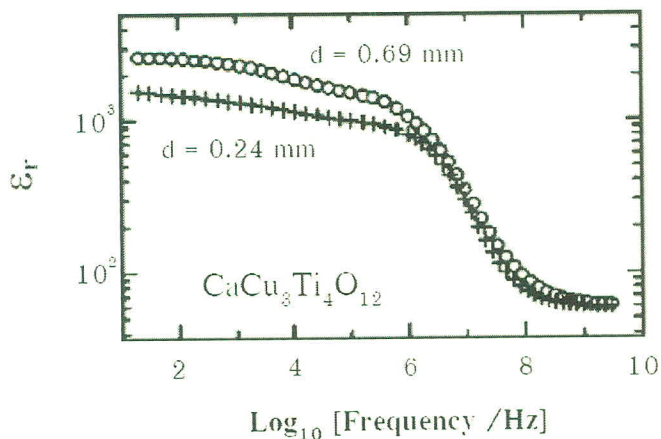
จากการศึกษารอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด โดยวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพลทินัม (Pt) จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากที่สุด เมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-13 ผลการทดลองดังกล่าวนี้เป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ที่เป็นสาเหตุเนื่องจากปัจจัยภายนอก และจากการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้โดยสมมติฐานการเกิดกำแพงศักย์แบบช็อตคีย์ (Schottky barriers) ระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของ CCTO [21] ในเบื้องต้นรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดไม่สามารถเกิดเป็นรอยต่อแบบช็อตคีย์ได้ เนื่องจากสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ผิวหน้าของ CCTO มีค่าสูงมาก ($1.2 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$) แต่ภายหลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผิวหน้ามีค่าลดลง โดยมีค่าประมาณ $3.1 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งผลของการลดลงของสภาพต้านทานไฟฟ้า ส่งผลให้รอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดเกิดเป็นรอยต่อแบบช็อตคีย์ได้ เมื่อโลหะที่ใช้ประดิษฐ์อิเล็กโทรดมีฟังก์ชันงาน (work function) ที่เหมาะสม โดยฟังก์ชันงานของเงินและแพลตตินัมมีค่า 4.21 และ 5.36 eV ตามลำดับ ซึ่งในกรณีดังกล่าวนี้รอยต่อระหว่างแพลทินัมกับผิวหน้าของ CCTO ที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ มีโอกาสเกิดกำแพงศักย์แบบช็อตคีย์ได้มากกว่ารอยต่อระหว่างเงินกับผิวหน้าของ CCTO ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีแพลทินัมเป็นอิเล็กโทรดมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีเงินเป็นอิเล็กโทรด ในกรณี CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของพื้นผิว CCTO มีค่าสูงมาก ($4.3 \times 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$) ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีนี้มีค่าต่ำกว่าการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ เนื่องจากรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดมีโอกาสรอยต่อแบบช็อตคีย์ได้น้อยที่สุด

นอกจากนี้แล้วกลุ่มของ Lunkenheimer (2004) [21] ยังพบว่าความหนาของวัสดุตัวอย่างในขณะทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2-13 โดยที่ความถี่ต่ำค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างเดียวกันเมื่อมีความหนามากกว่าจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเมื่อวัสดุตัวอย่างถูกขัดให้บางลง จากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ไม่ได้มีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลในตัวเอง แต่เป็นผลเนื่องจาก

อิทธิพลจากภายนอก คือการมีโครงสร้างแบบ IBLC และการโพลาไรเซชันที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง กับอิเล็กโทรด รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง



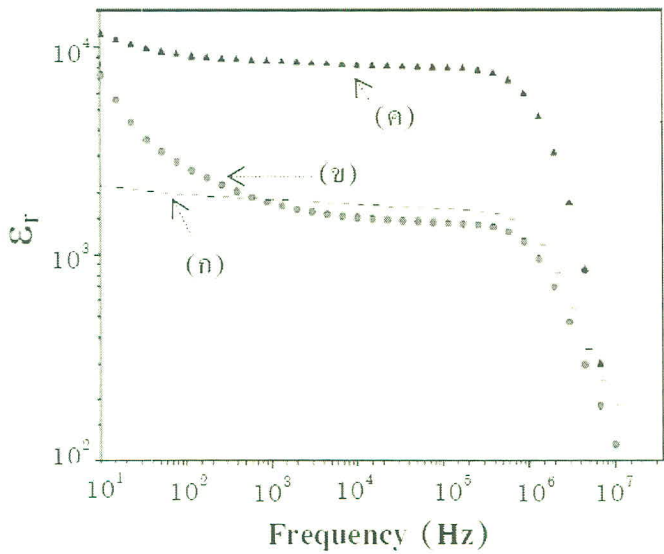
ภาพที่ 2-13 การเปลี่ยนแปลงกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรด ทำจากโลหะ และวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาเงิน (silver paint) (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากกาเงิน (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม (ง) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้ บรรยากาศ O₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม [14]



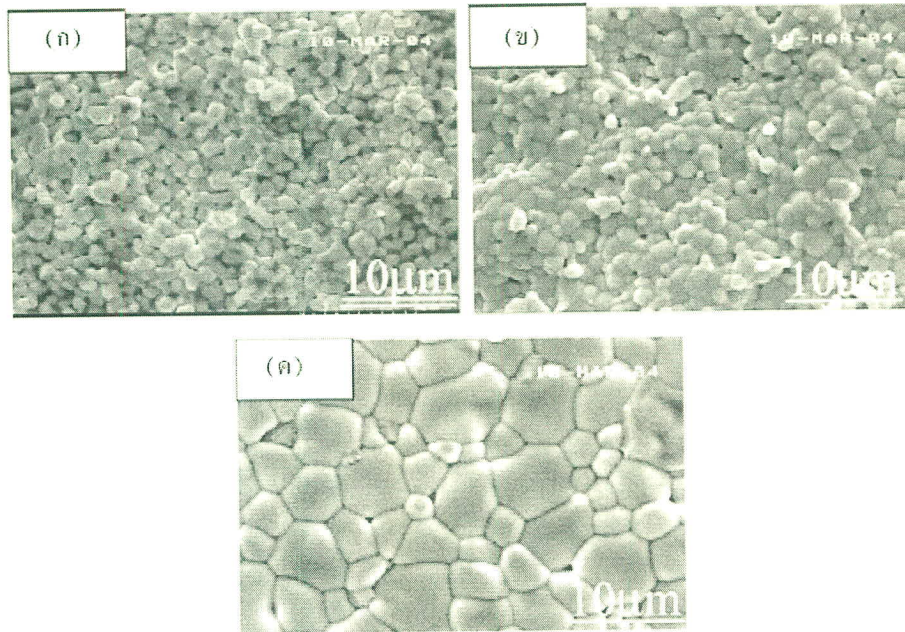
ภาพที่ 2-14 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเทียบกับค่าความหนาที่แตกต่างกันของวัสดุเซรามิก CCTO [21]

2.5 ผลของขนาดเกรนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO

การศึกษาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO โดยอาศัยสมมติฐานของการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยมีแนวความคิดว่า ภายในโครงสร้างประกอบด้วยเกรนที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและมีชั้นฉนวนกั้นอยู่ระหว่างเกรนทำหน้าที่ป้องกันการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าที่สูงมาก จากแนวความคิดดังกล่าวนี้ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริก และจากการศึกษาพบว่าขนาดของเกรนมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2-14 จากการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขนาดของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยโดยกลุ่มของ Jha (2003) [25] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 1 μm มีค่าประมาณ 3,000 และสอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่ม Sinclair (2002) [20] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 5 μm มีค่าประมาณ 9,000 โดยผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมานี้สามารถใช้เป็นข้อสนับสนุนตามแบบจำลองของ IBLC ในการอธิบายสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO



ภาพที่ 2-15 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรนแตกต่างกัน (ก) ขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ข) ขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ค) ขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ [26]



ภาพที่ 2-16 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ก) ขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (ข) และ ขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ (ค) [26]

2.6 ผลของกระบวนการเตรียมต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

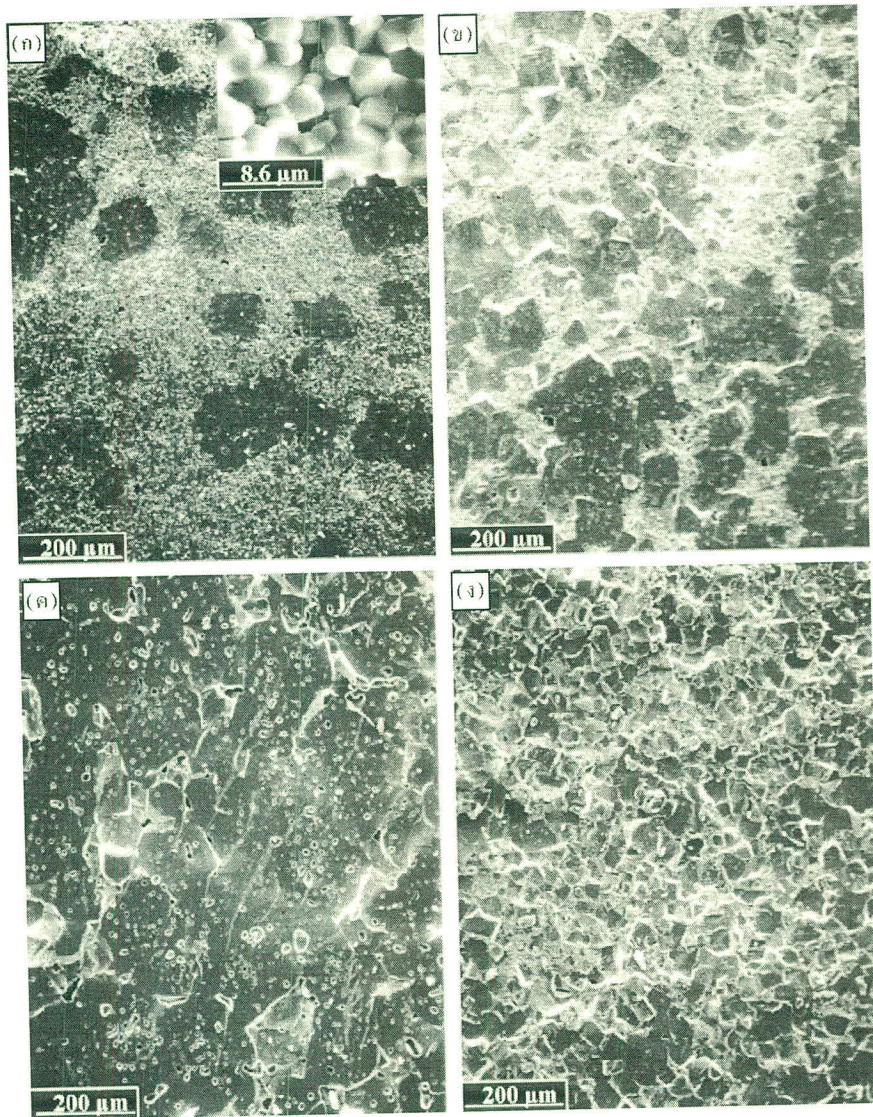
กระบวนการเตรียม (processing) ถือว่าเป็นพื้นฐานและเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ในการศึกษาวิทยาศาสตร์สาขาวัสดุศาสตร์ และเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุในด้านต่างๆ เมื่อมีการตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุเซรามิกมักจะมีการเชื่อมโยงและอ้างอิงถึงกระบวนการเตรียมเสมอ ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ถือว่าผลของกระบวนการเตรียมเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญและมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากรายงานการศึกษาตลอดหลายปีที่ผ่านมา พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ทั้งผลึกเดี่ยวและหลายผลึก รวมทั้งฟิล์มบาง มีค่าอยู่ในช่วง 478 – 300,000 [1, 15, 18, 20] จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาการเตรียมวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state Reaction) โดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%)

2.6.1 การเตรียมวัสดุ CCTO ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (Solid state Reaction)

จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาการเตรียมวัสดุ CCTO ส่วนใหญ่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state Reaction) โดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%) ตัวอย่างเช่นกลุ่มของ Pan (2005) [24] ได้เตรียมวัสดุเซรามิก CCTO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และได้ศึกษาผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยได้ศึกษาผลของ เทคนิคต่างๆ ของการผสมสารตั้งต้น

อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาของการเผาผนึก และผลของการให้ความร้อนแก่วัสดุตัวอย่างอีกครั้งในบรรยากาศอาร์กอน (argon annealing) รวมทั้งศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์จะนำไปดัดให้ละเอียดอีกครั้ง (ก่อนการขึ้นรูปและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่ละเอียดสำหรับปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยา

วัสดุผงทั้งสามชนิดที่เตรียมได้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยความดันแบบแกนเดียวเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และมีความหนา 1.5 มิลลิเมตร วัสดุที่ผ่านการขึ้นรูปถูกนำไปเผาผนึก ในช่วงอุณหภูมิ 990 – 1,100 °C โดยใช้เวลา 3 – 16 ชั่วโมง โดยเลือกวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลาเวลา 3 ชั่วโมงเป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบผลการทดลอง จากผลการทดลอง พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ขึ้นกับกระบวนการเตรียมเป็นอย่างมาก โดยพิจารณาว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกคือการเกิดความบกพร่องภายในเกรน (internal defects) เนื่องจากการบดผสมวัสดุผงแบบ attrition milling ที่ใช้พลังงานในการบดมากกว่าการบดด้วยครกบดสารแบบธรรมดา รวมทั้งการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงและเวลานาน โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้มีผลต่อการนำไฟฟ้าภายในเกรนเนื่องจากการเกิดความบกพร่องภายในเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนและความหนาแน่นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก พบว่าขนาดของเกรนและความหนาแน่นมีผลน้อยมากเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก [24]



ภาพที่ 2-17 ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่ $1,100^{\circ}\text{C}$

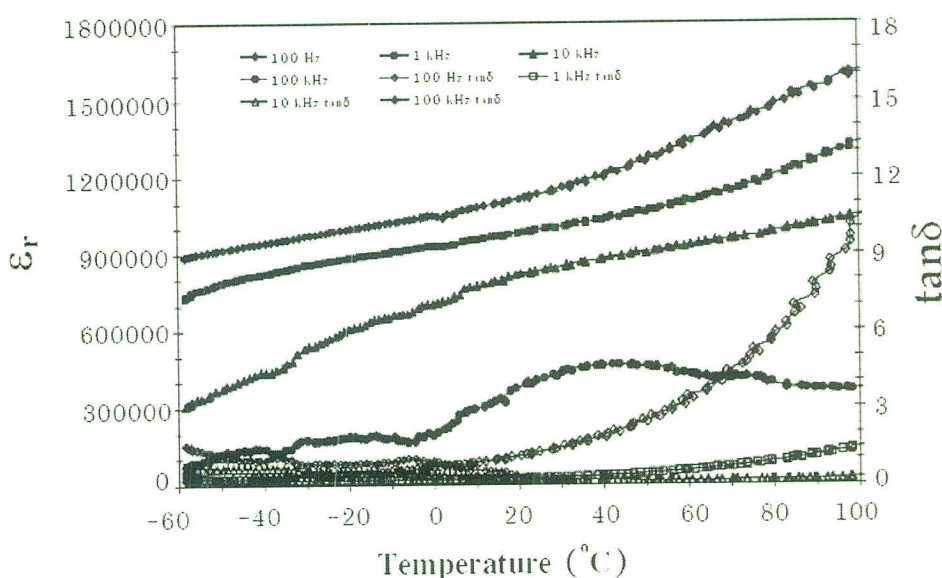
(ก) วัสดุเซรามิก MP1-3 (ภาพแทรกแสดงลักษณะของเกรนขนาดเล็ก)

(ข) วัสดุเซรามิก AM1-3

(ค) วัสดุเซรามิก AM1-16

(ง) วัสดุเซรามิก AM2-3 [24]

ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ $1,000^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำมาทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มสูงถึง 10^6 ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 2-17



ภาพที่ 2-18 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ CCTO ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C ภายใต้อากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [24]

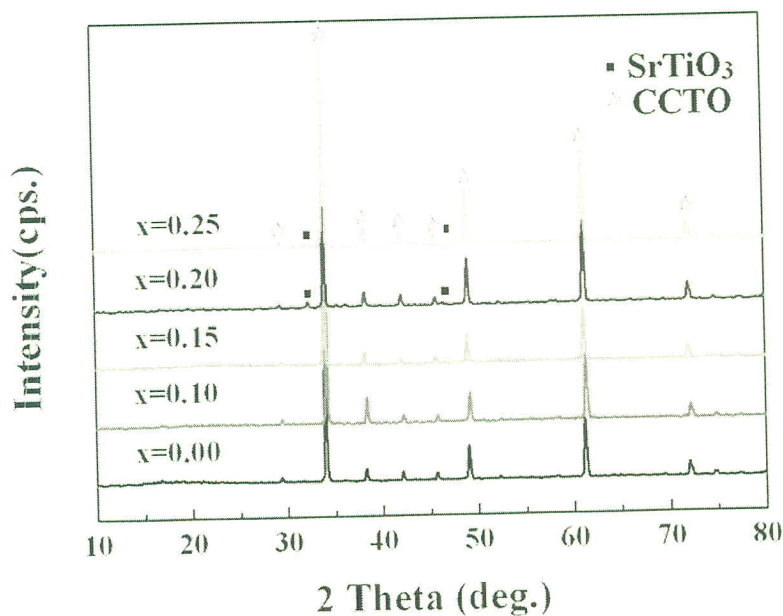
ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้ง เมื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของ CCTO ด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างหรือไม่พบการเกิดขึ้นของเฟสที่สองและไม่พบการเปลี่ยนแปลงมวลและความหนาแน่น อีกทั้งลักษณะสัณฐานของวัสดุเซรามิกยังคงมีลักษณะเช่นเดิม โดยการเพิ่มขึ้นอย่างมากของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอาจมีสาเหตุเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามด้วย [24]

2.7 ผลของการเจือโอออนต่อสมบัติไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO

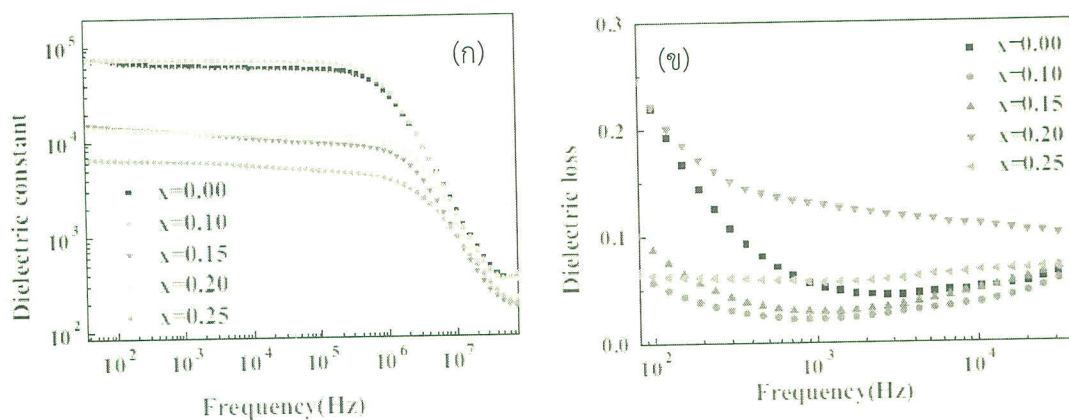
เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กตริก CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง แต่อย่างไรก็ตามในรายงานการวิจัยของนักวิจัยหลายกลุ่มที่ผ่านมาจะเห็นว่าค่า $\tan\delta$ ก็มีค่ามากตามไปด้วย ($\tan\delta > 0.05$) ที่ความถี่ 1 kHz ซึ่งการมีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงดังกล่าวนี้เป็นปัจจัยที่ยังไม่สามารถนำวัสดุ CCTO ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยทั่วไปการปรับปรุง (improve) สมบัติไดอิเล็กตริก จะทำโดยการเจือโอออนหมู่ธาตุแรเอิร์ท เช่น La^{3+} (Rai et al., 2009), Y^{3+} (Chunhong., et al 2010, Kashyap., 2012), Eu^{3+} (Li., et al 2009; Kashyap., 2012) ซึ่งจากรายงานการวิจัยผลการเจือโอออนแรเอิร์ท จะมีอิทธิพลมากต่อสมบัติ ไดอิเล็กตริก และ $\tan\delta$ ในวัสดุ

CCTO นอกจากนี้ยังมีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของผงวัสดุ เช่นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า โดยทั่วไปโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์จะมีสูตรทางเคมี เป็น $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งภายในประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 โดยมีลักษณะเอียงก่อให้เกิดรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ซึ่งภายในตรงสมมาตร จะเป็นพื้นที่ของ Ca^{2+} ซึ่งการแทนที่ในตำแหน่งของไอออนบวกต้องพิจารณาที่รัศมีไอออนเป็นสิ่งสำคัญ จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาสารเจือ $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยที่ $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (7.390 Å), Gd^{3+} (7.391 Å), Sm^{3+} (7.394 Å) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแลตทิซพารามิเตอร์ของวัสดุ CCTO (7.391 Å) ดังนั้นสามารถบ่งชี้ได้ว่า ไอออนแรเอิร์ทสามารถเข้าไปแทนที่ Ca^{2+} ได้อย่างสมบูรณ์ [1]

เมื่อไม่นานมานี้ กลุ่มของ Zupei Yang (2011) ได้พบว่าการเจือ Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44$ Å) เข้าไปใน Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34$ Å), $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25) โดยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (solid state reaction) โดยจากการศึกษาโครงสร้างด้วย XRD พบว่าที่ปริมาณสารเจือ 0.10 และ 0.15 ไม่มีเฟสปลอมปนเกิดขึ้น แต่เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มเป็น 0.20 และ 0.25 เกิดองค์ประกอบของ SrTiO_3 เกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-19

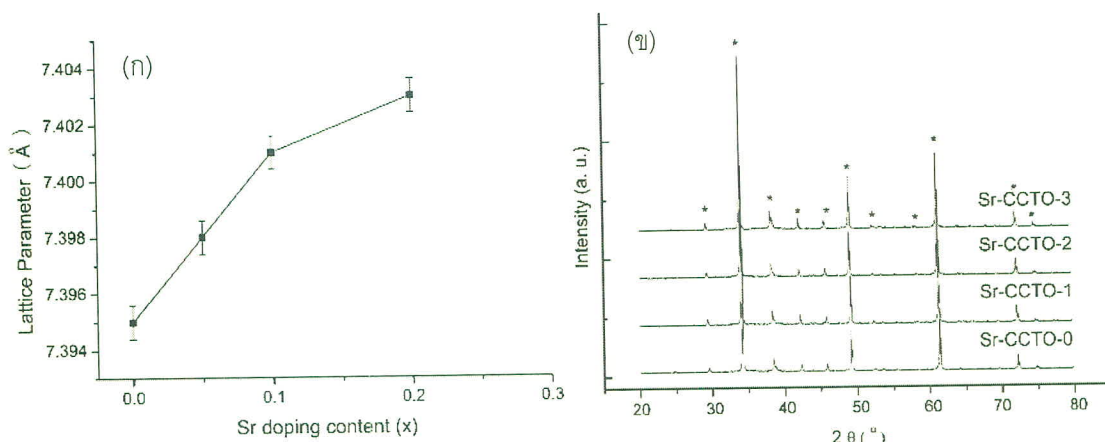


ภาพที่ 2-19 แสดงพิกัดหลักของ CCTO ที่เจือด้วย Sr ที่ตำแหน่ง Ca ที่ปริมาณสารเจือที่แตกต่างกัน



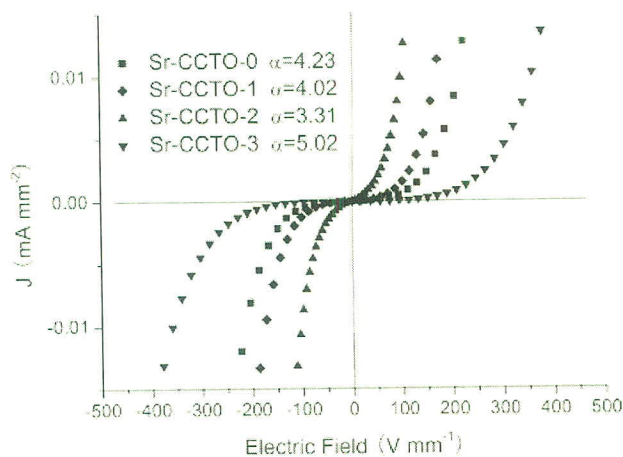
ภาพที่ 2-20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และค่า $\tan\delta$ (ข) เทียบกับความถี่ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25)

จากผลของสารเจือต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ ค่า $\tan\delta$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่ามากที่สุดที่ และค่า $\tan\delta$ มีค่าต่ำที่สุดเมื่อ $x=0.10$ ซึ่งที่ ความถี่ 1kHz ค่า $\tan\delta$ มีค่าต่ำกว่า 0.05 ซึ่ง ค่าความต้านทาน ของขอบเกรน (Grain boundary resistance) และเกรน (Grain resistance) มีค่าประมาณ $1.31 \times 10^5 \Omega$ และ 1.21Ω งานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ อย่างไรก็ตามเมื่อไม่นานมานี้ยังมีนักวิจัยกลุ่ม Hao Xue (2009) ได้ศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยที่ ($x=0.05, 0.10$ และ 0.20) โดยเผาผนึกวัสดุที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 1080°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าเมื่อเจือปริมาณ Sr^{2+} เพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2-21 (ก) โดยที่โครงสร้างของพีคหลักเมื่อศึกษาด้วย XRD ไม่ปรากฏเฟสปลอมปน (impurity) ดังแสดงในภาพที่ 2-21 (ข) บ่งบอกได้ว่า Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44 \text{ \AA}$) สามารถเข้าไปแทนใน Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.34 \text{ \AA}$) ได้โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของเฟสหลัก



ภาพที่ 2-21 แสดงการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่แลตทิซ เมื่อปริมาณสารเจือ x เพิ่มขึ้น (ก) และ (ข) แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20) เมื่อเผาฟืนที่ 1080°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมงในอากาศ

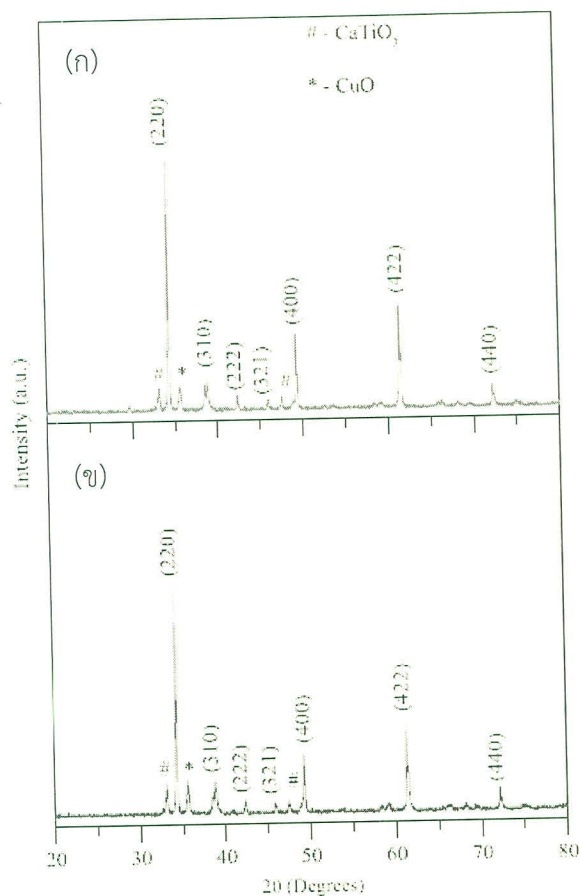
และเมื่อศึกษาผลการความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ระหว่างกระแสและความต่างศักย์พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non linear coefficient, α) มีค่าอยู่ในช่วง 3.31 ถึง 5.02 และมีความมากที่สุดเมื่อปริมาณสารเจือ Sr^{2+} ที่ $x=0.20$ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ α ดังกล่าวนี้อย่างไม่เหมาะที่จะนำวัสดุดังกล่าวนี้มาทำเป็นตัวต้านทานแบบวาริสเตอร์ (varistor resistance)



ภาพที่ 2-22 แสดงความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเชิงเส้น (non linear properties) ในวัสดุ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10$ และ 0.20)

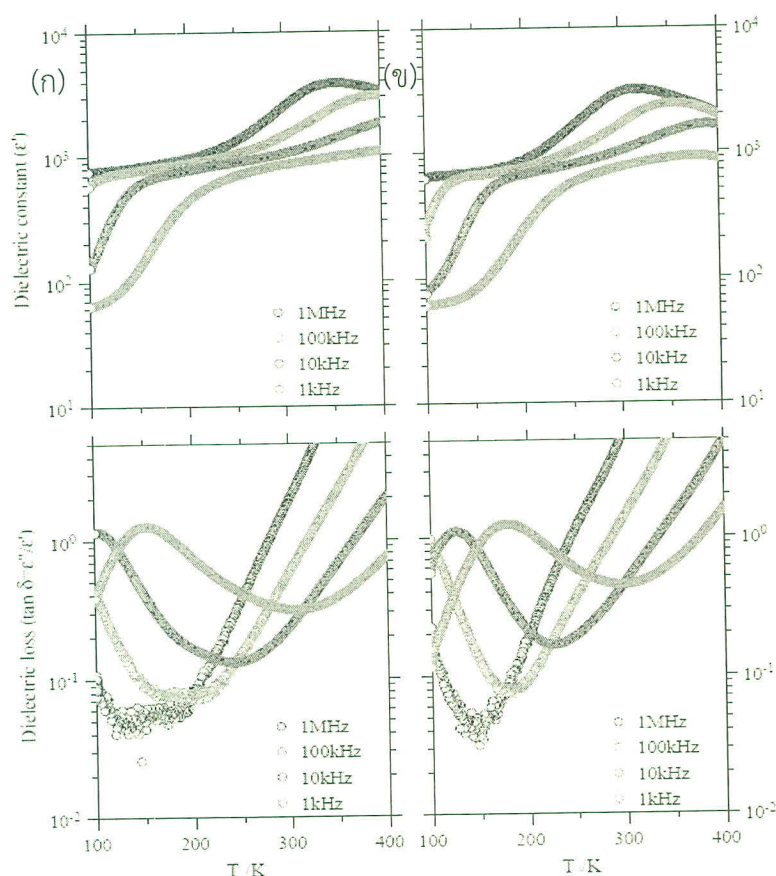
ปี ค.ศ. 2014 กลุ่มของ Alok Kumar Rai ได้รายงานผลการเจือ พาซีโอไธเมียม Pr ($r_A=1.82$ Å) ซึ่งเป็นธาตุในหมู่แรเอิร์ทเข้าไปแทนในตำแหน่ง Ca ($r_A=1.97$ Å) โดยใช้สูตร $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ และ 0.20) เตรียมด้วยวิธีทางเคมี (Chemical method) โดยใช้สารประกอบหลักในการเตรียมเป็นสารประกอบอะซิเตตและไนเตรต เช่น $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ และใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย และวัสดุที่เตรียมได้เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าฟีกหลักของวัสดุที่เตรียมได้แสดงเฟสปลอมปน (impurity) ของฟีก CuO และ CaTiO_3 ในวัสดุที่เตรียมได้ โดยที่เฟสปลอมปนดังกล่าวอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิในการเผาผนึกไม่สูงพอ ดังแสดงในภาพที่ 2-23



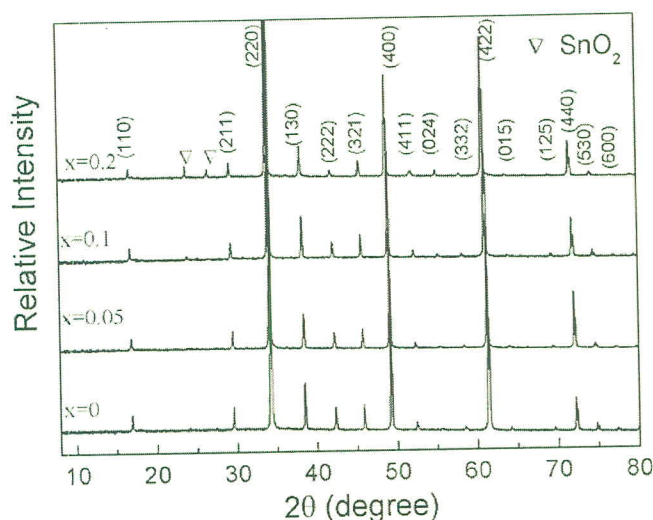
ภาพที่ 2-23 แสดงฟีกหลักของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

และจากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ $\tan\delta$ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น และมีค่า $\tan\delta$ มากกว่า 0.05 จึงยังไม่เหมาะในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยที่ค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกและ $\tan\delta$ ในวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เมื่อ $x=0.10$ และ 0.20 แสดงดังภาพที่ 2-24



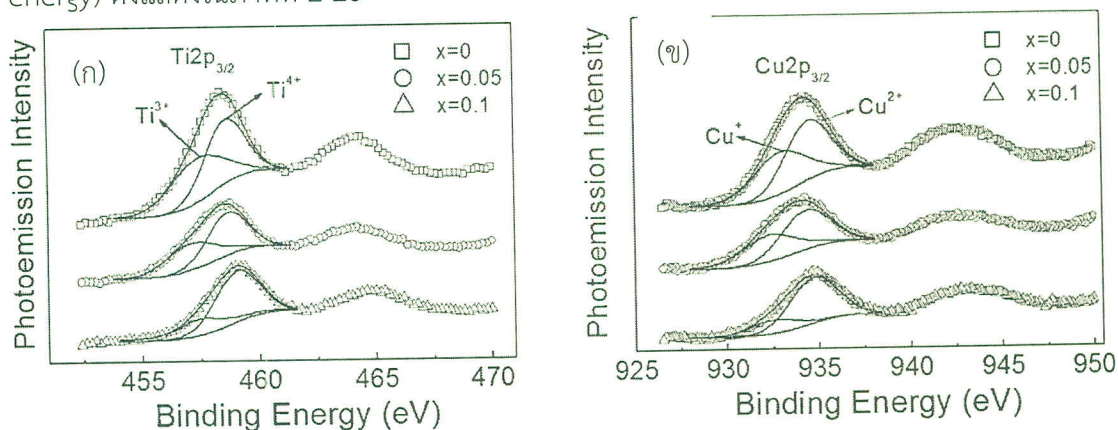
ภาพที่ 2-24 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan \delta$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของวัสดุ $\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.10$ (ก) และ 0.20 (ข)) เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

เมื่อไม่นานมานี้ กลุ่มของ Lei Ni 2010 ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า $\tan \delta$ เมื่อเจือทิน (Sn) เข้าไปยังตำแหน่ง Ti ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง (Solid state reaction) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น CaCO_3 , CuO และ TiO_3 ด้วยสูตร $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) จากการศึกษาโครงสร้างของวัสดุที่เตรียมได้ เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C ด้วยเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค XRD ไม่พบเฟสปลอมปน เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มจนถึง 0.1 แต่เมื่อสารเจือเพิ่มเป็น 0.2 เกิดเฟสปลอมปน SnO_2 ดังแสดงในภาพที่ 2-25 และจากการศึกษาโครงสร้างด้วยโปรแกรมรีทเวลท์ (Rietveld method) พบว่า CCTO มีโครงสร้างเป็น แบบเพอร์อฟสไกต์ (perovskite) กลุ่ม $\text{Im}3$ และมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น บ่งบอกว่า Sn ที่เข้าไปแทนใน Ti ได้ปริมาณเท่ากับ 0.1 ถ้าปริมาณมากกว่านั้นจะทำให้ Sn ที่เหลือไปฟอร์มตัวกันเกิดเป็นเฟสปลอมปน SnO_2



ภาพที่ 2-25 แสดงพีคหลักของวัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) เผาหนักที่อุณหภูมิ 1000°C ด้วยเวลา 5 ชั่วโมง

จากการศึกษาผลของสารเจือ Sn ต่อค่าคงที่ได้อิเล็กทริกพบว่าค่าคงที่ได้อิเล็กทริกในวัสดุที่เจือด้วย Sn มีค่าลดลงและมีพีคในการผ่อนคลาย (Relaxation peak) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องด้วยอัตราส่วนของพลังงานยึดเหนี่ยวไอออนระหว่าง $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ลดลงเป็น 0.94, 0.78 และ 0.45 ส่วนอัตราส่วนของพลังงานยึดเหนี่ยวไอออนระหว่าง $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ลดลงเป็น 0.87, 0.80 และ 0.29 เมื่อปริมาณสารเจือ Sn เพิ่มจาก 0.00 เป็น 0.05 และ 0.10 ตามลำดับ เมื่อศึกษาพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ดังแสดงในภาพที่ 2-26



ภาพที่ 2-26 แสดงภาพสเปกตรัมของ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ที่ตำแหน่ง (ก) Ti และ (ข) Cu วัสดุ $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$)

และยังมีผลการเจือไอออนในตำแหน่งต่างๆ ในวัสดุ CCTO ซึ่งรวบรวมไว้ดังตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 สรุปรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเจือไอออนโลหะต่างๆ ในวัสดุ CCTO

ไอออนโลหะและ ปริมาณที่เจือ	โครงสร้างและลักษณะพื้นฐาน วิทยา	สมบัติไดอิเล็กตริกที่ 1 kHz	กลุ่มวิจัย
$\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	ค่าคงที่ผลึกเพิ่มตามปริมาณ สารเจือ	ค่า ϵ' เพิ่มเมื่อสารเจือ เพิ่มขึ้น	Schmidt, Sinclair, 2010
$\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.05$)	-ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งฟลัก -ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลง เมื่อ ปริมาณสารเจือ La เพิ่มขึ้น จาก 10 เป็น 50 μm	ค่า ϵ' ลดเมื่อสารเจือ เพิ่มขึ้น	Cheng etal., 2009
$\text{Ca}_{(1-3x/2)}\text{Dy}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.10$)	-ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งฟลักและ ค่าคงที่ผลึกลดลงเมื่อเจือ Dy - ขนาดเกรนเล็กมาก (0.5-5 μm) แต่เมื่อเจือมากเกินไปจะหลอม	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้น เมื่อสารเจือเพิ่มขึ้น	Kashyap et al., 2012
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.15$)	เมื่อเจือ Mn จะเกิดเฟสปลอมปน ของ Cu_2TiO_3	-ค่า ϵ' ลดจาก 10000 เป็น 100 เมื่อสารเจือเพิ่มขึ้น	Cai et al., 2007
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.1$)	-ค่าคงที่ผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณ Mg เพิ่มโดยไม่เกิดเฟส ปลอมปน -ขนาดเกรนเฉลี่ย เป็น 21.8, 36.2 และ 23.6 μm ($x=0, 0.05, 0.1$)	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเป็น 125,530 เมื่อ $\text{Mg}=0.1$ และค่า $\tan\delta$ ลดลงเมื่อ Mg เพิ่มขึ้น	Ni, Chen., 2009
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	เกิดเฟสปลอมปนสำหรับวัสดุผง แต่ไม่พบในเม็ดวัสดุ โดยที่ขนาด เกรนใกล้เคียงกันประมาณ 4 μm	เมื่อเจือ $\text{Zn}=0.06$ จะทำ ให้วัสดุมีค่า ϵ' มากที่สุด และค่า $\tan\delta=0.0987$	Xu et al., 2012

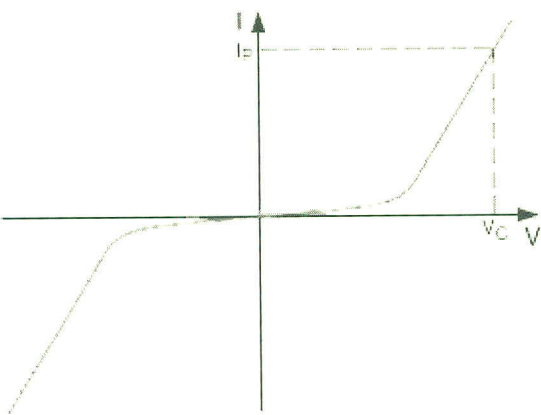
ตารางที่ 2-2 (ต่อ) สรุปรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเจือไอออนโลหะต่างๆ ในวัสดุ CCTO

ไอออนโลหะและ ปริมาณที่เจือ	โครงสร้างและลักษณะพื้นฐานวิทยา	สมบัติไดอิเล็กตริกที่ 1 kHz	กลุ่มวิจัย
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.3$)	-โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงและ ค่าคงที่ผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสารเจือ Co -ขนาดเกรนลดลงเมื่อเจือ Co และ ขนาดเกรนเฉลี่ยจะมีค่าประมาณ 2-8 μm	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเมื่อ เพิ่มขึ้น ค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือเพิ่มจนถึง 0.2 และลดลงเมื่อเจือ 0.3	Rei et al, 2010
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.4$)	โครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลงจน $x=0.2$ แต่ค่าคงที่ผลึกเพิ่มตามปริมาณ Nb และขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อ ปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น	ค่า ϵ' เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น ในช่วง ความถี่ 10^2 - 10^4 Hz และมีค่ามากที่สุด 420,000 ที่ $x=0.2$ ค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้นเมื่อ สารเจือ	Hong et al., 2007
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	เกิดเฟสปลอมปน HfTiO_4 และ CuO ขนาดเกรนลดลง เมื่อเพิ่มสารเจือ Hf	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ ลดลง เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Rubia et al., 2012
$\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$)	โครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงจน $x=0.1$ และขนาดเกรนลดลงเมื่อ $x=0.1$	-ค่า ϵ' ลดและค่า $\tan\delta$ ลดลง เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Ni et al., 2010
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.5$)	ไม่มีการเปลี่ยนเฟส และค่าคงที่ผลึกมี ค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และขนาดเกรนก็ เพิ่มขึ้นตาม ปริมาณ Zr	-ค่า ϵ' เพิ่มและค่า $\tan\delta$ เพิ่มขึ้น เมื่อ สารเจือเพิ่มขึ้น	Jesurani et al., 2013

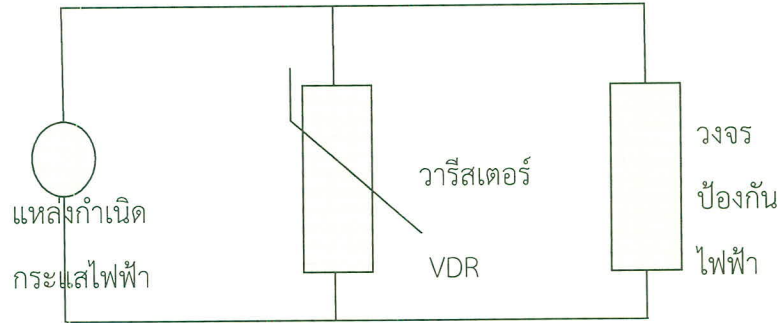
2.8 ลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ในวัสดุกลุ่ม CCTO

ตัวต้านทานที่ปรับค่าได้หรือที่เรียกว่า “วาริสเตอร์” (Voltage dependent Resistors, VDRs) โดยที่วาริสเตอร์ที่กล่าวถึงนี้คืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่มีความต้านทานเปลี่ยนตามสนามไฟฟ้า

โดยที่กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าแสดงในภาพที่ 2-27 และเมื่อนำวาริสเตอร์ไปต่อเข้ากับอุปกรณ์ไฟฟ้าดังแสดงในภาพที่ 2-28 โดยวาริสเตอร์จะทำหน้าที่ทำงานคล้ายกับซีเนไดโอด หรืออาจนิยามได้ว่าเป็นตัวควบคุม กระแสไฟฟ้ากระชาก นั่นคือเมื่อกระแสไฟฟ้าผ่านวาริสเตอร์ได้ เพื่อที่จะสามารถรักษาระดับความต่างศักย์ไฟฟ้าให้อยู่ในสภาพปกติภายในวงจรไฟฟ้าได้ และมีบางชนิดที่มีลักษณะการทำงานคล้ายกับไดโอด แต่จุดการทำงานจะสูงกว่าที่กำหนดนั่นคือ วัสดุที่ทำงานเป็นวาริสเตอร์ จะสำคัญมากในการทำงานเป็นตัวทานที่ปรับค่าได้



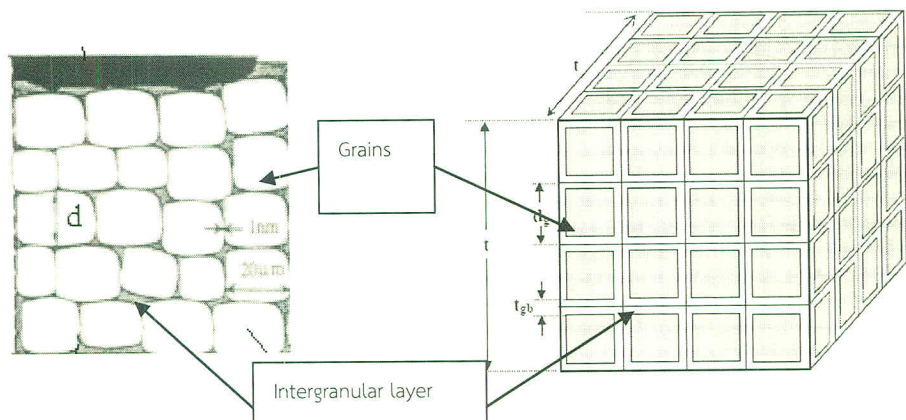
ภาพที่ 2-27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V curve) ที่เกิดในวาริสเตอร์



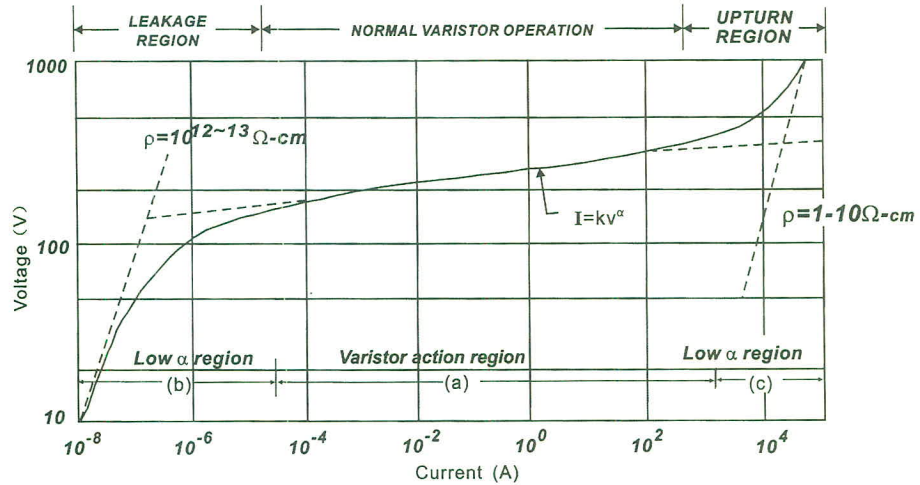
ภาพที่ 2-28 แผนภาพการต่อวงจรไฟฟ้าเข้ากับวาริสเตอร์

ในปัจจุบันเซรามิก SiC และ ZnO เป็นวัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนความต้านทานเมื่อความต่างศักย์เปลี่ยนไป แสดงในภาพที่ 2-28 โดยลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ประกอบด้วยเกรน (grain) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (intergranular Layer, IGL) ดังแสดงในภาพที่ 2-29 (ก) สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคในวัสดุเซรามิกในอุดมคติจะเทียบได้ว่าขนาดเกรน และชั้นฉนวนของเกรนทั้งหมดมีขนาดเท่ากันดังแสดงในภาพที่ 2-29 (ข) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งได้ว่าโครงสร้างแบบ IBLC ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.2.3 โดยที่วัสดุที่เป็นวาริสเตอร์จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่สามารถใช้โครงสร้าง IBLC อธิบายถึงความเป็นวาริสเตอร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าความหนาของชั้นฉนวน

ระหว่างเกรนจะเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านไปได้ยาก ใช้อธิบายสมบัติทางไฟฟ้าได้เหมือนกัน เนื่องจากประจุไฟฟ้าอวกัันที่บริเวณใกล้ๆ ขอบของเกรนเกิดเป็นความหนาแน่นประจุขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้ประจุข้ามผ่านชั้นฉนวนระหว่างเกรนได้ ดังนั้นวัสดุชนิดนี้จึงประกอบด้วยเกรน (Grain) ที่มีลักษณะเหมือนสารกึ่งตัวนำ และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (Grain boundary) ที่เป็นฉนวนไฟฟ้า



ภาพที่ 2-29 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เป็นวาริสเตอร์ที่ประกอบองค์ประกอบที่เป็นเกรน และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (IGLs) (ก) โครงสร้างจากการทดลอง และ (ข) โครงสร้างในทางอุดมคติ



ภาพที่ 2-30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแส (I) และสนามไฟฟ้า (E) ที่แสดงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นในวัสดุวาริสเตอร์

เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดมีความหนา (thickness) ที่ต่างกัน จึงไม่สามารถนำความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความต่างศักย์ (V) ได้ ดังนั้นสามารถจัดสมการใหม่ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับสนามไฟฟ้า (E) ดังแสดงในภาพที่ 2-30

โดยสมการที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับสนามไฟฟ้า ซึ่งเป็นสมการที่ใช้แสดงถึงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear characteristic) ของวาริสเตอร์คือ

$$J = k_1 E^\alpha \quad (2-3)$$

เมื่อ k_1 คือค่าคงที่ และ α คือค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient) โดยที่ค่าความหนาแน่นของ J_1 และ J_2 เป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ณ ที่ค่ากระแสไฟฟ้าต่างกันอยู่ 10 จะสามารถเขียนสมการเพื่อหาค่า α ได้เป็น

$$\alpha = \text{Log}_{10} \left(\frac{J_1}{J_2} \right) \quad (2-4)$$

เมื่อ $J_1 > J_2$ หรือสามารถเขียนสมการ (2-3) ใหม่ได้เป็น

$$J = k_1 E^\beta \quad (2-5)$$

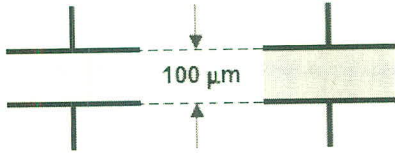
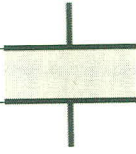
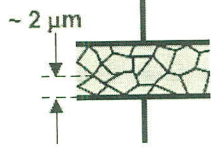
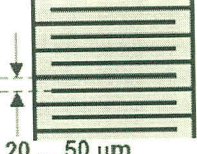
เมื่อ $\beta = 1/\alpha$ และ $k_v = k_1 E^{-\frac{1}{\alpha}}$ ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าจะสามารถหาความต้านทาน (R) ได้จากสมการ (2-6)

$$R = k_v J^{\beta-1} = \frac{1}{k_v} E^{-(1-\alpha)} \quad (2-6)$$

จากที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่า ค่า α เป็นค่าที่มีความสำคัญมากในการนำวัสดุที่ศึกษาไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุวาริสเตอร์ ซึ่งในปัจจุบัน วัสดุ ZnO ที่ใช้งานได้จริงจะมีค่า α ประมาณ 70 ดังนั้น ค่า α จึงเป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าวัสดุนั้นสามารถเปลี่ยนจากฉนวนไฟฟ้าเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดีมากที่สุด

3. การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก

วัสดุไดอิเล็กตริกหรือฉนวนเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าหรือมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงมาก จากคุณสมบัติพื้นฐานดังกล่าวนี้ทำให้ไดอิเล็กตริกบางชนิดถูกนำมาใช้งานโดยตรง คือทำหน้าที่เป็นวัสดุป้องกันการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วไดอิเล็กตริกยังเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์พื้นฐานทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ โดยตัวเก็บประจุที่พบตามท้องตลาดทั่วไปสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับรูปร่างและชนิดของสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริก ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุทุกชนิดจะขึ้นกับค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์ ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-31

	Class I	Class II	Class III boundary layer	multilayer capacitor
				
mat.:	paraelectric materials	ferroelectric mat. based on BaTiO ₃	ferroelectric mat. doped BaTiO ₃	type 1 or type 2
ϵ_r	20 ... 200	1000 ... 16000	$\epsilon_{eff} \approx 10^5$	as type 1 or 2
$\tan \delta$	0,2 ... $5 \cdot 10^{-3}$	10 ... $20 \cdot 10^{-3}$	20 ... $50 \cdot 10^{-3}$	as type 1 or 2
C	1 pF ... 1 nF	0,2 ... 22 nF	10 ... 100 nF	10 pF ... 10 nF (type 1) 1 nF ... 1 μ F (type 2)
P*	$\alpha_{el} + \alpha_{ion}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or} + \alpha_{RL}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} (+ \alpha_{or})$
*polarization mechanism				

ภาพที่ 2-31 ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ [19]

ตารางที่ 2-3 ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (volumetric efficiency) และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวเก็บประจุ (Capacitor type)	ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (Volumetric efficiency) ($\mu\text{F cm}^{-3}$)	พลังงานที่ใช้ต่อหน่วย ปริมาตร (mJcm^{-3})
Electrolytics		
Aluminium	10	500
Tantalum chip	600	30
Double layer carbon (Supercapacitors)	$\sim 3 \times 10^6$	$\sim 2,500$
Polymer film		
Wound	0.02-2	1-10
Multilayer polymer	~ 5	~ 1
Single layer ceramic		
NP0/C0G	$\sim 10^{-4}$	0.25
Z5U/Y5V	8×10^{-2}	1.5
Ceramic multilayer		
NP0/C0G	0.5	1.5
X7R	30	35
Z5U/Y5V	300	40

(Moulson, Herbert, 2003)

ตารางที่ 2-4 รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าต่างๆ

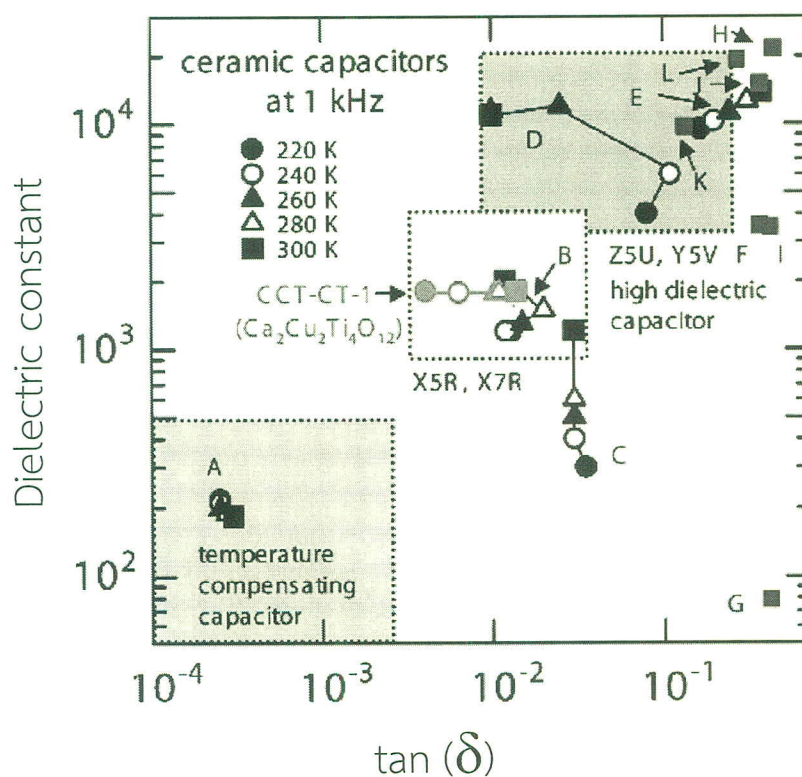
EIA Code	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	EIA Coded	การเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้า (%)
X5	-55 ถึง +85	D	± 3.3
X7	-55 ถึง +125	E	± 4.7
X8	-55 ถึง +150	F	± 7.5
Y5	-30 ถึง +85	P	± 10
Z5	+10 ถึง +85	R	± 15
		S	± 22
		T	-33 ถึง +22
		U	-56 ถึง +22
		V	-82 ถึง +22

(Moulson, Herbert, 2003)

หมายเหตุ EIA (Electronics Industries Alliance) Codes D-R คือกลุ่ม 2 และ EIA Codes S-V คือกลุ่ม 3 ตัวอย่าง เช่น Z5U คือ ตัวเก็บประจุกลุ่ม 3 ที่ต้องการใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 10 °C ถึง 85 °C และมีการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าไม่เกิน -56% ถึง +22%

จากภาพที่ 2-31 และตารางที่ 2-3 และ 2-4 สามารถพิจารณาได้ว่า มีความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และสามารถจัดตัวเก็บประจุดังกล่าวนี้อยู่ในตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 แม้ว่าตัวเก็บประจุทั้งสองกลุ่มนี้ได้มีการใช้งานมาอย่างยาวนาน แต่วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มี BaTiO₃ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก อีกทั้งวัสดุดังกล่าวนี้มีกระบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง (complex multi-step processing) ในขณะที่ CCTO ใช้กระบวนการเตรียมที่ง่าย (one-step processing) [1] มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก (ประมาณ -200 ถึง 300 °C) ด้วยเหตุนี้จึงก่อให้เกิดความหวังในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุที่สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้นและใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำลง แต่ปัญหาของการนำ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ คือ การมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก สูง โดยค่าที่เหมาะสมสำหรับวัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 ควรมีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.05 ดังแสดงภาพที่ 2-32 และจากผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ [27] ดังแสดงดังภาพที่ 2-32 พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R ได้ โดยวัสดุที่ใช้

ประติษฐ์ตัวเก็บประจุกลุ่มดังกล่าวนี้ประกอบไปด้วย BaTiO_3 และ $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ซึ่งวัสดุทั้งสองนี้ได้ถูกใช้ประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ คือ $\pm 1.0\%$ ซึ่งเป็นค่าที่น้อยที่สุดในกลุ่มวัสดุที่สามารถประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R อีกทั้งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าอีกด้วย ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดในกลุ่ม X5R และ X7R และที่สำคัญอย่างยิ่งการเตรียมวัสดุ $\text{CCTO}/\text{CaTiO}_3$ ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นในกลุ่มเดียวกัน เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่าย ไม่ต้องควบคุมในเรื่องของความดันบรรยากาศ และใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำกว่าวัสดุที่ใช้ประติษฐ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 2-32 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ ประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประติษฐ์ เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ [27]

นอกจากการประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกในการประติษฐ์เป็นตัวเก็บประจุแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ทำเป็นสิ่งประติษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ คือ สิ่งประติษฐ์ความจำ (memory

devices) ดังเช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) ซึ่งเป็นหน่วยความจำที่มีความจุสูง โดยโครงสร้างภายในประกอบด้วย ทรานซิสเตอร์และชั้นของตัวเก็บประจุ (capacitance layer) ดังนั้นการบันทึกข้อมูลลงบน DRAM ก็คือการถ่ายประจุไฟฟ้าไปเก็บไว้ในเซลล์ของตัวเก็บประจุนั่นเอง แต่การที่ภายใน DRAM ประกอบด้วยเซลล์ของตัวเก็บประจุซึ่งทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมของประจุอันเนื่องมาจากการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้น ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ DRAM จึงต้องพัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไปด้วย ความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุที่อยู่ใน DRAM สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$C_s = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_s}{t} \quad (2-7)$$

เมื่อ C_s คือความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM, ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์เซลล์ตัวเก็บประจุ, A_s คือพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด และ t คือความหนาของชั้นไดอิเล็กตริกภายในเซลล์ จากสมการที่ (2-7) พบว่าถ้าต้องการเพิ่มความจุไฟฟ้าของเซลล์ใน DRAM ต้องเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรดและลดความหนาเซลล์ตัวเก็บประจุภายใน DRAM และใช้วัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและสามารถเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ แต่ในการใช้งานในปัจจุบันซึ่งต้องการ DRAM ให้มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นจึงไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรด การเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าภายใน DRAM จึงต้องการวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ ทำให้การพัฒนาปรับปรุงสมบัติของ DRAM สืบเนื่องมาจากการค้นพบ CCTO ทำให้วัสดุดังกล่าวนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการที่จะนำมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM เนื่องจาก CCTO สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางได้โดยพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกยังคงมีลักษณะเหมือนเดิมทุกประการและมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ในช่วง 10^3 - 10^4 แต่อย่างไรก็ตามจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO ยังมีค่ามากกว่า 0.05 เนื่องจากวัสดุที่นำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในอุตสาหกรรมจริงต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและต้องมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ ($\tan\delta$) ซึ่งเป็นโจทย์วิจัยที่ได้รับความสนใจในการศึกษาและพัฒนาอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน