



CaCu₃Ti₄O₁₂: วัสดุแห่งอนาคต
เพื่อการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าขนาดเล็ก

CaCu₃Ti₄O₁₂: Future Material
for Fabricating Small-Size Capacitors

ประสิทธิ์ ทองใบ¹

บทคัดย่อ

ในปัจจุบัน วัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงได้มีบทบาทต่อการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กจิ๋วในเรือนของไมโครเมตรเป็นอย่างมาก เช่น ตัวเก็บประจุไฟฟ้าและอุปกรณ์ความจำ เนื่องจากอุปกรณ์ดังกล่าวนี้ประดิษฐ์จากวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำ วัสดุเซรามิก CaCu₃Ti₄O₁₂ จึงเป็นวัสดุที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในปัจจุบันทั้งในด้านการศึกษาในเชิงวิทยาศาสตร์พื้นฐานและการศึกษาเพื่อพัฒนาต่อยอดทางเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจาก CaCu₃Ti₄O₁₂ เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในช่วง $10^3 - 10^5$ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาคและเงื่อนไขของกระบวนการสังเคราะห์ สำหรับพฤติกรรมการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CaCu₃Ti₄O₁₂ เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่ามีสาเหตุเนื่องจากกลไกการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell–Wagner ที่ชอบเกรน อย่างไรก็ตาม วัสดุเซรามิก CaCu₃Ti₄O₁₂ ยังคงมีค่า $\tan\delta$ ที่สูงมาก ดังนั้นการศึกษาเพื่อหาเงื่อนไขเพื่อลดค่า $\tan\delta$ โดยการควบคุมโครงสร้างทางจุลภาคและการเจือด้วยไอออนของโลหะต่างๆ ใน CaCu₃Ti₄O₁₂ จึงเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างมาก

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

ABSTRACT

In recent years, giant dielectric materials have been playing a significant role in microelectronic devices such as capacitors and memory devices. This is because such devices often require materials with high dielectric constants (ϵ') and low loss tangents ($\tan\delta$). $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ has gained considerable interest both scientifically and technologically. Its giant dielectric constant exhibits values in the range of 10^3 – 10^5 at room temperature, depending on ceramic microstructures and processing conditions. It is now widely accepted that the origin of the giant dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics is attributed to the Maxwell–Wagner polarization effect at grain boundaries. Unfortunately, their $\tan\delta$ values are still too large. Investigation to optimize the value $\tan\delta$ by controlling the microstructure and doping metal ions into CCTO ceramics is therefore important.

คำสำคัญ: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ วัสดุไดอิเล็กตริก ตัวเก็บประจุไฟฟ้า

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Dielectric materials, Capacitor

บทนำ

ในปัจจุบัน การเปลี่ยนแปลงทางเทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์ได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว และได้ก้าวกระโดดจากยุคของ “ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (microelectronics)” เข้าสู่ยุคของ “นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics)” โดยเฉพาะการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดจิ๋วที่เปี่ยมไปด้วยประสิทธิภาพในการทำงาน วัสดุไดอิเล็กตริก (dielectric materials) ถูกนำมาประดิษฐ์เป็นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่าง ๆ เช่น ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) และสิ่งประดิษฐ์ความจำบางประเภท (memory devices) เช่น แรม (RAM) ขั้นตอนเริ่มต้นในวิธีการลดขนาดอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ คือการลดขนาดของชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ภายใน เช่น ตัวเก็บประจุ (Homes et al., 2001) เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) ของตัวเก็บประจุจะขึ้นกับขนาด (พื้นที่ของขั้วไฟฟ้า) รูปทรงที่ออกแบบ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

(dielectric constant, ϵ') ของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์ ดังนั้นวิธีการที่สามารถลดขนาดของตัวเก็บประจุโดยไม่ส่งผลกระทบต่อค่าความจุไฟฟ้า คือการเลือกใช้วัสดุที่มีค่า ϵ' สูงกว่าวัสดุไดอิเล็กตริกแบบดั้งเดิมที่ใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน ดังนั้นตัวเก็บประจุไฟฟ้าขนาดจิ๋วจึงสามารถประดิษฐ์ได้โดยวิธีการดังกล่าวนี้

นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 2010 ปริมาณของตัวเก็บประจุที่ได้มีการผลิตสู่ท้องตลาดมีจำนวนมากถึง 10^{19} ชิ้นต่อปี และมีแนวโน้มที่จะมีการผลิตในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความต้องการของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้น (Krohns et al., 2011) ทั้งนี้เนื่องจากตัวเก็บประจุไฟฟ้าเป็นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ โดยเฉพาะอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีสื่อสาร เช่น ในทุกระบบของโทรศัพท์อัจฉริยะ (smartphone) จะประกอบด้วยตัวเก็บประจุจำนวนนับสิบล้าน หรือในเทคโนโลยี “บลู

ทูล (bluetooth)” ระบบวงจรไฟฟ้าหนึ่ง ๆ จะประกอบด้วยตัวเก็บประจุขั้วขั้ว (Moulson and Herbert, 2003) ดังนั้นตัวเก็บประจุขนาดจิวจึงถือได้ว่าเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีบทบาทและมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อการพัฒนาเทคโนโลยีสื่อสารในอนาคต การลดขนาดของตัวเก็บประจุจึงถือว่าเป็นพื้นฐานอันดับต้นๆ ของการออกแบบเครื่องมือสื่อสารให้มีขนาดเล็กลงและมีน้ำหนักเบา รวมทั้งมีประสิทธิภาพในการทำงานที่สูงขึ้น วัสดุไดอิเล็กตริกที่จะนำไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุต้องมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำกว่าค่ามาตรฐาน ($\tan\delta < 0.03$) รวมทั้งค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ต้องมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ น้อยมาก ในช่วงอุณหภูมิมาตรฐานการใช้งานสำหรับตัวเก็บประจุแบบเซรามิกชนิดต่างๆ เช่น ตัวเก็บประจุชนิด X7R ซึ่งตามข้อกำหนดของ The Electronics Industries Alliance (EIA) ระบุว่าต้องเป็นตัวเก็บประจุที่มีค่าความจุไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยกว่า $\pm 15\%$ (เทียบกับค่าความจุไฟฟ้าที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ในช่วงอุณหภูมิ -55 ถึง $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุชนิดนี้ นอกจากจะต้องมีค่า $\epsilon' > 1,000$ และมีค่า $\tan\delta < 0.025$ วัสดุจะต้องมีค่า ϵ' เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยกว่า $\pm 15\%$ ในช่วงอุณหภูมิใช้งาน (Moulson and Herbert, 2003) เมื่อพิจารณาถึงผลกระทบต่อสภาพแวดล้อม วัสดุไดอิเล็กตริกที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานควรเป็นวัสดุที่ไม่มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากเป็นสารที่มีพิษต่อทั้งสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

ตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา ตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกหลายชนิด รวมทั้งตัวเก็บประจุชนิด X7R ได้มีการประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกจำพวกเฟอร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric materials) เช่น BaTiO_3 และ PbTiO_3 หรือวัสดุ BaTiO_3 ที่เจือด้วยธาตุ

หายากชนิดต่างๆ (rare earths) วัสดุเหล่านี้มีค่า $\epsilon' \sim 2,000-5,000$ และมีค่า $\tan\delta < 0.025$ ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz (Moulson & Herbert, 2003) ข้อดีของวัสดุเหล่านี้คือการมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมากเมื่ออุณหภูมิเข้าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_C) เช่น ค่า T_C ของ BaTiO_3 จะอยู่ที่ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลดังกล่าวนี้ เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการสำหรับการประยุกต์ใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนี้แล้ววัสดุบางชนิดมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นสารที่ก่อพิษกับสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ในปี ค.ศ. 2000 ได้มีรายงานการค้นพบวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริกที่มีค่า $\epsilon' \sim 10,286$ และเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิประมาณ -173 ถึง $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ วัสดุดังกล่าวนี้คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Subramanian et al., 2000) อย่างไรก็ตาม $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ยังคงมีค่า $\tan\delta$ ที่สูงเกินกว่าค่ามาตรฐาน ($\tan\delta \sim 1.00$) เพียงเล็กน้อย ซึ่งถือเป็นอุปสรรคที่สำคัญที่ยังคงปิดกั้นโอกาสของการเปลี่ยนแปลงเทคโนโลยีการผลิตตัวเก็บประจุไฟฟ้าขนาดจิวที่เปี่ยมไปด้วยประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยปริมาตรสูง เมื่อพิจารณาถึงปัจจัยของต้นทุนการผลิตพบว่า วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ประมาณ $900-1,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกส่วนมากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์จะอยู่ในช่วง $1,200-1,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงปัจจัยในหลายด้าน ๆ การพัฒนาปรับปรุงเพื่อลดค่า $\tan\delta$ ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงนับเป็นการลงทุนทางปัญญาที่คุ้มค่าเป็นอย่างยิ่ง นอกเหนือจากการได้มาซึ่งวัสดุไดอิเล็กตริกชนิดใหม่ องค์ความรู้และทฤษฎีใหม่ ๆ ที่เกิดขึ้นจากการศึกษาวิจัยยังถือได้ว่าเป็นผลลัพธ์ที่มีคุณค่าอย่างยิ่งอีกด้วย ด้วยเหตุดังกล่าวนี้ ในปัจจุบัน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึง

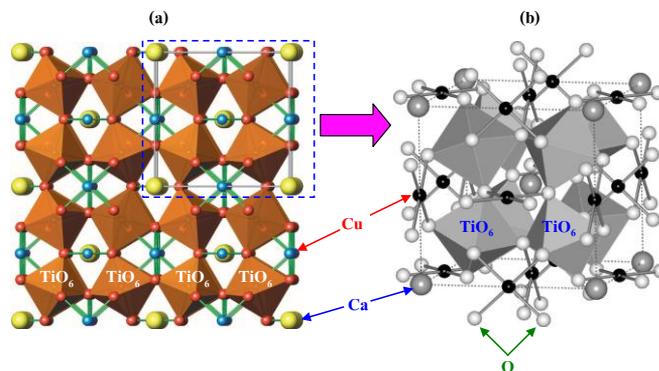
เป็นวัสดุเซรามิกที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางทั้งในด้านของการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงควบคู่กับการศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริก เนื่องจากประเด็นในเรื่องสาเหตุของการมีค่า ϵ' ที่สูงมากยังคงเป็นข้อถกเถียงกันอยู่จนถึงปัจจุบัน ดังนั้น ในบทความนี้จึงได้มุ่งเน้นที่จะนำเสนอพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกที่สำคัญต่าง ๆ ประกอบกับการนำเสนอวิธีการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ตลอดจนการนำเสนอในเรื่องของแบบจำลองสำคัญที่ใช้ในการอธิบายสาเหตุของการมีค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เพอรอฟสไคต์ (Subramanian et al., 2000) ดังแสดงในรูปที่ 1(a) และ 1(b) สูตรโครงสร้างในรูปทั่วไปของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ คือ $\text{AA}'_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ โดย 3 ใน 4 ของตำแหน่งไอออน A ถูกแทนด้วยไอออน A' ไอออนของแคลเซียม (Ca) อยู่ ณ ตำแหน่ง A ที่แต่ละมุมของลูกบาศก์และอีกหนึ่งไอออนอยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ภายในโครงสร้างของแต่ละลูกบาศก์ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้า (octahedra) ของ TiO_6 จำนวน 8 หน่วย โดยแต่ละหน่วยของทรงแปดหน้ามี

ลักษณะเอียงไปในทิศทางที่ก่อให้เกิดเป็นระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีออกซิเจนอยู่ ณ ตำแหน่งของมุมทั้งสี่ และที่กึ่งกลางของระนาบรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสจะเป็นตำแหน่งของทองแดง (Cu) ด้วยเหตุดังกล่าวนี้โครงสร้างของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงมีความเสถียรสูงกว่าวัสดุเพอรอฟสไคต์ทั่วไป เนื่องจากตำแหน่ง A มีปริมาณของ Ca อยู่เพียง 25 % ดังนั้นที่ว่าง ณ ตำแหน่งของ Ca จะถูกจำกัด ส่งผลให้โครงสร้างของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สูงมาก

โดยทั่วไปแล้ว วัสดุที่มีค่า $\epsilon' > 10^3$ เป็นวัสดุที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก นั่นคือสมบัติทางไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างผลึกอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ณ อุณหภูมิ T_c ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค neutron powder diffraction บ่งชี้ว่าวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกตามอุณหภูมิ แม้จะลดอุณหภูมิลงไปถึง 35 K ก็ตาม (Subramanian et al., 2000) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีความเสถียรที่สูงมากเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไคต์ชนิดอื่น ๆ เช่น BaTiO_3 ดังนั้นค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงไม่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก



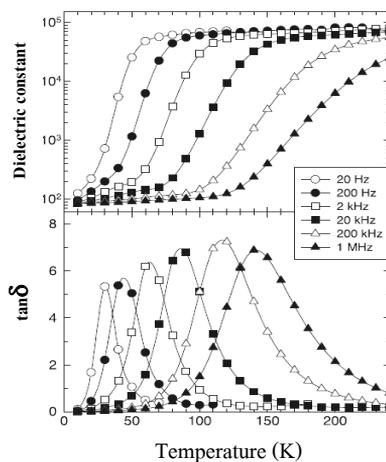
รูปที่ 1 (a) แบบจำลองโครงสร้างผลึก และ (b) โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
(ที่มา: ปรับปรุงจาก Homes et al., 2001; Subramanian et al., 2002 ตามลำดับ)

**พฤติกรรมการณ์เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและ
ความถี่ของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ในวัสดุ
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') เป็นสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุที่มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยเป็นตัวแปรพื้นฐานสำคัญที่เป็นตัวกำหนดวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับนำไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม “ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant)” ของวัสดุไดอิเล็กตริกทุกชนิดมักจะไม่วางที่คงที่ซึ่งใช้เรียกแต่จะมีการเปลี่ยนแปลงกับปัจจัยภายนอกต่าง ๆ มากมาย เช่น ความถี่และความเข้มข้นของสนามไฟฟ้า อุณหภูมิ ความชื้น ชนิดของขั้วไฟฟ้า และปัจจัยอื่น ๆ (Hence and West, 1990; Moulson and Herbert, 2003) ดังนั้น การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ เหล่านี้จึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งก่อนการตัดสินใจนำวัสดุใด ๆ ไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความถี่ของสนามไฟฟ้า จัดได้ว่าเป็นการศึกษาพื้นฐานที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ในช่วงความถี่ 20 Hz -

1 MHz สำหรับวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Homes et al., 2001) ค่า ϵ' มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ของสนามไฟฟ้า พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังแสดงในรูปที่ 2 สามารถสรุปเป็นประเด็นที่สำคัญได้ดังนี้

- (1) ที่ความถี่ประมาณ 20 Hz ค่า ϵ' มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 50 K และมีค่าประมาณ 10^5 เมื่อลดอุณหภูมิลดต่ำกว่า 50 K ค่า ϵ' มีค่าลดลงอย่างฉับพลัน โดยมีค่า $\epsilon' \sim 10^2$ ที่อุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์
- (2) ในช่วงอุณหภูมิที่ค่า ϵ' มีการลดลงอย่างฉับพลัน ค่า $\tan\delta$ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดเป็นพีคของ $\tan\delta$ พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้เรียกว่า “การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (dielectric relaxation)”
- (3) เมื่อเพิ่มความถี่ของสนามไฟฟ้า ช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการลดลงของค่า ϵ' และพีคของ $\tan\delta$ มีการเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงถึงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกที่สามารถกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน



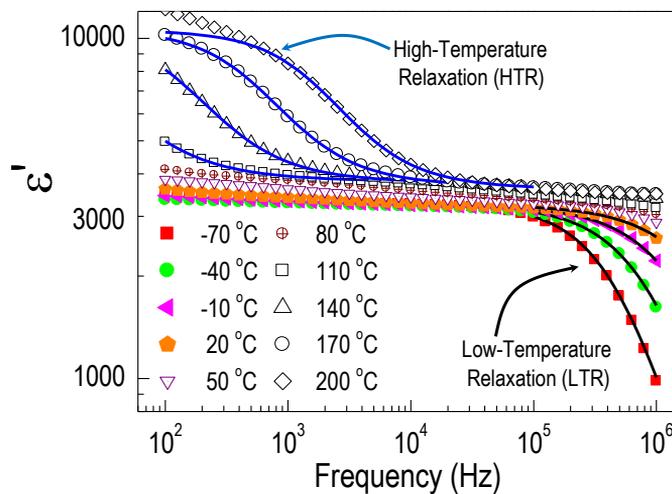
รูปที่ 2 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ของวัสดุผลึกเดี่ยว $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ความถี่ต่าง ๆ (ที่มา: Homes et al., 2001)

พฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

ค่า ϵ' เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกผ่านกระบวนการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (electric polarization) จากรูปที่ 3 เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในช่วง -70 ถึง 110 °C พบว่า ϵ' มีค่าคงที่เฉพาะในช่วงความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz เมื่อความถี่สูงขึ้นค่า ϵ' มีการลดลงอย่างรวดเร็วโดยทั่วไปแล้ว การตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าของการโพลาไรเซชันสามารถเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ช่วงหนึ่งเรียกว่า “เวลาของการผ่อนคลาย (relaxation time)” ดังนั้นในช่วงความถี่ต่ำ การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากเวลาในการกลับทิศของสนามไฟฟ้ายาวนานกว่าเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่สูงสนามไฟฟ้ามีการ

กลับทิศก่อนที่จะมีการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก ดังนั้นค่า ϵ' ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้น

ดังแสดงในรูปที่ 3 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นพลังงานของระบบที่เกี่ยวข้องกับการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกเพิ่มมากขึ้น ผลดังกล่าวนี้ทำให้การโพลาไรเซชันสามารถเกิดขึ้นในเวลาที่ยาวขึ้น ดังนั้นช่วงความถี่ที่สามารถก่อให้เกิดการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกจะขยายออกไปในช่วงความถี่ที่สูงขึ้นได้ การลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' ดังกล่าวนี้เรียกว่า กระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก จากรูปที่ 3 พบว่ามีกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้นใน 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิต่ำ (low-temperature relaxation, LTR) และช่วงอุณหภูมิสูง (high-temperature relaxation, HTR)



รูปที่ 3 กระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
(ที่มา: ปรับปรุงจาก Thongbai et al, 2012)

โพลาริเซชันและสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุ

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

โพลาริเซชันทางไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ทำให้เกิดการกระจัดระหว่างส่วนที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกและลบ โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 4 ประเภท คือ (1) อิเล็กทรอนิกส์โพลาริเซชัน (electronic polarization) (2) อะตอมมิกโพลาริเซชัน (atomic polarization) (3) ไดโพลโพลาริเซชัน (dipolar polarization) และ (4) การโพลาริเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างองค์ประกอบที่เป็นตัวนำและฉนวน (interfacial polarization) ผลการศึกษาพบว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าภายในเกรน (grains) ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และขอบเกรน (grain boundaries) แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเป็นเป็นฉนวน (Sinclair et al., 2002; Chung et al., 2004) ในปัจจุบัน เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าการเกิดโพลาริเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรน นั่นคือการโพลาริเซชันที่ขอบเกรน (grain boundary polarization) เป็นกลไกที่ส่งผลให้ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แสดงคุณสมบัติการมีค่า ϵ' ที่สูงมาก (Sinclair et al., 2002; Adams et al., 2006; Chung et al., 2004) โดยมีกลไกการโพลาริเซชันดังนี้ เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกประจุอิสระที่อยู่ภายในเกรนจะไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านขอบเกรนได้เนื่องจากคุณลักษณะทางไฟฟ้าที่เป็นชั้นฉนวน ส่งผลให้เกิดการสะสมประจุที่ขอบเกรน หรือที่เรียกว่าการโพลาริเซชันที่ขอบเกรน การโพลาริเซชันทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนมีความเข้มสูงมากและส่งผลให้วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีค่า ϵ' ที่สูงมาก

ตัวเก็บประจุชนิดที่ทำจากเซรามิก (ceramic dielectric capacitors)

ตามมาตรฐานของ The Electronics Industries Alliance (EIA) ได้แบ่งประเภทของตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดที่ทำจากเซรามิกออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ (Moulson and Herbert, 2003)

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวเก็บประจุที่มีความเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงมาก ค่าความจุไฟฟ้าต้องไม่เปลี่ยนแปลงกับความถี่และแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง มีค่าการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยปริมาตรต่ำและมีค่าการสูญเสียพลังงานที่ต่ำมาก ๆ ดังนั้น วัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาประดิษฐ์ต้องมีค่า $\tan\delta < 0.001$ และไม่จำเป็นต้องมีค่า ϵ' ที่สูงมาก (เช่น PbZrO_3 , $\epsilon' \sim 110$ และ $\tan\delta \sim 0.0028$) แต่ต้องมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยมาก เช่น วัสดุที่จะนำไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุรหัส COG ต้องมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิในช่วง -55 ถึง 125 °C น้อยกว่า ± 30 ppm/°C เมื่อเทียบกับค่า ϵ' ที่อุณหภูมิ 25 °C

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวเก็บประจุที่ไม่มีความเสถียรภาพทางความร้อนมากนักเมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุกลุ่ม 1 แต่มีค่าการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยปริมาตรสูงกว่าตัวเก็บประจุกลุ่ม 1 ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุรหัส X7R วัสดุที่จะนำไปประดิษฐ์ต้องมีค่า $\epsilon' > 1,000$ ต้องมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิในช่วง -55 ถึง 125 °C น้อยกว่า ± 15 % เมื่อเทียบกับค่า ϵ' ที่อุณหภูมิ 25 °C และต้องมีค่า $\tan\delta < 0.025$

กลุ่มที่ 3 เป็นตัวเก็บประจุที่ไม่ต้องการความเสถียรภาพทางความร้อนน้อยที่สุดใน 3 กลุ่มนี้ แต่มีค่าการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยปริมาตรมากที่สุด ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุรหัส Z5U วัสดุที่จะนำไปประดิษฐ์ต้องมีค่า $\epsilon' > 1,000$ ต้องมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิในช่วง 10 ถึง 85 °C อยู่ในช่วง $+22$ % ถึง -56 % เมื่อเทียบกับค่า ϵ' ที่อุณหภูมิ 25 °C และต้องมีค่า $\tan\delta < 0.04$

เทคนิคการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งในแง่มุมมองขององค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์ และความเป็นไปได้สำหรับการนำวัสดุไปประยุกต์ใช้งานจริง อย่างไรก็ตามค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ยังคงมีค่าที่สูงเกินกว่าค่ามาตรฐาน EIA แม้ว่าจะยังคงมีตัวแปรอื่น ๆ ที่เป็นตัวกำหนดคุณลักษณะของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการนำไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า เช่น การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงอุณหภูมิมาตรฐานของ EIA การเปลี่ยนแปลงของค่า ϵ' กับแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (dc bias) และการเสื่อมคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกตามเวลา แต่ปัจจัยหลักที่ต้องพิจารณาเป็นอันดับต้นๆ คือค่า $\tan\delta$ ของวัสดุ โดยอาศัยทฤษฎีตามแบบจำลองโครงสร้างทางจุลภาคจาก “ปรากฏการณ์ของตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (internal barrier-layer capacitance effect, IBLC effect)” และทฤษฎีการโพลาไรเซชันที่ขอบเกรน การลดค่า $\tan\delta$ ทำได้โดยการเพิ่มความต้านทานของขอบเกรนเพื่อ (1) กักเก็บประจุอิสระให้อยู่ภายในเกรนได้มากที่สุด และ (2) ลดจำนวนประจุที่จะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ส่งผลให้วัสดุมีค่า $\tan\delta$ ที่สูง

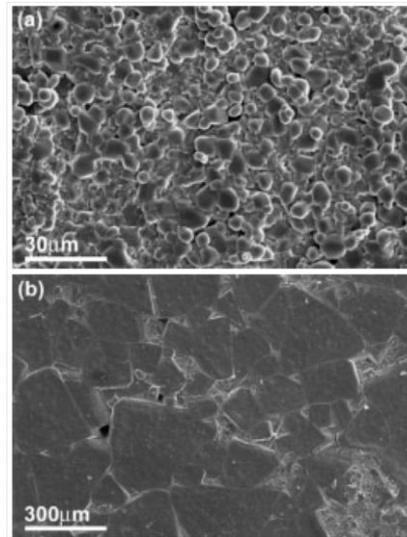
ขนาดเกรนเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างทางจุลภาคในลักษณะที่มีชั้นฉนวนขวางกั้นภายใน (internal barrier-layers) สลับกับส่วนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้ส่งผลให้วัสดุมีค่า ϵ' ที่สูงมาก ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการโพลาไรเซชันที่ชั้นฉนวนของขอบเกรน (Moulson

and Herbert, 2003) ค่า ϵ' ของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ IBLC จะมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางจุลภาคดังสมการ

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_{gb} d_g}{t_{gb}} \quad (1)$$

เมื่อ ϵ'_{gb} คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของขอบเกรน d_g และ t_{gb} คือขนาดของเกรนและความหนาของขอบเกรนตามลำดับ จากสมการที่ (1) ค่า ϵ' จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 และ 24 ชั่วโมงมีขนาดเกรนประมาณ 3-5 μm และ 100-300 μm ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าค่า ϵ' ของวัสดุทั้งสองมีค่าประมาณ 9,000 และ 280,000 (ที่ความถี่ 1 kHz) ตามลำดับ บ่งชี้ว่าได้อย่างชัดเจนถึงผลของขนาดเกรนที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังนั้นคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สามารถปรับปรุงได้โดยการควบคุมขนาดของเกรน

แม้ว่าการมีค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่ได้มีสาเหตุหลักมาจากผลของการโพลาไรเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุกับโลหะที่ประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้า แต่การโพลาไรเซชันที่ผิวสัมผัสภายนอกดังกล่าวนี้มีผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงค่า ϵ' ในช่วงความถี่ต่ำ โดยค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีการขึ้นกับวิธีการเตรียมและการเลือกใช้ขั้วไฟฟ้า (Krohns et al., 2007) ดังนั้น ทั้งชนิดและวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าจึงเป็นปัจจัยอีกประการที่ต้องพิจารณาก่อนการนำวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า

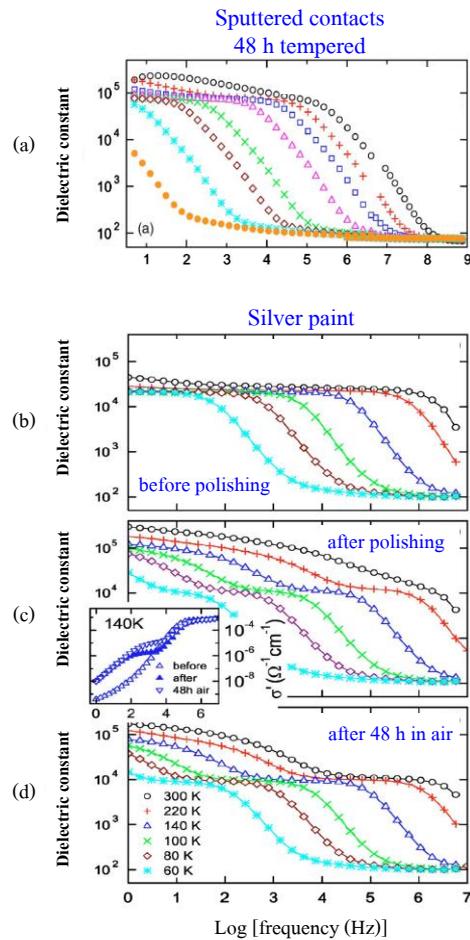


รูปที่ 4 ภาพถ่ายพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา (a) 3 ชั่วโมง และ (b) 24 ชั่วโมง (ที่มา: Adams et al., 2002)

จากผลการศึกษาดังรูปที่ 5(a) วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เคลือบด้วยทองคำเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้า (sputtered gold contact) มีค่า $\epsilon' \sim 10^5$ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แบบผลึกเดี่ยว (ดังแสดงในรูปที่ 2) การใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดเดียวกันแต่มีวิธีการเตรียมที่ต่างกันยังส่งผลอย่างมากต่อค่า ϵ' ดังแสดงในรูปที่ 5(b) ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ใช้กาวเงิน (silver paint) เป็นขั้วไฟฟ้าและทาลงบนผิวหน้าวัสดุที่ไม่ผ่านการขัด ค่า ϵ' มีค่าประมาณ $10^4 - 10^5$ จากนั้นเมื่อกำจัดขั้วไฟฟ้าเดิมออกรวมทั้งขัดชั้นผิวหน้าของวัสดุออกไป และทำขั้วไฟฟ้าใหม่อีกครั้ง ผลการทดลองพบว่าค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำของวัสดุเพิ่มขึ้นถึง 10^5 ดังแสดงในรูปที่ 5(c) และ (d) ผลดังกล่าวนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดขึ้นฉนวนชอตต์กี (Schottky barrier) ที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุกับขั้วไฟฟ้า โดยทฤษฎีแล้ว

ความแตกต่างระหว่างฟังก์ชันงาน (work function) ของสารกึ่งตัวนำกับโลหะเท่านั้นที่เป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปรากฏการณ์ชอตต์กี (Schottky effect) ที่ผิวสัมผัสดังกล่าวนี้ (Li et al., 2009) แต่การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของผิวหน้าวัสดุก็ตัวนำยอมส่งผลต่อฟังก์ชันงานของวัสดุ ดังนั้นได้ส่งผลต่อเนื่องถึงการเปลี่ยนแปลงค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Patterson et al. (2005) พบว่าการเจือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วย ZrO_2 สามารถลดค่า $\tan\delta$ ได้ ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทานไฟฟ้าของขอบเกรน ผลการศึกษาพบว่า ค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุ $0.1\%\text{ZrO}_2\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีค่าเท่ากับ 5,030 และ 0.016 ตามลำดับ (ที่ 1 kHz และ 300 K) ตามลำดับ



รูปที่ 5 ค่า ϵ' ในช่วงความถี่และอุณหภูมิต่างๆสำหรับวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ใช้เล็กโทรดและวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (ที่มา: ปรับปรุงจาก Krohns et al., 2007)

Kobayashi et al. (2005) พบว่าการเปลี่ยนสัดส่วนจำนวนโมลระหว่าง Ca และ Cu ได้ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังแสดงในรูปที่ 6 เมื่อปรับสัดส่วนจำนวนโมลของ Ca:Cu = 2:2 ($\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) ค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ มีค่าประมาณ 1,800 และ 0.02 เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริก เนื่องจากโครงสร้างผลึกตามสัดส่วนทางเคมีของ $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ การปรับสัดส่วนจำนวนโมลของ Ca:Cu ให้เปลี่ยนจาก 1:3 ไปเป็น 2:2 ได้ส่งผลให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (33.33 mol %) และ CaTiO_3

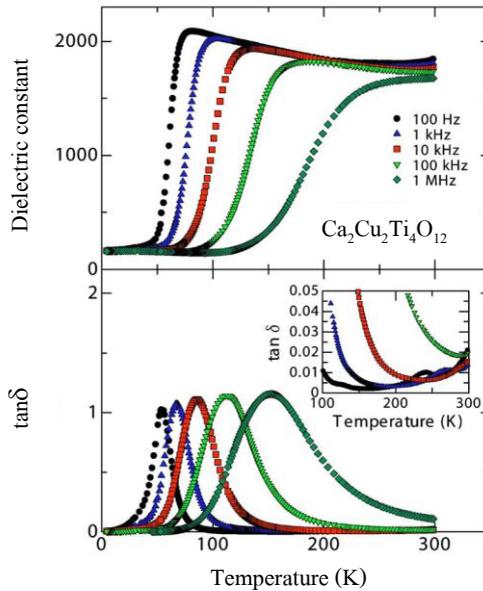
(66.67 mol %) ดังนั้นการลดลงของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ จึงมีสาเหตุหลักเนื่องมาจากกระบวนการคอมโพสิตที่เกิดขึ้นระหว่างสองเฟสดังกล่าว โดยทั่วไปแล้ว CaTiO_3 เป็นวัสดุที่มีค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ที่ต่ำมาก ($\epsilon' \sim 170$, $\tan\delta \sim 0.001$) (Moulson and Herbert, 2003) เมื่อเทียบกับวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังนั้นทั้งค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ของวัสดุ $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$) จึงมีค่าลดลง โดยเป็นไปตามกฎการผสมของ Lichtenecker ดังสมการ

$$\ln \epsilon'_{cal} = y \ln \epsilon'_{CCTO} + (1-y) \ln \epsilon'_{CTO} \quad (2)$$

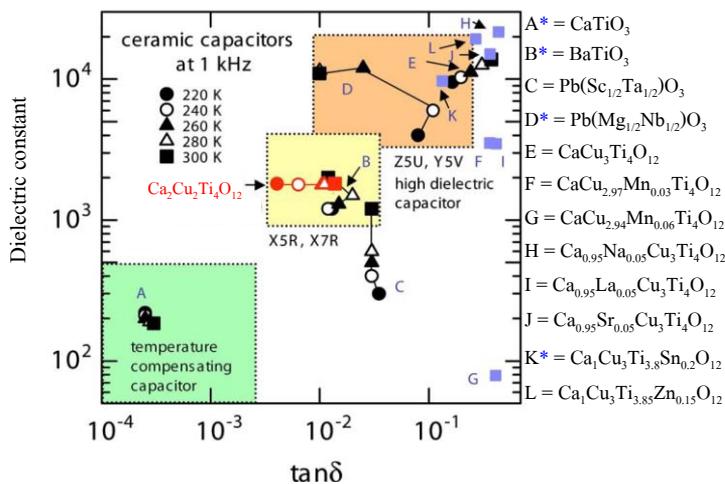
เมื่อ ϵ'_{cal} , ϵ'_{CCTO} และ ϵ'_{CTO} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ และ $CaTiO_3$ ตามลำดับ และ y คือ สัดส่วนโดยปริมาตรของ $CaCu_3Ti_4O_{12}$

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ ($CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$) กับ วัสดุ

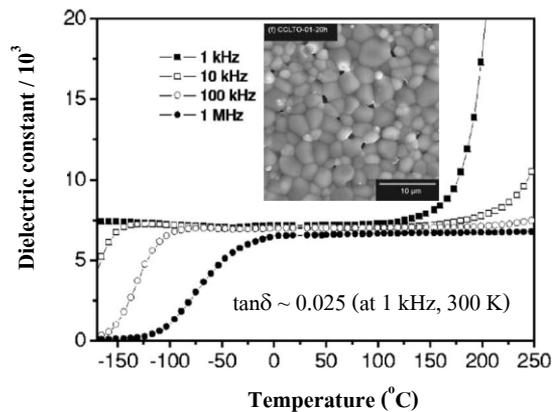
ไดอิเล็กตริกชนิดอื่น ๆ ที่ใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และใช้กันอยู่ในปัจจุบัน (ดังแสดงในรูปที่ 7) พบว่ามีความเป็นไปได้อย่างมากที่จะสามารถพัฒนาวัสดุ $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ เพื่อประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุกลุ่ม 2 และ 3 เช่นตัวเก็บประจุชนิด X7R และ X5R



รูปที่ 6 ค่า ϵ' และ $\tan \delta$ ของวัสดุเซรามิก $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ ที่ความถี่และอุณหภูมิต่าง ๆ (ที่มา: Kobayashi and Terasaki, 2005)



รูปที่ 7 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุในปัจจุบัน และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (ล้อมรอบด้วยกรอบสี่เหลี่ยม) ตามการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุชนิดกลุ่มต่าง ๆ (ที่มา: Kobayashi and Terasaki, 2005)



รูปที่ 8 การเปลี่ยนแปลงของค่า ϵ' กับอุณหภูมิในช่วง -150 ถึง 250 °C ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_{2.9}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ในช่วงความถี่ 1 kHz ถึง 1 MHz) (ที่มา: Shao et al., 2007)

วิธีการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่น่าสนใจอีกวิธี คือการเจือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วยไอออนของ La^{3+} ตามสมการเคมี $\text{CaCu}_{2.9}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Shao et al., 2007 ค่า ($\tan\delta$) มีค่าลดลงถึง 0.025 @ 1 kHz และ 300 K) โดยค่า ϵ' ยังคงมีค่าที่ค่อนข้างสูงโดยมีค่าประมาณ 7,500 และที่สำคัญยิ่งคือค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิไม่มากนักในช่วงอุณหภูมิ -150 ถึง 150 °C ที่ความถี่ 1 kHz โดยมีการเปลี่ยนแปลงที่น้อยกว่า ($\pm 15\text{ppm}/^\circ\text{C}$) ในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 125 °C ดังแสดงในรูปที่ 8 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุ $\text{CaCu}_{2.9}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากความผิดเพี้ยนขององค์ประกอบทางเคมีเริ่มต้น เนื่องจากรัศมีไอออนของ La^{3+} มีขนาดใหญ่กว่า Cu^{2+} มาก ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้เล็กน้อยมากที่การแทนที่นี้จะเกิดขึ้นได้ตามสูตรเคมีเริ่มต้น แต่มีความเป็นไปได้สูงมากที่ไอออนของ La^{3+} จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ca^{2+} เนื่องจากมีขนาดรัศมีไอออนที่ใกล้เคียงกัน และเกิดเป็นวัสดุ $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นเหตุผลประการแรกที่ทำให้ค่า $\tan\delta$ ลดลง จากนั้นไอออนของ Ca^{2+} ในส่วนที่ถูกแทนที่ด้วย La^{3+} อาจเกิดการรวมตัวกับไอออนของ Ti^{4+}

และ O^{2-} เกิดเป็นสารประกอบ CaTiO_3 ดังนั้นวัสดุเซรามิกตามสูตรทางเคมีของ $\text{CaCu}_{2.9}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แท้ที่จริงแล้วได้เกิดเป็นวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ผลดังกล่าวนี้ได้ส่งผลให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีค่า $\tan\delta$ ที่ต่ำมาก

เอกสารอ้างอิง

- Adams T. B., Sinclair D. C. and West A. R. (2002). Giant Barrier Layer Capacitance Effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics. *Adv. Mater.* 14: 1321-1323.
- Adams, T. B., Sinclair, D. C. and West, A. R. (2006). Characterization of Grain Boundary Impedances in Fine- and Coarse-Grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* 73: 094124-1-9.
- Chung, S. Y., Kim, I. D. and Kang, S. J. L. (2004). Strong Nonlinear Current-Voltage Behaviour in Perovskite-Derivative Calcium Copper Titanate. *Nature Mater.* 3: 774-778.
- Guo, X. and Waser, R. (2006). Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria. *Prog. Mater. Sci.* 51: 151-210.

- Hence, L. L. and West, J. K. (1990). Principles of Electronic Ceramics. (1st edition). New York: Wiley; 185-233.
- Homes, C. C., Vogt, T., Shapiro, S. M., Wakimoto, S. and Ramirez, A. P. (2001). Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. *Science* 293: 673-676.
- Kobayashi, W. and Terasaki, I. (2005). CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ Composite Dielectrics: Ba/Pb-Free Dielectric Ceramics with High Dielectric Constants. *Appl. Phys. Lett.* 87: 032902-1-3.
- Krohns, S., Lunkenheimer, P., Ebbinghaus, S. G. and Loidl, A. (2007). Broadband Dielectric Spectroscopy on Single-Crystalline and Ceramic CaCu₃Ti₄O₁₂. *Appl. Phys. Lett.* 91: 022910-1-3.
- Krohns, 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 Mater.* 10: 899-901.
- Li, M., Feteira, A. and Sinclair, D. C. (2009). Relaxor Ferroelectric-like High Effective Permittivity in Leaky Dielectrics/oxide Semiconductors Induced by Electrode Effects: A Case Study of CuO Ceramics. *J. Appl. Phys.* 105: 114109-1-8.
- Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (2003). Electroceramics. (2nd edition). New York: John Wiley & Sons Inc. 310-311.
- Patterson, E. A., Kwon, S., Huang, C. C. and Cann, D. P. (2005). Effects of ZrO₂ Additions on the Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Appl. Phys. Lett.* 87: 182911-1-3.
- Shao, S. F., Zhang, J. L., Zheng, P., Wang, C. L., Li, J. C. and Zhao, M. L. (2007). High Permittivity and Low Dielectric Loss in Ceramics with the Nominal Compositions of CaCu_{3-x}La_{2x/3}Ti₄O₁₂. *Appl. Phys. Lett.* 91: 042905-1-3.
- Sinclair, D. C., Adams, T. B., Morrison, F. D. and West, A. R. (2002). CaCu₃Ti₄O₁₂: One-Step Internal Barrier Layer Capacitor. *Appl. Phys. Lett.* 80: 2153-2155.
- Subramanian, M. A., Li, D., Duan, N., Reisner, B. A. and Sleight, A. W. (2000). High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases. *J. Solid State Chem.* 151: 323-325.
- Subramanian, M. A. and Sleight, A. W. (2002). ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ru₄O₁₂ Perovskites: High Dielectric Constants and Valence Degeneracy. *Solid State Sci.* 4: 347-351.
- Thongbai, P., Putasaeng, B., Yamwong, T. and Maensiri, S. (2012). Current-Voltage Nonlinear and Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics Prepared by a Simple Thermal Decomposition Method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 23:795-801.

