Thesis Title Effects of Additive Elements: Cesium, Cerium, Zirconium and Germanium on Crystal Structure and Dielectric Properties of Calcium Copper Titanate Ceramics

Author Mr. Worawut Makcharoen

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul Advisor

Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri Co-advisor

Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon Co-advisor

Dr. Sukum Eitssayeam Co-advisor

ABSTRACT

Since the discovery of the high dielectric constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) which has a high dielectric constant over 10000 at room temperature and is temperature independent over the temperature range ~ 100-400 K. The CCTO has the advantage for various applications such as capacitive elements in microelectronic devices. In this study, CCTO samples were prepared via the different processing techniques of ball milling and vibratory milling. Five types of dopants were selected with the variation of doping concentration. Characterization of the samples was

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

carried out using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Other physical properties such as, density, dielectric constant and loss angle were intensively studied.

It was observed that vibro-milling method gave CCTO ceramics with higher properties, such as dielectric constant at room temperature than that of ball-milling. The vibro-milled CCTO ceramics also possess excellent dielectric constant even at higher frequency (10 – 100 kHz) while their dielectric loss still under 0.1 at temperature not over 100^{o}C.

By the partial Mn -for Ti substitution of the Mn doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics, their dielectric loss was found to be suppressed remarkably while the dielectric constant (ε_r) still remains high. The sample $CaCu_3Ti_{3.76}Mn_{0.24}O_{12}$ exhibits a high ε_r over 1200 and a low dielectric loss below 0.06 at room temperature. Furthermore, the ε_r value of this sample shows rather independent with temperature. SEM micrographs show that no impurity was observed in the Mn doped CCTO ceramics which exhibit the dense microstructures without abnormal grains.

Influences of In_2O_3 doping on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics were investigated. Although the dopants produced a reduction in dielectric constants in CCTO, the dielectric constants of In doped CCTO were still high(ε_r ~ 24,250 for 2.0mol% In doped) and showed a temperature stability at high frequency. Low loss tangent of 0.02 at 1 kHz and at 60 ^{o}C were recorded for the 2.0 mol% sample. The loss tangent properties could be interpreted by the internal barrier layer capacitor model and the impedance measurement data.

For GeO_2 doping, the dopant addition produced a slightly smaller grain size. A reduction in dielectric constant was observed, but it still high. The 2 mol% GeO_2

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

doped sample exhibited a high dielectric constant > 26,000 at room temperature, at 1 kHz.

Finally, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics were doped with cesium and cerium atoms to possibly improve the electrical properties of these widely used ceramics. In all cases, pure phase perovskites were produced where cesium doping enhanced the grain growth and cerium doping produced grain growth inhibition. The cesium doping showed an improvement in loss tangent performance, in contrast to the cerium doping which showed a negative result. A high dielectric constant > 15,000 with a dielectric loss lower than 0.06 was observed for cesium 2.0 mol% doped at high frequencies.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลของธาตุเติมแต่ง ซีเซียม ซีเรียม เซอร์โคเนียม และเจอร์แมนเนียม ต่อโครงสร้างผลึก และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต

ผู้เขียน นายวรวุฒิ มรรคเจริญ

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

ศ. เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฑศิริ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

รศ. ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ดร. สุขุม อิสเสง่ียม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

เริ่มตั้งแต่มีการค้นพบวัสดุที่มีค่า คงที่ ไดอิเล็กทริกสูง แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($CaCu_3Ti_4O_{12}$) ซึ่งเป็นสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากกว่า 10,000 ที่อุณหภูมิห้อง และ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 ถึง 400 เคลวิน ซึ่งได้มีการพัฒนานำแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตไปใช้เป็นตัวเก็บประจุในแผลวงจรขนาดเล็ก โดยในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมเซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีที่แตกต่างกันคือ การบดผสมในขวดบด และ การผสมด้วยการสั่น เพื่อเปรียบเทียบ แล้วยังทำการเจือโดยเลือกธาตุเติมแต่งที่แตกต่างกันมาห้าชนิดแล้วทดลองเพิ่มปริมาณความเข้มข้น ส่วนการตรวจสอบลักษณะของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยการใช้การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และศึกษาสมบัติ ค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าสภาพสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

พบว่าวิธีการเตรียมเซรามิกด้วยการสั่นผสมทำให้แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าวิธีการบดผสมในขวดบด ซึ่งการบดผสมโดยการสั่นทำให้แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากในช่วงความถี่ 10 ถึง 100 กิโลเฮิร์ต ในขณะที่ค่าสภาพสูญเสียทางไดอิเล็กทริกยังคงมีค่าต่ำกว่า 0.1 ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

การแทนตำแหน่งไททาเนียมด้วยแมงกานีสของการเจือแมงกานีสในเซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตพบว่าค่าสภาพสูญเสียทางไดอิเล็กทริกยังอยู่ในเกณฑ์ที่เหมาะสมในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังมีค่าที่สูงโดยตัวอย่าง $CaCu_3Ti_{3.76}Mn_{0.24}O_{12}$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 1,200 และค่าสภาพสูญเสียทางไดอิเล็กทริก 0.06 ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังแสดงความเป็นอิสระต่ออุณหภูมิ ซึ่งภาพถ่ายจุลทรรศน์ได้แสดงว่าตัวอย่างเซรามิกมีความบริสุทธิ์ของเฟส มีความหนาแน่น และไม่มีการเติบโตของเกรนที่ผิดปรกติ

อิทธิพล ของการเจือ อินเดียมไดออกไซด์ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตได้ทำการตรวจสอบพบว่าการเจือทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงแต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นก็ยังคงมีค่าที่สูง (ประมาณ 24,250 สำหรับ การเจือ 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์ ของอินเดียม) และยังแสดงค่าคงที่ต่ออุณหภูมิในช่วงความถี่สูง ค่าสภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่า 0.02 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต และ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบในตัวอย่างที่เจือ 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์อินเดียม โดยค่าที่ลดลงของสภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายด้วยแบบจำลองตัวเก็บประจุรอยต่อระหว่างเกรน และข้อมูลการวัดค่าความต้านทาน

สำหรับการเจือเจอมันเนียมออกไซด์มีผลทำให้ขนาดของเกรนมีขนาดลดลงตามปริมาณการเจือที่เพิ่มขึ้น โดยพบการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก แต่ยังคงมีค่าที่สูงมากอยู่ โดยตัวอย่างเจือ 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์เจอมันเนียมให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 26,000 ที่อุณหภูมิห้องในความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต

สุดท้าย เซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่เจือด้วยซีเซียม และซีเรียม ซึ่งคลาดว่าการเจือจะช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้นนั้น พบว่าทุกตัวอย่างที่ทำการเจือได้เฟสเป็นเพอรอฟสไกด์ และตัวอย่างที่เจือด้วยซีเซียมส่งผลให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้น และการเจือด้วยซีเรียมทำให้เกิดการยับยั้งการเติบโตของเกรน การเจือซีเซียมช่วยปรับปรุงค่าสภาพสูญเสียทางไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้น ซึ่งให้ผลตรงกันข้ามการเจือซีเรียมที่แสดงผลในทางลบ โดยพบว่าที่ความถี่สูงตัวอย่างที่เจือด้วยซีเซียม 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 15,000 และมีค่าสภาพสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำกว่า 0.06

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved