ผลของปริมาณคอปเปอร์ต่อค่าแลตทิชพารามิเตอร์และสัณฐานวิทยาของผงผลึก CaCu_{3+x}Ti₄O_{12+x} ชมพูนุช พืชมาก*

Effect of Cu content on lattice parameter and morphology of $CaCu_{3+x}Ti_4O_{12+x}$

powders

Chompoonuch Puchmark*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000 Corresponding author. E-mail: chompoonuchp@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ (CaCu_{3+x}Ti₄O_{12+x}: CC(3+x)TO) แปรปริมาณร้อยละโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปริมาณ ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2 ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ระหว่าง 600 ถึง 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบความบริสุทธิ์ของเฟส เพอรอพสไกด์เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 850 °C ขึ้นไป ในทุกสัดส่วนของ Cu คำนวณหาค่า แลตทิซพารามิเตอร์ "a" พบว่าผงผลึกที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลของคอปเปอร์เป็น 3.1 เผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 900 °C มีค่าเป็น 7.391 Å ใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ของฐานข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 75-2188 ศึกษาสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราค (SEM) พบว่ามีลักษณะเกาะกันเป็นก้อน ค่อนข้างกลม ขนาดของ อนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.80 ถึง 0.89 µm มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณ Cu

ี้ คำสำคัญ: CaCu, Ti4O12 แลตทิชพารามิเตอร์ สัณฐานวิทยา

Abstract

In this research, calcium copper titanium oxide $(CaCu_{3+x}Ti_4O_{12+x}: CC(3+x)TO)$ powders were prepared by mixed oxide method under various precursor CuO from 2.8 to 3.2 mole percent and calcinated from 600 to 900 °C for 8 h. Phase formation was examined by X-ray diffraction technique (XRD). All of Cu-stoichiometry in CC(3+x)TO powders were found to contain pure phase perovskite above 850 °C. The calculated lattice parameter "a" with Cu = 3.1 mole percent and calcined at 900 °C was 7.391 Å whicj closed to that of reported in the basis of Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) data number 75-2188. The morphological evolution during calcinations temperature and Cu-stoichiometry were investigated using scanning electron microscopy (SEM). It was found that, the particles of calcined powders were seen as agglomeration and the morphological feature of particles approached to spherical shape. The average particle sizes tend to increase with increasing calcinations temperatures and increasing amount of Cu content.

Key words: CaCu₃Ti₄O₁₂, lattice parameter, morphology

บทนำ

้วัสดุที่มีค่าคงที่ใดอิเล็กทริกสูงมีความสำคัญในการนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์ใช้งานด้าน อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจ หน่วยกวามจำแบบสแตติกและแบบไคนามิก เป็นต้น ซึ่งเมื่อก่อนนี้ ้วัสดุที่ให้ค่าคงที่ใดอิเล็กทริกสูงใด้แก่พวกเฟร์โรอิเล็กทริก และรีแล็กเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO,) เลดเซอร์ โคเนตไททาเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมในโอเบต (Pb(Mg, Nb,)O,) โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้แปรผันกับอุณหภูมิ ซึ่งการที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับ ้อุณหภูมินี้ไม่เป็นที่พึงปรารถนาในการนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นอย่างมาก (Ni et al, 2006) เมื่อเร็วๆ นี้ ้มีการค้นพบวัสคที่มีโครงสร้างเพอรอพสไกค์ใหม่ ที่มีค่าไคอิเล็กทริกสงมาก ใช้งานในช่วงอณหภมิ กว้าง และหนึ่งในจำนวนนั้นก็คือแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ (Calcium copper titamium oxide: CaCu,Ti,O,,) หรือเรียกย่อๆ ว่า CCTO มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก มีแลตทิซพารามิเตอร์ a = b = c = 7.391(1) Å (Powder Diffraction File, 2000) ซึ่งมีค่าคงที่ใดอิเล็กทริก (ε) แทบจะไม่ขึ้นกับ อณหภมิ โดยมีค่าประมาณ 10,000 ในช่วงของอณหภมิตั้งแต่ 100 ถึง 600 K ทั้งในรปแบบของเซรามิก และผลึกเชิงเคี่ยว (Subramanian et al., 2000; Ramirez et al., 2000; Kim et al., 2002; Cohen et al., 2003) จากการศึกษาของ Bender และ Pan (2005) พบว่าเซรามิก CCTO มีค่าคงที่ใดอิเล็กทริกสูงมาก ถึง 11,700 ณ อุณหภูมิห้อง ได้มีการศึกษาถึงผลของการเพิ่มปริมาณ CuO เพื่อทำให้เกิดการแน่นตัวขึ้น ของวัสดุใดอิเล็กทริกในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ (Kim et al., 1999; Huang et al., 2001) ผล การศึกษาของ Fang และคณะ (2006) พบว่าเซรามิก CCTO ที่มีปริมาณสัคส่วนของ Cu = 3.1 มีความ ้หนาแน่นมาก มีความต้านทานไฟฟ้าน้อย ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นและมีรูพรุนน้อยลง มีค่าคงที่ไดอิ เล็กทริกสงเมื่อเทียบกับเซรามิก CCTO ที่มีปริมาณสัดส่วนของ Cu = 2.9 และ 3.0 และ Subramanian และคณะ (2000) ยังได้รายงานว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อสัดส่วนอัตราส่วนของ Cu/Ca ลดลง จาก 3.0 ถึง 2.85 จากรายงานที่มีมาก่อนข้างต้น พบว่าปริมาณ Cu จะมีผลต่อสมบัติของเซรามิก CCTO หลายอย่าง แต่ยังไม่มีรายงานถึงผลของปริมาณ Cu ต่อผงผลึกในระบบ CCTO ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึง

เลือกใช้การเตรียมผงผลึก CC(3+x)TO โดยใช้สัดส่วนจำนวนโมลของ Cu เป็น 2.8 ถึง 3.2 (หรือ CC(2.8)TO ถึง CC(3.2)TO) ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ศึกษาผลของปริมาณ Cu ที่มีต่อแลตทิซ พารามิเตอร์ เพื่อหาปริมาณ Cu และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ให้ได้ผงผลึกที่ใกล้เคียงกับฐานข้อมูล มาตรฐานที่สุด เพื่อนำไปทำเป็นเซรามิกที่ดีต่อไป

ระเบียบวิธีการวิจัย

เตรียมผงผลึก CC(3+x)TO ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ โดยใช้สารตั้งด้นแคลเซียมคาร์บอนเนต (CaCO₃) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ตามสัดส่วนจำนวนโมล Ca:Cu:Ti เป็น 1:(3+x):4 โดย x = -0.2, -0.1, 0, 0.1 และ 0.2 (หรือ Cu = 2.8 ถึง 3.2 หรือเขียนสัญลักษณ์ แทนได้เป็น CC(2.8)TO ถึง CC(3.2)TO) ดังสมการที่ (1)

$$CaCO_{3}(s) + (3+x)CuO(s) + 4(TiO_{2})(s) \rightarrow CaCu_{3+x}Ti_{4}O_{12+x}(s) + CO_{2}(g)$$
(1)

ทำการบดผสมเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ลูกบดอิตเทียมเซอร์โคเนียเป็นตัวบด และใช้ เอธิลแอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ 99.8 % เป็นตัวช่วยกระจายอนุภาค ทำการอบให้แห้งและคัดขนาดของ ผงผสมที่ได้โดยผ่านตะแกรงร่อน แล้วเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ด้วย อัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที ตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟสของผงผลึกที่ได้โดยใช้เทคนิคการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) คำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์ผงผลึก (Calligaris and Geremia) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกที่ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM) หาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจากภาพถ่าย SEM

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก CaCu_{3+x}Ti₄O_{12+x} เมื่อแปร ค่าร้อยละ โดย โมลของปริมาณคอปเปอร์เป็น 2.8, 2.9, 3.0, 3.1 และ 3.2 (x = -0.2, -0.1, 0, 0.1 และ 0.2) ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที แสดงดังรูป 1



ร**ูป 1** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก CaCu_{3+x}Ti₄O_{12+x} ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดย (●) CaCO₃, (�) CuO และ (■) TiO₂ เมื่อแปรค่าปริมาณร้อยละ โดย โมลของ Cu: (ก) CC(2.8)TO, (ข) CC(2.9)TO, (ค) CC(3.0)TO, (ง) CC(3.1)TO และ (ง) CC(3.2)TO

จากรูป 1 พบว่าผงผลึกของสารด้วอย่างที่เผาแคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C ยังมีเฟส ของสารตั้งด้นเหลืออยู่ และเริ่มก่อตัวเป็นผงผลึก CCTO ที่อุณหภูมิแกล ไซน์ตั้งแต่ 800 °C ขึ้นไป และ มีเฟสบริสุทธิ์เมื่อเผาแคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C ขึ้นไป ในเกือบทุกการแปรค่าปริมาณคอปเปอร์ (ยกเว้น Cu = 2.8 และ 3.2) สามารถระบุได้ว่ามีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก สอดกล้องกับเฟสของ CCTO ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 (Powder Diffraction File, 2000)

เมื่อคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์ผงผลึก (Calligaris and Geremia) ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800, 850 และ 900 °C ของทุกการแปรค่าปริมาณร้อยละโดย โมลของคอปเปอร์ (Cu) จะให้ก่าแสดงดังตารางที่ 1

อุณหภูมิการเผา	แลตทิชพารามิเตอร์ "a" (Å)					
แคลไซน์ (°C)	CC(2.8)TO	СС(2.9)ТО	CC(3.0)TO	CC(3.1)TO	CC(3.2)TO	
800	7.381	7.393	7.383	7.386	7.385	
850	7.381	7.382	7.385	7.389	7.388	
900	7.383	7.385	7.389	7.391	7.389	

ตาราง 1 ค่าแลตที่ซพารามิเตอร์ "a" ที่คำนวณได้ของผงผลึกในระบบ CCTO เมื่อแปรค่าปริมาณ ร้อยละ โดย โมลของ Cu ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2 และแปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์

จากตาราง 1 พบว่า ก่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ที่กำนวณได้ของผงผลึกในระบบ CCTO มี แนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแกลไซน์สูงขึ้น และเมื่อปริมาณจำนวนโมลของกอปเปอร์ สูงขึ้นจาก ร้อยละโดยโมล 2.8 ถึง 3.1 และเมื่อปริมาณของกอปเปอร์สูงเป็นร้อยละโดยโมลเท่ากับ 3.2 ก่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ที่กำนวณได้เริ่มลดลง ก่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ที่กำนวณได้ของผงผลึก CaCu_{3.1}Ti₄O_{12.1} (CC(3.1)TO) ที่เผาแกลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C มีก่าเป็น 7.391 Å ให้ก่าใกล้เคียงกับก่า แลตทิซพารามิเตอร์ "a" ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 CaCu₃TiO₄ มากที่สุด ซึ่งก่าที่ได้นี้ สอดกล้องกับผลการทดลองของ Kim และกณะ (2008) ได้กำนวณไว้ กราฟแสดงก่าแลตทิซพารา มิเตอร์ "a" กับปริมาณกอปเปอร์ของผงผลึกในระบบ CCTO ที่เผาแกลไซน์ ณ อุณหภูมิ 900 °C เทียบ กับก่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ในฐานข้อมูลมาตรฐาน แสดงดังรูป 2



ร**ูป 2** ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ของผงผลึก CCTO ที่เผาแกลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เมื่อแปรค่า ปริมาณร้อยละ โดยโมลของ Cu ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2

จากรูป 2 จะเห็นว่าปริมาณของคอปเปอร์มีผลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ของผงผลึกใน ระบบ CCTO โดยปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์ที่ 3.1 เป็นปริมาณที่ให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ใกล้เกียงกับฐานข้อมูลมาตรฐานมากที่สุด

ในตาราง 2 แสดงร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างแบบคิวบิกเพอรอพสไกด์ของผงผลึก CCTO ที่แปรค่าร้อยละ โดย โมลของปริมาณกอปเปอร์ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.1 และแปรค่าอุณหภูมิในการเผา แกลไซน์ตั้งแต่ 600 ถึง 900 °C การหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างแบบคิวบิกเพอรอพสไกด์ นี้ ได้จากการนำข้อมูลที่ได้จาก XRD มาคำนวณหาตามสมการ (2) (Swart and Shrout, 1982)

% perovskite phase =
$$\left(\frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{CaCO_3} + I_{CuO} + I_{TiO_2}}\right) \times 100$$
 (2)

ซึ่งสมการ (2) นี้นิยมนำมาใช้หาค่าความบริสุทธิ์ของสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบ เพอรอพสไกค์เชิงซ้อน โดย I_{perov}, I_{CaCO3}, I_{CuO} และ I_{TiO2} เป็นความเข้มของพีค (220), CaCO3, CuO และ TiO2 ตามลำดับ

อุณหภูมิการเผา	ร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ (%)					
แคลไซน์ (°C)	CC(2.8)TO	СС(2.9)ТО	CC(3.0)TO	CC(3.1)TO	СС(3.2)ТО	
600	18.93	18.06	21.78	18.63	18.21	
700	41.24	41.31	50.84	51.11	43.30	
800	85.55	79.06	85.59	84.65	80.50	
850	100	100	100	100	97.24	
900	95.09	100	100	100	97.73	

ตาราง 2 ก่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ของผงผลึกในระบบ CCTO เมื่อแปรก่าปริมาณ ร้อยละ โดย โมลของ Cu ตั้งแต่ 2.8-3.2 และแปรก่าอุณหภูมิในการเผาแกลไซน์

จากตาราง 2 แสดงก่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ของผงผลึก CCTO ที่เผา แกลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และที่ร้อยละโดยโมลของปริมาณคอปเปอร์ต่างๆ กัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิการ เผาแคลไซน์สูงขึ้นก่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์มีก่ามากขึ้น โดยมีความบริสุทธิ์เป็น ร้อยละ 100 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C ขึ้นไป ยกเว้นที่ปริมาณร้อยละโดยโมลของคอปเปอร์ เป็น 2.8 และ 3.2 เนื่องจากปริมาณของคอปเปอร์นั้นน้อยและมากเกินไปจึงทำให้ก่าร้อยละความ บริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ไม่เป็นร้อยละ 100 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณคอปเปอร์น้อยเกินไปทำให้ เกิดเฟสเพอรอพสไกด์ของ CCTO ไม่ครบ และในส่วนที่ปริมาณคอปเปอร์มากเกินไปนั้นทำให้เฟส ของ CuO ยังเหลืออยู่ จึงทำให้ก่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ลดลงนั่นเอง

จากข้อมูลที่ได้จากการ XRD การคำนวณก่าแลตทิซพารามิเตอร์ "a" และจากการหาร้อยละ ก่าความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกด์ จึงเลือกอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 900 °C มาทำการ ตรวจสอบลักษณะรูปร่างของผงผลึก CCTO ที่แปรค่าปริมาณร้อยละโดยโมลของคอปเปอร์ ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2 แสดงดังรูปที่ 3

รูป 3 เป็นภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก CCTO ที่แปร ค่าปริมาณร้อยละ โดย โมลของคอปเปอร์ ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2 และเผาแคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่ว โมง จากภาพถ่ายจะเห็นว่าสัณฐานวิทยาของผงผลึก CCTO มีปริมาณร้อยละ โดย โมลของคอป เปอร์ ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2 นั้น มีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยที่ลักษณะของอนุภาคเป็นก้อนค่อนข้างกลม เกาะกลุ่มกันมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละ โดย โมลของคอปเปอร์ และใหญ่ที่สุดที่ปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์เป็น 3.1 ขนาดของอนุภาค เฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.80 ถึง 0.89 μm ดังกราฟในรูป 4



ร**ูป 3** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณร้อยละจำนวนโมลของ Cu: (ก) 2.8, (ข) 2.9, (ก) 3.0, (ง) 3.1 และ (จ) 3.2



ร**ูป 4** ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก CCTO ที่เผาแคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เมื่อแปรค่าปริมาณร้อยละ โดยโมลของ Cu ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.2

จากกราฟในรูป 4 จะเห็นว่าแนวโน้มของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก CCTO ที่แปรค่า ปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์ มีแนวโน้มเดียวกันกับค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์ "a" ที่แสดง ในกราฟรูปที่ 2 จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณของคอปเปอร์มีส่วนสำคัญต่อค่าทิซพารามิเตอร์ "a" ในโครงสร้าง (Li *et al.*, 2005)

สรุปผลการทดลอง

ผลของปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์ต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์และสัณฐานวิทยาของ ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์นั้นพบว่ามีแนวโน้ม ให้ก่าแลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้น และขนาดของอนุภากใหญ่ขึ้นตามปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอป เปอร์ตั้งแต่ 2.8 ถึง 3.1 เมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์เป็น 3.2 ค่าทั้งสองมีแนวโน้ม ลดลง เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์และปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปปอร์ที่ได้จากการ ทดลองนี้เพื่อให้ได้โดยค่าของแลตทิซพารามิเตอร์ "a" ใกล้เกียงกับฐานข้อมูลมาตรฐานที่สุด คือ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณร้อยละ โดยโมลของคอปเปอร์เป็น 3.1 (CC(3.1)TO)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมสึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ได้รับ กวามสะดวกในการใช้เกรื่องมือทดการทดลอง ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาสาสตร์ มหาวิทยาลัย นเรศวร และผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันฆศิริ และรองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวัด ในห้องปฏิบัติการอิเล็กโทรเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

เอกสารอ้างอิง

- Bender, B.A. and Pan, M-J. (2005). The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Mat. Sci. Eng. B, 117*, 339-347.
- Cohen, M.H., Neaton, J.B., He, L. and Vanderbilt, D. (2003). Extrinsic models for the dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. J. Appl. Phys., 94 (5), 3299-3306.
- Calligaris, M. and Geremia, S. *X-ray powder program version 1.20A*, Department of Chemical Sciences, University of Trieste, Via Licio Giorgeri 1, 34100 Trieste, Italy
- Fang, T., Mei, L. and Ho, H. (2006). Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrierlayer structure, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu₃Ti₄O₁₂. Acta Materialia, 54, 2867-2875.
- Huang, C-L., Wang, M-H. and Yu, C-C. (2001). Low firable BiNbO4 based microwave dielectric ceramics. *Ceram. Int.*, 27, 343-350.
- Kim, D-W., Kim, T-G., Hong, K.S. (1999). Low-firing of CuO-doped anatase. *Mater. Res. Bull.*, 34 (5), 771–781.
- Kim, Y.J., Wakimoto, S., Shapiro, S.M., Gehring, P.M. and Ramirez, A.P. (2002). Neutron scattering study of antiferromagnetic order in CaCu₃Ti₄O₁₂, *Solid State Commun.*, 121, 625-629.
- Kim, K-M., Lee, J-H., Lee, K-M., Kim, D-Y., Riu, D-H. and Lee, S.B. (2008). Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Mater Res Bull.*, 43, 284-291.
- Li, G-L., Yin, Z. and Zhang, M-S. (2005). First-principles study of the electronic and magnetic structures of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Physics Letters A*, 344, 238-246.

- Ni, L., Chen, X.M., Liu, X.Q. and Hou, R.Z. (2006). Microstructure-dependent giant dielectric response in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Solid State Commun.*, *139*, 45-50.
- Powder Diffraction File, Card No. 75-2188. (2000). Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4. International Centre for Diffraction Data (ICDD).
- Ramirez, A.P., Subramanian, M.A., Garbel, M., Blumberg, G., Li, D., Vogt, T. and Shapiro, S.M. (2000). Giant dielectric constant response in copper-titanate. *Solid State Commun.* 115, 217– 222.
- Subramanian, M.A., Dong, L., Resiner, B.A. and Sleight, A.W. (2000). High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ phases. *J. Solid State Chem.*, *151*, 323–325.
- Swart, S.L. and Shrout, T.R. (1982). Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.*, *17*, 1245-1250.