

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล
และ
วิธีโซล-เจลโดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)

นายชวัลรัตน์ มาสิงบุญ
ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5280021

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล โดยใช้ PVP

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: นายชิวาลรัตน์ มาสิงบุญ คณะวิทยาศาสตร์และ
วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระ
เกียรติ จังหวัดสกลนคร

อีเมล: chivalrat@hotmail.com; chivalrat.m@ku.th

ระยะเวลาโครงการ:

บทคัดย่อ: สังเคราะห์วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยวิธีผสมผสานระหว่างโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ และวิธีโซล-เจลโดยใช้ PVP (Poly-vinyl-pyrrolidone) จากนั้นนำไปแคลไซน์ในบรรยากาศที่อุณหภูมิ 800 °C 900 °C และ 1000 °C เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์วัสดุผงที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD TEM และ EDX จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเริ่มปรากฏเฟสโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิ 800 °C และพบเฟสโครงสร้างของ CaTiO_3 CuO และ TiO_2 เป็นเฟสเจือปน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าวัสดุผงมีขนาดอนุภาค 30 nm ถึง 500 nm และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX พบว่าวัสดุผงมีองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ แคลเซียม ทองแดง ไททาเนียม และออกซิเจน ซึ่งยืนยันว่าเป็นองค์ประกอบของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ นำวัสดุผงที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลโดยใช้ PVP (Poly-vinyl-pyrrolidone) ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C มาอัดเม็ด และเผาขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์เซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเริ่มปรากฏเฟสโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และพบเฟสโครงสร้างของ CaTiO_3 เป็นเฟสเจือปน และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าเซรามิกมีขนาดเกรน $1.86 \pm 0.69 \mu\text{m}$ ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงประมาณ 10^3 - 10^4 และพบพฤติกรรมการผ่อนคลายคล้ายเดบาย (Debye-like relaxation) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวสามารถอธิบายโดยอาศัยแบบจำลองทางโครงสร้าง ซึ่งวงจรสมมูลประกอบไปด้วยส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ขอบเขตโดเมนที่เป็นฉนวน และขอบเขตเกรนที่เป็นฉนวน

คำหลัก : ไดอิเล็กตริก; Calcium copper titanat; นาโนคริสตัลไลน์; กระบวนการสังเคราะห์วัสดุผง; Oxygen vacancies

Abstract

Project Code : MRG5280021

Project Title : Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by Hydrothermal method and Sol-gel route using PVP

Investigator : Mr. Chivalrat Masingboon , Faculty of Science and Engineering,
Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province
Campus.

E-mail Address : chivalrat@hotmail.com; chivalrat.m@ku.th

Project Period :

Abstract: Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were synthesized by modified Sol-gel method with Hydrothermal and simple modify sol-gel using PVP (Poly-vinyl-pyrrolidone). The precursor was calcined at 800, 900 and 1000 °C in air for 8 h to obtain nanocrystalline powders of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. The calcined $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were characterized by XRD, SEM, TEM, and EDX. The XRD results indicated that all calcined samples have a typical perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ structure and a small amount of CaTiO_3 , CuO and TiO_2 . TEM micrographs showed particle size 30 - 500 nm and EDX results showed elements of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders have calcium, copper, titanium and oxygen. Sintering of the powders, which were synthesized by simple modify sol-gel using PVP (Poly-vinyl-pyrrolidone) and was calcined at 800 °C in air for 8 h, was conducted in air at 1100 °C for 16 h. The XRD results indicated that all sintered samples have a typical perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ structure and a small amount of CaTiO_3 . SEM micrographs showed the average grain sizes of $1.86 \pm 0.69 \mu\text{m}$ for the sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. The sintered samples exhibit a giant dielectric constant, ϵ' of $\sim 10^3$ - 10^4 . The prepared $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics investigated displayed a similar dielectric behavior. Specifically, they exhibited a Debye-like relaxation and showed a giant dielectric response with giant dielectric constant, ϵ' , of $\sim 10^3$ - 10^4 . The dielectric behavior of samples can be explained based on a microstructural model. This microstructural model and its equivalent circuit consist of a series connection with semiconducting domain interior, insulating domain boundary and insulating grain boundary.

Keywords : Dielectrics; Calcium copper titanat; Nanocrystalline; Powder processing; Oxygen vacancies

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
บทที่ 1 Executive summary และ วัตถุประสงค์	1
- Executive summary	1
- วัตถุประสงค์	3
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	4
- การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO	4
- การศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมได้	4
- การศึกษาลักษณะของวัสดุ CCTO ที่ผ่านการเผาผนึก	5
- การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ	5
- การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเทียบกับทฤษฎี	
- เพื่ออธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่	5
- อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	6
บทที่ 3 ผลการทดลอง	7
- การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	7
- การสังเคราะห์วัสดุ CCTO ด้วยวิธีโซเจล	
โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)	13
บทที่ 4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	23
ภาคผนวก	25
- วิธีการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม	26
- รูปแบบมาตรฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	28
- Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	34

บทที่ 1

Executive summary และ วัตถุประสงค์การวิจัย

1. Executive summary

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ วิธีโซล-เจล โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) โดย วัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C และ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ต่อจากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ส่วนวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) วัสดุผงที่เตรียมจะนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยทำการวิเคราะห์มวลที่หายไปของสารผสมตั้งต้นเมื่อเวลาเปลี่ยนไปด้วยเทคนิค TG-DTA ต่อจากนั้นนำวัสดุผงมาวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พูเรียแทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDX)

จากการวิเคราะห์มวลที่หายไปของสารผสมตั้งต้นเมื่อเวลาเปลี่ยนไปด้วยเทคนิค TG-DTA พบว่า วัสดุผสมเริ่มต้นเกิดการสลายตัว และการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 500 °C เป็นต้นไป เพราะฉะนั้นจะทำการแคลไซน์เพื่อเตรียมวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 °C เป็นเวลา 8 h

จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า วัสดุผงที่เตรียมได้ประกอบไปด้วยเฟสของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของ CuO , CaTiO_3 และ TiO_2 เป็นเฟสเจือปน

จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียแทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR) พบรูปแบบสเปกตรัมการดูดกลืนของ Ti ไออน

จากผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDX) พบว่าวัสดุผงมีองค์ประกอบของธาตุ แคลเซียม (Ca) ทองแดง (Cu) ไททาเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD FT-IR และ EDX ให้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องไปในทางเดียวกัน และยืนยันได้ว่าวัสดุผงที่เตรียมได้ คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าวัสดุผงที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 30 - 80 นาโนเมตร และมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้เลือกวัสดุผงที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจล โดยใช้ PVP ไปอัดเม็ด และเผาผนึกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง เพื่อทำการศึกษาคูณสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาพื้นผิวของเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้ พบว่า ขนาดเกรน 1.86 ± 0.62 ไมโครเมตร ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย และการวิเคราะห์ขนาดพบว่าขนาดเกรนมีขนาดสม่ำเสมอ

ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ -50°C ถึง 200°C และที่ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงประมาณ 10^4 ณ ความถี่ 100 kHz และพบพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายคล้ายเดอบาย (Debye-like relaxation) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ จากพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายดังกล่าวนำมาศึกษาตาม Arrhenius law พบว่า E_a (activation energy) เท่ากับ 0.172 eV ซึ่งค่าดังกล่าวสอดคล้องกับค่าพลังงานของเกรนที่มีสภาพเป็นตัวนำ ต่อจากนั้นเพื่อความชัดเจนของพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกสูงของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ดังกล่าว จึงนำพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกไปวิเคราะห์กับแบบจำลองทางโครงสร้าง (microstructural model) ซึ่งแบบจำลองทางโครงสร้างมีวงจรสมมูลประกอบไปด้วยส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ขอบเขตโดเมนที่เป็นฉนวน และขอบเขตเกรนที่เป็นฉนวน จากผลการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยใช้แบบจำลองทางโครงสร้าง พบว่า พฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกสูงของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นไปตามแบบจำลองทางโครงสร้าง ซึ่งแสดงว่า ในวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ประกอบไปด้วย 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 คือ เกรน (grain) ที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นตัวนำ ส่วนที่ 2 และ 3 คือ ขอบเกรน และขอบเขตโดเมน ที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นฉนวน และความต้านทานของขอบเขตโดเมนมีค่ามากกว่าความต้านทานของขอบเขตเกรน และความต้านทานของขอบเขตโดเมน แต่ถึงอย่างไรคุณสมบัติการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงยังคงมีการค้นหาและอภิปรายผลต่อไปยังไม่มีข้อสรุปว่าคุณสมบัติดังกล่าวเกิดจากอะไร ซึ่งเป็นสิ่งที่ท้าทายของนักวิจัยต่อไป

องค์ความรู้ด้านวิจัยของดุษฎีนิพนธ์นี้ สามารถนำไปสู่แนวทางการศึกษาหรือการพัฒนาโครงการวิจัยในระดับต่อไป โดยเฉพาะในปัจจุบัน การพัฒนา และการแข่งขันในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ต้องการวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งจะทำให้วัสดุอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์มีขนาดเล็กลง และการพัฒนาการเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มของวัสดุนี้สามารถพัฒนาวัสดุสำหรับไปใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และสิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory devices) เป็นต้น ซึ่งจะส่งผลให้ประเทศสามารถแข่งขันกับต่างประเทศในเวทีโลกได้ในอนาคต

2. วัตถุประสงค์การวิจัย

1. สังเคราะห์และวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมโดยวิธีด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ วิธีโซล-เจล โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)
2. วิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมโดยวิธีด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ วิธีโซล-เจล โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)
3. ศึกษาพฤติกรรมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้
4. อธิบายพฤติกรรมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้

บทที่ 2

วิธีทดลอง

1. การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO

ในงานวิจัยนี้ดำเนินการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO 2 วิธี ได้แก่

1.1 การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ผสมสารละลายโซ่ขาวโดยใช้อัตราส่วนระหว่างโซ่ขาวต่อน้ำกลั่นในอัตราส่วน 3:2 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเติมสารตั้งต้น $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ลงในน้ำกลั่น ปริมาตร 5 ml ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็ก นำสารละลายที่ได้ผสมลงในสารละลายโซ่ขาวที่เตรียมก่อนหน้านี้ ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กต่อจากนั้นเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล โดยให้อุณหภูมิที่ 150 °C และ 200 °C ระยะเวลา 8 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีดำ ตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกชั้นระหว่างตะกอนและของเหลว จะได้สารละลายที่มีลักษณะแยกชั้นระหว่างของเหลวและตะกอน จากนั้นเทสารละลายออกให้มากที่สุดและให้ความร้อนจนตะกอนแห้ง แล้วทำการบด นำวัสดุผงที่เตรียมได้ไปแคลไซน์วัสดุผงที่อุณหภูมิที่ 800 900 และ 1000 °C นาน 8 ชั่วโมง และนำสารตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริกด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

1.2 การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ด้วยวิธีโซเจลโดยใช้ PVP

ผสมสารตั้งต้น ได้แก่ calcium acetate hydrate , copper(II) acetate , titanium diisopropoxide bis (2 , 4 pentanedioate) , polyvinylpyrrolidone (PVP) และ de-ionization water ในอัตราส่วน metal : PVP : de-ionization water เท่ากับ 1 : 1.5 : 100 นำของเหลวที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวมาทำให้แห้งใน water bath ที่อุณหภูมิ 60 °C นำสารที่แห้งแล้วมาวิเคราะห์ด้วย TGA-DTA เพื่อประมาณอุณหภูมิการสลายตัว และการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้นในวัสดุผสมตั้งต้น จากนั้นนำสารที่เตรียมได้แคลไซน์ที่ 600 , 700 และ 800 °C เป็นเวลา 8 h และนำสารตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริกด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2. การศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมได้

2.1 TGA-DTA วัสดุผง CCTO ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิค Thermogravimetric-differential thermal analysis (TGA-DTA) เพื่อประมาณอุณหภูมิของการสลายตัว (decomposition) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase change) ที่เกิดขึ้นในวัสดุตั้งต้นผสมที่เตรียมได้ โดยในการทดลองผงวัสดุตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 °C/นาที ในช่วงอุณหภูมิ 20-1000 °C

2.2 X-ray diffraction (XRD) เทคนิค XRD จะถูกใช้เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (crystal phase identification) และยังสามารถหาขนาดของผลึก (crystallite size, D) ได้โดยพิจารณาจาก line

broadening ของพีค XRD ที่เกิดขึ้นและใช้สมการของ Scherrer (Scherrer formula) คำนวณหา D จาก

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

โดยที่ θ คือมุมเลี้ยวเบน, λ คือความยาวคลื่นของ X-ray (ในกรณีของ $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406$) k คือค่าคงที่ ($=0.89$) และ β คือ line width at half maximum (LWHM) ซึ่ง

$$\beta = \sqrt{\beta_0^2 - \beta_i^2}$$

โดยที่ β_0 และ β_i คือ LWHM จากพีค X-ray ที่วัดได้และจากอิทธิพลของเครื่องมือ (วัดโดยใช้วัสดุสอบเทียบ) ตามลำดับ

2.3 FT-Infrared Spectroscopy (FT-IR) ใช้สำหรับศึกษาเพื่อหาข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับวิธีที่โมเลกุลที่ดูดกลืนอินฟราเรดว่าเกาะเป็นพันธะกันกับผิว และยังบอกข้อมูลทางโครงสร้างของของแข็งอีกด้วย

2.4 SEM และ TEM และ EDX ใช้สำหรับหาขนาดอนุภาคและลักษณะสัญญาณของวัสดุผง และวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุผง

3. การศึกษาลักษณะของวัสดุ CCTO ที่ผ่านการเผาผนึก

วัสดุผงที่เตรียมได้จะถูกนำมาอัดขึ้นรูปและศึกษาพฤติกรรมการเผาผนึก (sintering) วัสดุผง CCTO เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C ในอากาศ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการลดและเพิ่มอุณหภูมิต่ำๆ ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{นาท}$) วัสดุที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะถูกศึกษาลักษณะโดยเทคนิค XRD และวัสดุตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำไปศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) โดยเทคนิค SEM

4. การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิค Impedance analysis และ Broad-band dielectric spectrometry และศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ϵ_r และศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่า $\tan \delta$ ที่ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ที่โวลเตจการสั่น (oscillation voltage) 1 V โดยใช้อุณหภูมิในช่วง -50 ถึง 200°C

5. การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเทียบกับทฤษฎีเพื่ออธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง

ในส่วนนี้จะทำการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเปรียบเทียบกับเชิงทฤษฎีเพื่ออธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ CCTO โดยจะพิจารณาจากผลการวัดค่า dielectric dispersion (ϵ' และ ϵ'') และเทียบกับแบบจำลองของ Cole-Cole หรือแบบจำลองอื่น เช่น Maxwell-Wagner model หรือ Internal boundary barrier capacitors (IBLC) model และ Microstructural model เป็นต้น เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกและสามารถอธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุนี้ได้

6. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

สถานที่ทำการวิจัยคือ

- คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร
- ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยมีดังต่อไปนี้คือ

คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติจังหวัดสกลนคร

1. Econ Fume Cupboard Flume hood
2. Standard hot plate with magnetic stirrer facility x 5

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1. Lenton furnace (box/ maximum temperature operation at 1200°C)
2. Lenton furnace (tube/ maximum temperature operation at 1500°C)
3. Raman spectroscopy (Jobin Yvon/Atago-Bussan T-64000), France
4. Mikasa Spincoater 1H-D3, Japan
5. Polaron SC500 Sputter Coater + Polaron CA508 Evaporation PSU
6. Sanyu Denshi SC-701H Quick Coater, Japan
7. Milli-Q Water Purification System
8. Transmission Electron Microscope (FEI, TECNAI G2 20, USA)
9. Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FEI, TECNAI G2 20, USA)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1. Scanning electron microscope (LEO SEM 1450VP, UK)
2. Pyris Diamond TG/DTA (PerkinElmer Instrument, USA)
3. FT-IR spectrometer (Spectrum One)

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

1. X-ray diffractometer (Phillips PW1830 Cienerator, PW3710 mpd control), The Netherlands

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

1. Hewlett Packard 4194A Impedance Gain Phase Analyzer

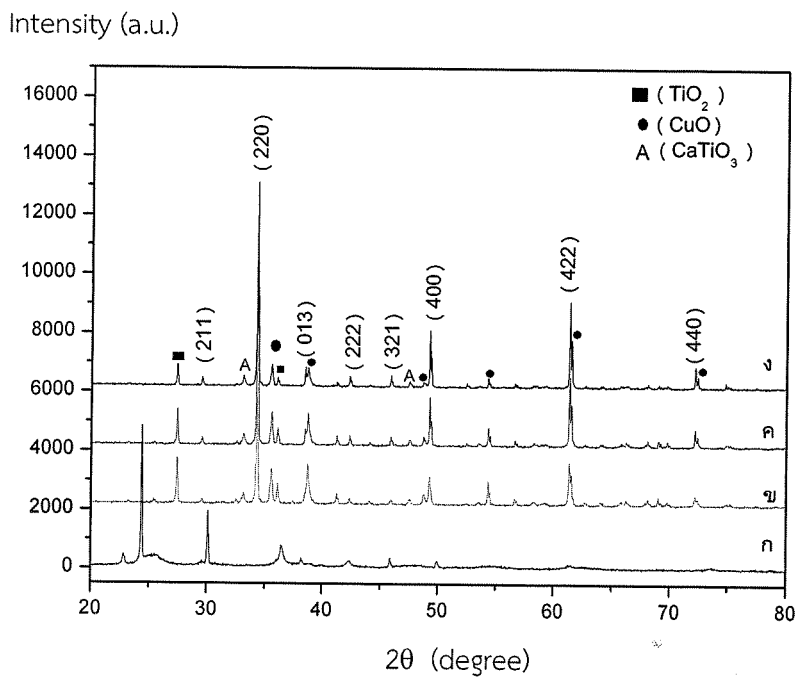
บทที่ 3

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

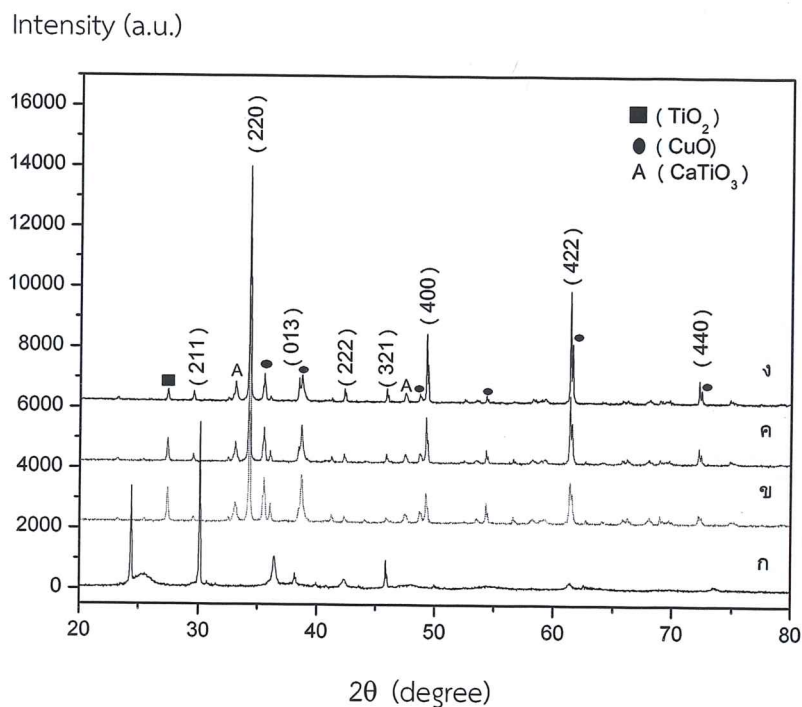
1. การสังเคราะห์วัสดุผง CCTO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1.1 ผลการตรวจสอบเฟสของสารตั้งต้นและวัสดุผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ XRD (X-ray Diffractometer)

จากการตรวจสอบเฟสของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้ ภายใต้สภาวะที่ต่างกัน ด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ



ภาพที่ 1.1 แสดงสเปกตรัม XRD ของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้โดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (ก) สารตั้งต้น (ข) แคลไซน์ 800 °C (ค) แคลไซน์ 900 °C (ง) แคลไซน์ 1000 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

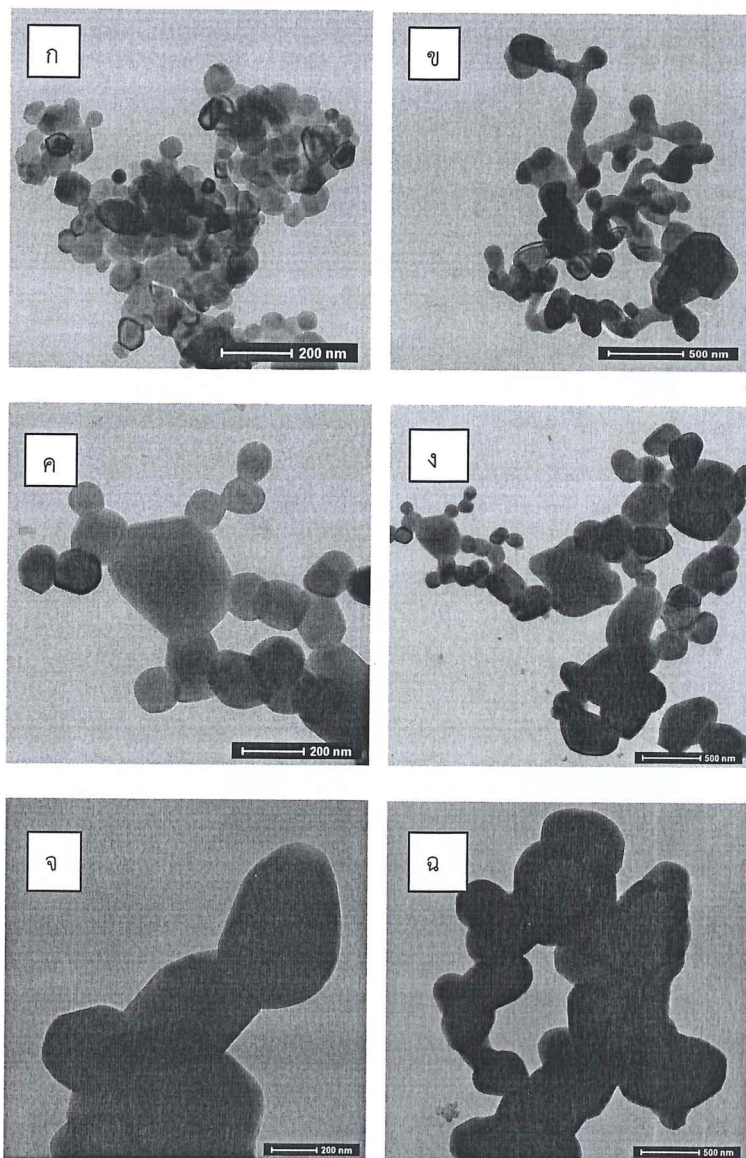


ภาพที่ 1.2 แสดงสเปกตรัม XRD ของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้โดยเทคนิค ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (ก) สารตั้งต้น (ข) แคลไซน์ 800°C (ค) แคลไซน์ 900°C (ง) แคลไซน์ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์วัสดุผงที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD พบว่าเฟสของ CCTO (JCPDS card no. 75-2188) ในวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C 900°C และ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง มีสารประกอบเจือปนที่เหลือตกค้าง ได้แก่ TiO_2 (JCPDS card no. 87-0920) CuO (JCPDS card no. 80-0076) และ CaTiO_3 (JCPDS card no. 82-0228) สันนิษฐานว่า TiO_2 ที่ปรากฏขึ้นเกิดจากไทเทเนียมส่วนเกินที่เหลือจากการเข้าทำปฏิกิริยาเพื่อเกิดเป็น CCTO และบางส่วนเข้าทำปฏิกิริยาเกิดเป็น CaTiO_3 และ CuO จากข้อบกพร่องในการกระจายตัวในลูกบาศก์ของทองแดงและกลายเป็นส่วนเกินที่เหลือจากการเข้าทำปฏิกิริยา

1.2 ผลการตรวจสอบขนาดอนุภาคของวัสดุผงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน TEM (Transmission Electron Microscope)

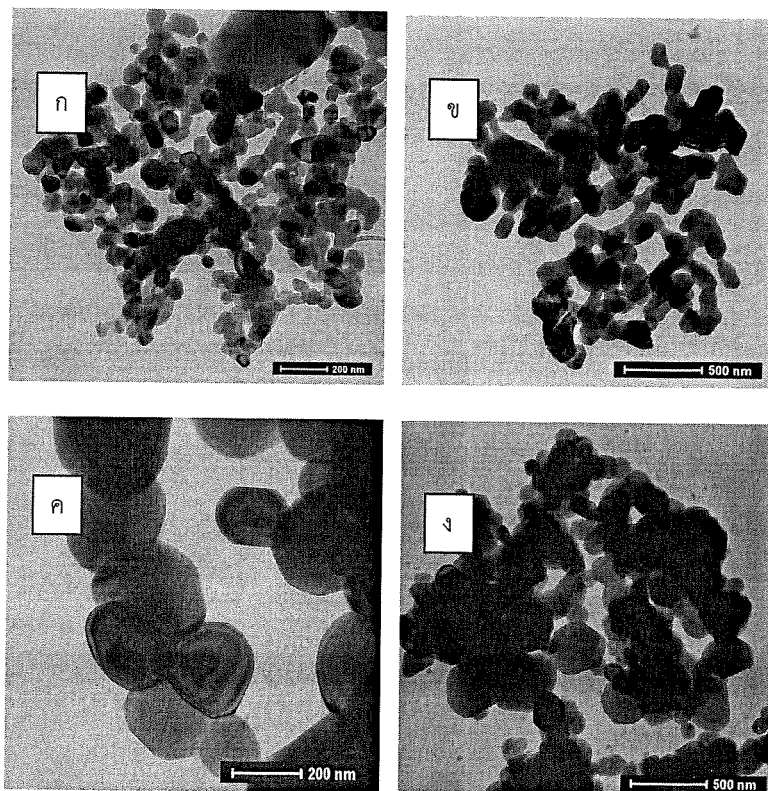
วัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีผสมผสานระหว่างโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$



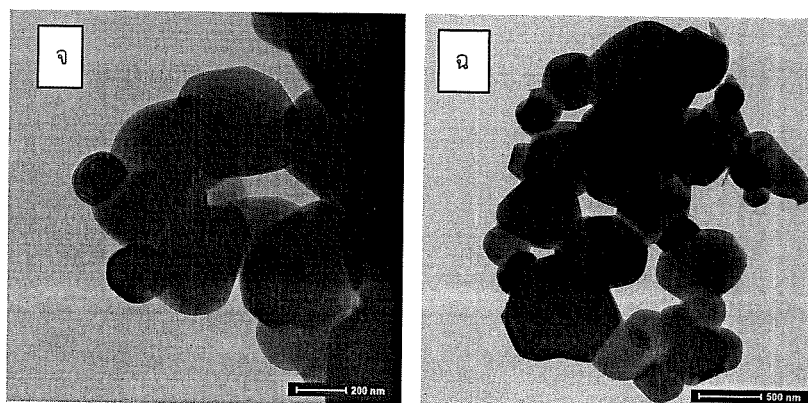
ภาพที่ 1.3 แสดงภาพถ่ายขนาดอนุภาคของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ก) (ข) แคลไซน์ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) (ง) แคลไซน์ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (จ) (ฉ) แคลไซน์ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ

จากการตรวจสอบขนาดอนุภาคของวัสดุผงด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าขนาดของอนุภาคของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมวิธีโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 150 °C แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C 900 °C และ 1000 °C มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 116.96 ± 10 nm 258.93 ± 7 nm 565.65 ± 31 nm ตามลำดับ

วัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีผสมผสานระหว่างโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C



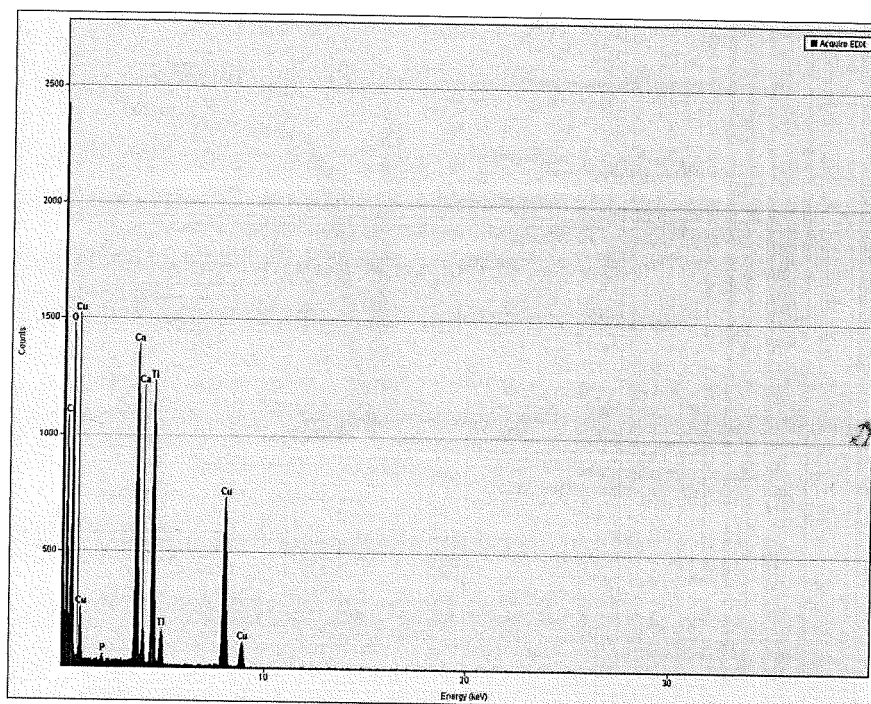
ภาพที่ 1.4 แสดงภาพถ่ายขนาดอนุภาคของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C (ก) (ข) แคลไซน์ 800 °C (ค) (ง) แคลไซน์ 900 °C (จ) (ฉ) แคลไซน์ 1000 °C ตามลำดับ



ภาพที่ 1.4 (ต่อ) แสดงภาพถ่ายขนาดอนุภาคของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C (ก) (ข) แคลไซน์ 800 °C (ค) (ง) แคลไซน์ 900 °C (จ) (ฉ) แคลไซน์ 1000 °C ตามลำดับ

จากการตรวจสอบขนาดอนุภาคของวัสดุผงด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าขนาดของอนุภาคของวัสดุผง CCTO ที่เตรียมวิธีโซล-เจลกับไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 200 °C แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C 900 °C และ 1000 °C มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 105.42 ± 6 nm 206.39 ± 6 nm และ 386.45 ± 15 nm ตามลำดับ จากการทดลองจะเห็นได้ว่าขนาดของอนุภาคของวัสดุผง CCTO จะมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้

1.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของวัสดุผงด้วย EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

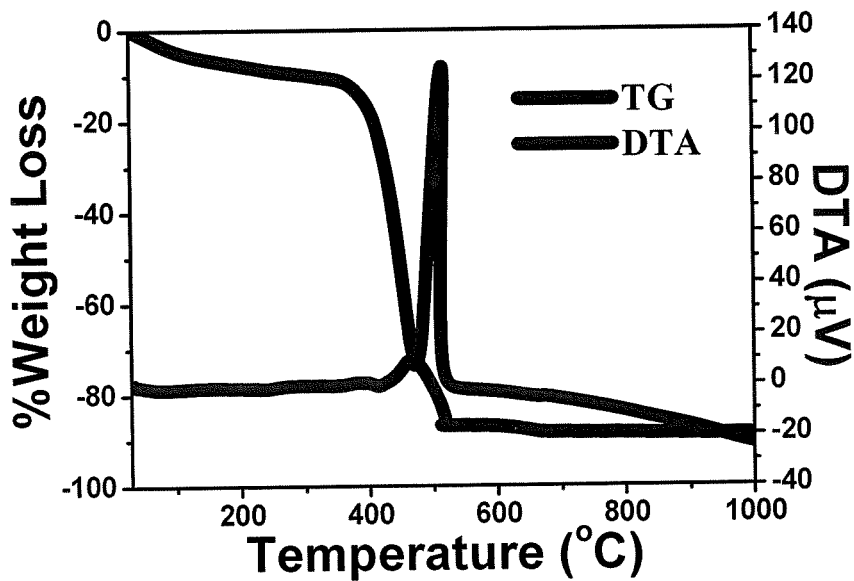


ภาพที่ 1.5 แสดงผลการตรวจสอบองค์ประกอบของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของอนุภาควัสดุผง CCTO ด้วยเทคนิค EDX พบว่าวัสดุผงมีองค์ประกอบของธาตุ แคลเซียม (Ca) ทองแดง (Cu) ไททาเนียม (Ti) และออกซิเจน (O)

2 การสังเคราะห์วัสดุ CCTO ด้วยวิธีโซเจลโดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)

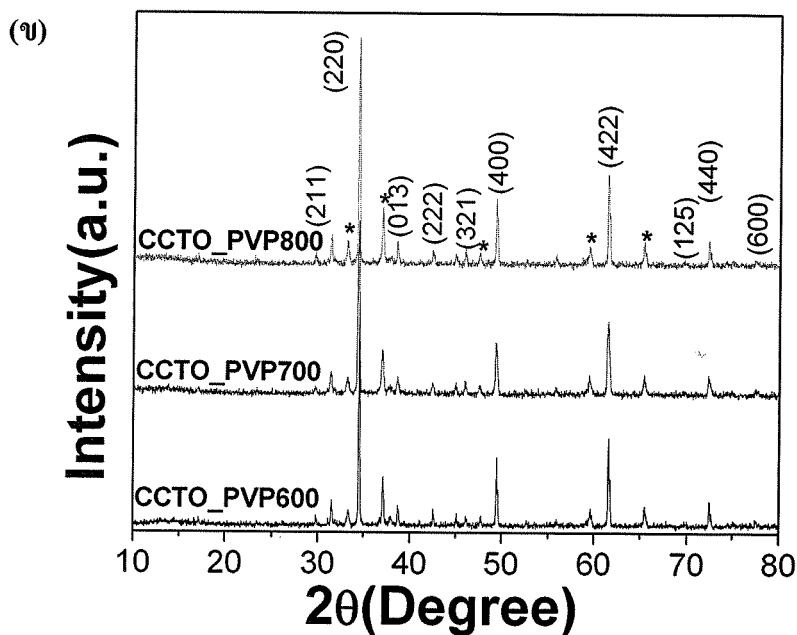
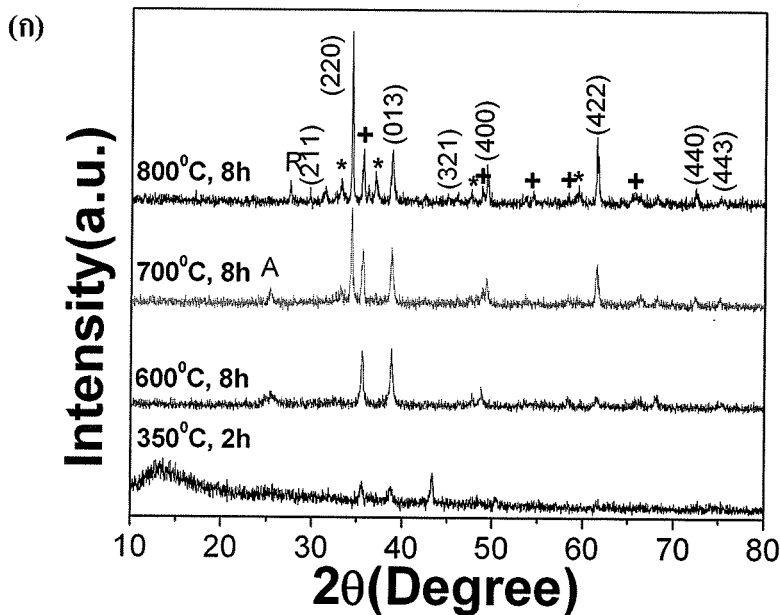
2.1 ผลการตรวจสอบวัสดุผสมด้วยเทคนิค TG-DTA



ภาพที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุผสมด้วยเทคนิค TG-DTA

จากผลการวิเคราะห์วัสดุผสมเริ่มต้นด้วย TGA-DTA ซึ่งให้เห็นว่าวัสดุผสมเริ่มต้นเกิดการสลายตัว และการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 500 °C เป็นต้นไป เพราะฉะนั้นจะทำการแคลไซน์เพื่อเตรียมวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 °C เป็นเวลา 8 h

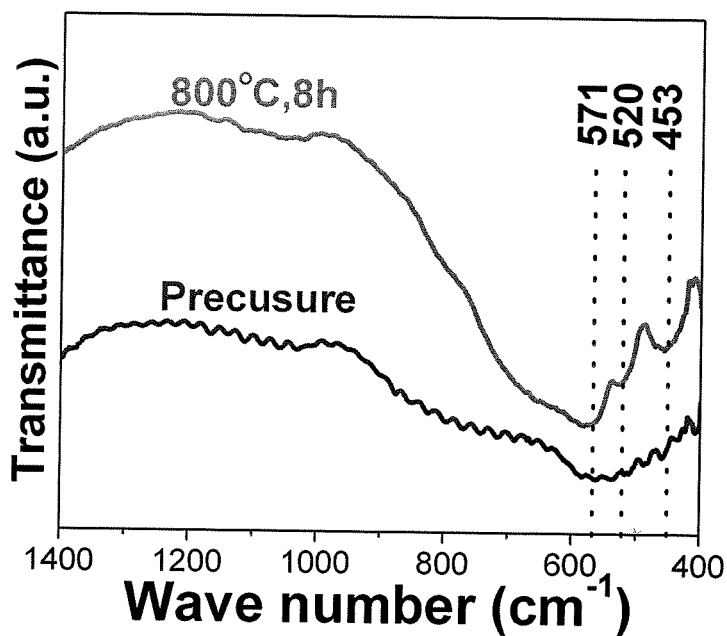
2.2 ผลการตรวจสอบเฟสของวัสดุผง และเซรามิก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ XRD



ภาพที่ 2.2 สเปกตรัม XRD ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP : (ก) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 °C เป็นเวลา 8 h และ (ข) เผาผนึกขึ้นรูปเซรามิกส์ที่ 1100 °C เป็นเวลา 8 h (* คือ CaTiO_3 , + คือ CuO และ R คือ Rutile-TiO_2)

จากผลการวิเคราะห์วัสดุผงที่เตรียมได้ด้วย XRD พบว่า เกิดเฟสของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS#87-0920) ในวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 °C เป็นเวลา 8 h โดยมีสารประกอบเจือปนที่เหลือตกค้าง ได้แก่ CaTiO_3 (JCPDS#82-0228), CuO (JCPDS#80-0076) และ Rutile- TiO_2 (JCPDS#87-0920) ถึงแม้ว่าวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้จะมีสารประกอบตัวอื่นเจือปนอยู่ค่อนข้างมาก แต่เมื่อเผาผนึกวัสดุผงเพื่อขึ้นรูปเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แล้วจะได้เซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่บริสุทธิ์มากขึ้น แต่ยังเหลือ CaTiO_3 ตกค้างอยู่เล็กน้อย

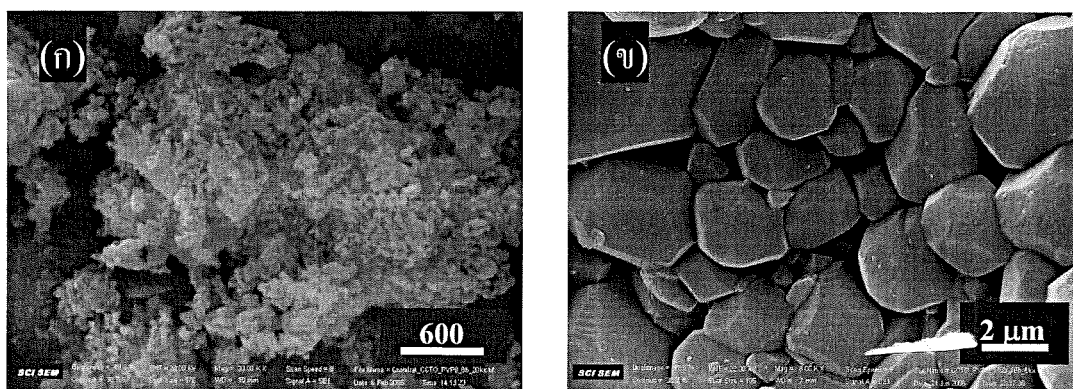
2.3 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ FT-IR



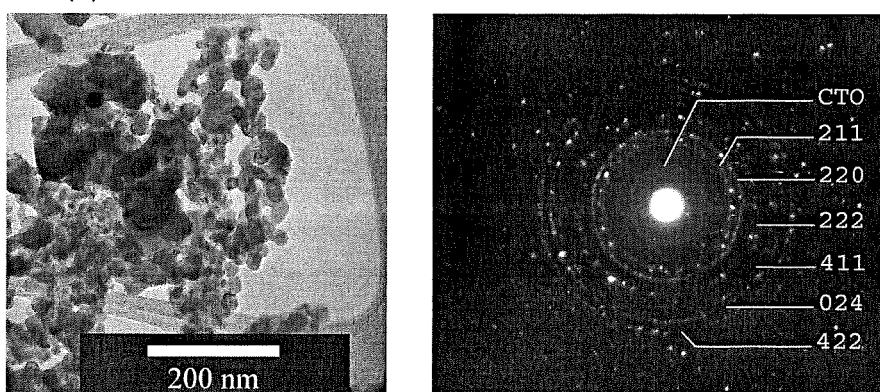
ภาพที่ 2.3 ผลการวิเคราะห์ FT-IR ของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 8 h

จากผลการวิเคราะห์วัสดุผงที่เตรียมได้ด้วย FT-IR พบว่า เกิดการดูดกลืนคลื่นในช่วง 571, 520, and 453 cm^{-1} ซึ่งช่วงการดูดกลืนสอดคล้องกับช่วงการดูดกลืนของไอออนของ Ti (ช่วงการดูดกลืนของ $\text{V}_{\text{Ti-O}}$ คือ 653 - 550 cm^{-1} และ $\text{V}_{\text{Ti-O-Ti}}$ คือ 495 - 436 cm^{-1})

2.4 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุผง และ เซรามิก ด้วยกล้อง SEM และ TEM



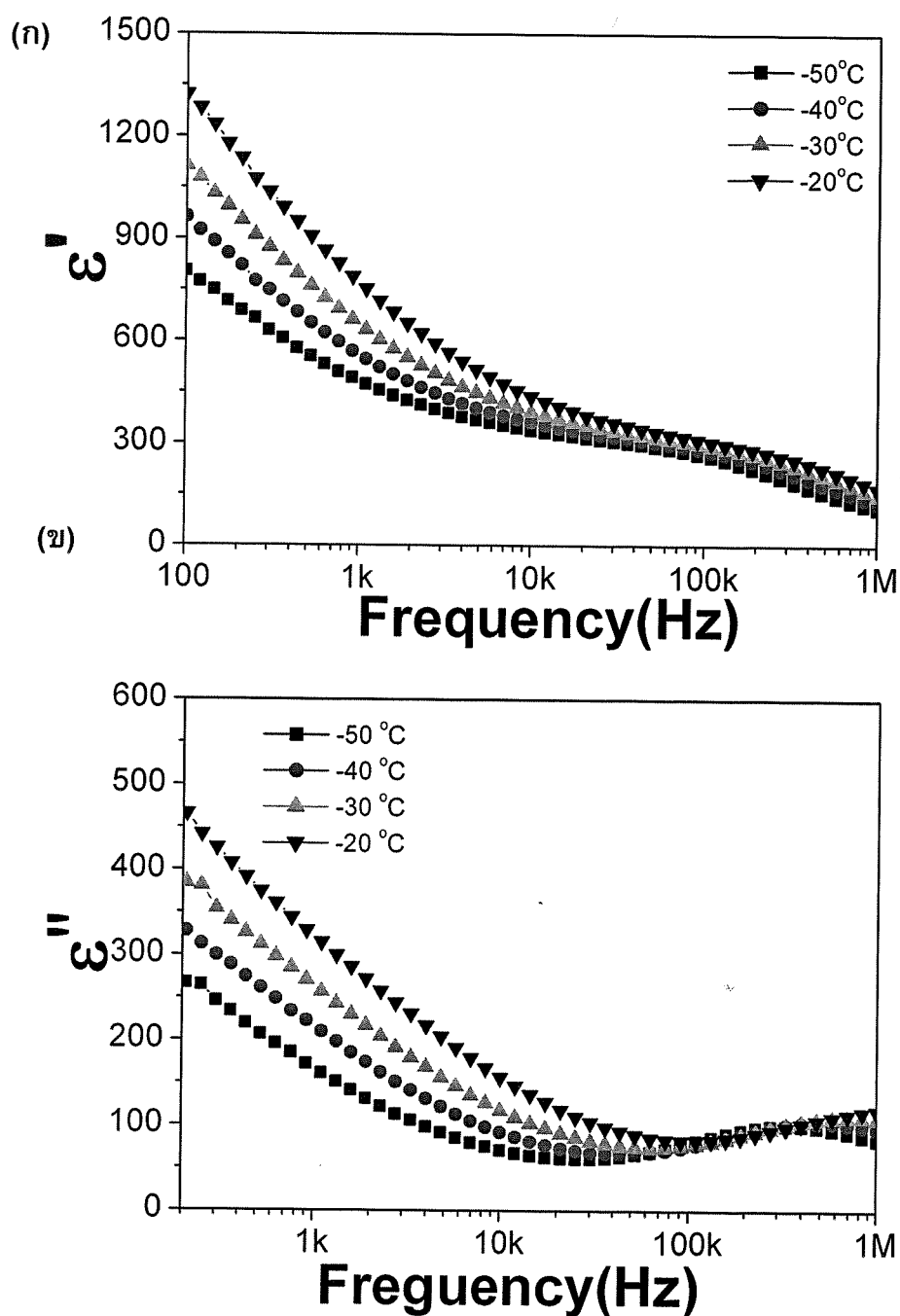
ภาพที่ 2.4 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพื้นผิวของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 h และ เผาผนึกที่อุณหภูมิ (ข) $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 h ตามลำดับ



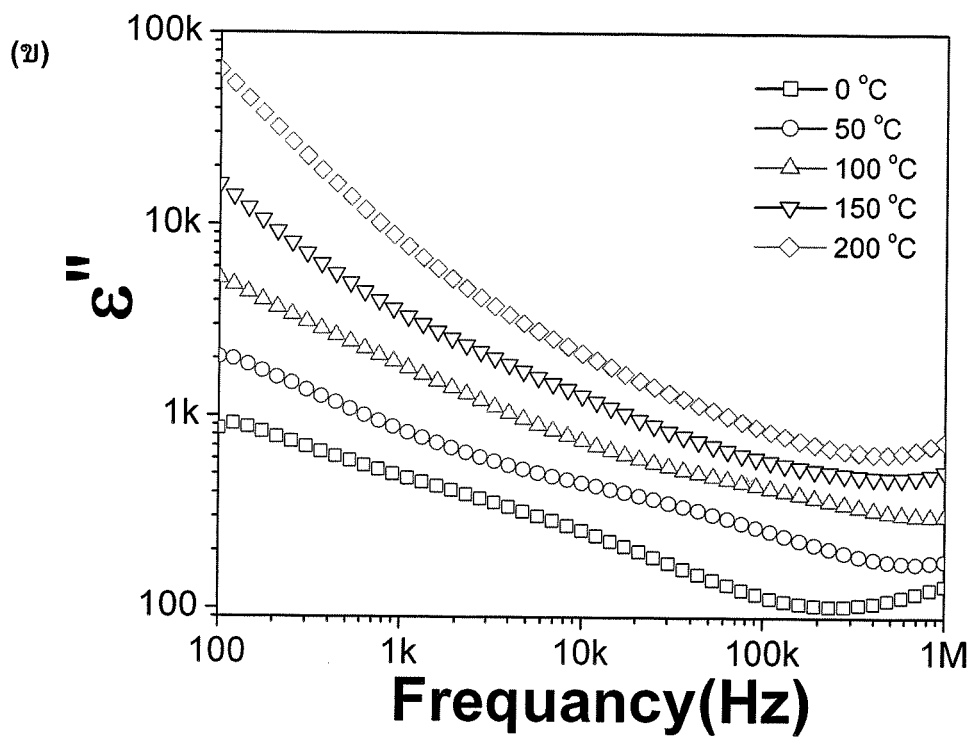
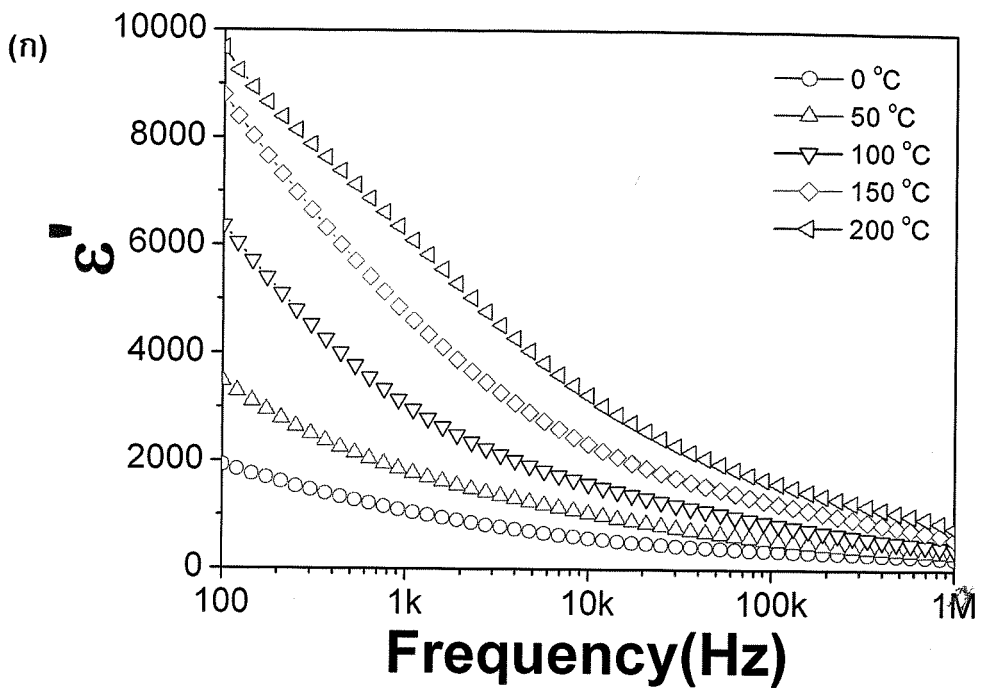
ภาพที่ 2.5 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP ซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 h

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุผง และเซรามิก พบว่า วัสดุผง CCTO ที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 80 nm และวัสดุผงถูกเผาผนึกขึ้นรูปเป็นเซรามิกที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 h จะได้ขนาดเกรน $1.86 \pm 0.62\text{ }\mu\text{m}$ (ภาพที่ 2.4) จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM พบว่า วัสดุผงมีขนาดอนุภาค $39.28 \pm 8.12\text{ nm}$ และจากผลการวิเคราะห์ด้วย SAED พบว่าเฟสหลักของวัสดุผงที่เตรียมคือ CCTO โดยมี CaTiO_3 เป็นเจือปนเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น

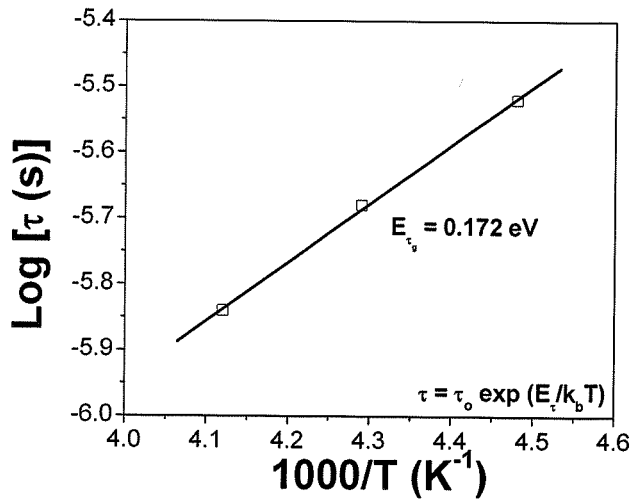
2.5 ผลการวัดคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก



ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก กับความถี่ของเซรามิกส์ CCTO_PVP800 โดยวัดในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง -20 °C



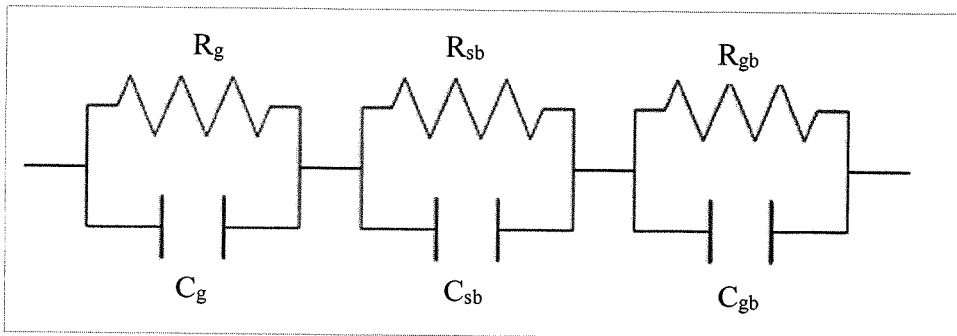
ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก กับความถี่ของเซรามิกส์ CCTO_PVP800 โดยวัดในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 200 °C



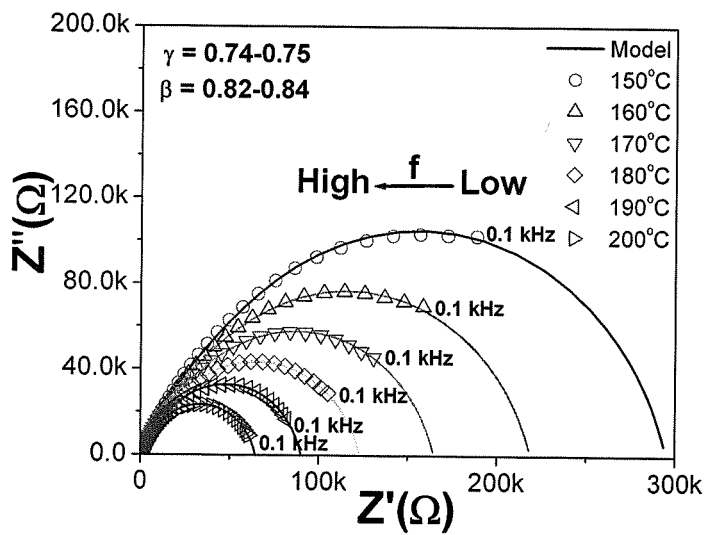
ภาพที่ 2.7 กราฟ Arrhenius ของเกรนในเซรามิก CCTO_PVP800

จากผลการวัดคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก CCTO_PVP800 ในช่วงอุณหภูมิ -50 – 200 °C ในช่วงความถี่ 100 Hz – 1 MHz (ภาพที่ 2.5-2.6) พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ $0.2\text{--}1 \times 10^4$ ณ 100 Hz ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของท่านอื่นที่ได้ทำมา พบพฤติกรรม การผ่อนคลายคล้ายเดอบาย (Deye-like relaxation) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าว ซึ่งจากพฤติกรรมการผ่อนคลายนำไปวิเคราะห์ตาม Arrhenius law ตามสมการ $\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_b T)$ (ภาพที่ 2.7) จะได้ค่า E_a (activation energy) เท่ากับ 0.172 eV ซึ่งค่าดังกล่าวสอดคล้องกับค่าพลังงานของเกรนที่มีสภาพเป็นตัวนำ ซึ่งค่า E_a มีค่าแสดงว่าเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO มีสภาพเป็นตัวนำ

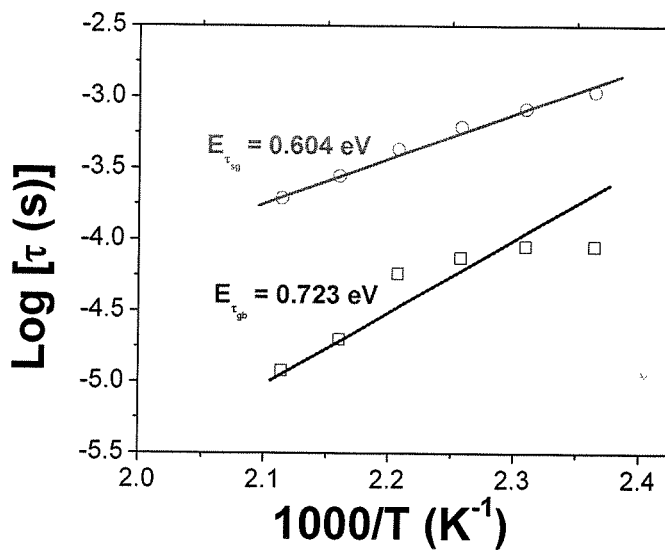
2.6 ผลการวิเคราะห์ และอภิปรายผลคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก CCTO_PVP800



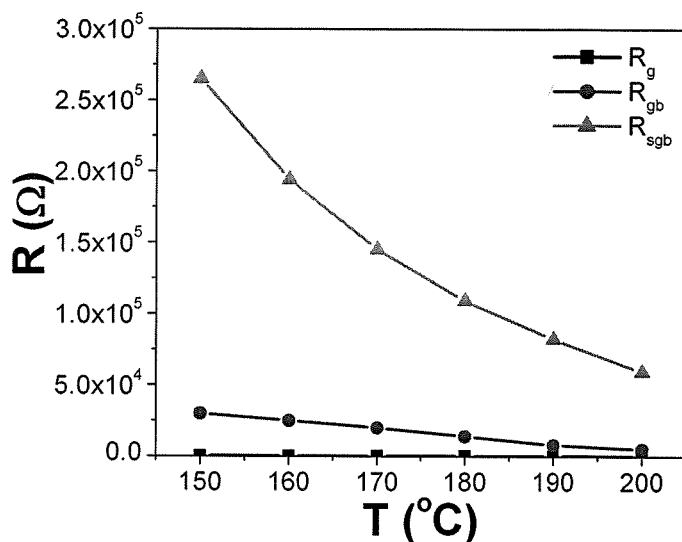
ภาพที่ 2.8 วงจรสมมูลของแบบจำลองทางโครงสร้าง (microstructural model) ของวัสดุ CCTO



ภาพที่ 2.9 แสดงค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Complex impedance, Z^*) ของวัสดุเซรามิก CCTO_PVP800 โดยเส้นทึบเป็นการทำตามแบบจำลองทางโครงสร้าง



ภาพที่ 2.10 กราฟ Arrhenius ของขอบเขตโดเมน (sub-grain boundary) และขอบเขตของเกรน (grain boundary) ในเซรามิก CCTO_PVP800



ภาพที่ 2.11 ค่าความต้านของ เกรน (grain) ขอบเขตโดเมน (sub-grain boundary) และ ขอบเขตของเกรน (grain boundary) ที่เปลี่ยนกับอุณหภูมิของเซรามิก CCTO_PVP800

จากผลการวัดคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO_PVP800 มาวิเคราะห์ตามแบบจำลองทางโครงสร้าง (microstructural model) (ภาพที่ 2.8) ตามสมการ $Z^* = \frac{R_g}{1+(i\omega C_g R_g)^\alpha} + \frac{R_{gb}}{1+(i\omega C_{gb} R_{gb})^\gamma} + \frac{R_{db}}{1+(i\omega C_{db} R_{db})^\beta}$ ซึ่งผลการวิเคราะห์ระหว่างแบบจำลอง กับผลการทดลองดังแสดงได้ ณ อุณหภูมิ 150-200 °C ตามภาพที่ 2.9 ซึ่งพบว่าค่าความต้านทานของขอบเกรน (grain boundary) และ ขอบเขตโดเมน (sub-grain boundary) มีเท่ากับ $3.00 \times 10^4 - 5.00 \times 10^3 \Omega$ และ $2.65 \times 10^5 - 5.92 \times 10^4 \Omega$ ตามลำดับ ค่าความต้านทานจะลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น (ภาพที่ 2.11) จากผลความต้านทานดังกล่าวนำมาหาค่า E_σ (activation energy) ของขอบเกรน และขอบเขตโดเมน ตาม Arrhenius law ตามสมการ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / k_B T)$ (ภาพที่ 2.10) โดยค่าสภาพการนำทางไฟฟ้าคำนวณได้ตามสมการ $\sigma = d / RS$ โดยที่ d คือหนาของตัวอย่าง S คือ พื้นที่ของขั้ว และ R คือ ความต้านทานของขอบเกรน และขอบเขตโดเมน จากผลการวิเคราะห์พบว่า ค่า E_σ ของขอบเกรน และขอบเขตโดเมน เท่ากับ 0.604 eV และ 0.723 eV ตามลำดับ ซึ่งค่ามีค่าสูงก็แสดงว่าขอบเกรนทั้งสองมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นฉนวนทางไฟฟ้า ซึ่งจากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO พบว่าแบบจำลองทางโครงสร้างสามารถอธิบายคุณสมบัติทางคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ได้เป็นอย่างดี แสดงว่าในวัสดุ CCTO ประกอบไปด้วย 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 คือ เกรน

(grain) ที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นตัวนำ ส่วนที่ 2 และ 3 คือ ขอบเกรน และขอบเขตโดเมน ที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นฉนวน แต่ถึงอย่างไรคุณสมบัติการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงยังคงมีการค้นหาและอภิปรายผลต่อไปยังไม่มีข้อสรุปว่าคุณสมบัติดังกล่าวเกิดจากอะไร ซึ่งเป็นสิ่งที่ท้าทายของนักวิจัยต่อไป

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ วิธีโซล-เจล โดยใช้ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) โดยทำการวิเคราะห์มวลที่หายไปของสารผสมตั้งต้นเมื่อเวลาเปลี่ยนไปด้วยเทคนิค TG-DTA วิเคราะห์โครงสร้างวัสดุผงนาโนที่เตรียมโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ฟลูเรียแทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDX) จากการวิเคราะห์มวลที่หายไปของสารผสมตั้งต้นเมื่อเวลาเปลี่ยนไปด้วยเทคนิค TG-DTA พบว่า วัสดุผสมเริ่มต้นเกิดการสลายตัว และการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิเริ่มต้นที่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นต้นไป จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ฟลูเรียแทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด และการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ พบว่า ให้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องไปในทางเดียวกัน และยืนยันได้ว่าวัสดุผงที่เตรียมได้ คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของ CuO , CaTiO_3 และ TiO_2 เป็นเฟสเจือปน จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าวัสดุผงที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้เลือกวัสดุผงที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจล โดยใช้ PVP ไปอัดเม็ด และเผาผนึกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง เพื่อการศึกษาคุณสมบัติทางไดอิเล็กของวัสดุ จากผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาพื้นผิวของเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้ พบว่าขนาดเกรน 1.86 ± 0.62 ไมโครเมตร ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย และการวิเคราะห์ขนานพบว่าขนาดเกรนมีขนาดสม่ำเสมอ ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกในช่วงอุณหภูมิ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงประมาณ 10^4 ณ ช่วงความถี่ 100 kHz และพบพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายคล้ายเดอบาย (Debye-like relaxation) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวสามารถอธิบายโดยอาศัยแบบจำลองทางโครงสร้าง ซึ่งวงจรสมมูลประกอบไปด้วยส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ขอบเขตโดเมนที่เป็นฉนวน และขอบเขตเกรนที่เป็นฉนวน ผลการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยใช้แบบจำลองทางโครงสร้าง พบว่า ความต้านทานของขอบเขตโดเมนมีค่ามากกว่าความต้านทานของขอบเขตเกรน และความต้านทานของขอบเขตโดเมน

ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นการทำวิจัยในระดับขั้นต้น ควรจะทำการต่อสำหรับงานวิจัยในอนาคต เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมการมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกสูงควรวีจะนำเซรามิก CCTO ที่เตรียมไปเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเพื่อศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และขอบโดเมนว่าเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร หรือแผนึกให้นานขึ้นเพื่อดูว่าขนาดของเกรนมีผลต่อคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุอย่างไร และเพื่อต่อยอดในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต ควรมีการวิจัยการเตรียมฟิล์ม CCTO ซึ่งจะทำให้วัสดุ CCTO สามารถใช้งานในอุตสาหกรรมต่างได้มากขึ้น

ภาคผนวก

วิธีการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม

1 การเตรียมสาร

1.1 การเตรียมสารละลายไขขาว

อ้างอิงจาก Dhara Santanu *et al.*, 2005

สารละลายไขขาวปริมาณ 325 ml โดยมีอัตราส่วนไขขาวต่อน้ำ 3 : 2

ดังนั้น อัตราส่วนไขขาว:น้ำกลั่น = 3 : 2

$$= 195 : 130 \text{ ml}$$

$$\text{ปริมาณรวม} = 325 \text{ ml}$$

$$\text{คำนวณลดลง 10 เท่า } 3 : 2 = 19.5 : 13.0 \text{ ml}$$

ที่มา 3 : 2 = 5 ส่วน

ปริมาณสารละลาย 325 ml

$$\text{ดังนั้น 1 ส่วน} = \frac{325 \text{ ml}}{5 \text{ ส่วน}} = 65 \text{ ml/ส่วน}$$

ถ้าสารละลายมีไขขาว 3 ส่วน

$$\text{จะได้ } 65 \text{ ml/ส่วน} \times 3 \text{ ส่วน} = 195 \text{ ml}$$

ถ้าสารละลายมีน้ำกลั่น 2 ส่วน

$$\text{จะได้ } 65 \text{ ml/ส่วน} \times 2 \text{ ส่วน} = 130 \text{ ml}$$

1.2 การเตรียมสารตั้งต้น

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มี FW = 236.15 g/mol

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มี FW = 241.60 g/mol

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ มี FW = 284.22 g/mol $d = 0.96 \text{ g/mol}$

Ca มี AW = 40.078 g/mol

Cu มี AW = 63.546 g/mol

Ti มี AW = 47.867 g/mol

1.2.1 เตรียม 1.4 M $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ปริมาตร 100 ml

$$\text{จากความสัมพันธ์ } \frac{g}{MW} = \frac{CV}{1000}$$

Ca (1 อะตอม)

$$g = \frac{(1.4 \text{ mol/l})(100\text{ml})(40.078 \text{ g/mol})(1)}{1000}$$

$$g = 5.61092 \text{ g}$$

จะเตรียม $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เพื่อให้ได้ Ca 5.61092 g

$$g = \frac{(236.15 \text{ g/mol})(5.61092 \text{ g})}{40.078 \text{ g/mol}}$$

$$g = 33.0610 \text{ g}$$

$$\text{คำนวณลดลง 10 เท่า } g = 3.3061 \text{ g}$$

Cu (3 อะตอม)

$$g = \frac{(1.4 \text{ mol/l})(100\text{ml})(63.546 \text{ g/mol})(3)}{1000}$$

$$g = 26.68932 \text{ g}$$

จะเตรียม $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เพื่อให้ได้ Cu 26.68932 g

$$g = \frac{(241.60 \text{ g/mol})(26.68932 \text{ g})}{63.546 \text{ g/mol}}$$

$$g = 101.472 \text{ g}$$

$$\text{คำนวณลดลง 10 เท่า } g = 10.1472 \text{ g}$$

Ti (4 อะตอม)

$$g = \frac{(1.4 \text{ mol/l})(100\text{ml})(47.867 \text{ g/mol})(4)}{1000}$$

$$g = 26.80552 \text{ g}$$

จะเตรียม $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ เพื่อให้ได้ Ti 26.80552 g

$$g = \frac{(284.22 \text{ g/mol})(26.80552 \text{ g})}{47.867 \text{ g/mol}}$$

$$g = 159.1632 \text{ g}$$

เนื่องจาก $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ มี $d \approx 1$ ดังนั้น $1 \text{ g} = 1 \text{ ml}$ จะได้ $V = 159 \text{ ml}$

$$\text{คำนวณลดลง 10 เท่า } g = 15.9 \text{ g } v = 15.9 \text{ ml}$$

รูปแบบมาตรฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

82-0228

CaTiO₃

Calcium Titanium Oxide

Perovskite, syn

Rad. CuK α λ 1.54060 Filter: d sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int. Calculated I/leor: 2.73

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Liu, X., Liebermann, R.C., Phys. Chem. Miner., 20, 171

(1993)

Sys: Orthorhombic

S.G.: Pbnm (62)

a: 5.3785(3) b: 5.4419(2) c: 7.64(2) A: 0.9883 C: 1.4039

c: f: r: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.039

Dm:

ICSD #: 074212

Peak height intensity, R-factor: 0.058, C.D. Cell: a=5.442,

b=7.640, c=5.378, a/b=0.7123, c/b=0.7040, S.G.: Pbnm(62).

PSC: oP20. Structural reference: Liu, X., Liebermann, R.C.,

Phys. Chem. Miner., 20, 171 (1993). Mwt: 135.98.

Volume[CD]: 223.62.

Wavelength= 1.54060					C				
2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
20.175	1	1	0	1	53.538	29	2	2	2
23.234	149	1	1	0	53.538		1	1	4
23.234		0	0	2	54.691	24	1	3	1
26.029	27	1	1	1	55.223	5	3	1	1
32.891	278	0	2	0	58.869	131	1	3	2
33.115	995	1	1	2	59.042	150	0	2	4
33.290	316	2	0	0	59.377	203	3	1	2
34.977	11	0	2	1	60.486	2	2	2	3
36.995	9	1	2	0	61.621	1	2	3	0
37.266	11	2	1	0	61.746	1	1	2	4
38.890	17	1	2	1	61.933	3	2	1	4
39.105	52	1	0	3	61.933		3	2	0
39.105		2	1	1	62.940	3	2	3	1
40.678	52	0	2	2	63.211	4	1	0	5
41.011	44	2	0	2	63.211		3	2	1
42.615	14	1	1	3	63.397	2	3	0	3
44.163	13	1	2	2	65.459	8	1	3	3
44.397	9	2	1	2	65.937	1	3	1	3
47.498	450	2	2	0	66.801	1	2	3	2
47.569	358	0	0	4	67.097	1	3	2	2
48.949	14	0	2	3	68.972	37	0	4	0
49.059	22	2	2	1	69.493	144	2	2	4
51.997	5	1	2	3	69.902	36	4	0	0
52.204	8	2	1	3	70.214	8	0	4	1
52.377	7	3	0	1	71.470	3	1	4	0
53.250	19	1	3	0	72.328	2	4	1	0

2 θ	Int	h	k	l
73.006	4	2	3	3
73.118	7	1	2	5
73.291	9	2	1	5
73.291	5	3	2	3
73.547	6	4	1	1
73.888	4	0	4	2
74.156	10	1	3	4
74.328	5	3	3	0
74.608	3	3	1	4
74.793	5	4	0	2
75.534	4	3	3	1
76.320	2	1	4	2
77.160	2	4	1	2
78.770	19	2	4	0
79.117	44	3	3	2
79.223	50	1	1	6
79.436	39	4	2	0
79.955	5	2	4	1
80.367	4	2	2	5
80.619	4	4	2	1
81.376	1	2	3	4
81.651	1	3	2	4
82.251	1	1	4	3
82.963	3	3	0	5
83.075	3	4	1	3
83.813	1	0	2	6
84.031	1	2	0	6
84.145	1	4	2	2
84.834	5	1	3	5
85.000	6	3	3	3
85.272	5	3	1	5
86.172	1	1	2	6
86.336	1	2	1	6
88.078	25	0	4	4
88.950	23	4	0	4
89.980	2	4	2	3

75-2188

(CaCu₃)Ti₄O₁₂

Calcium Copper Titanium Oxide

Rad: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int: Calculated I/Icor: 5.76
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Ref: Bochu, B et al., J. Solid State Chem., 29, 291 (1979)

Sys: Cubic S.G.: Im $\bar{3}$ (204)
 a: 7.391(1) b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 5.053 Dm: ICSD #: 032002

Peak height intensity R-factor: 0.010 PSC: cl40
 Structural reference: Bochu, B et al., J. Solid State
 Chem., 29, 291 (1979) Mwt: 64.31 Volume[CD]: 403.75

Wavelength= 1.54060

2 θ	Int	h	k	l
16.952	27	1	1	0
24.062	3	2	0	0
29.581	38	2	1	1
34.289	999*	2	2	0
38.486	73	0	1	3
42.327	49	2	2	2
45.904	40	3	2	1
49.276	263	4	0	0
52.485	13	4	1	1
55.562	3	0	2	4
58.529	8	3	3	2
61.405	401	4	2	2
64.204	5	0	1	5
69.618	6	1	2	5
72.252	92	4	4	0
74.848	17	4	3	3
77.413	7	6	0	0
79.951	7	6	1	1
82.471	101	6	2	0
84.975	1	1	4	5
87.470	1	6	2	2
89.961	2	1	3	6

80-0076

CuO

Copper Oxide

Rad: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: CalculatedCut off: 17.7 Int: Calculated I/I_{cor}: 4.98

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Garcia-Martinez, O et al., Solid State Ionics, 63, 442 (1993)

Sys: Monoclinic

S.G.: C2/c (15)

a: 4.6797(5) b: 3.4314(4) c: 5.1362(6) A: 1.3638 C: 1.4968

 α : β : 99.262(5) γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.491

Dm:

ICSD #: 067850

Peak height intensity R-factor: 0.019. Cu O type: C.D. Cell:
 a=5.136, b=3.431, c=4.680, β =99.26, a/b =1.4968,
 c/b=1.3638, S.G.=A2/a(15), PSC: mC8. Structural reference:
 Garcia-Martinez, O et al., Solid State Ionics, 63, 442
 (1993). Mwt: 79.55, Volume[CD]: 81.40.

Wavelength: 1.54060					C				
2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
32.480	55	1	1	0	82.545	37	3	1	3
35.385	258	0	0	2	82.857	32	2	2	2
35.539	999*	1	1	1	83.343	2	3	1	2
38.640	442	1	1	1	83.690	21	4	0	0
38.970	164	2	0	0	86.806	8	2	2	3
46.252	14	1	1	2	86.806		4	0	2
48.851	194	2	0	2	87.741	1	1	1	4
51.228	9	1	1	2	89.575	14	1	3	1
53.355	69	0	2	0					
56.587	6	0	2	1					
58.164	96	2	0	2					
61.517	81	1	1	3					
65.662	96	0	2	2					
66.340	60	3	1	1					
66.513	34	3	1	0					
67.728	85	1	1	3					
68.017	89	2	2	0					
68.852	3	2	2	1					
71.838	2	3	1	2					
72.337	63	3	1	1					
72.812	3	2	2	1					
74.865	33	0	0	4					
75.234	36	2	2	2					
79.559	1	0	2	3					
80.265	11	1	1	4					
80.265		2	0	4					

87-0920

TiO₂

Titanium Oxide

Rutile, syn

Rad: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int: Calculated I/I_{cor}: 3.64

Ref: Calculated from ICSD using POWD-121+, (1997)

Ref: Grey, I.E et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996)

Sys: Tetragonal

S.G.: P4₂/mm (136)

a: 4.594(1) b: c: 2.9589(2) A: C: 0.6441

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.249

Dm:

ICSD #: 082656

Peak height intensity R-factor: 0.037 PSC: IP6

Structural reference: Grey, I.E et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996) Mwt: 79.90 Volume[CD]: 62.45

Wavelength: 1.54060					C
2θ	Int	h	k	l	
27.434	999 ⁺	1	1	0	
36.077	436	1	0	1	
39.188	65	2	0	0	
41.237	171	1	1	1	
44.040	60	2	1	0	
54.317	480	2	1	1	
56.622	142	2	2	0	
62.754	64	0	0	2	
64.043	65	3	1	0	
65.505	5	2	2	1	
68.999	157	3	0	1	
69.797	77	1	1	2	
72.413	9	3	1	1	
74.394	2	3	2	0	
76.533	16	2	0	2	
79.824	9	2	1	2	
82.330	31	3	2	1	
84.242	21	4	0	0	
87.473	8	4	1	0	
89.543	49	2	2	2	

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (เอกสารแนบ)

- 1.1 Chivalrat Masingboon, Santi Maensiri and Teerapon Yamwong. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Nanoparticles Using Polyvinyl Pyrrolidone: Synthesis and Dielectric Properties; Journal of Nanoscience and Nanotechnology; 2011; 11; p. 8670-8676
- 1.2 Chivalrat Masingboon and Sirisak Rungruang. Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by modified Sol-gel method with Hydrothermal process; Journal of Physics: Conference Series; 2017; 901; p. 0121011-4

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- ☐ ด้านนโยบาย ☐ ด้านสาธารณะ ☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ ☐ ด้านพาณิชย์ ☒ ด้านวิชาการ
- ☐ ยังไม่มีการนำไปใช้ (โปรดกรอกในกรอบถัดไป)

โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

- ☐ หน่วยงาน (ภาครัฐ/เอกชน) ☒ สถาบันการศึกษา ☐ ผู้ประกอบการ ☐ เกษตรกร ☒ อื่น ๆ

- ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร

- สถาบันการศึกษาต่าง ๆ

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

ผลที่ได้จากการศึกษาของโครงการ “การสังเคราะห์วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซลเจลโดยใช้ PVP” ทำให้เกิดหนังสือชื่อ “เสียงวรรณยุกต์ในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้: ซึ่งโครงการนี้สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ (Journal paper) ได้ 2 เรื่อง ได้แก่ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Nanoparticles Using Polyvinyl Pyrrolidone: Synthesis and Dielectric Properties; Journal of Nanoscience and Nanotechnology; 2011; 11; p. 8670-8676 และ Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by modified Sol-gel method with Hydrothermal process; Journal of Physics: Conference Series; 2017; 901; p. 0121011-4 และได้มีการนำไปใช้ในการสอนวิชาวิทยาศาสตร์นาโน ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร