

**ภาคผนวก ก. รายงานการวิจัยเพื่อลงวารสาร (report for publication)**

- 1. The  $\text{ZnO}+0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparation and testing for temperature response, thermoelectric and heating material study. (2545)**

# วิทยาศาสตร์ชุมชน

K K U   S C I E N C E   J O U R N A L

ปีที่ 30 ฉบับที่ 3

Volume 30 Number 3

## งานวิจัย

- การเตรียมและทดสอบ  $ZnO + 0.01Nb_2O_5$  เพื่อศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและสารให้ความร้อน  
อชชัย พันธุ์เมธาฤทธิ  
วารกรณ์ อนันตพรพาณิชย์  
กิ่งกานต์ เปาะทอง  
พิกุล เรขพลแสน..... 188
  
- การเจริญเติบโตของผลกระทอนพันธุ์ปุยฝ้ายที่ได้รับ และไม่ได้รับการห่อ : ลักษณะภายนอก  
จวีรัตน์ นามประดิษฐ์  
มานิตย์ โฆษิตตระกูล  
สุนน มาสุน  
กวิศร์ วานิชกุล..... 199
  
- ระเบียบวิธีผลต่างอันตะของปัญหาสถานะอยู่ตัว สำหรับรูปแบบการพา-การแพร่ของปัญหามลภาวะ ทางอากาศ  
เพียงพบ มนต์นวลปรางค์  
สุพจน์ ไท่ย่างกูร..... 212

# การเตรียมและทดสอบ $ZnO + 0.01Nb_2O_5$ เพื่อศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและสารให้ความร้อน

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์<sup>1</sup>, วราภรณ์ อนันตพรพาณิชย์<sup>2</sup>,  
กิ่งกานต์ เปาะทอง<sup>1</sup> และ พิภูล ราชพลแสน<sup>2</sup>

## บทคัดย่อ

ก่อนสารรูปงาน  $ZnO + 0.01Nb_2O_5$  เตรียมขึ้นมาโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิเป็นแบบเชิงเส้นดังสมการ  $R = -0.0433T + 8.5089$  อัตราการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิมีค่าดังสมการ  $\Delta R/\Delta T = -43.16$  โอห์ม/°ซ. ความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าความร้อนกับอุณหภูมิแสดงดังสมการ  $\Delta V = -8 \times 10^{-6}T^2 + 0.0114T - 0.3166$  และสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\alpha$ ) มีค่า  $9.72 \times 10^{-6}$  โวลต์/°ซ. เมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้า 200 โวลต์ ให้แก่สารเป็นเวลา 3 นาที และ 26 วินาที พบว่า อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้อง (24°ซ.) ไปเป็น 245°ซ. สารที่เตรียมได้นำไปประยุกต์ใช้งานเป็นหัววัดอุณหภูมิ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและสารให้ความร้อน

## Abstract

Disc-shaped  $ZnO+0.01Nb_2O_5$  samples were prepared by standard ceramic techniques. The linear relation between resistance and temperature corresponds to  $R = -0.0433T+8.5089$ . Resistance decreasing rate corresponds to  $\Delta R/\Delta T = -43.16 \Omega/^{\circ}C$ . The relation between thermo-cmf and temperature corresponds to  $\Delta V = -8 \times 10^{-6}T^2 + 0.0114T - 0.3166$ , and Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) is  $9.72 \times 10^{-6} V/^{\circ}C$ . When electric voltage of 220 Vac was supplied for 3 minutes and 26 seconds, sample temperature increased from room temperature (24°C) to 245°C. This prepared sample can be used as a temperature sensor, thermoelectric material and heating element.

<sup>1</sup> ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

<sup>2</sup> ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

## บทนำ

สารที่เกี่ยวข้องกับบทความนี้มี 3 ชนิด ได้แก่ สารให้ความร้อน (heating element) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric material) และเทอร์มิสเตอร์ (thermistor) สารให้ความร้อนใช้ทำเป็นตัวกำเนิดความร้อนของเตาอบ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกใช้แปลงความร้อนเป็นไฟฟ้าและเทอร์มิสเตอร์ใช้ทำเป็นหัววัดอุณหภูมิและสวิตช์ความร้อน

### ก. สารให้ความร้อน

อุปกรณ์ให้ความร้อนใช้ทำขดลวดของเตาหลอม (furnace element) เมื่อพิจารณาจากค่าความต้านทาน พบว่า สามารถแบ่งอุปกรณ์ให้ความร้อนเป็น 2 กลุ่ม ด้วยกัน ดังนี้

1) อุปกรณ์ให้ความร้อนที่มีความต้านทานต่ำ (lowly resistive element) ซึ่งต้องการแหล่งจ่ายไฟฟ้าที่มีแรงดันต่ำ (low voltage power supply)

2) อุปกรณ์ให้ความร้อนที่มีความต้านทานสูง (highly resistive element) ซึ่งต้องการแหล่งจ่ายไฟฟ้าที่มีแรงดันสูง (high voltage power supply)

ตัวอย่างของสารให้ความร้อน (Moulson and Herbert, 1990) เช่น  $\text{SiC}$  ( $1,650^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{MoSi}_2$  ( $1,500^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{LaCrO}_3$  ( $1,500^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{ZrO}_2$  ( $1,800^{\circ}\text{C}$ ) และ  $\text{SnO}_2 + 0.01\text{Sb}_2\text{O}_3$

### ข. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

Tanaka (1997) ได้เตรียมวัสดุที่ทำมาจากสังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ -based materials) สำหรับศึกษาคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric properties) การเกิดเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric generation) เป็นการแปลงพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีค่า  $Z$  ดัง สมการ

$$Z = \alpha^2 \sigma / k \quad (1)$$

$\alpha$  เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)  $\sigma$  เป็นสภาพนำไฟฟ้า (electric conductivity) และ  $k$  เป็นสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี  $Z$ ,  $\alpha$  และ  $\sigma$  มีค่ามาก แต่  $k$  มีค่าน้อย วัสดุที่ใช้ทำอุปกรณ์กำเนิดเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric generator) จะต้องมีค่า  $Z$  มาก ตัวอย่างสารที่ใช้ทำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง (high temperature thermoelectric material) ได้แก่  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{SiC}$  และ  $\text{B}_4\text{C}$   $\text{ZnO}$  เป็นสารที่มีสภาพนำไฟฟ้าดีในช่วง อุณหภูมิที่กว้าง  $\text{ZnO}$  ที่ได้เติมสารโด๊ปลงไปสามารถทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สารนี้เตรียมขึ้นโดยวิธีเทคนิคเซรามิกสมาตรฐานจากส่วนผสมของสาร  $\text{ZnO} + 0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} + 0.01\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  และ  $\text{ZnO} + 0.01\text{MoO}_3$  โดยเผาที่อุณหภูมิประมาณ  $1,100^{\circ}\text{C}$ . ขี้ไฟฟ้าทำจากกาวทองคำขาว (platinum paste) วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าความร้อน (thermoelectric motive force) ที่อุณหภูมิต่างๆ คำนวณสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิต่างๆ

Ravinder (1994) ได้เตรียม  $\text{Mn-Zn}$  ferrite ซึ่งมีสูตร  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.6,$  และ  $0.8$ ) เผาที่อุณหภูมิ  $1,200^{\circ}\text{C}$ . วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าความร้อน (thermo-cmf) ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากผ่านการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคหรือกำลังไฟฟ้าความร้อน พบว่า สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\alpha$ ) มีค่าลดลงในขณะที่อุณหภูมิ ( $T$ ) เพิ่มขึ้น และยังได้วัดความสัมพันธ์ซีเบคของสารที่มีส่วนผสมต่างกันด้วย

Pujar (1996) ได้เตรียม  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_y\text{Fe}_{2-2y}\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5; y = 0.01,$

0.03, 0.05, 0.07) แล้วนำสารไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาพลังงานไฟฟ้า ความร้อนโดยการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 973° ซ. ผลการวัดพบว่า สารมีสภาพนำไฟฟ้าชนิดเอ็น (n-type conductivity) และสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสต่อในขณะที่อยู่เหนืออุณหภูมิห้อง

Bosman (1969) ได้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคกับพลังงานเฟอร์มิ ดังสมการ

$$E_f = e\alpha T - A k_B T \quad (2)$$

เมื่อ  $E_f$  เป็นพลังงานเฟอร์มิ  $e$  เป็นประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน  $\alpha$  เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค  $T$  เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์  $A$  เป็นพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน และ  $k_B$  เป็นค่าคงที่โบลต์ซมาน

Seok (1995) ได้เตรียม  $La_2CuO_4$  เพื่อทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก  $La_2CuO_4$  เป็นฉนวนแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (antiferromagnetic insulator)  $La_2CuO_{4.8}$  ที่มีออกซิเจนเกิน จะแสดงกำลังไฟฟ้า ความร้อนและสภาพนำไฟฟ้าที่มีค่าสูง สารที่เตรียมเพื่อทดสอบ อาทิ  $La_2Cu_{0.9}Mn_{0.1}O_4$ ,  $La_2Cu_{0.9}Fe_{0.1}O_4$ ,  $La_2Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$  และ  $La_2Cu_{0.9}Ni_{0.1}O_4$

### ค. เทอร์มิสเตอร์

ในปี ค.ศ. 1833 Faraday ได้ค้นพบและรายงานเกี่ยวกับพฤติกรรมกึ่งการนำไฟฟ้า (semi-conducting behavior) ของ  $Ag_2S$  วัสดุนำไฟฟ้าที่ทำมาจากเซรามิกส์ที่ใช้ในทางการค้าเริ่มในปี ค.ศ. 1940 (Buchanan, 1991) และมีการผลิตเป็นอุตสาหกรรมกันอย่างกว้างขวางระหว่างปี ค.ศ. 1950-1960

เทอร์มิสเตอร์ คือ ตัวต้านทานที่มีความต้านทานเปลี่ยนแปลงในขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนไป เทอร์มิสเตอร์เป็นตัวต้านทานที่ไวต่อความร้อน (thermally sensitive resistor, TSR) เทอร์มิสเตอร์มี 2 ประเภท คือ แบบที่มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิเป็นบวก (positive temperature coefficient, PTC) และแบบที่มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิเป็นลบ (negative temperature coefficient, NTC) เทอร์มิสเตอร์ที่จะศึกษานี้เป็นแบบ NTC ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance, NTCR) สูง

สารที่ใช้ทำเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ลักษณะสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุกำหนดโดยสูตร  $\rho = RA/L$   $\rho$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ (material resistivity)  $R$  เป็นความต้านทาน (resistance)  $A$  เป็นพื้นที่ยังผล (effective area) และ  $L$  เป็นความหนาของสารสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังสมการ (Moulson and Herbert, 1990)

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(B/T) \quad (3)$$

เมื่อ  $\rho(T)$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $T$  ใดๆ  $\rho_0$  เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และ  $B$  เป็นค่าคงที่ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับพลังงานที่ใช้ไปเพื่อให้อิเล็กตรอนนำกระแสไฟฟ้า เมื่อทำการหาอนุพันธ์ของสมการ (3) เทียบกับ  $T$  จะได้ค่า  $\alpha$  ซึ่งเป็นค่า NTCR

$$\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT) = -B/T^2 \quad (4)$$

สภาพนำไฟฟ้าของสารเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนและไอออนบวก-ลบของอะตอม และเกี่ยวข้องกับช่องว่างแถบพลังงานของสาร

ตัวอย่างสูตรของสารสำหรับเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC ได้แก่  $Fe_3O_4$ - $ZnCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ - $MgCr_2O_4$ ,

$(\text{NiMn})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{NiMnCo})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{NiMnFeCo})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_3$ ,  $0.56\text{MnO} + 0.08\text{CoO} + 0.16\text{NiO} + 0.20\text{CuO}$  และ  $\text{Mn}_2\text{Co}_3\text{O}_4$  (Buchanan, 1991)

เทอร์มิสเตอร์แบบ NTC สามารถนำไปประยุกต์ทำเป็นหัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor) หัววัดการไหลของความร้อน (heat flow sensor) หัววัดการแผ่รังสี (radiation sensor) หัววัดสูญญากาศ (vacuum gauge) หัววัดความดัน (pressure gauge) และหัววัดการชดเชยอุณหภูมิ (temperature compensation sensor) (Buchanan, 1991)

Soliman (1993) ได้ศึกษาเทอร์มิสเตอร์ที่ใช้ในทางการค้าซึ่งเตรียมมาจากส่วนผสมของ  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Co}_2\text{O}_3$  แล้ววัดความต้านทานไฟฟ้าของสารที่อุณหภูมิต่างๆ Martinez-Sarrion (1995) ได้เตรียม  $\text{Fe}_{2.18}\text{Mn}_{0.21}\text{Ni}_{0.61}\text{O}_4$  ซึ่งเป็นเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC สารสูตรนี้อยู่ในกลุ่มเฟอร์ไรต์ วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ส่วนผสมต่างๆ ศึกษาเสถียรภาพทางไฟฟ้า (electrical stability) โดยการวัดการแปรค่าความต้านทานไฟฟ้ากับเวลา

ถึงแม้ว่า  $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  จะมีคุณสมบัติเป็นเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Tanaka, 1997) แต่ยังไม่มีการทดลองใช้  $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  เป็นสารให้ความร้อนและเทอร์มิสเตอร์ ผู้วิจัยได้ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พบว่าสาร  $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  มีสมบัติเป็นทั้งสารให้ความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและเทอร์มิสเตอร์ ซึ่งมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติของสารนี้

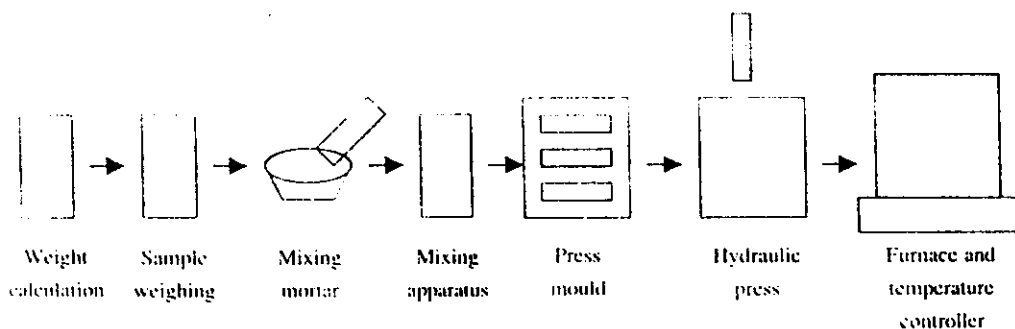
วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมสาร  $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  โดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน เพื่อทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและสารให้ความร้อน

## วิธีดำเนินงาน

### 1. การเตรียมสาร $\text{ZnO} + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$

เตรียมสารโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน (standard ceramic techniques) เริ่มจากผง  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% คำนวณน้ำหนัก ชั่งผงของสารด้วยเครื่องชั่ง ผสมสารด้วยโกร่ง นำผงของสารใส่กระป๋องพลาสติก หมุนผสมสารด้วยเครื่องหมุน หยดพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ผสมน้ำกลั่น นำผงของสารใส่เบ้าอัด นำเบ้าอัดไปติดตั้งที่เครื่องอัดสาร (RIIK 25 tons) อัดเป็นก้อน วางไว้หนึ่งวันแล้วนำก้อนสารวางในเตาหลอม (furnace) ที่ใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (FCR-13A-R/M) และใช้เทอร์โมคัปเปิลชนิด K (CA) (Model JB-35) เผาสองครั้งที่  $900^\circ\text{C}$ . และ  $1,100^\circ\text{C}$ . ตามลำดับ และใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $5^\circ\text{C} / \text{นาท}$  ขั้นตอนการเตรียมสารแสดงในรูปที่ 1

### 2. การชั่งลักษณะของสารด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) การวัดขนาดและการ



รูปที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมก้อนสาร

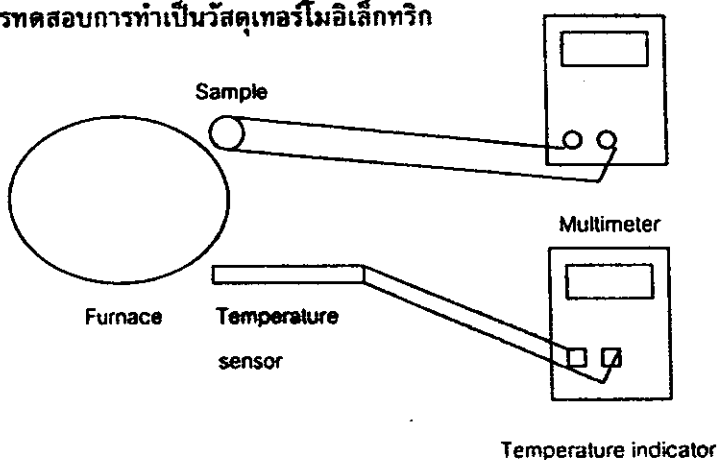
**ทำซ้ำด้วยกาเงิน**

นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (PW3710) เพื่อดูเฟสของสาร วัดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของสารด้วยไมโครมิเตอร์ ทำซ้ำด้วยกาเงิน โดยผสมเงินกับกาแล้วทาเยื่อของสารและอบด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 120° ซ. เป็นเวลา 10 นาที

**3. การทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิ**

ใช้ตัวจับพร้อมขาคัดยึดก้อนสารที่ทำซ้ำด้วยกาเงินให้อยู่เหนือเตาไฟฟ้าประมาณ 4 เซนติเมตร วัดความต้านทานไฟฟ้า (R) ด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) และอุณหภูมิ ด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (AVD M 890 C) โดยที่ก้อนสารกับหัววัดอุณหภูมิอยู่ที่ระดับเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 2 หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของสารอย่างช้า ๆ บันทึกความต้านทานไฟฟ้า (R) และอุณหภูมิ (T) ลงในตาราง พล็อตกราฟ R vs T คำนวณหาอัตราการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ( $\Delta R/\Delta T$ ) จากกราฟที่ได้

**4. การทดสอบการทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก**



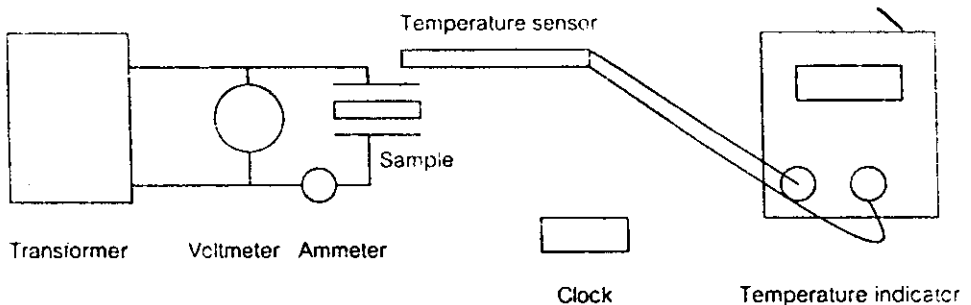
รูปที่ 2 การวัดความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ

จัดชุดทดลองทำนองเดียวกับกับรูปที่ 2 แต่เปลี่ยนสเกลเป็นแรงดันไฟตรง บันทึกความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าความร้อน (thermo-cmf, V) กับอุณหภูมิ (T) พล็อตกราฟ V vs T ตามสมการประลัยที่เสนอโดยใช้จากกราฟและใช้สูตร  $\alpha = \Delta V / \Delta T$

### 5. การทดสอบการทำเป็นสารให้ความร้อน

จัดชุดทดลองดังแสดงในรูปที่ 3 ป้อนแรงดันไฟฟ้า 220 โวลต์ เข้าทาง input ของหม้อแปลงไฟฟ้า ป้อนแรงดัน out put 200 โวลต์ ที่ปรับได้ไปยังสารเป็นเวลา 3 นาที และ 26 วินาที พบว่า สารเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อน ใช้มัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) วัดแรงดันไฟฟ้า (V) ใช้มัลติมิเตอร์ (Triplet Model 630) วัดกระแสไฟฟ้า (I) คำนวณกำลังไฟฟ้า (P) บันทึกค่าลงในตาราง แล้วพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของสารกับกำลังไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่สาร (P vs T) หลังจากนั้นให้ทดลองวัดความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของสาร (T) กับเวลา (t) โดยใช้เครื่องวัดอุณหภูมิ (AVD M 890 C°) และนาฬิกาจับเวลา ในการทดลองจะปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านสารเป็นเวลาเท่ากันกับการทดลองครั้งก่อน บันทึกค่า T และ t ลงในตารางแล้วพล็อตกราฟ T vs t

ผลการทดลองและวิจารณ์



รูปที่ 3 การทดสอบสารให้ทำหน้าที่เป็นสารให้ความร้อน

#### 1. ผลการเตรียมสาร $ZnO + 0.01Nb_2O_5$

ได้ก้อนสารรูปจาน มีสีขาว-เหลืองอ่อน

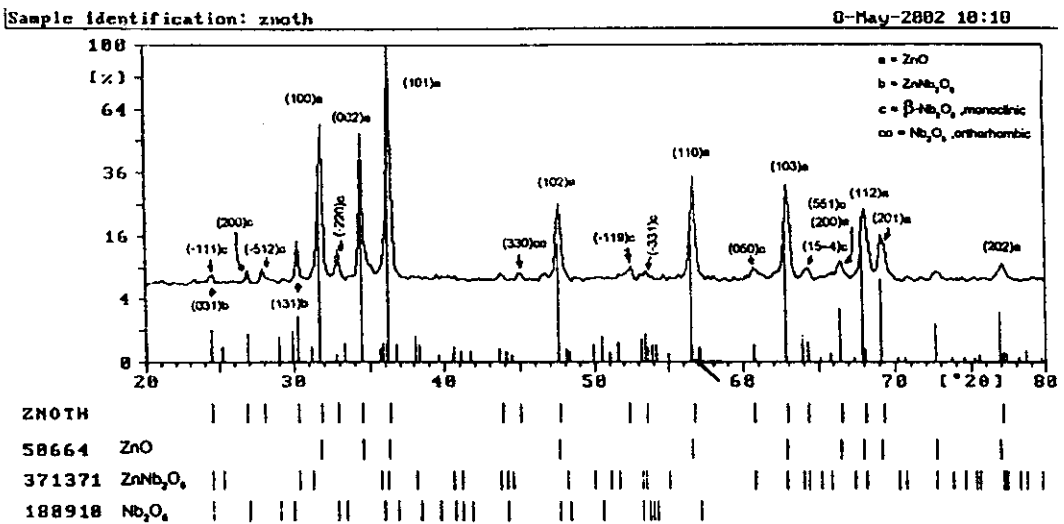
#### 2. ผลการซึ่งบ่งลักษณะของสารด้วยเครื่อง XRD ขนาดของสารและการทำซ้ำด้วยกาวยเงิน

ภาพถ่าย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4 ความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของสารมีค่า 2.36 มิลลิเมตร และ 12.95 มิลลิเมตรตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบสาร  $ZnO$ ,  $ZnNb_2O_6$  และ  $Nb_2O_5$  คาดว่าก้อนสารภายในประกอบด้วยเกรน 3 เกรน คือ เกรนของ  $ZnO$ ,  $ZnNb_2O_6$  และ  $Nb_2O_5$  สาร  $ZnO$  อยู่ในระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล โดยมีค่าคงที่โครงผลึก a, b และ c เป็น 3.249, 3.249 และ 5.205 อังสตรอม ตามลำดับ และมีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซด์ (Moulson and Herbert, 1990) สาร  $ZnNb_2O_6$  อยู่ในระบบออร์โธรอมบิก และสาร  $Nb_2O_5$  อยู่ในระบบโมโนคลินิกและออร์โธรอมบิก ส่วนที่ขอบเขตของเกรนมีอะตอมที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (Moulson and Herbert, 1990) ผลจากภาพถ่ายพบว่า



ก่อนสารภายในประกอบด้วยสาร ZnO มากที่สุด สาร  $Nb_2O_5$  และ  $ZnNb_2O_6$  ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของ ZnO กับ  $Nb_2O_5$  มีอยู่น้อย ระยะเวลาที่พบใน ZnO คือ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) และ (202) ระยะเวลาที่พบใน  $ZnNb_2O_6$  คือ (031) และ (131) และระยะเวลาที่พบใน  $Nb_2O_5$  คือ (-111), (200), (-512), (-220), (330), (-119), (-331), (050), (15-4) และ (551) เฉพาะระยะเวลา (330) อยู่ในระบบออร์โธโรมบิก นอกนั้นอยู่ในระบบโมโนคลินิกทั้งหมด

3. ผลการทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิ

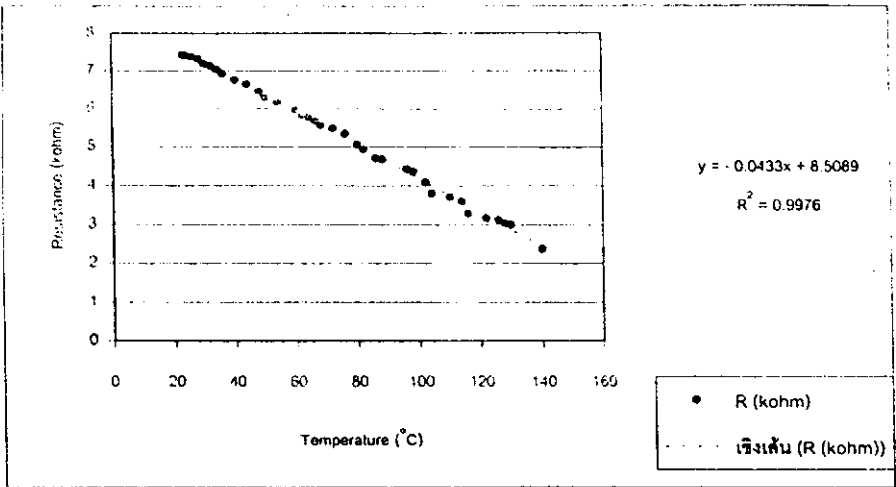


รูปที่ 4 ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $ZnO+0.01Nb_2O_5+ZnNb_2O_6$

ผลการวัดความต้านทานไฟฟ้า (R) ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับอุณหภูมิของสาร  $ZnO + 0.01Nb_2O_5$  เป็นแบบเชิงเส้น กราฟเส้นตรงนี้เป็นสิ่งที่แตกต่างจากเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC ทั่วไป ซึ่งมีกราฟเป็นแบบเอกซ์โพเนนเชียล (Moulson and Herbert, 1990) การลดลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ามีความแตกต่างจากสมการ (3) อัตราการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ( $R_T$ ) มีค่าดังสมการ

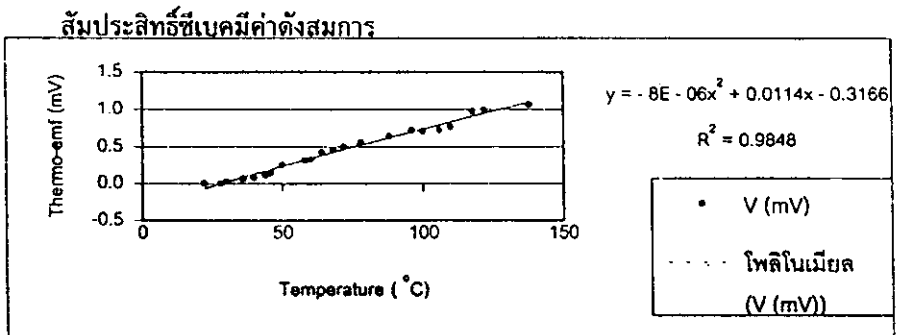
$$\Delta R/\Delta T = - 43.16 \text{ โอห์ม/}^\circ\text{ซ.} \tag{5}$$

4. ผลการทดสอบการทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 5 ความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ ของ ZnO + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 แรงเคลื่อนไฟฟ้าความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ของ ZnO + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

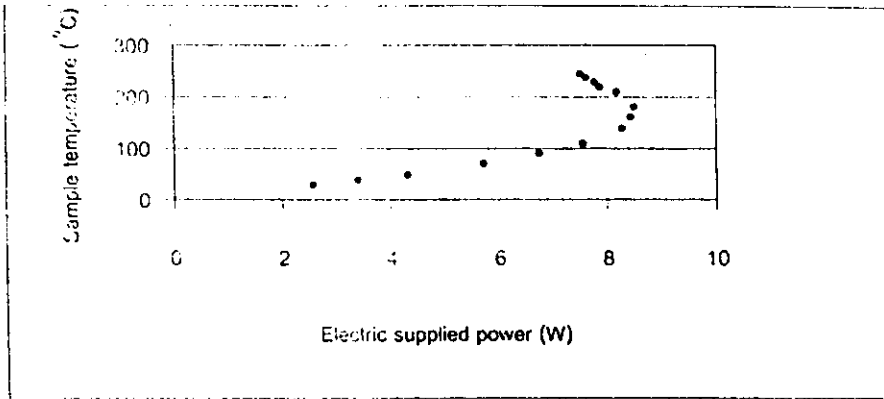
$$\alpha = \Delta V / \Delta T = 9.72 \times 10^{-6} \text{ โวลต์/}^{\circ}\text{ซ.}$$

(6)

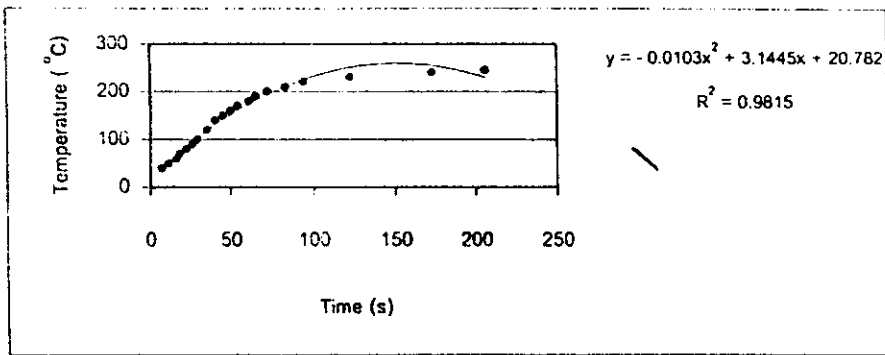
5. ผลการทดสอบการทำเป็นสารให้ความร้อน

ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 7 และ 8 พบว่า อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจาก 30° ซ. ถึง 180° ซ. เมื่อสารได้รับกำลังไฟฟ้าในช่วง 2.54 วัตต์ ถึง 8.52 วัตต์ แต่อุณหภูมิของสารในช่วง 180° ซ. ถึง 245° ซ. พบว่า กำลังไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่สารจะลดลงจาก 8.52 วัตต์ ไปเป็น 7.55 วัตต์ อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้อง(24° ซ.) ไปเป็น 245° ซ.

บทสรุป



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของสารกับกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่สาร ZnO + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



รูปที่ 8 อุณหภูมิของสารให้ความร้อนที่เวลาต่างๆ ของ ZnO + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

ก้อนสารรูปจาน ZnO + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> มีสีขาว-เหลืองอ่อนและมีความหนา 2.36 มิลลิเมตร และเส้นผ่าศูนย์กลาง 12.95 มิลลิเมตร ผลการซึ่งบ่งลักษณะของสารด้วยเครื่อง XRD พบสาร ZnO, ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> และ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

ผลการทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิ พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิเป็นแบบเชิงเส้นดังสมการ

$$R = - 0.0433T + 8.5089 \tag{7}$$

อัตราการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิมิ่ค่าดังสมการ

$$\Delta R / \Delta T = - 43.16 \text{ โอห์ม/}^\circ\text{ซ.} \tag{8}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิมิ่ลักษณะเป็นเชิงเส้น ความต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็นที่น่าสนใจ เพราะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัววัดอุณหภูมิได้

ผลการทดสอบการทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้า

ความร้อน ( $\Delta V$ ) กับอุณหภูมิ ( $T$ ) ต่างๆ ดังแสดงในสมการ

$$\Delta V = -8 \times 10^{-6} T^2 + 0.0114 T - 0.3166 \quad (9)$$

สัมประสิทธิ์อุณหภูมิค่าคงสมการ

$$\alpha = \Delta V / \Delta T = 9.72 \times 10^{-6} \text{ โวลต์/}^{\circ}\text{ซ.} \quad (10)$$

คุณสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนี้สามารถนำไปใช้สำหรับการศึกษา และประยุกต์ทำเป็นอุปกรณ์แปลงอุณหภูมิเป็นแรงดันไฟฟ้าและอุปกรณ์ชั่งบอกการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิในช่วงแคบๆ ได้

ผลการทดสอบการทำเป็นสารให้ความร้อน พบว่า อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจาก 30°ซ. ถึง 180°ซ. เมื่อสารได้รับกำลังไฟฟ้าในช่วง 2.54 วัตต์ ถึง 8.52 วัตต์ แต่อุณหภูมิของสารในช่วง 180°ซ. ถึง 245°ซ. พบว่า กำลังไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่สารลดลงจาก 8.52 วัตต์ ไปเป็น 7.55 วัตต์ เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิของสารสูงขึ้น ความต้านทานของสารลดลง แรงดันไฟฟ้าตกคร่อมสารลดลงมาก แต่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไม่มาก ผลคุณระหว่างแรงดันไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้านลดลงและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 180°ซ. ถึง 245°ซ. น้อยกว่าในช่วง 30°ซ. ถึง 180°ซ. กำลังไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่สารจึงมีค่าลดลง เมื่อปล่อยแรงดันไฟฟ้า 200 โวลต์ไปยังสาร เป็นเวลา 3 นาที และ 26 วินาที พบว่า อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้อง (24°ซ.) ไปเป็น 245°ซ. คุณสมบัติดังกล่าวทำให้สามารถประยุกต์เป็นสารให้ความร้อนของเตาอบได้

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการนักศึกษาของภาควิชาฟิสิกส์ ทุนทำงานแลกเปลี่ยน และทุนสนับสนุนการวิจัยจากเงินรายได้ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ประจำปี 2544-45 งานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์จากห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ หน่วยเครื่องมือกลาง ศูนย์เครื่องมือกลางและทุน STDB

### เอกสารอ้างอิง

- Bosman, A. J. (1969). Relation between Seebeck coefficient and Fermi energy. *J. Phys. Chem. Solids.* 30:1151.
- Buchanan, R. C. (1991). *Ceramic materials for electronics.* 2<sup>nd</sup> edition. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Martinez-Sarrion, M. L. (1995). Preparation and characterization of NTC thermistors based on  $\text{Fe}_{2.18}\text{Mn}_{0.21}\text{Ni}_{0.61}\text{O}_4$ . *J. Mater. Sci.* 30:2610-2615.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (1990). *Electroceramics.* London: Chapman & Hall.
- Pujar, R. B. (1996). Electrical properties of  $\text{Zr}^{4+}$ -substituted Mg-Zn ferrites. *J. Mater. Sci. Lett.* 15:1605-1607.
- Ravinder, D. (1994). Electrical conductivity of Mn-Zn ferrites. *J. Appl. Phys.* 75(10):6118-6120.
- Seok, S. I. (1995). The effect of Cu-sites doping on electrical properties of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  as thermoelectric material. *J. Mater. Sci. : Mater. Elect.* 6:140-143.

- Soliman, E. A. S. (1993). Radiation effects on non-linear resistances. *J. Mater. Sci. & Mater. Elect.* 4:293-300.
- Tanaka, Y. (1997). Thermoelectric properties of ZnO based materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 16:155-157.

2. สมบัติเชิงไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ของ  $\text{BaTiO}_3+0.1\text{SrCO}_3$  (2546)

# สมบัติเชิงไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ของ $\text{BaTiO}_3+0.1\text{SrCO}_3$

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์<sup>1\*</sup> และสดินดา ปะดุกา<sup>2</sup>

*Panmatarith, T. <sup>1</sup> and Paduka, S. <sup>2</sup>, (2003). Electrical Properties and Applications of  $\text{BaTiO}_3+0.1\text{SrCO}_3$ , Suranaree J. Sci. Technol 10:125-132*

## Abstract

This article proposes properties of  $\text{BaTiO}_3+0.1\text{SrCO}_3$  material. Sample behaves capacitive effect in DC electric field which shows resistance dependent on time. AC electric field results at frequencies of 10 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz show that impedance, capacitance, dissipation factor are decreasing, but conductance and quality factor are increasing as the frequency is increasing. The sample can filter voltage at 200 kHz-400 kHz frequency range and split low frequency from mixed low and high frequency at kHz region. The sample can be phase shifting of electric voltage at frequency about 500 kHz and frequency to voltage transformation at 1 kHz-500 kHz interval.

Key words:  $\text{BaTiO}_3$ , Ferroelectrics, Capacitors, High pass filter and Phase shifter

## บทคัดย่อ

บทความนี้เสนอสมบัติของสาร  $\text{BaTiO}_3+0.1\text{SrCO}_3$  ก็จนสารแสดงสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าในสนามไฟฟ้า โดยมีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามเวลา ผลการวัดในสนามไฟฟ้าสลับที่ความถี่ 100 เฮิรตซ์, 120 เฮิรตซ์, 1 กิโลเฮิรตซ์, 10 กิโลเฮิรตซ์ และ 100 กิโลเฮิรตซ์ พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นอิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้าและตัวประกอบการสูญเสียมีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้าและตัวประกอบคุณภาพ มีค่าเพิ่มขึ้น สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 200 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 400 กิโลเฮิรตซ์ และแยกความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูงได้ดีในย่านความถี่ กิโลเฮิรตซ์ สารสามารถทำหน้าที่เลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้าที่ความถี่ประมาณ 500 กิโลเฮิรตซ์ และแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้าในย่าน 1 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 500 กิโลเฮิรตซ์ ได้

<sup>1</sup> รองศาสตราจารย์, วท.ม. (โพลีเมทรีฟิสิกส์) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

<sup>2</sup> นักศึกษาปริญญาตรี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

\* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

## คำนำ

สารกลุ่ม  $\text{BaTiO}_3$  มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมตัวเก็บประจุ การค้นพบไฟฟ้าเฟอร์โรใน  $\text{BaTiO}_3$  ในปี 1940 นำไปสู่การทำตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (Buchanan, 1991) ไฟฟ้าเฟอร์โรเกิดจากทิศทางขนานกันของโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้า โพลาริเซชันที่มีทิศทางเดียวกันในบริเวณหนึ่งทำให้เกิดโดเมน (domain)  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) (Moulson and Herbert, 1990) โดเมนจะโตขึ้นเมื่อสารได้รับสนามไฟฟ้าแรงสูง หลังจากที่มีการโพลิง (poling) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้น การโพลิงเป็นการป้อนสนามไฟฟ้าตรงแรงสูงแก่สารแล้วทำให้มีโพลาริเซชันค้างภายในหลังจากที่นำสนามที่ป้อนออกไป การมีโพลาริเซชันค้างในสารเนื่องจากผลของโพลิงสามารถพิจารณาได้จากวงการล้าเฟอร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric hysteresis loop) วงการล้าเฟอร์โรอิเล็กตริก คือ เส้นโค้งที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า สารกลุ่ม  $\text{BaTiO}_3$  ได้แก่  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{La}_2\text{O}_3$  (BLT),  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Ta}_2\text{O}_5$  และ  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Sb}_2\text{O}_3$  สารกลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า อุปกรณ์กรองแรงดันสูงผ่านและอุปกรณ์เลือกเฟส เป็นต้น

คณะผู้วิจัยที่ได้ศึกษาข้อมูลงานวิจัยสารกลุ่ม  $\text{BaTiO}_3$  มีดังนี้

- Zhang (1992) ในประเทศจีน ได้เตรียม  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  และทดสอบการเก็บและคายประจุไฟฟ้า
- Liqin Zhou (1992) ในประเทศจีนได้เตรียมตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$  วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และตัวประกอบการสูญเสียที่สัมพันธ์กับความถี่
- Cheng-Fu Yang (1992) ในประเทศไต้หวันได้เตรียม  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ
- Shail Upadhyay (1997) ในประเทศอินเดีย ได้เตรียม  $\text{BaSnO}_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่

ความถี่และอุณหภูมิต่าง ๆ สารนี้สามารถนำไปใช้ทำอุปกรณ์ไดอิเล็กตริก (dielectric device)

- Dimos (1998) ในประเทศสหรัฐได้ศึกษา  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  ที่ความถี่สูงสำหรับประยุกต์ใช้เป็น decoupling capacitors และ tunable microwave capacitors
- Sowlati (1998) ในประเทศแคนาดาได้ทำตัวเก็บประจุไฟฟ้าสำหรับใช้งานในวงจรออสซิลเลเตอร์
- Seon Yong (1999) ในประเทศเกาหลีได้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสาร  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  สำหรับทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า
- Ki Hyun Yoon (2001) ในประเทศเกาหลีได้ศึกษากระแสการรั่วและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสาร  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  ที่ถูกเติมด้วย Mg ในปริมาณต่าง ๆ
- Henneth (2002) ในประเทศฮ่องกงได้ศึกษา bandpass filter ที่มี center frequency 44 เมกะเฮิร์ตซ์ และ bandwidth 6 เมกะเฮิร์ตซ์ สำหรับ digital video application

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมก้อนเซรามิก  $\text{BaTiO}_3 + 0.1\text{SrCO}_3$  ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำขั้วของสาร วัดสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของสารในสนามไฟตรงและสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ ทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่านการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง การเลือกเฟสของแรงดันไฟฟ้าและการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

## วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมก้อนสาร ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำขั้วของสาร

เตรียมก้อนสารโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน (Standard ceramic techniques) ซึ่งเป็นวิธีการที่รายงานโดยบุชานัน (Buchanan, 1991) วัสดุเริ่มต้นที่ใช้เป็นผง  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{SrCO}_3$  ซึ่งมีความ



บริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ คำนวณน้ำหนักโดยใช้ ส่วนผสม  $BaTiO_3 + 0.1SrCO_3$  ซึ่งผงของสาร ผสม สารโดยการคนในกรก นำผงใส่กระป๋องพลาสติก แล้ววางในเครื่องหมุนผสมสาร หมุนผสมเป็นเวลา 5 นาที หยอดสารอีคเหนียว PVA (polyvinyl alcohol) ผสมน้ำกลั่นเพื่อสะดวกในการอัดเป็นก้อน นำผง ของสารใส่ในเบ้าอัด อัดเป็นก้อนด้วยเครื่องอัด ไฮดรอลิก (RIIK 25 tons) ด้วยความดัน 533.65 MPa นำสารใส่เตาหลอมไฟฟ้า (Lenton Furnaces) เตาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ในอากาศโดยใช้ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และ อุณหภูมิขึ้นไฟ 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยสารให้ เย็นโดยการปิดเตาและนำก้อนสารออกจากเตา

นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปถ่ายด้วยเครื่อง XRD (X-ray diffractometer) (Philips PW3710) เพื่อตรวจดูเฟส (phase) ของสาร แอโนดของ หลอดทำมาจาก Cu ความต่างศักย์ไฟฟ้า 40 kV กระแสในหลอดครึ่งซีเอ็กซ์ 35 mA มุมแบรกก์ ที่ทำการถ่าย 2 $\theta$  อยู่ในช่วง 5.1° ถึง 84.9° และความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\lambda_{CuK\alpha}$ ) เป็น 1.54056 Å

วัดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของ สารด้วยไมโครมิเตอร์ ทำด้วยควอตซ์ (CW2400, ITW Chemtronics) โดยการทาบบนผิวหน้าของ สารวางลวดของสายโทรศัพท์สำหรับทำขาของ อุปกรณ์แล้วทาทับอีกชั้นแล้วนำไปอบด้วยเตา ไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที การวัดสมบัติเชิงไฟฟ้าและประยุกติ์

**การวัดสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของสารในสนาม ไฟฟ้าตรง**

ใช้มิเตอร์ความต้านทานสูง (HP 4339B) วัดความต้านทานไฟฟ้า (R) ที่เพิ่มขึ้นตามเวลา (t) พล็อตกราฟ R vs t และหาสมการ

**การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้า สลับ**

ใช้มิเตอร์ LCR (HP 4263B) วัด Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส) ของสารที่มีความหนา 3.26 มิลลิเมตร และเส้น ผ่านศูนย์กลาง 11.93 มิลลิเมตร เมื่อ Z เป็น อิมพีแดนซ์ (impedance) G เป็นความนำไฟฟ้า

(conductance) C เป็นความจุไฟฟ้า (capacitance) D เป็นตัวประกอบการสูญเสีย (dissipation factor) Q เป็นตัวประกอบคุณภาพ (quality factor) และ f เป็นความถี่ของแรงดันไฟฟ้า ความถี่ที่ใช้วัดมี 5 ค่า คือ 100 เฮิร์ตซ์, 120 เฮิร์ตซ์, 1 กิโลเฮิร์ตซ์, 10 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ และแรงดัน ไฟฟ้าของเครื่องที่ส่งไปยังสาร 1000 mV พล็อต กราฟและหาสมการ

**การทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน**

จัดชุดการทดลองแสดงดังแสดงในรูปที่ 1 ปล่อยกระแสไฟฟ้าจากซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ (5 เมกะเฮิร์ตซ์ Function Generator) ไหลผ่านสาร และตัวต้านทาน 10 k $\Omega$  ใช้มัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) วัดแรงดันไฟฟ้าสลับ ตกคร่อมสาร ( $V_Q$  ที่ความถี่ (f) ในช่วง 5 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 400 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศา เซลเซียส) บันทึกผลลงในตาราง พล็อตกราฟ V vs f และหาสมการ



Figure 1. High pass filtering testing.

**การทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออก จากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับ ความถี่สูง**

จัดชุดทดลองตามรูปที่ 2 ปล่อยแรงดัน ไฟฟ้าความถี่สูงจากซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ 1 (5 เมกะเฮิร์ตซ์ Function generator) และ แรงดันไฟฟ้า ความถี่ต่ำจากซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ 2 มายังขั้วไฟฟ้า (Electrode) แรงดันไฟฟ้าทั้ง 2 ค่า จะรวมกันโดย เฉพาะทางด้านความถี่ นำแรงดันไฟฟ้าที่ผสมกันนี้ ผ่านตัวต้านทานค่าคงที่ 100 k $\Omega$  ไปยัง CHI และ

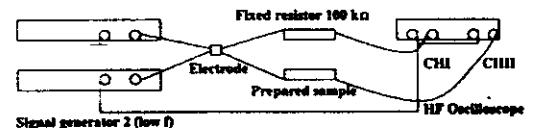


Figure 2. Low electrical voltage frequency filtering from mixed frequencies between low and high frequency.

สารที่เตรียมได้ (prepared sample) ไปยัง CHII ของ ออสซิลโลสโคปความถี่สูง (Tektronic: TDS 420A) สังกัพิมพ์ภาพออกจากเครื่องพิมพ์ (Epson RX-80) **การทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า**

จุดชุดทดลองตามรูปที่ 3 ปล่อยกระแสไฟฟ้าจากซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ (5 เมกะเฮิร์ตซ์ Function Generator) มาที่ขั้วไฟฟ้า แรงดันไฟฟ้า ถูกส่งต่อผ่านตัวต้านทานค่าคงที่ 100 กิโลวัตต์ ไปยัง CHI และผ่านตัวต้านทานค่าคงที่ 100 กิโลวัตต์ และสารที่เตรียมได้ไปยัง CHII ของออสซิลโลสโคปความถี่สูง (Tektronic: TDS 420A) สังกัพิมพ์ภาพออกจากเครื่องพิมพ์ (Epson RX-80)

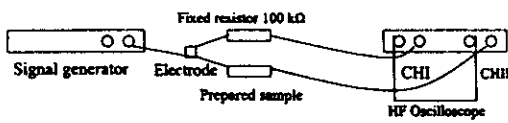


Figure 3. Electrical voltage phase shift testing.

**การทดสอบการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า**

จุดชุดทดลองเหมือนรูปที่ 1 แต่ใช้สเกลไฟตรง โดยให้กระแสไฟฟ้าผ่านไดโอดก่อนเข้ามัลติมิเตอร์ วัดแรงดันไฟฟ้าตรงดกคร่อมสาร (V) ที่ความถี่ (f) ในช่วง 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 500 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส) บันทึกผลลงในตารางพลอตกราฟและหาสมการ

**ผลการทดลองและวิจารณ์**

**ผลการเตรียมก้อนสาร ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำขั้วของสาร**

ได้ก้อนสารรูปจานที่มีสีขาวเหลือง ภาพถ่ายจากเครื่อง XRD แสดงในรูปที่ 4 เฟสของสารที่พบเป็นสาร  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$  สาร  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$  นี้ประกอบด้วยระนาบ (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201) และ (210) การเรียงตัวของอะตอมอยู่ในระบบเตตระโกนอลและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ สารมีความหนา 2.72 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.929 มิลลิเมตร กาวเงินมีความเหมาะสมสำหรับทำขั้วไฟฟ้าของสารที่เตรียมได้

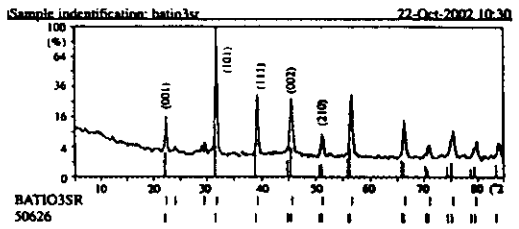


Figure 4. X-ray diffraction photograph of  $BaTiO_3+0.1SrCO_3$  material.

**ผลการวัดสมบัติเชิงไฟฟ้าและประยุกต์ใช้ของสาร  $BaTiO_3+0.1SrCO_3$**

**ผลการวัดสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของสารในสนามไฟตรง**

ผลการวัดความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นตามเวลาแสดงดังรูปที่ 5 สารที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงินมีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าเพียงแต่ยังไม่ได้หุ้มสารเท่านั้น สารแสดงพฤติกรรมเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าซึ่งหน้าที่เก็บประจุไฟฟ้า (charge) และคายประจุไฟฟ้า (discharge) เมื่อสารอยู่ในสนามไฟตรง มันจะมีประจุไฟฟ้าเข้าไปในสาร ประจุไฟฟ้าในสารจะเพิ่มขึ้นตามเวลา กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารลดลงตามเวลาและความต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้นตามเวลา การวัดซ้ำครั้งที่ 2 จะต้องคายประจุไฟฟ้าเสมอ เพื่อความต้านทานไฟฟ้ากลับไปสู่ค่าเริ่มต้น

**ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ**

เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าไปยังสาร 1000 mV พบว่าได้กราฟ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส) มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 6 (เส้นกราฟแต่ละเส้นได้จากข้อมูลเฉลี่ยจากการวัด 2 ครั้ง ค่า R<sup>2</sup> ในแต่ละรูปแสดงถึงเส้นกราฟเข้าใกล้หรือทับจุดที่วัดได้มากน้อยเพียงใด ถ้า R<sup>2</sup> = 1 หมายถึง เส้นกราฟทับจุดหรือผ่านจุดพอดี) ผลการวัดที่ความถี่ 100 เฮิร์ตซ์, 120 เฮิร์ตซ์, 1 กิโลเฮิร์ตซ์, 10 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นอิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้า และตัวประกอบการสูญเสียมีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้าและตัวประกอบการสูญเสียมีค่าเพิ่มขึ้น การที่

อิมพีแดนซ์ของสารลดลงในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้น เป็นการแสดงให้เห็นว่าสารแสดงสมบัติการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูง การที่ความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้นแสดงว่าสารยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านตัวมันได้มากที่ความถี่สูง ความจุไฟฟ้าของสารที่ความถี่แต่ละค่าสามารถนำไปใช้ออกแบบวงจรในกรณีที่น่าสารไปทำเป็นอุปกรณ์ใช้งานที่ความถี่เหล่านั้น เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าตัวประกอบการสูญเสียมีค่าน้อยและตัวประกอบคุณภาพมีค่ามาก พลังงานไฟฟ้ามีการสูญเสียที่ความถี่สูง (100 กิโลเฮิร์ตซ์) เป็นการแสดงให้เห็นว่าสารมีแนวโน้มนำใช้งานได้ที่ความถี่ย่านนี้ ตัวประกอบคุณภาพใช้พิจารณาคุณภาพของสารที่ความถี่แต่ละค่า สมบัติไดอิเล็กตริกในสนามไฟฟ้าสลับนี้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบสำหรับกรณีที่ให้สารอยู่ในวงจรไฟสลับที่ความถี่ต่าง ๆ เช่น ใช้ทำเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่านอุปกรณ์การเลื่อนเฟสและอุปกรณ์แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า เป็นต้น

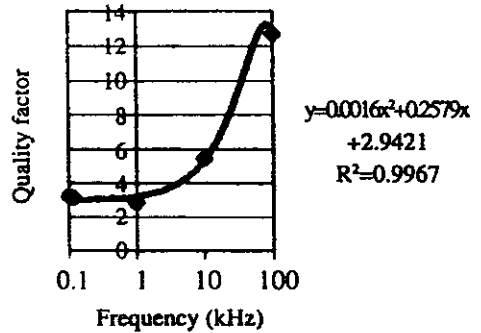
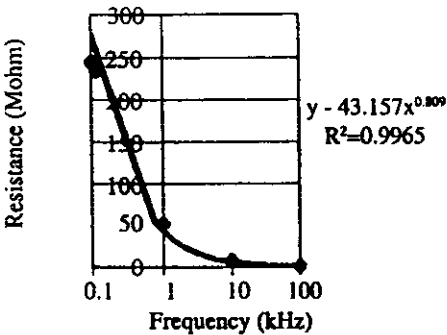
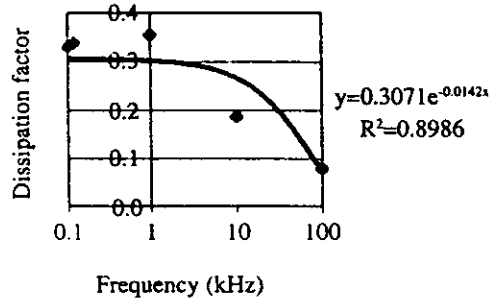
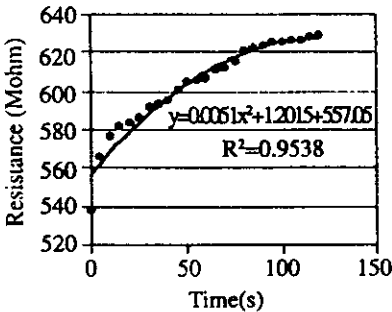
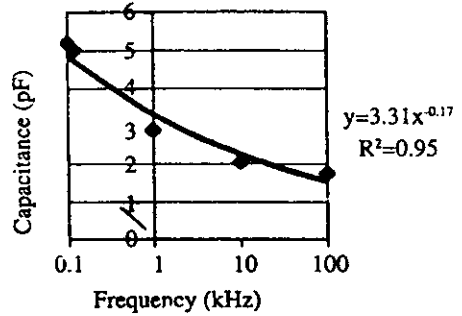
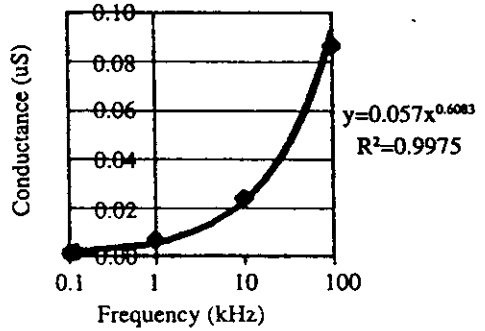


Figure 5. Electrical resistance depends on time.

Figure 6. Impedance, conductance, capacitance, dissipation factor.

ผลการทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน

สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 200 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 400 กิโลเฮิร์ตซ์ ได้ดี แสดงในรูปที่ 7

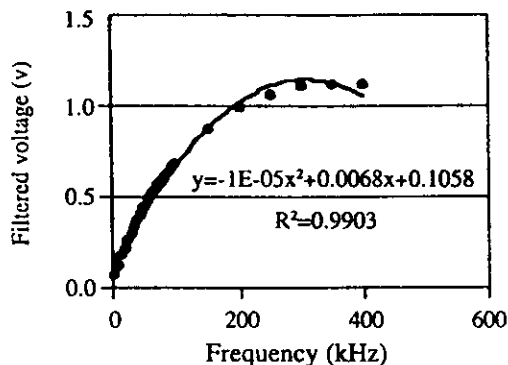


Figure 7. Result of high pass filtering testing.

ผลการทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง

ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 8 สารสามารถแยกความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูงได้ในย่านความถี่กิโลเฮิร์ตซ์

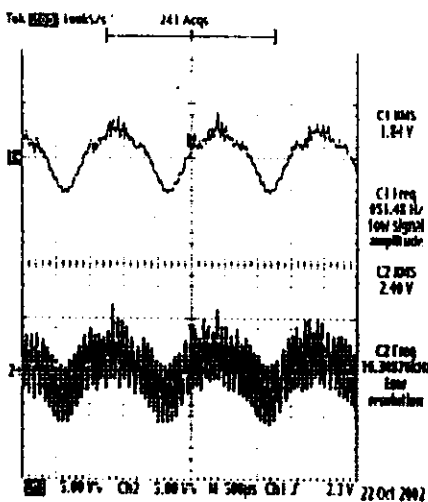


Figure 8. Result of low electrical voltage frequency filtering from mixed frequencies between low and high frequency.

ผลการทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า

ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 9 พบว่าเฟสของแรงดันไฟฟ้าไม่ตรงกันหรือเกิดการเลื่อนเฟส ผลที่แสดงอยู่ที่ความถี่ประมาณ 500 กิโลเฮิร์ตซ์

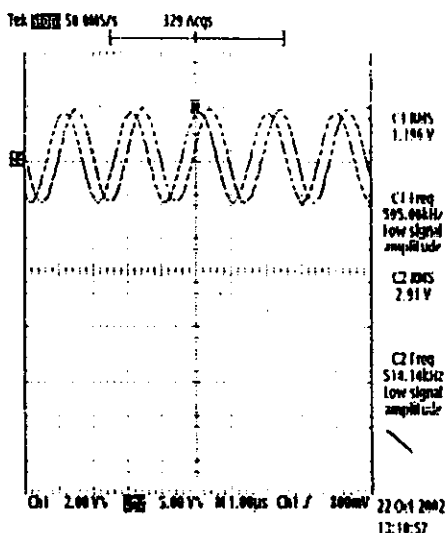


Figure 9. Result of electrical voltage-phase shift testing.

ผลการทดสอบการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

ผลการวัดแสดงดังรูปที่ 10 และพบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นแรงดันไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นสารสามารถทำหน้าที่แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้าในย่าน 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 500 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส)

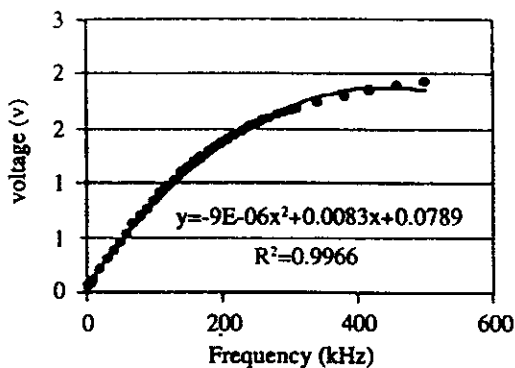


Figure 10. Result of frequency to voltage conversion.

## สรุป

ก่อนสารที่เตรียมมีสูตรของส่วนผสมเป็น  $BaTiO_3 + 0.1SrCO_3$  ก่อนสารรูปงานมีสีขาวเหลือง ภาพถ่าย XRD พบว่าเฟสของสารที่พบเป็น  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  ก่อนสารมีความหนา 2.72 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.929 มิลลิเมตร กาวเงินมีความเหมาะสมสำหรับทำขั้วไฟฟ้าของสาร ผลการวัดสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของสารในสนามไฟตรงพบว่าความสัมพันธ์ของความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นกับเวลาสอดคล้องตามสมการ  $R = -0.0051t^2 + 1.2015t + 557.05$  (รูปที่ 5) เมื่อ R มีหน่วยเป็น  $M\Omega$  (และ t มีหน่วยเป็นวินาที (s))

ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ พบว่าความสัมพันธ์ของ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส) สอดคล้องตามสมการ  $Z = 43.157f^{-0.809}$ ;  $G = 0.0057f^{0.6083}$ ;  $C = 3.31f^{0.17}$ ;  $D = 0.3071e^{-0.0142t}$  และ  $Q = -0.0016f^2 + 0.2579f + 2.9421$  (รูปที่ 6) เมื่อ Z, G และ C มีหน่วยเป็น  $M\Omega$ ,  $\mu\Omega^{-1}$  และ pF ตามลำดับ D และ Q ไม่มีหน่วย ส่วน f มีหน่วยเป็น กิโลเฮิร์ตซ์ สมบัติไดอิเล็กทริกในสนามไฟฟ้าสลับนี้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบสำหรับกรณีที่ใช้สารอยู่ในวงจรไฟสลับที่ความถี่ต่าง ๆ เช่น ใช้ทำเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่านอุปกรณ์การเลื่อนเฟส และอุปกรณ์แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า เป็นต้น

สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 200 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 400 กิโลเฮิร์ตซ์ ได้ดี ความสัมพันธ์ของแรงดันไฟฟ้าที่กรองได้กับความถี่สอดคล้องตามสมการ  $V = 1 \times 10^5 f^2 + 0.0068f + 0.1058$  (รูปที่ 7) เมื่อ V มีหน่วยเป็น V และ f มีหน่วยเป็นกิโลเฮิร์ตซ์ สารสามารถแยกความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูงได้ดีในย่านความถี่ กิโลเฮิร์ตซ์ (รูปที่ 8) พบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้าของสารที่ความถี่ประมาณ 500 กิโลเฮิร์ตซ์ (รูปที่ 9) สารสามารถทำหน้าที่แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้าในย่าน 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 500 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง (24 องศาเซลเซียส) โดยมีควม

สัมพันธ์สอดคล้องตามสมการ  $V = -9 \times 10^{-6} f^2 + 0.0083f + 0.0789$  (รูปที่ 10) เมื่อ V มีหน่วยเป็น V และ f มีหน่วยเป็นกิโลเฮิร์ตซ์

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการงานนักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ประจำปี 2545 และได้ใช้เครื่องมือจากห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุและหน่วยเครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์

## เอกสารอ้างอิง

- Buchanan Rolya, C. (1991). Ceramic materials for electronics. 2<sup>nd</sup> edition, Mercel Dekker Inc., New York.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (1990): Electroceramics. Chapman & Hall, London.
- Zhang J.L. (1992). Electrical conduction of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  ceramics under d.c. voltage. J. Mater. Sci. Lett., 11:294-295.
- Liqin Zhou. (1992).  $Sr_{0.7}Ba_{0.3}TiO_3$ -based multilayer boundary-layer capacitors. J. Mater. Sci. Lett., 11:1134-1136.
- Cheng-Fu Yang. (1992). Effect of CuO on sintering and dielectric characteristics of  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$  ceramics. J. Mater. Sci., 27:6573-6578.
- Shail Upadhyay. (1997). Preparation and characterization of barium stannate  $BaSnO_3$ . J. Mater. Sci. Lett., 16:1330-1332.
- Dimos, D. (1998). Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications. Annual Review of Materials Science., 28:397-419.
- Sowlati, T. (1998). 20-800 MHz relaxation oscillator with automatic swing control. Digest of Technical Papers - IEEE International Solid-State Circuits Conference., pp.222-223.

- Cha, Seon Yong. (1999). Reliability of high dielectric  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  capacitors using iridium electrode. *Integrated Ferroelectrics.*, 24:44-55.
- Ki Hyun Yoon. (2001). Electrical properties of Mg doped  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films. *J. of Appl. Phys.* 40:5497-5500.
- Ng, Henneth W.H. (2002). A3 V44 MHz switched-capacitor bandpass filter for digital video application. *Preceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems.* 4:627-630.

3. ผลของความถี่และสนามโพลงที่มีต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและปรากฏการณ์ PTC ของวัสดุ  $\text{BaTiO}_3+0.9\text{ZrO}_2$  (2546)



# วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.

## KMUTT RESEARCH AND DEVELOPMENT JOURNAL

ปีที่ 26 ฉบับที่ 2 เมษายน-มิถุนายน 2546 / Vol.26 No.2 April-June 2003

ISSN 0125-278

### บทความวิจัย

- การทำแบบจำลองไฟไนต์เอลิเมนต์สำหรับวัสดุภายใต้การอัดขึ้นรูปทรงกระบอก  
แบบไปข้างหน้าสามมิติรอบแกน; ส่วนที่ 1 : รูปแบบสมการการไหล ..... 139  
สุรศักดิ์ สุรนนท์ชัย
- อิทธิพลของอุณหภูมิและค่าความชื้นสัมพัทธ์ของอากาศที่มีผลต่อการพันสียลนิต์ ..... 157  
ผจญ ชันชะชนะ อติศักดิ์ พงษ์พูลผลศักดิ์ บรรจบ อรรถ และ พิเชษฐ์ พินิจ
- การศึกษาความเป็นไปได้ในการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการลดน้ำหนักผ้า  
โดยระบบตัวกลางกรองไร้อากาศแบบไหลขึ้นสองขั้นตอน ..... 171  
นราพร หาญวงวงศ์ ศิววรรณ พูลพันธ์ อัญญาพร โอนอิง และ กัณวีร์ รุ่งสรรงค์
- ผลของความถี่และสนามโพลิงที่มีต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและปรากฏการณ์  
PTC ของวัสดุ  $BaTiO_3 + 0.9ZrO_2$  ..... 183  
ธงชัย พันธเมธาฤทธิ์ กิ่งกานต์ เปาะทอง และ วราภรณ์ อนันตพรพาณิชย์
- Cellulase-free Xylanase จาก Alkaliphilic Thermotolerant *Bacillus halodurans*  
สายพันธุ์ C-1 ต่อการย่อยวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและเชื้อกระดาษคราฟท์ต่าง ๆ ..... 201  
จักรกฤษณ์ เตชะอภิษิตกุล กนก รัตนะกนกชัย และ คิน เลย์ คู
- การจำลองการถ่ายโอนความร้อนของสับปะรดแฉกในน้ำเชื่อมบรรจุกระป๋อง  
ในระหว่างกระบวนการฆ่าเชื้อ ..... 219  
ปณิศา จันทรศรี สุวิช ศิริวัฒนโยธิน และ ทิพาพร อัญญาวิทยา
- การใช้ซิลิกาฟุ้งร่วมกับเถ้าถ่านหินแยกละเอียดในการทำคอนกรีตกำลังสูง ..... 233  
ธีรราช ลีเกียรติกุล วันชัย สะตะ และ ชัย จาตุรพิทักษ์กุล
- การศึกษาการทำให้กากตะกอนปนเปื้อนน้ำมันเป็นก้อนแข็งด้วยซีเมนต์  
และวัสดุผสมต่าง ๆ ..... 251  
วัชรภรณ์ สุนสิน และ วิโรจน์ บุญอ่านวิทยา



## ผลของความถี่และสนามโพลิงที่มีต่อสมบัติเชิงไฟฟ้า และปรากฏการณ์ PTC ของวัสดุ $\text{BaTiO}_3+0.9\text{ZrO}_2$

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์<sup>1</sup> กิ่งกานต์ เปาะทอง<sup>2</sup> และ วราภรณ์ อนันตพรพาณิชย์<sup>3</sup>  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่ 90112

### บทคัดย่อ

ก่อนสารรูปร่างเตรียมขึ้นมาโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน สารที่เตรียมได้มีสูตร  $\text{BaTiO}_3+0.9\text{ZrO}_2$  และมีสีขาวเหลือง ผลการวัดสมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับพบว่าค่าอิมพีแดนซ์ (Z) ความนำไฟฟ้า (G) ความจุไฟฟ้า (C) ตัวประกอบการสูญเสีย (D) และตัวประกอบคุณภาพ (Q) ที่ความถี่ (f) 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz มีค่าดังสมการ  $Z = 45.64f^{-0.9013}$ ;  $G = 0.004f^{0.5619}$ ;  $C = 3.3468f^{0.0872}$ ;  $D = 0.1877f^{0.3516}$  และ  $Q = 5.3587f^{0.3496}$  อิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 80 kHz มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ 1 kHz ถึง 20 kHz สารกรองแรงดันไฟฟ้าผ่านได้ดีในช่วงความถี่ 200 kHz ถึง 320 kHz การโพลิงสารจะใช้สนามไฟฟ้า 3.96 kV/mm เป็นเวลา 48 วินาที ความต้านทานไฟฟ้าก่อนและหลังโพลิงมีค่า 11,900 M $\Omega$  และ 24.075 k $\Omega$  ตามลำดับ ผลการทดสอบปรากฏการณ์ พิธีซี (PTC Effect) หลังโพลิงพบว่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มเร็วมากในช่วงอุณหภูมิ 80 $^{\circ}\text{C}$  ถึง 82 $^{\circ}\text{C}$  โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของความต้านทานไฟฟ้า 1205.39 k $\Omega$ / $^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) มีค่าประมาณ 80  $^{\circ}\text{C}$  ก่อนโพลิงนั้นสารมีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุและหลังโพลิงแล้วสารมีลักษณะเป็นเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC

**คำสำคัญ :** สมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ / การกรองแรงดันความถี่สูงผ่านกระบวนการโพลิง / เทอร์มิสเตอร์แบบ PTC

<sup>1</sup> รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์

<sup>2</sup> นักศึกษา ภาควิชาฟิสิกส์

<sup>3</sup> นักศึกษา ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป

## Effect of Frequency and Poling Field on the Electrical Properties and PTC Effect of $\text{BaTiO}_3+0.9\text{ZrO}_2$ Material

Thongchai Panmatarith<sup>1</sup> Kingkan Poatong<sup>2</sup> and Varaporn Anuntapornpanich<sup>3</sup>

Prince of Songkla University, Hat Yai 90112

### Abstract

Disc-shaped pellet's samples were prepared by Standard ceramic techniques. Sample formular was  $\text{BaTiO}_3+0.9\text{ZrO}_2$  and had yellow-white color. When the sample was measured in ac electric field, impedance (Z), conductance (G), capacitance (C) dissipation factor (D) and quality factor (Q) at frequency (f) 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz were in the following equations :  $Z = 45.64f^{-0.9013}$  ;  $G = 0.004f^{0.5619}$  ;  $C = 3.3468f^{0.0872}$  ;  $D = 0.1877f^{0.3516}$  and  $Q = 5.3587f^{0.3496}$ . Sample impedance decreased rapidly in 1 kHz to 20 kHz interval. Sample could filtered high frequency voltage in 200 kHz to 320 kHz interval. Sample was poled with electric field 3.96 kV/mm for 48 s , resistance before and after poling were 11,900 M $\Omega$  and 24.075 k $\Omega$ , respectively. Sample showed PTC effect after poling, resistance increased very rapidly in 80 °C to 82 °C interval with resistance increasing rate equal 1205.39 k $\Omega$ /°C. Curie temperature (T<sub>c</sub>) was about 80 °C. Sample was capacitor before poling and PTC thermistor after poling.

**Keywords** : Material Properties in AC Electric Field / High Pass Filtering / PTC Thermistor

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Physics.

<sup>2</sup> B.Sc. Student, Department of Physics.

<sup>3</sup> B.Sc. Student, Department of General Science.

## 1. บทนำ

สมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับมีความสำคัญต่อการนำสารที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้งานที่ความถี่ต่างๆ ไฟฟ้าเฟอร์ไรต์สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่าน สนามไฟฟ้าแรงสูงมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ของสารและปรากฏการณ์ PTC ที่เกิดขึ้นในเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC (PTC thermistor) มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

### ก. ไฟฟ้าเฟอร์ไรต์ (Ferroelectricity)

การค้นพบไฟฟ้าเฟอร์ไรต์ใน  $\text{BaTiO}_3$  ในปี 1940 นำไปสู่การทำตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง [1] ไฟฟ้าเฟอร์ไรต์เกิดจากโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้ามีทิศทางขนานกัน บริเวณที่มีโพลาริเซชันทิศทางเดียวเรียกว่า โดเมน (domain)  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) โดเมนจะโคขึ้นเมื่อสารได้รับสนามไฟฟ้าแรงสูงหรือทำการโพลิง (poling) หลังจากทีสารผ่านการโพลิงพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้น การมีโพลาริเซชันค้างในสารเนื่องจากผลของโพลิงสามารถพิจารณาได้จากวงจรสำหรับโพลาริเซชันไดอิเล็กตริก ไฟฟ้าเฟอร์ไรต์มีความเกี่ยวข้องกับ การกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน

### ข. ปรากฏการณ์ PTC (PTC Effect)

เทอร์มิสเตอร์แบบ PTC (positive temperature coefficient thermistor) คือ ตัวต้านทานที่มีความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงในขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง เทอร์มิสเตอร์แบบนี้จะมีค่า  $\alpha$  หรือ PTCR (positive temperature coefficient of resistance) สูง [2] ค่า  $\alpha$  มีความเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิคูรี (Curie temperature,  $T_c$ ) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สารเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กตริกไปเป็นพาราไดอิเล็กตริก อุณหภูมิคูรีเกี่ยวข้องกับโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ความต้านทานไฟฟ้าของเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC ที่มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปเกิดจากผลของการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกและของการเปลี่ยนแปลงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ (electronic properties) ที่ขอบเขตของเกรนซึ่งส่งผลทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิแคบๆ ปรากฏการณ์ PTC เป็นปรากฏการณ์ที่ความต้านทานไฟฟ้าในบริเวณขอบเขตของเกรน (grain boundary region) มีค่าเพิ่มขึ้นแบบเอกซ์โปเนนเชียลตามอุณหภูมิที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรี

$\text{BaTiO}_3$  เป็นสารกึ่งตัวนำแบบเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กตริก (ferroelectric semiconductor) และแสดงปรากฏการณ์ PTC อุณหภูมิคูรีของ  $\text{BaTiO}_3$  มีค่า 120-130 °C ค่า  $\alpha$  สอดคล้องตามสมการ  $\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT)$  เมื่อ  $\rho$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุและ  $d\rho/dT$  เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ สารที่ใช้ทำเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC ได้แก่  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{Ta}_2\text{O}_5$  และ  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{Sb}_2\text{O}_5$  เทอร์มิสเตอร์แบบ PTC สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นหัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor) ตัวทำความร้อนอุณหภูมิคงที่ (constant temperature heater หรือ PTC heater) และ อุปกรณ์จำกัดกระแสไฟฟ้า (current limiter) [1]

### ได้ทำการตรวจเอกสารจากวารสารวิจัยในต่างประเทศดังต่อไปนี้

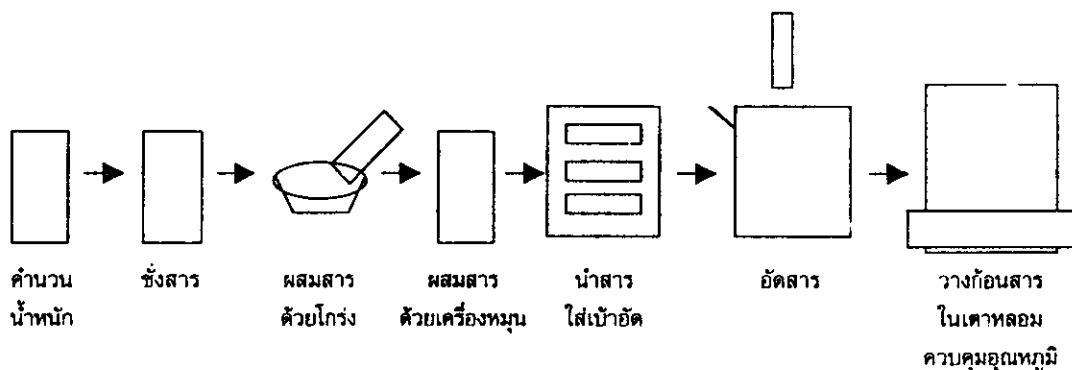
- J. L. Zhang ได้เตรียม  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  และทดสอบการเก็บและคายประจุไฟฟ้า [3]
- Liqin Zhou ได้เตรียมตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น  $Sr_{0.7}Ba_{0.3}TiO_3$  วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และตัวประกอบการสูญเสียที่สัมพันธ์กับความถี่ [4]
- Cheng-Fu Yang ได้เตรียม  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [5]
- Masalu Miyayama ได้เตรียม  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Nb_{0.003}Ti_{0.997})O_3 + 1 \text{ mol\% } TiO_2 + 0.07 \text{ mol\% } MnO$  [6]
- B. M. Wanklyn ได้เตรียม  $Eu_2Ti_2O_7$  วัดสภาพการนำไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [7]
- Manling BaO ได้เตรียม  $Ba(Ti,Sn)O_3$  วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการสูญเสียไดอิเล็กตริก [8]
- S. Kazaoui ได้เตรียม  $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$  วัดความจุไฟฟ้าและตัวประกอบการสูญเสียที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ [9]
- E. Iguchi ได้เตรียม  $(Sr_{1-3x/2}La_x)(Ti_yMn_y)O_3$  ทำซ้ำแล้ววัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [10]
- Kazuhide Abe ได้เตรียมฟิล์มบาง  $(Ba_{0.24}Sr_{0.76})TiO_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่างๆ [11]
- Ho-Gi Kim ได้เตรียมฟิล์มบาง  $BaTiO_3$  โดยการเผาซินเตอร์แบบไมโครเวฟ(microwave sintering) [12]
- P. Padmini ได้เตรียม  $BaTiO_3 + 0.3 \text{ at\% } Nb_2O_5 : BaTiO_3 + 0.3 \text{ at\% } Nb_2O_5 + 0.2 \text{ at\% } Bi_2O_3$  วัดความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ [13]
- A.S. Bhalla ได้เตรียม  $Bi_4Ti_3O_{12}$  วัดความหนาและตรวจดูพื้นผิว [14]
- Aldo B. Alles ได้เตรียม  $BaTiO_3$  วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ [15]
- Hornng-Yi Chang ได้เตรียม  $(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO_3$  ทดสอบปรากฏการณ์ PTC และวัดอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) [16]
- O. Parkash ได้เตรียม  $(Sr_{1-x}La_x)(Sn_{1-x}Co_x)O_3$  วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [17]
- W. Zhu ได้เตรียมผง  $BaTiO_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [18]
- C. Leach ได้เตรียมเทอร์มิสเตอร์ที่ทำมาจาก  $BaTiO_3$  แล้วศึกษากำแพงความต้านทาน [19]
- N. S. Hari ได้เตรียม n- $BaTiO_3$  ศึกษาปรากฏการณ์ PTC วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ [20]
- A. Ramesh Babu ได้เตรียม  $Ba(Ti_{1-x}Cu_{2x})O_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ [21]
- N. Yasuda ได้เตรียม  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆและอุณหภูมิคูรี [22]
- Shail Upadhyay ได้เตรียม  $BaSnO_3$  และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่และอุณหภูมิต่างๆ [23]
- D. J. Wang ได้เตรียม  $(Sr,Pb)TiO_3$  วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆและ  $T_c$  แล้วหาค่า  $\alpha$  [24]
- S. Shibagaki ได้เตรียม Ca-doped  $SrTiO_3$  capacitor และวัดค่า  $\alpha$  เหล่านี้เป็นต้น [25]

รายงานฉบับนี้เป็นการเสนอการเตรียมก้อนสาร  $BaTiO_3+0.9ZrO_2$  จากวัสดุเริ่มต้นที่เป็นผง ศึกษาเฟสของสารวัดสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับก่อนโวลิจ เช่น อิมพีแดนซ์ (impedance, Z) ความนำไฟฟ้า (conductance, G) ความจุไฟฟ้า (capacitance, C) ตัวประกอบการสูญเสีย (dissipation factor, D) ตัวประกอบคุณภาพ (quality factor, Q) ทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่านก่อนโวลิจ ทดสอบผลของสนามไฟฟ้าแรงสูงที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและทดสอบเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC หลังโวลิจของเซรามิกส์  $BaTiO_3+0.9ZrO_2$

## 2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

### 2.1 การเตรียมสาร $BaTiO_3 + 0.9ZrO_2$ และศึกษาเฟสของสาร

เตรียมก้อนสารโดยวิธีเทคนิคเซรามิกส์มาตรฐาน (standard ceramic techniques) เริ่มจากผง  $BaTiO_3$  และ  $ZrO_2$  ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 คำนวณน้ำหนักจากสูตร  $BaTiO_3 + 0.9ZrO_2$  ชั่งผงของสารด้วยเครื่องชั่งผสมสารด้วยโกร่ง นำผงของสารใส่กระป๋องพลาสติก หมุนผสมสารด้วยเครื่องหมุน หยอดโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผสมน้ำกลั่น นำผงของสารใส่เบ้าอัด นำเบ้าอัดติดตั้งที่เครื่องอัดสาร (RIIK 25 tons) อัดเป็นก้อน วางไว้วันหนึ่ง แล้วนำก้อนสารวางในเตาหลอม (furnace) ที่ใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (FCR-13A-R/M) และใช้ลวดคู่ควบคุมความร้อนชนิด K (CA) (model JB-35) เผาสองครั้งที่ 1000 °ซ และ 1200 °ซ โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ / นาที และอุณหภูมิเย็นไฟ 1 ชั่วโมง ขั้นตอนการเตรียมก้อนสารแสดงในรูปที่ 1 นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (PW3710) เพื่อดูเฟสของสาร



รูปที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมก้อนสาร

## 2.2 การวัดสมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ

### 2.2.1 การวัดสมบัติไดอิเล็กตริกในสนามไฟฟ้าสลับ

วัดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของสารด้วยไมโครมิเตอร์แล้วใช้เครื่อง LCR Meter (HP 4263B) วัด Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °ซ) ความถี่ที่ใช้วัดมี 5 ค่า คือ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และแรงดันไฟฟ้าของเครื่องที่ส่งไปยังสาร 1.000 mV บันทึกผล

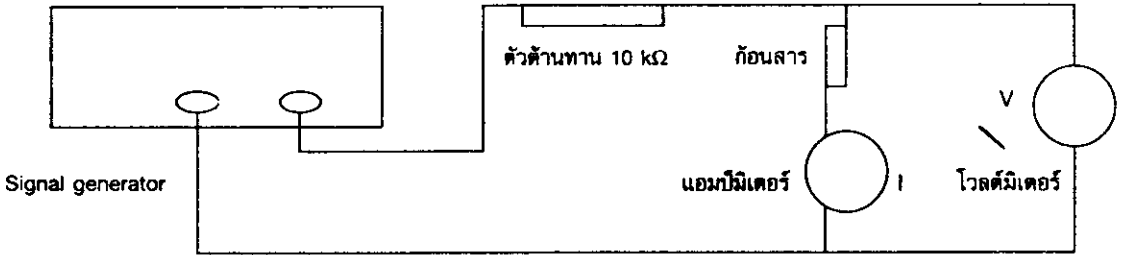
### 2.2.2 การวัดการตอบสนองต่อแรงดันไฟฟ้าความถี่สูง

#### 2.2.2.1 การวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 80 kHz

ทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงิน กาวเงินที่ใช้ประกอบด้วย 2 หลอด หลอดที่ 1 (part A) ประกอบด้วยส่วนผสม

ของเงิน (silver) อีพอกซีเรซิน (epoxy resin) และโมดิฟายด์อีพอกซีเอสเทอร์ (modified epoxy ester) หลอดที่ 2 (part B) ประกอบด้วยส่วนผสมของเงิน (silver) และโมดิฟายด์อัลฟาติกอะมีน (modified aliphatic amine) นำเงินกับกาวจากหลอดทั้งสองผสมกันด้วยปริมาณที่เท่ากันแล้วทาลงบนผิวหน้าของสารและอบด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 10 นาที ใช้ลวดของสายโทรศัพท์ต่อขาของอุปกรณ์โดยการบัดกรี

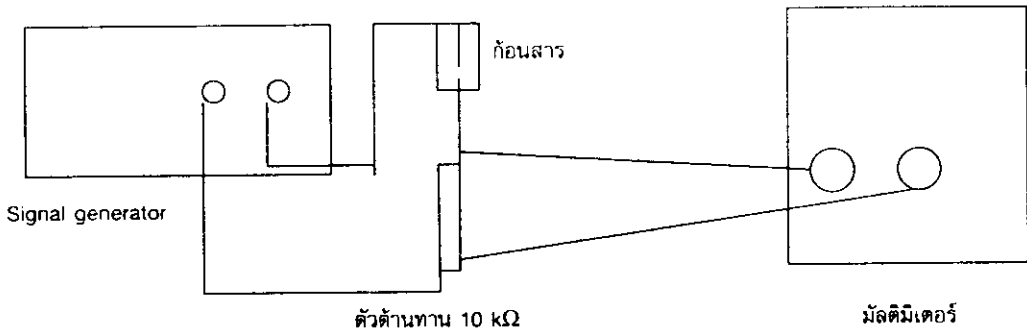
จัดชุดการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2 ปรับแรงดันไฟฟ้าเอาต์พุทของซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ (0-5 MHz) เพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวต้านทาน 10 kΩ และสารที่เตรียมได้ ใช้มัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) วัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสาร (I) และแรงดันไฟฟ้า (V) ที่ตกคร่อมสารในช่วงความถี่ (f) ที่อุณหภูมิห้อง (24 °ซ) คำนวณอิมพีแดนซ์ของสารจากสูตร  $Z = V/I$  บันทึกผลลงในตารางแล้วเขียนกราฟอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่างๆ (Z vs f)



รูปที่ 2 การวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 80 kHz

#### 2.2.2.2 การทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

จัดชุดการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3 ปล่อยกระแสไฟฟ้าจากซิกแนลเจนเนอเรเตอร์ (5 kHz) ไหลผ่านสารและตัวต้านทาน 10 kΩ ใช้มัลติมิเตอร์ (Fluke 45 dual display multimeter) วัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมสารที่ความถี่ในช่วง 20 kHz ถึง 320 kHz ที่อุณหภูมิห้อง (24 °ซ) ไม่ได้ทดลองที่ความถี่ในช่วง 320 kHz ถึง 5 MHz เนื่องจากแรงดันเอาต์พุทของซิกแนลเจนเนอเรเตอร์มีค่าลดลงมาก



รูปที่ 3 การทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่านในช่วงความถี่ 20 kHz ถึง 320 kHz

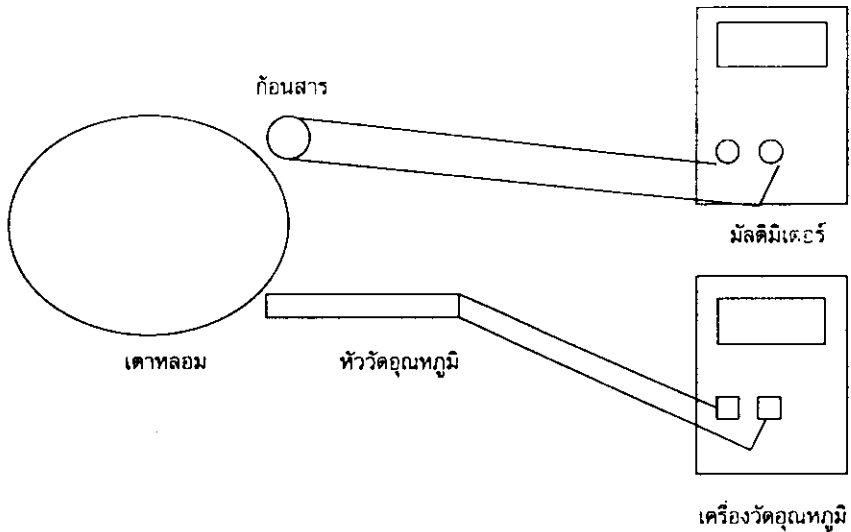
## 2.3 การทดสอบผลของสนามโพลิงที่มีต่อสมบัติของสาร

### 2.3.1 การทดสอบผลของสนามโพลิงที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าของสาร

วัดความต้านทานไฟฟ้า ( $R$ ) ก่อนได้รับสนามไฟฟ้าแรงสูงหรือสนามโพลิงด้วยมิเตอร์ความต้านทานสูง (HP 4339B) จัดเตรียมแผงวงจรสำหรับโพลิง ทำการโพลิงโดยการป้อนสนามไฟฟ้าโดยใช้แรงดันไฟฟ้าตรง 10,000 V เป็นเวลา 48 วินาที ในน้ำมันไฮดรอลิกซึ่งใส่ในบิคเกอร์ที่อุณหภูมิห้อง ( $24^{\circ}\text{C}$ ) การป้อนแรงดันไฟฟ้าเป็นแบบพัลส์ แล้ววัดความต้านทานไฟฟ้า หลังโพลิงด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (Fluke 45 dual display multimeter) บันทึกผล

### 2.3.2 การทดสอบปรากฏการณ์ PTC หลังโพลิง

ไม่ได้ทดสอบปรากฏการณ์ PTC ก่อนที่สารได้รับสนามไฟฟ้าเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามเวลาในขณะที่อุณหภูมิมีค่าคงที่ จึงทดสอบเฉพาะหลังจากที่สารได้รับสนามไฟฟ้า การทดสอบเริ่มจากใช้ตัวจับพร้อมขาตั้งยึดก้อนสารที่ทำด้วยกาวเงินและผ่านการรับสนามไฟฟ้าแรงสูงมาแล้วและห้ววัดอุณหภูมิให้อยู่เหนือเตาไฟฟ้าประมาณ 4 ซม. สาเหตุที่วางเหนือเตา 4 ซม. เพื่อให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิไม่สูงมากซึ่งสะดวกต่อการวัด วัดความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) และอุณหภูมิ ( $T$ ) ด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (AVD M890C) โดยที่ก้อนสารกับห้ววัดอุณหภูมิอยู่ที่ระดับเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4 หลังจากนั้นให้เพิ่มอุณหภูมิของสารอย่างช้าๆ บันทึกความต้านทานไฟฟ้าและอุณหภูมิลงในตารางแล้วพลอตกราฟ  $R$  vs  $T$



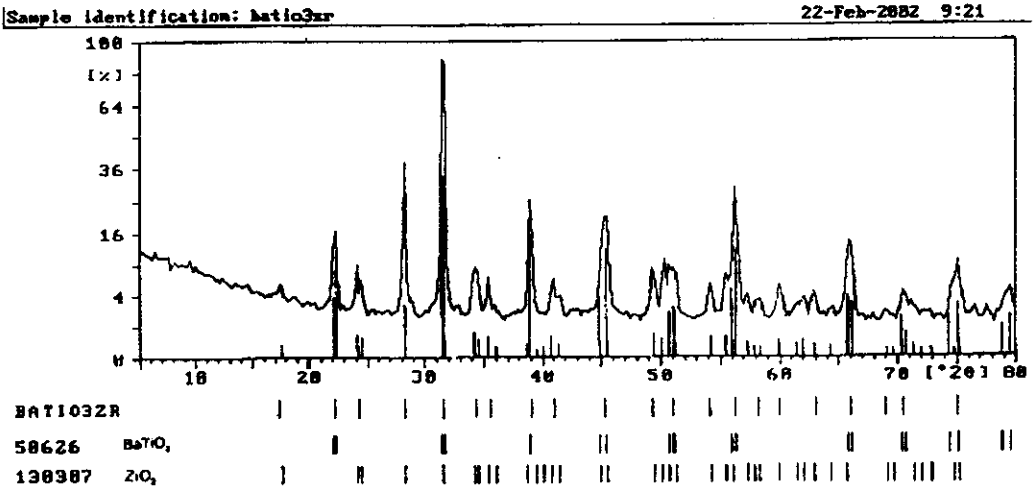
รูปที่ 4 การทดสอบปรากฏการณ์ PTC หลังโพลิง

### 3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

#### 3.1 ผลการเตรียมสาร $\text{BaTiO}_3 + 0.9\text{ZrO}_2$ และศึกษาเฟสของสาร

ได้ก้อนสารรูปจานที่มีสีขาวเหลือง การที่ได้นำสารไปเผา 2 ครั้ง ก็เพื่อให้อะตอมเกิดการจัดตำแหน่งอยู่ในสภาวะสมดุลมากขึ้น ภาพถ่าย XRD (X-ray diffraction) แสดงในรูปที่ 5 เฟสของสารที่พบประกอบด้วย  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{ZrO}_2$  ผสมกันอยู่ สาร  $\text{BaTiO}_3$  ประกอบด้วยระนาบ (001), (101), (111), (002) และ (210) การเรียงตัวของอะตอมอยู่ในระบบเตตระโกนอลและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ ส่วนสาร  $\text{ZrO}_2$  ประกอบด้วยระนาบ (100), (011), (-111), (002), (200) และ (021) การเรียงตัวของอะตอมอยู่ในระบบโมโนคลินิก



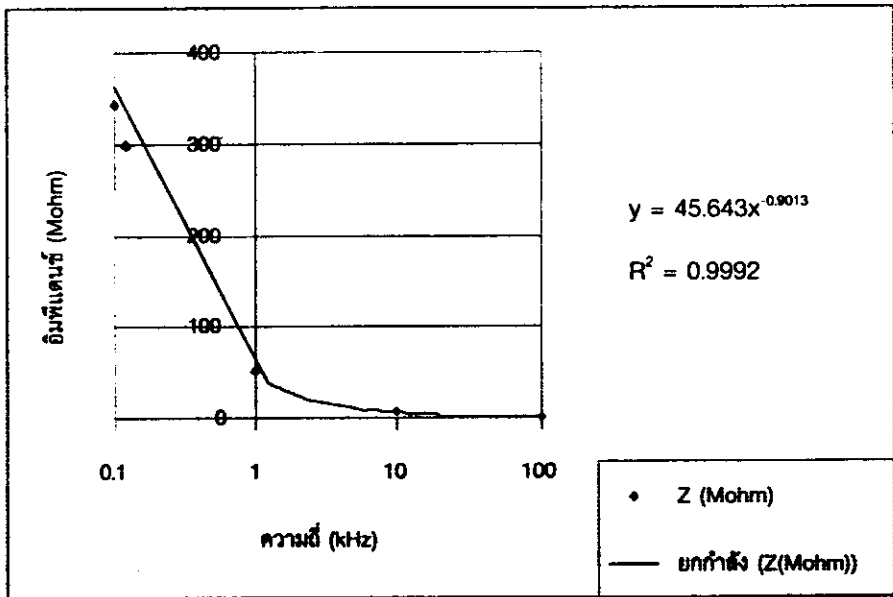


รูปที่ 5 ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสาร BaTiO<sub>3</sub>+0.9ZrO<sub>2</sub>

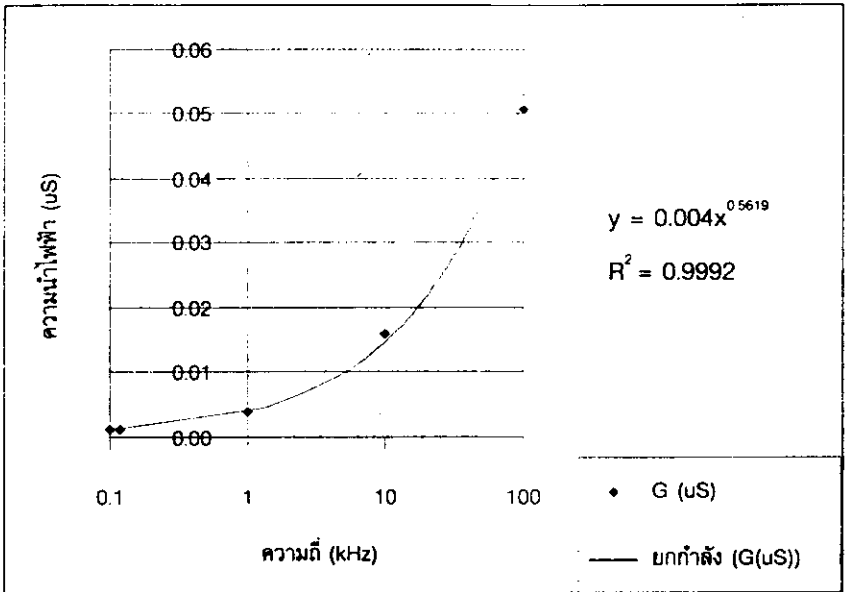
### 3.2 ผลการวัดสมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ

#### 3.2.1 ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กตริกในสนามไฟฟ้าสลับ

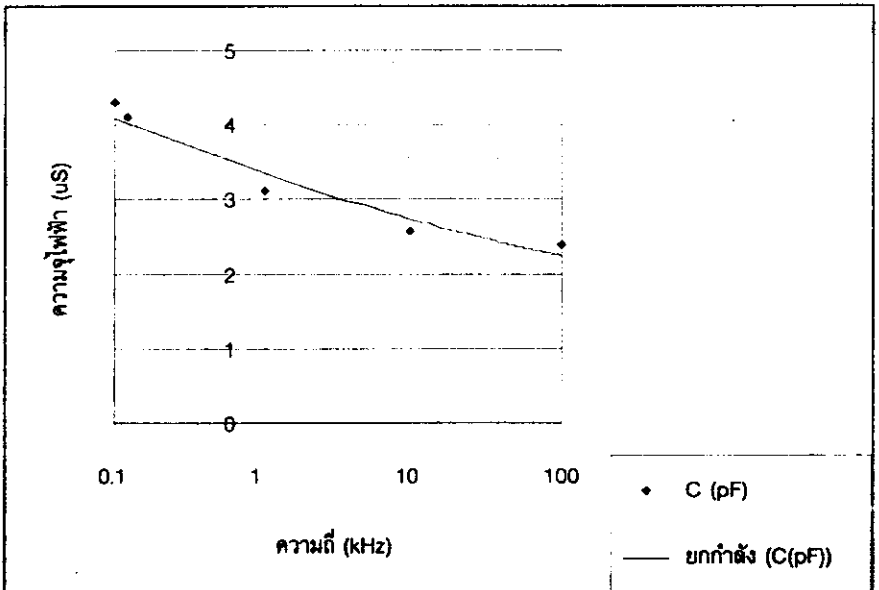
ความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของสารที่วัดได้มีค่า 2.527 มม. และ 13.707 มม. ตามลำดับ เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าไปยังสาร 1000 mV พบว่าได้กราฟ Z, G, C, D, Q vs f มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 6 ถึง 10



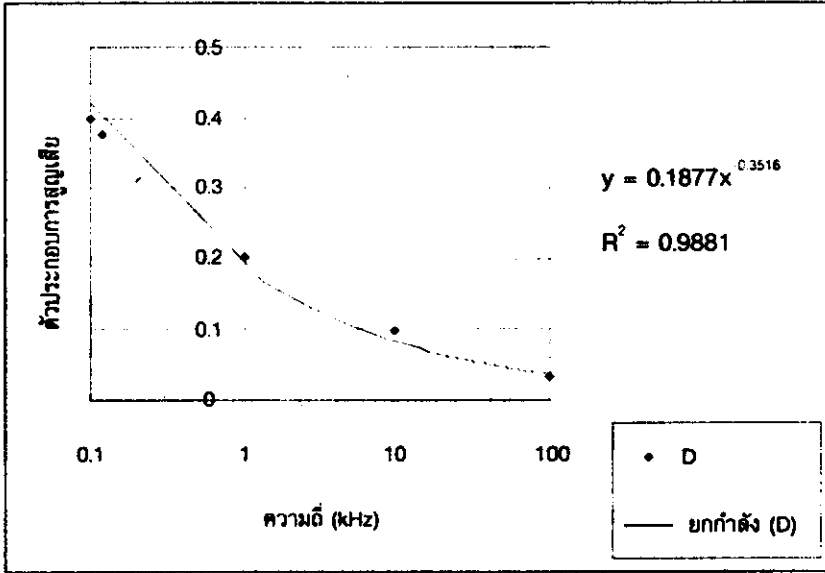
รูปที่ 6 อิมพีแดนซ์ที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz



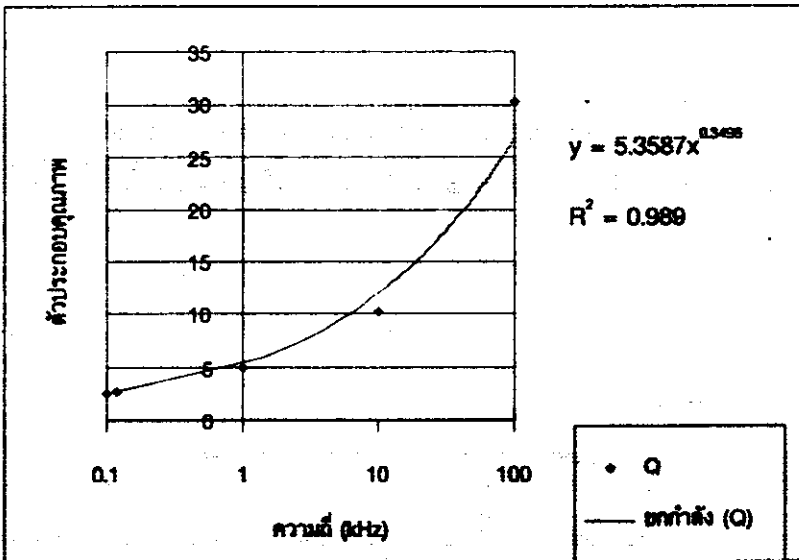
รูปที่ 7 ความล่าช้าที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz



รูปที่ 8 ความสูงไฟฟ้าที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz



รูปที่ 9 ตัวประกอบการสูญเสียที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz



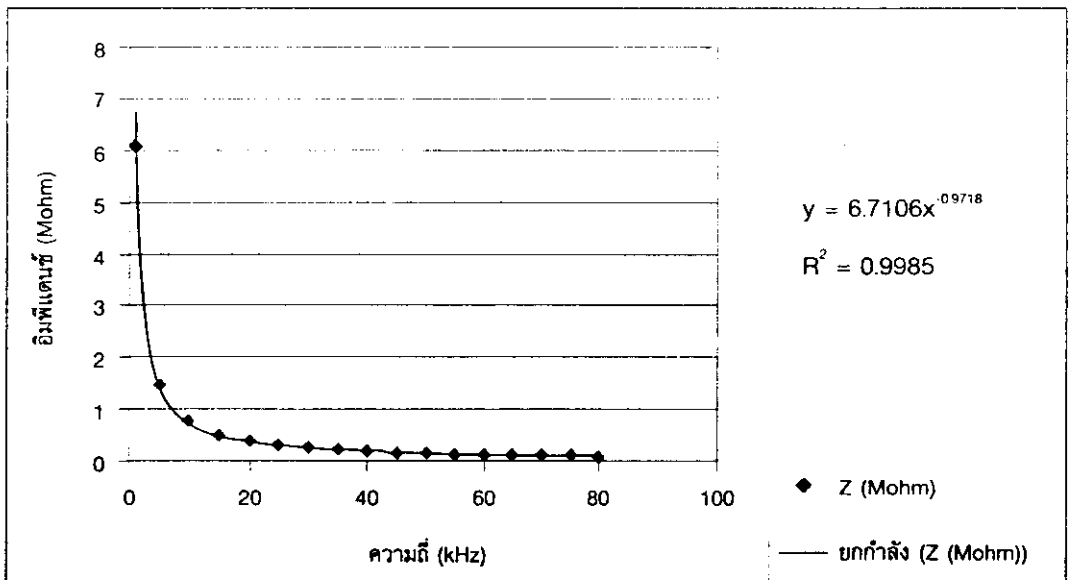
รูปที่ 10 ตัวประกอบคุณภาพที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz

ผลการวัดที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz (รูปที่ 6-10) พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้า และตัวประกอบการสูญเสีย มีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้าและตัวประกอบคุณภาพมีค่าเพิ่มขึ้น การที่อิมพีแดนซ์ของสารลดลงในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้นเป็นการแสดงให้เห็นว่าสารแสดงสมบัติการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูง การที่ความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้นแสดงว่าสารยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านตัวมันได้มากที่ความถี่สูง ความจุไฟฟ้าของสารที่ความถี่แต่ละค่าสามารถนำไปใช้ออกแบบวงจรในกรณีที่น่าสารไปทำเป็นอุปกรณ์ใช้งานที่ความถี่เหล่านั้น เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 100 kHz พบว่าตัวประกอบการสูญเสียมีค่าน้อยและตัวประกอบคุณภาพมีค่ามาก พลังงานไฟฟ้ามีการสูญเสียน้อยที่ความถี่สูง (100 kHz) เป็นการแสดงให้เห็นว่าสารมีแนวโน้มนำไปใช้งานได้ที่ความถี่ย่านนี้ ตัวประกอบคุณภาพใช้พิจารณาคุณภาพของสารที่ความถี่แต่ละค่า สมบัติไดอิเล็กตริกในสนามไฟฟ้าสลับนี้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบสำหรับกรณีที่ให้สารอยู่ในวงจรไฟสลับที่ความถี่ต่างๆ กราฟที่แสดงให้แกน f เป็นสเกลลอการิทึม เพื่อให้จุดของข้อมูลที่ความถี่ 0.1 kHz กับ 0.12 kHz แยกจากกันชัดเจน ส่วนแกน Z, G, C, D และ Q เป็นแกนธรรมดา เพื่อให้กราฟเป็นเส้นโค้ง สามารถพิจารณาการตอบสนองของสารที่มีต่อความถี่ได้

### 3.2.2 ผลการวัดการตอบสนองต่อแรงดันไฟฟ้าความถี่สูง

#### 3.2.2.1 ผลการวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 80 kHz

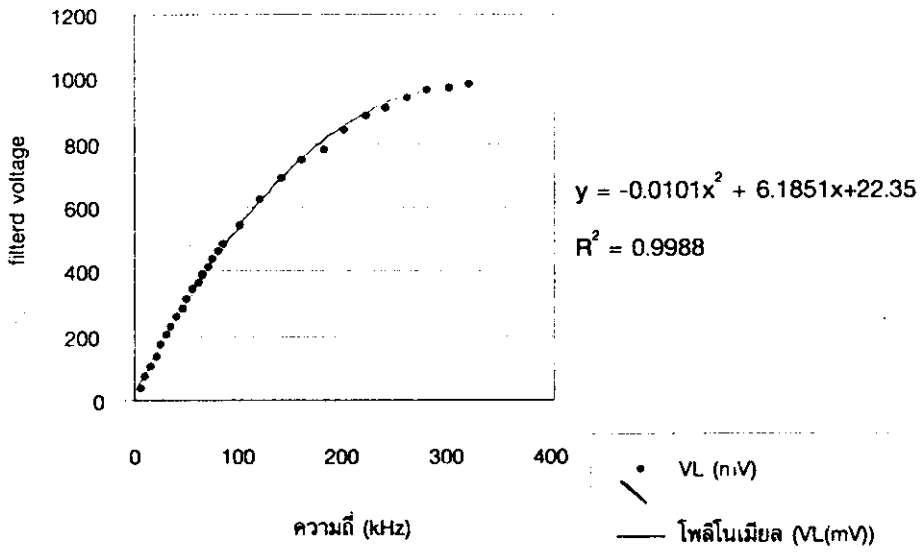
ผลการวัดแสดงในรูปที่ 11 อิมพีแดนซ์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ 1 kHz ถึง 20 kHz



รูปที่ 11 อิมพีแดนซ์ในช่วงความถี่ 1 kHz ถึง 80 kHz

### 3.2.2.2 ผลการทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 200 kHz ถึง 320 kHz ได้ดี แสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 การกรองแรงดันความถี่สูงผ่านในช่วง 200 kHz ถึง 320 kHz

## 3.3 ผลการทดสอบผลของสนามโพลิงที่มีต่อสมบัติของสาร

### 3.3.1 ผลการทดสอบผลของสนามโพลิงที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าของสาร

ความต้านทานไฟฟ้าก่อนโพลิงและหลังโพลิงมีค่า 11.900 M $\Omega$  และ 24.075 k $\Omega$  ตามลำดับ ผลของการโพลิงทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารลดลง 494,288.68 เท่า การทำโพลิงทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารลดลงเกิดจากการมีโพลาริเซชันค้างในสาร การโพลิงสารที่ใช้สนามไฟฟ้าซึ่งมีค่า 3.96 kV/mm พบว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้

#### 1) ก่อนโพลิง

ความต้านทานไฟฟ้าของสารที่วัดได้ขณะอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิห้อง (24 °ซ) มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลา ในลักษณะเดียวกันกับความต้านทานไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่กำลังเก็บประจุไฟฟ้า ดังนั้นสารแสดงสมบัติเด่นเป็นตัวเก็บประจุ ไม่สามารถทดสอบสมบัติ PTC เนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าของสารเพิ่มขึ้นตามเวลาในขณะที่อุณหภูมิคงที่

#### 2) หลังโพลิง

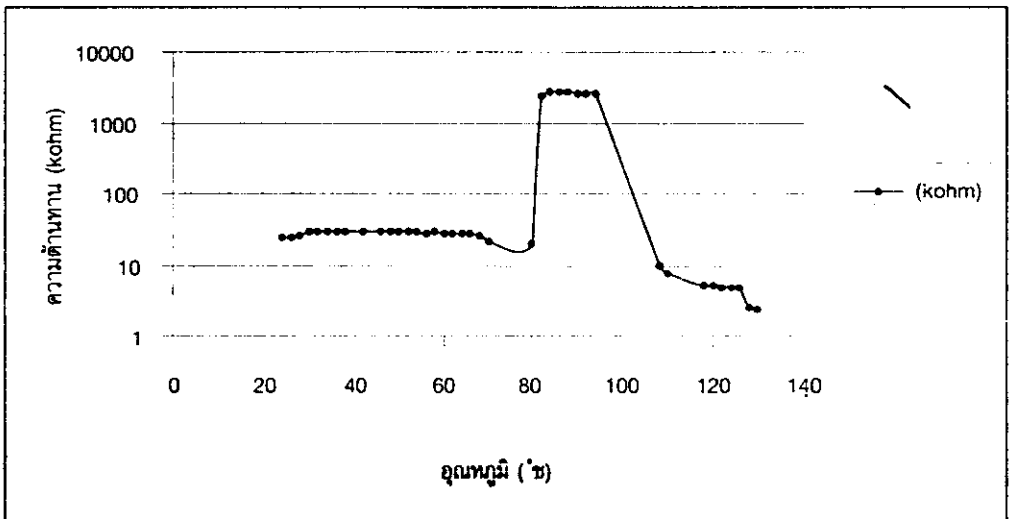
ความต้านทานไฟฟ้าของสารมีค่าคงที่ในขณะที่อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิห้อง ความต้านทานไฟฟ้าลด

ลงมาเป็น 24.075 k $\Omega$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิพบว่าความต้านทานไฟฟ้าของสารเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นสมบัติของเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC

### 3.3.2 ผลการทดสอบปรากฏการณ์ PTC หลังโพลิง

ผลการทดสอบแสดงในรูปที่ 13 กล่าวคือ

ช่วง 24 °ซ ถึง 80 °ซ	ความต้านทานเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย
ช่วง 80 °ซ ถึง 82 °ซ	ความต้านทานเพิ่มเร็วมาก (อัตราการเพิ่มขึ้นของความต้านทานมีค่า 1205.39 k $\Omega$ /°ซ) ที่อุณหภูมิ 84 °ซ ความต้านทานมีค่าสูงสุด
ช่วง 84 °ซ ถึง 90 °ซ	ความต้านทานเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย
ช่วง 90 °ซ ถึง 108 °ซ	ความต้านทานลดลงเร็ว (อัตราการลดลงของความต้านทานมีค่า -137.23 k $\Omega$ /°ซ)
ช่วง 108 °ซ ถึง 130 °ซ	ความต้านทานลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 13 ผลการทดสอบปรากฏการณ์ PTC หลังโพลิง

เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่าอุณหภูมิคูรีของสาร BaTiO<sub>3</sub>+0.9ZrO<sub>2</sub> มีค่าประมาณ 80 °ซ และจากเอกสารที่รายงาน [1] อุณหภูมิคูรีของ BaTiO<sub>3</sub> มีค่า 120-130 °ซ ผลของตัวเติม 0.9ZrO<sub>2</sub> ทำให้อุณหภูมิคูรีลดลง การเปลี่ยนอุณหภูมิเพื่อวัดความต้านทานไฟฟ้าจะใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่โดยประมาณ และจากการทดลองพบว่าถ้าวางสารใกล้เตามากเกินไป ความต้านทานของสารจะเปลี่ยนเร็วเกินไปจนบันทึกไม่ทัน ดังนั้นการทดลองนี้จึงได้เลือกวางสารและหัววัดอุณหภูมิที่มีความสูงประมาณ 4 ซม. เมื่อพิจารณารายละเอียดจากเอกสาร [2] พบว่าความต้านทานไฟฟ้าในบริเวณขอบเขตของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นแบบเอกไปเนนเชิงลดตามอุณหภูมิที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรี แต่จากผลการทดลองของสารสูตรนี้พบว่าความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากในช่วง 80 °ซ ถึง 82 °ซ การ

ที่ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดจากบริเวณขอบเขตของเกรนจับอิเล็กทรอนิกส์ที่เคลื่อนที่ผ่านทำให้กระแสไฟฟ้าลดลง [2] ความต้านทานไฟฟ้าของสารถึงเพิ่มขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าของสารที่มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าสูงสุดแล้วเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยตามด้วยมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 80 °ซ ถึง 108 °ซ นี้ เป็นข้อมูลที่ได้จากการสังเกตเห็นหลายครั้งในห้องทดลอง

#### 4. สรุปผลการวิจัย

ก่อนสารรูปงานที่เตรียมได้มีสีขาวเหลืองโดยมีความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของสารเท่ากับ 2.527 มม. และ 13.707 มม. ตามลำดับ ภาพถ่าย XRD ชีบอกว่าก่อนสารประกอบด้วยสาร 2 เฟส ผสมกันอยู่ซึ่งเป็น  $BaTiO_3$  และ  $ZrO_2$  เมื่อวัดโดยใช้แรงดันไฟฟ้าสลับ 1000 mV ที่ความถี่ (f) 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz พบว่าค่าอิมพีแดนซ์ (Z) ความนำไฟฟ้า (G) ความจุไฟฟ้า (C) ตัวประกอบการสูญเสีย (D) และตัวประกอบคุณภาพ (Q) มีค่าสอดคล้องตามสมการ  $Z = 45.64f^{0.9013}$  ;  $G = 0.004f^{0.5619}$  ;  $C = 3.3468f^{0.0872}$  ;  $D = 0.1877f^{-0.3516}$  และ  $Q = 5.3587f^{0.3496}$  โดยที่ Z, G, C และ f มีหน่วยเป็น  $M\Omega$ ,  $\mu S$ , pF และ kHz ตามลำดับ ส่วนค่า D และ Q ไม่มีหน่วย ผลการวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 80 kHz พบว่ามีค่าสอดคล้องตามสมการ  $Z = 6.7106f^{0.9718}$  โดยที่ Z และ f มีหน่วยเป็น  $M\Omega$  และ kHz ตามลำดับ อิมพีแดนซ์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ 1 kHz ถึง 20 kHz ผลการทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่านพบว่าแรงดันไฟฟ้าที่ส่วกรองให้ผ่านได้จะอยู่ในช่วงความถี่ 200 kHz ถึง 320 kHz ส่วนความถี่ในช่วง 320 kHz ถึง 5 MHz ไม่ได้ทดลองเนื่องจากแรงดันเอาท์พุทของซิกแนลเยเนอเรเตอร์มีค่าลดลงมาก แรงดันไฟฟ้าที่ผ่านสารแล้วไปต่อคร่อมตัวต้านทานโหลดมีความสัมพันธ์ดังสมการ  $V_L = -0.0101f^2 + 6.1851f + 22.35$  โดยที่  $V_L$  และ f มีหน่วยเป็น mV และ kHz ตามลำดับ สนามไฟฟ้าโพลิงที่ใช้มีค่า 3.96 kV/มม. ความต้านทานไฟฟ้าก่อนและหลังโพลิงมีค่า 11,900  $M\Omega$  และ 24.075  $k\Omega$  ตามลำดับ ผลของการโพลิงทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารลดลง 494,288.68 เท่า และเมื่อวัดปรากฏการณ์ PTC หลังโพลิงของสารพบว่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มเร็วมากในช่วง 80 °ซ ถึง 82 °ซ โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $+1205.39 k\Omega/^\circซ$  ความต้านทานไฟฟ้าลดลงเร็วในช่วง 90 °ซ ถึง 108 °ซ โดยมีอัตราการลดลงของความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $-137.23 k\Omega/^\circซ$  อุณหภูมิคูรีของสารมีค่าประมาณ 80 °ซ นอกจากนั้นก่อนโพลิงนั้นสารมีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า หลังโพลิงแล้วสารมีลักษณะเป็นเทอร์มิสเตอร์แบบ PTC สาร  $BaTiO_3 + 0.9ZrO_2$  ที่เตรียมได้มีแนวโน้มนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์การกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่านและสวิตซ์ความร้อนได้

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการนักศึกษาของภาควิชาฟิสิกส์และทุนทำงานแลกเปลี่ยนของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ประจำปี 2544-45 งานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์จากห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ หน่วยเครื่องมือกลาง และทุน STDB (2531)

## 6. เอกสารอ้างอิง

1. Buchanan Relva. C., 1991, *Ceramic Materials for Electronics*, Second Edition, Merceel Dekker Inc., New York.
2. Moulson, A. J. and Herbert. J. M., 1990, *Electroceramics*, Chapman & Hall, London.
3. Zhang, J. L., 1992, "Electrical Conduction of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  Ceramics under d.c. Voltage," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 11, pp. 294-295.
4. Liqin Zhou, 1992, "Preparation and Properties of  $Sr_{0.7}Ba_{0.3}TiO_3$ -Based Multilayer Boundary-Layer Capacitors," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 11, pp. 1134-1136.
5. Cheng-Fu Yang., 1992, "Effect of CuO on Sintering and Dielectric Characteristics of  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ ," *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 6573-6578.
6. Miyayama, M., 1992, "Infrared Sensing Properties of Positive Temperature Coefficient Thermistors with Large Temperature Coefficients of Resistivity," *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 127-132.
7. Wanklyn, B. M., 1992, "Electrical Transport Properties of  $Eu_2Ti_2O_7$  Single Crystal," *Journal of Material Science*, Vol. 27, pp. 4080- 4084.
8. Manling BaO., 1993, "Study on the Dielectric Properties of  $Ba(Ti,Sn)O_3$  Ceramics Prepared from Ultrafine Powder," *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 6617-6621.
9. Kazaoui, S., 1993, "Dielectric Relaxation in  $(BaTi_{0.8}Zr_{0.2})O_3$  Ceramics Prepared from Sol-Gel and Solid State Reaction Powders," *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 1211-1219.
10. Iguchi, E., 1993, "Dielectric Relaxation in  $SrTiO_3$  Doped with  $La_2O_3$  and  $MnO_2$  at Low Temperatures," *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 5809-5813.
11. Kazuhide Abe, 1994, "Epitaxial Growth and Dielectric Properties of  $Ba_{0.24}Sr_{0.76}TiO_3$  Thin Film," *Journal of Applied Physics*, No. 33, pp. 5297-5300.
12. Ho-Gi Kim., 1994, "Microwave Sintering of  $BaTiO_3$  Thick Films," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 13, pp. 806-809.
13. Padmini, P. and Kutty, T. R. N., 1994, "Influence of  $Bi^{3+}$  Ions in Enhancing the Magnitude of Positive Temperature Coefficients of Resistance in n- $BaTiO_3$  Ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 5, pp. 203-209.
14. Bhalla, A. S., 1994, "Surface Morphology of R.F. Sputtered Bismuth Titanate Thin Films," *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp. 4659-4662.



15. Alles, Aldo B., Murphy, Michael W., Symanski, Jesse J., Tremper, Christine L., and Schulze, Walter A., 1995, "Piezoresistivity Modeling of Grain-Boundary Junctions in Positive Temperature Coefficient of Resistivity BaTiO<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, No. 10, pp. 5322-5334.
16. Horng-Yi Chang., Kuo-Shung Liu, and I-Nan Lin. 1995, "Electrical Characteristics of (Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub> Positive Temperature Coefficient of Resistivity Materials Prepared by Microwave Sintering," *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, No. 1, pp. 423-427.
17. Parkash, O., 1996, "Dielectric Properties of Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> System," *Journal of Materials Science*, Vol 31, pp. 4705-4708.
18. Zhu, W., Wang, C. C., Akbar, S. A., and Asiaie, R. 1997, "Fast-Sintering of Hydrothermally Synthesized BaTiO<sub>3</sub> Powders and Their Dielectric Properties," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, No. 16, pp. 4303-4307.
19. Leach, C., Russell, J. D., and Wood, G. I., 1997, "Direct Observation of Resistive Barriers in a BaTiO<sub>3</sub> Based Thermistor," *Journal of Materials Science*, No. 32, No. 17, pp. 4641-4643.
20. Hari, N. S., Padmini, P., and Kutty, T. R. N., 1997, "Complex Impedance Analyses of n-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance," *Journal of Material : Materials in Electronics*, Vol. 8, pp. 15-22.
21. Ramesh Babu, A. and Prasadarao, A. V., 1997, "Effect of Copper Substitution on the Microstructure and Ferroelectric Properties of Barium titanate," *Journal of Materials Letters*, Vol. 16, pp. 313-315.
22. Yasuda, N., Ohwa, H., and Arai, K., 1997, "Effect of Hydrostatic Pressure in Barium Titanate Stannate Solid Solution Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 16, pp. 1315-1318.
23. Upadhyay, S. and Parkash, O., 1997, "Preparation and Characterization of Barium Stannate BaSnO<sub>3</sub>," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 16, pp. 1330-1332.
24. Wang, D. J., Gui, Z. L., and Li, L. T., 1997, "Preparation and Electrical Properties of Semiconducting Strontium-lead-titanate PTCR Ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 8, pp. 271-276.
25. Shibagaki, S., Koga, A., and Tanaka, J., 1997, "Calcium-Doping Effect on Temperature Coefficients of Dielectric Constants in SrTiO<sub>3</sub> Capacitors," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, No. 6, pp. 1449-1453.

4. สมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ การกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่านและผลของสนามไฟฟ้าแรงสูงที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติจาก PTC ไปเป็น NTC สำหรับเซรามิกส์  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  (2546)

พิมพ์เพิ่มจากวารสารสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ  
ปีที่ ๓๕ เล่มที่ ๒ กรกฎาคม - ธันวาคม ๒๕๔๖

Reprinted from the Journal of the National Research Council of Thailand

Vol. 35, No. 2, July - December 2003

สมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ การกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน  
และผลของสนามไฟฟ้าแรงสูงที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติจาก  
PTC ไปเป็น NTC สำหรับเซรามิกส์  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{ Nb}_2\text{O}_5$

โดย

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ  
ปราณี พรหมวิธาน  
พิกุล ราชพลแสน

วารกรณ์ อนันตพรพาณิชย์  
กิงกานต์ เปาะทอง  
แวแย คาชล

อภิสมัย เอื้อศรีวัฒนากุล

**MATERIAL PROPERTIES IN ALTERNATING ELECTRIC FIELD,  
HIGH PASS FILTERING AND THE EFFECT OF ELECTRIC FIELD  
ON PROPERTY TRANSFORMATION FROM PTC EFFECT TO  
NTC EFFECT FOR  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ 'S CERAMICS**

by

**Thongchai Panmatarith**

**Pranee Promwithan**

**Pikul Ratpholsan**

**Waraporn Anuntapornpanich**

**Kingkan Poatong**

**Wayae Casol**

**Apisamai Eirseewattanakul**

# วารสารสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

## Journal of the National Research Council of Thailand

---

สมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ การกรองแรงดัน  
ความถี่สูงผ่าน และผลของสนามไฟฟ้าแรงสูงที่มีต่อการ  
เปลี่ยนแปลงของสมบัติจาก PTC ไปเป็น NTC  
สำหรับเซรามิกส์  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Nb}_2\text{O}_5$

MATERIAL PROPERTIES IN ALTERNATING  
ELECTRIC FIELD, HIGH PASS FILTERING AND  
THE EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON PROPERTY  
TRANSFORMATION FROM PTC EFFECT TO  
NTC EFFECT FOR  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 'S CERAMICS

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ

วราภรณ์ อนันตพรพานิชย์

Thongchai Panmatarith

Waraporn Anuntapornpanich

ปราณี พรหมวิฐาน

กิงกานต์ เปาะทอง

Pranee Promwithan

Kingkan Poatong

พิกุล ราชพลแสน

แววยะ กาซล

Pikul Ratpholsan

Wayae Casol

อภิสมัย เอื้อศรีวัฒนากุล

Apisamai Eirseewattanakul

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
Faculty of Science, Prince of Songkla University

(ได้รับเมื่อ กุมภาพันธ์ ๒๕๔๕)

---

## บทคัดย่อ

ก่อนสารรูปงาน  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน สารที่ได้มีสีขาวเหลือง เมื่อนำมาตรวจสอบเฟสของสารด้วยเครื่อง XRD ความต้านทานไฟตรงของสารก่อนและหลังโพลิงมีค่า ๒๐.๕ เมกะโอห์ม และ ๔๓.๒ กิโลโอห์ม อิมพีแดนซ์ (Z) ความนำไฟฟ้า (G) ความจุไฟฟ้า (C) ตัวประกอบการสูญเสีย (D) ตัวประกอบคุณภาพ (Q) ที่ความถี่ (f) ต่าง ๆ ก่อนโพลิงมีความสัมพันธ์ดังสมการ  $Z = 17.73f^{-0.8695}$ ;  $G = 0.0126f^{0.5455}$ ;  $C = 8.2839f^{-0.0875}$ ;  $D = 0.2402f^{-0.3687}$  และ  $Q = 4.1729f^{0.3725}$  อิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ (Z vs f) มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ ๑-๑๕๐ กิโลเฮิร์ต แสดงดังสมการ  $Z = 2645.2f^{-0.7919}$  และสารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง ๑๕๐-๓๒๐ กิโลเฮิร์ต ได้ดี แสดงว่าสารมีแนวโน้มที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่านได้ ผลการทดสอบ PTC Effect ก่อนโพลิง พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับอุณหภูมิดังสมการ  $R = 0.073T^2 - 2.0768T + 35.418$  และผลการทดสอบ NTC Effect หลังโพลิง พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับอุณหภูมิดังสมการ  $R = -0.0004T^2 - 0.1842T + 50.229$

## ABSTRACT

*Disc-shaped pellet  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  samples were prepared by standard ceramic-techniques. The samples had white-yellow colour. Sample phases were characterized by XRD. Resistance before and after poling read 20.5 M $\Omega$  and 43.2 k $\Omega$ . Impedance (Z), conductance (G), capacitance (C), dissipation factor (D) and quality factor (Q) at different frequencies (f) before poling had relation as follows:  $Z = 17.73f^{-0.8695}$ ;  $G = 0.0126f^{0.5455}$ ;  $C = 8.2839f^{-0.0875}$ ;  $D = 0.2402f^{-0.3687}$  and  $Q = 4.1729f^{0.3725}$ . Impedance decreased rapidly when frequency was increasing in 1 to 150 kHz interval and had relation corresponding to  $Z = 2645.2f^{-0.7919}$  and the samples could filter electric voltage very well in 150 kHz to 320 kHz frequency interval. So, the samples could be applied as high pass filter. The samples showed PTC effect before poling and resistance vs temperature relation corresponding*

to  $R = 0.073T^2 - 2.0768T + 35.418$ . But after poling, the samples showed NTC effect and resistance vs temperature relation corresponding to  $R = -0.0004T^2 - 0.1842T + 50.229$ .

## คำนำ

จากการค้นพบไฟฟ้าเฟอร์โร (Ferroelectricity) ในแบเรียมไททานेट ( $\text{BaTiO}_3$ ) ในปี ค.ศ. ๑๙๔๐ นำไปสู่การทำตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์สูง โดยแบเรียมไททานेटมีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) และมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric semiconductor) ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Thermistor) ที่ทำจากแบเรียมไททานेटมีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก (Positive temperature coefficient of resistance: PTCR)<sup>๒</sup> หรือค่า  $\alpha$  สูง PTC effect เกิดจากความต้านทานในบริเวณขอบเขตของเกรน (Grain boundary region) และจะเพิ่มขึ้นแบบเอ็กโปเนนเชียลตามอุณหภูมิที่มากกว่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ซึ่งมีค่าระหว่าง ๑๒๐-๑๓๐ °ซ. โดยอุณหภูมิคูรีจะเปลี่ยนแปลงค่าตามปริมาณของตัวได้ป<sup>๑</sup> สารที่ใช้ทำ PTC thermistor ได้แก่  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{La}_2\text{O}_3$  (BLT),  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Ta}_2\text{O}_5$  และ  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Sb}_2\text{O}_3$  เทอร์มิสเตอร์ชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นหัววัดอุณหภูมิ (Temperature sensor) ตัวทำความร้อนอุณหภูมิคงที่ (Constant temperature heater) และอุปกรณ์จำกัดกระแสไฟฟ้า (Current limiter) ตัวอย่างสูตรของสาร NTC thermistor ได้แก่  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NiMn})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{NiMnCo})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{NiMnFeCo})_3\text{O}_4$  และ  $0.56\text{MnO} + 0.08\text{CoO} + 0.16\text{NiO} + 0.20\text{CuO}$  เทอร์มิสเตอร์แบบ NTC สามารถนำไปประยุกต์เป็นหัววัดอุณหภูมิและหัววัดการไหลของความร้อน (Heat flow sensor) งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติของสารในสนามไฟฟ้าสลับ การกรองแรงดันความถี่สูงผ่านและผลของสนามไฟฟ้าแรงสูงที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติจาก PTC เป็น NTC สำหรับเซรามิกส์  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$

## อุปกรณ์และวิธีการ

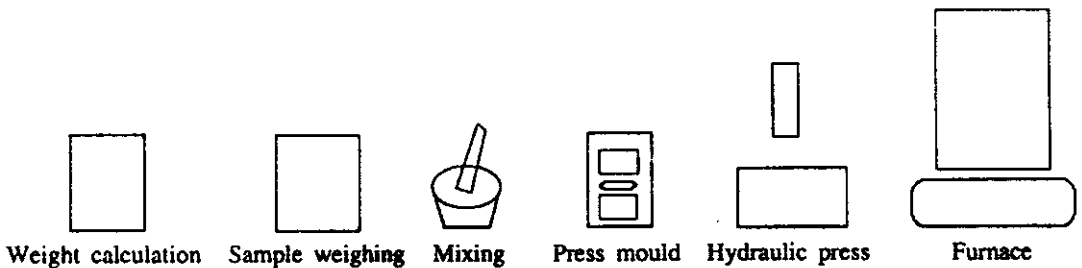
### ๑. การเตรียมสาร $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$

#### อุปกรณ์

ได้แก่ เครื่องชั่ง กระจกป้องกันพลาสติก กรก ขวดหมุนผสมสาร พีวีเอ น้ำกลั่น เบ้าอัดสาร เครื่องอัดสาร (RIIK 25 tons) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (FCR-13A-R/M) และ Thermocouple type K (CA) (model JB-35)

#### วิธีการ

เตรียมสารโดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐาน นำสารผงในขวดมาคำนวณน้ำหนักและ ชั่งผงของสาร หมุนผสมสารด้วยเครื่องหมุน หวดพีวีเอผสมน้ำ อัดเป็นก้อน เผา ๒ ครั้งที่อุณหภูมิ ๑,๐๐๐ °ซ. และ ๑,๒๐๐ °ซ. ตามลำดับ (รูปที่ ๑)



รูปที่ ๑. ขั้นตอนการเตรียมก้อนสาร  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$

### ๒. การซึ่งลักษณะของสารด้วย X-ray diffractometer (XRD)

นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD (PW3710)

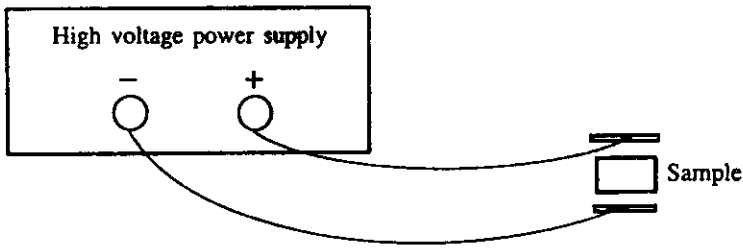
๓. การวัดขนาด ทำซ้ำด้วยกาวเงิน โพลิงสารและวัดปริมาณฟิสิกส์ในวงจรไฟตรงก่อนและหลังโพลิง

#### อุปกรณ์

ได้แก่ กาวเงิน เต้าไฟฟ้า แผงวงจรสำหรับโพลิงสาร นาฬิกาจับเวลา และ Fluke 45 Dual Display Multimeter

#### วิธีการ

วัดความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของสาร ทำซ้ำโดยผสมเงินกับกาว ทาบนผิวของสารแล้วอบด้วยเต้าไฟฟ้าที่อุณหภูมิ ๑๒๐ ๐ซ. เป็นเวลา ๑๐ นาที โพลิงสารโดยใช้แรงดันไฟฟ้า ๑๐,๐๐๐ โวลต์ เป็นเวลา ๑๑๓ นาที ที่อุณหภูมิห้อง (รูปที่ ๒) วัดความต้านทานไฟฟ้า (R) ก่อนโพลิงและหลังโพลิงด้วยเครื่องมือลติมิเตอร์



รูปที่ ๒. การโพลิงสาร

๔. การวัดปริมาณเชิงฟิสิกส์ในวงจรไฟสลับก่อนโพลิง

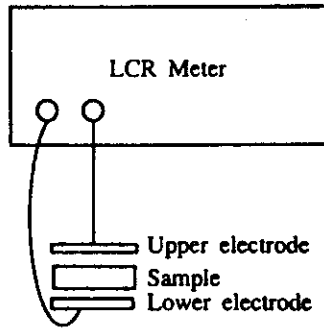
#### อุปกรณ์

ได้แก่ เครื่องไมโครมิเตอร์แอลซีอาร์ (HP 4263B)

#### วิธีการ

ใช้เครื่องไมโครมิเตอร์แอลซีอาร์ วัดค่า Z, G, C, D, Q vs f (รูปที่ ๓)





รูปที่ ๓. การวัดค่า Z, G, C, D, Q vs f ด้วยเครื่องไมโครมิเตอร์แอลซีอาร์

๕. การทดสอบเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

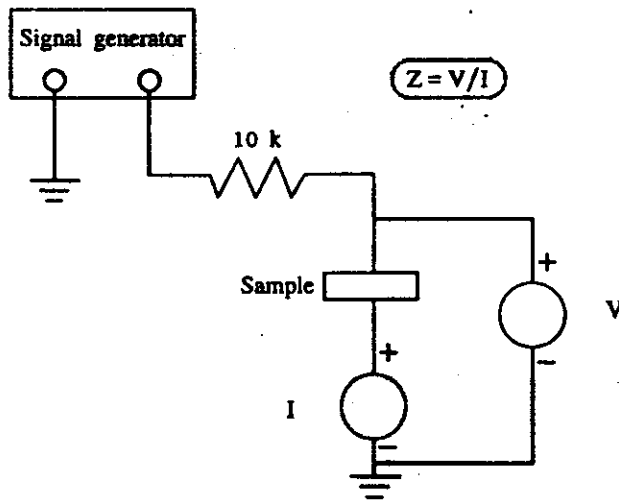
๕.๑ การวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ (Z vs f)

อุปกรณ์

ตัวต้านทาน ๑๐ กิโลโอห์ม เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงแบบปรับแรงดันได้ ๕ เมกะเฮิร์ต และ Fluke 45 Multimeter

วิธีการ

จัดชุดการทดลอง (รูปที่ ๔)



รูปที่ ๔. การวัดอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ (Z vs f)

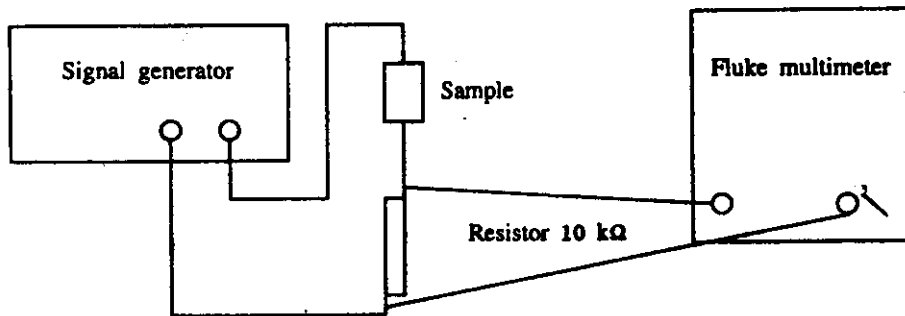
## ๕.๒ การทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

### อุปกรณ์

ตัวต้านทาน ๑๐ กิโลโอห์ม เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงแบบปรับแรงดันได้ ๕ เมกะเฮิร์ต และ Fluke 45 Multimeter

### วิธีการ

จัดชุดการทดลอง (รูปที่ ๕)



รูปที่ ๕. การทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

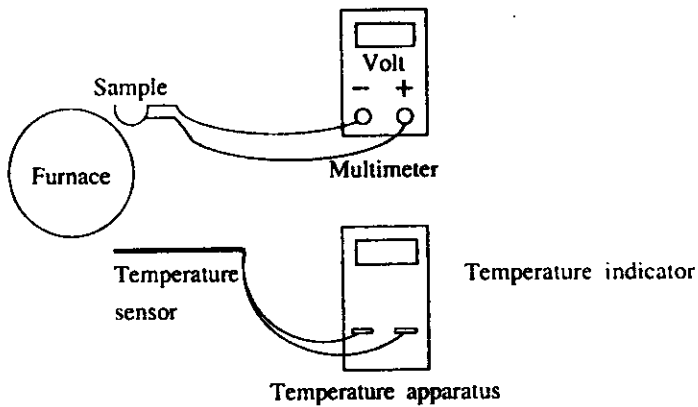
## ๖. การทดสอบ PTC Effect ก่อนโพลิง และ NTC Effect หลังโพลิง

### อุปกรณ์

เตาไฟฟ้า Fluke 45 Dual Display Multimeter และเครื่องวัดอุณหภูมิ (AVD M890C<sup>+</sup>)

### วิธีการ

จัดชุดการทดลอง (รูปที่ ๖)



รูปที่ ๖. การทดสอบ PTC Effect ก่อนโพลิง และ NTC Effect หลังโพลิง

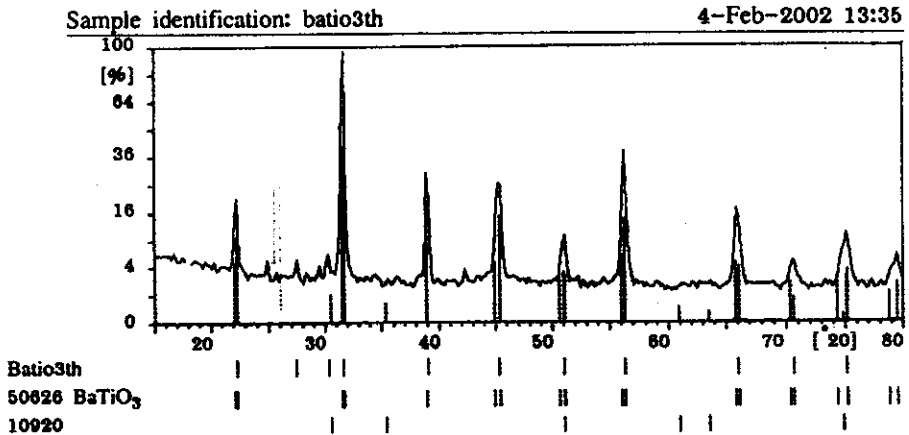
**ผลการทดลอง**

๑. ผลการเตรียมสาร  $BaTiO_3 + 0.01Nb_2O_5$

ได้ก้อนสารรูปจานที่มีสีขาวเหลือง

๒. ผลการซึ่งลักษณะของสารด้วย XRD

จากภาพถ่าย XRD (รูปที่ ๗) พบ  $BaTiO_3$  แต่ไม่พบ  $Nb_2O_5$  เพราะเติมลงไปน้อยมาก



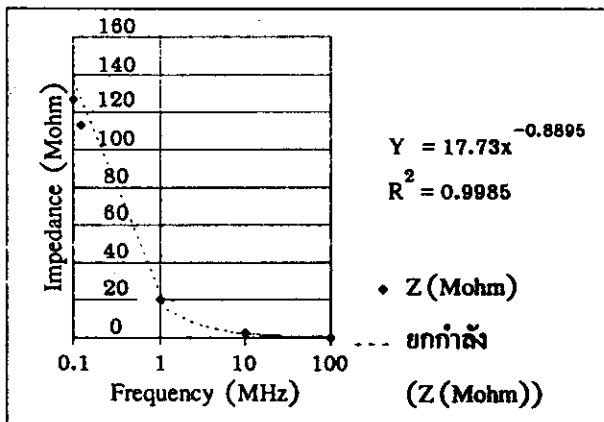
รูปที่ ๗. ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร  $BaTiO_3 + 0.01Nb_2O_5$

๓. ผลการวัดขนาดและปริมาณฟิสิกส์ในวงจรไฟตรงก่อนและหลังโพลิง

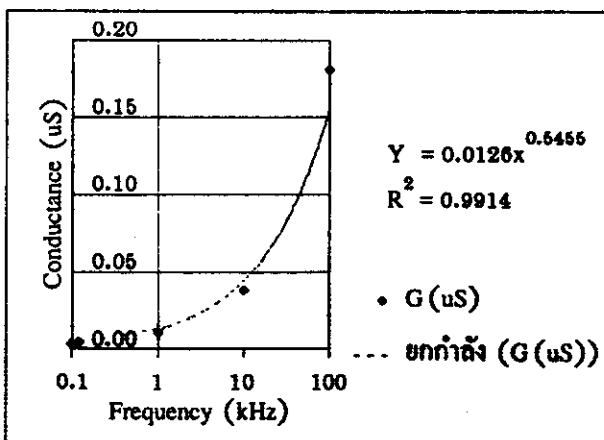
ความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของสารที่วัดได้มีค่า ๒.๗๖ มม. และ ๑๒.๕๕ มม. ตามลำดับ ก่อนโพลิงความต้านทานไฟตรง R มีค่าเท่ากับ ๒๐.๕ เมกะโอห์ม หลังโพลิงความต้านทานลดลงเหลือ ๔๓.๒ กิโลโอห์ม

๔. ผลการวัดปริมาณเชิงฟิสิกส์ในวงจรไฟสลับก่อนโพลิง

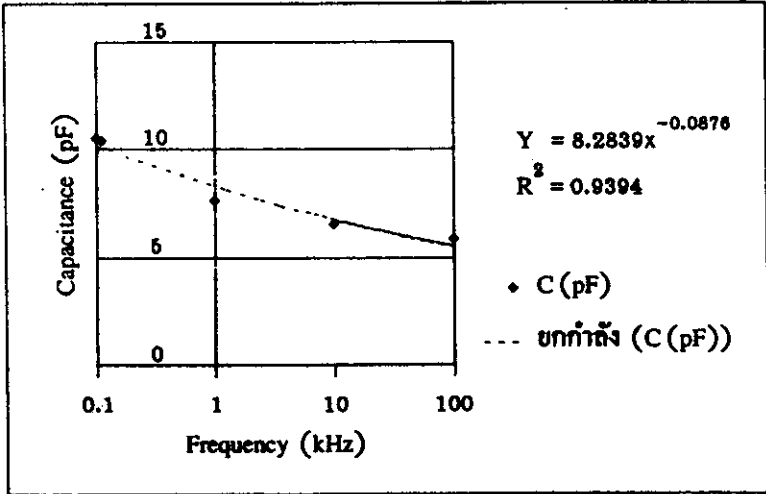
กราฟ Z, G, C, D, Q vs f (รูปที่ ๘-๑๒)



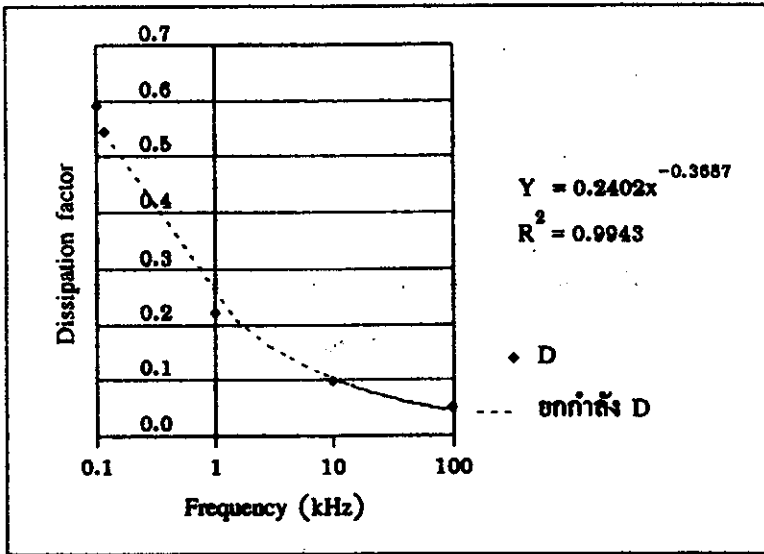
รูปที่ ๘. อิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ



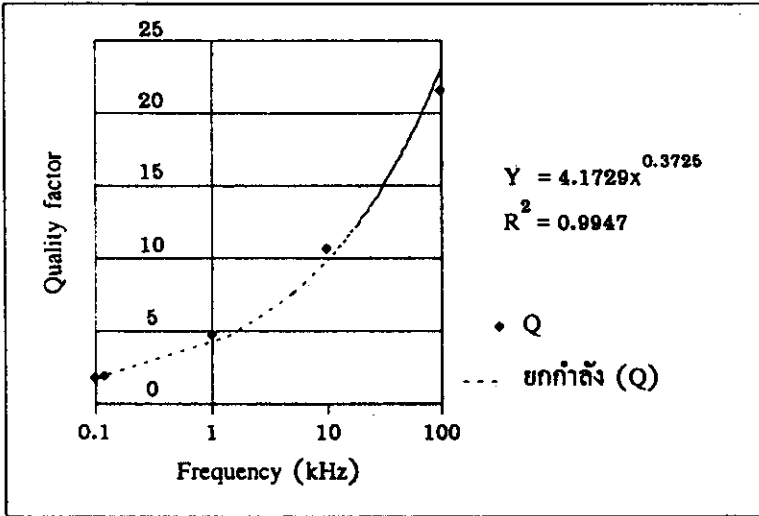
รูปที่ ๘. ความนำไฟฟ้าที่ความถี่ต่าง ๆ



รูปที่ ๑๐. ความจุไฟฟ้าที่ความถี่ต่าง ๆ



รูปที่ ๑๑. ตัวประกอบการสูญเสียที่ความถี่ต่าง ๆ

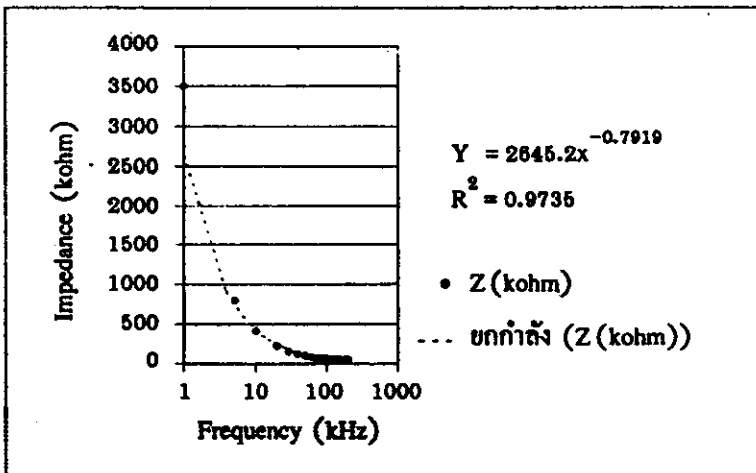


รูปที่ ๑๒. ตัวประกอบคุณภาพที่ความถี่ต่าง ๆ

๕. ผลการทดสอบเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

๕.๑ อิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ (Z vs f)

พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ ๑-๑๕๐ กิโลเฮิร์ต (รูปที่ ๑๓)



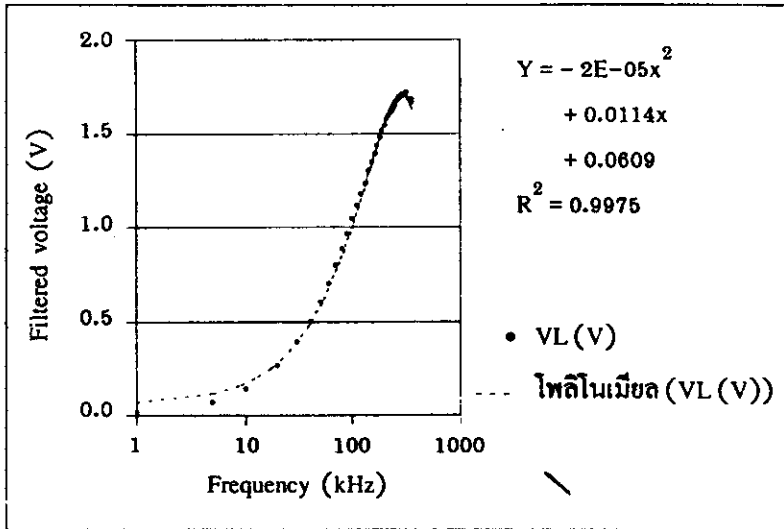
รูปที่ ๑๓. อิมพีแดนซ์ในช่วงความถี่ ๑ ถึง ๒๐๐ กิโลเฮิร์ต

๑๕๖

๕.๒ ผลการทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

พบว่า สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง ๕๕๐-๓๒๐ กิโลเฮิร์ต ได้ดี

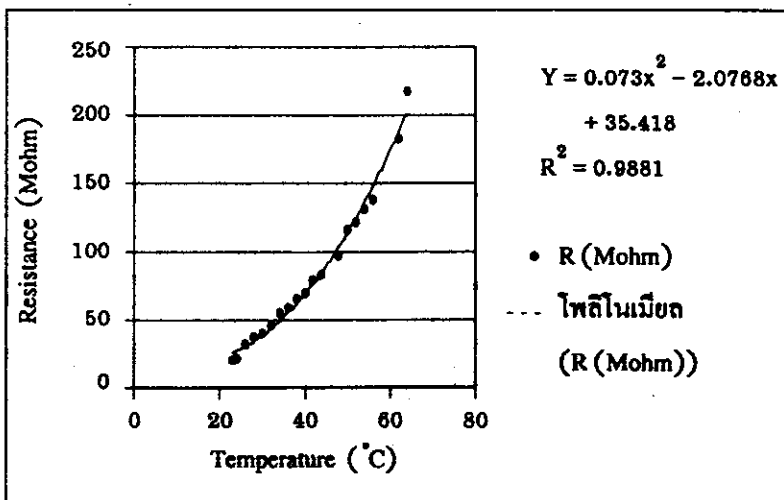
(รูปที่ ๑๔)



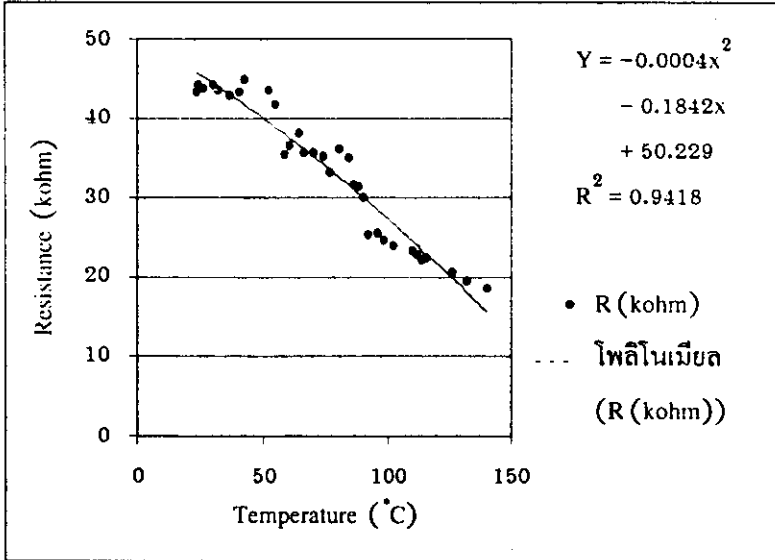
รูปที่ ๑๔. ผลการทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน

๖. ผลการทดสอบ PTC Effect ก่อนโพลิง และ NTC Effect หลังโพลิง

ผลการทดสอบแสดงในรูปที่ ๑๕ และ ๑๖



รูปที่ ๑๕. ผลการทดสอบ PTC effect ก่อนโพลิง



รูปที่ ๑๖. ผลการทดสอบ NTC effect หลังโพลิง

## สรุป

ก่อนสารรูปงาน  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{ Nb}_2\text{O}_5$  มีสีเทาเหลือง มีความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลาง ๒.๗๖ มม. และ ๑๒.๕๕ มม. ตามลำดับ ภาพถ่ายด้วยเครื่อง X-ray diffractometer พบเฟสของสารเป็นแบเรียมไททานेट แต่ไม่พบ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  เพราะเติมลงไปน้อยมาก ความต้านทานไฟตรงของสารก่อนและหลังโพลิงมีค่า ๒๐.๕ เมกะโอห์ม และ ๔๓.๒ กิโลโอห์ม ตามลำดับ เมื่อวัดในวงจรไฟฟ้าสลับก่อนโพลิงพบว่าอิมพีแดนซ์ (Z) ความนำไฟฟ้า (G) ความจุไฟฟ้า (C) ตัวประกอบการสูญเสีย (D) ตัวประกอบคุณภาพ (Q) ที่ความถี่ (f) ต่าง ๆ มีความสัมพันธ์ดังสมการ  $Z = 17.73f^{-0.8895}$ ;  $G = 0.0128f^{0.5455}$ ;  $C = 8.2839f^{-0.0875}$ ;  $D = 0.2402f^{-0.3687}$  และ  $Q = 4.1729f^{0.3725}$  ผลการทดสอบเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่านพบว่าอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่าง ๆ (Z vs f) มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความถี่ ๑-๑๕๐ กิโลเฮิร์ต ดังสมการ  $Z = 2645.2f^{-0.7919}$  อิมพีแดนซ์ผลการทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่านพบว่าสารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง ๑๕๐-๑๒๐ กิโลเฮิร์ตได้ดี แสดงดังสมการ  $V_{\text{filter}} = -2 \times 10^{-5}f^2 + 0.0114f + 0.0609$  ผลการทดสอบ PTC Effect ก่อนโพลิงพบว่า



ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับอุณหภูมิคงสมการ  $R = 0.073T^2 - 2.0768T + 35.418$   
 ผลการทดสอบ NTC Effect หลังโพลิงพบว่า ความต้านทานกับอุณหภูมิจึงมีความสัมพันธ์ดังสมการ  
 $R = -0.0004T^2 - 0.1842T + 50.229$

### คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการนักศึกษาของภาควิชาฟิสิกส์และทุนทำงาน  
 แลกเปลี่ยนของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ประจำปี  
 ๒๕๔๔-๒๕๔๕ โดยได้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์จากห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ หน่วยเครื่องมือ  
 กลาง และจากทุน STDB ประจำปี ๒๕๓๑

### เอกสารอ้างอิง

๑. Buchanan, R.C. Ceramic Materials for Electronics. 2<sup>nd</sup> edition. Mercel Dekker Inc., New York, 1991.
๒. Moulson, A.J. and Herbert, J.M. Electroceramics. Chapman & Hall, London, 1990.

5. สมบัติเชิงไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ของ  $\text{BaTiO}_3 + 0.01\text{Dy}_2\text{O}_3$  (2545)

# สมบัติเชิงไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ของ $BaTiO_3 + 0.01 Dy_2O_3$ Electrical Properties and Applications of $BaTiO_3 + 0.01 Dy_2O_3$ \*

ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์\*\*

ศศิธร สัตยานุรักษ์\*\*\*

## บทคัดย่อ

บทความนี้เสนอสมบัติเชิงไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ของสาร  $BaTiO_3 + 0.01 Dy_2O_3$  ผลการวัดในสนามไฟฟ้าสลับที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นอิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้าและตัวประกอบการสูญเสียมีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้าและตัวประกอบคุณภาพมีค่าเพิ่มขึ้น สารสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุความถี่สูงได้โดยเฉพาะที่ความถี่ประมาณ 500 kHz สารสามารถรองรับแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 50 kHz ถึง 100 kHz ได้ และแยกความถี่ที่ออกจากแรงดัน

\*คำขอขอบคุณ งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการนักศึกษาระดับปริญญาตรีของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ประจำปี 2545 และใช้เครื่องมือของห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ และหน่วยเครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์

\*\*รองศาสตราจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

\*\*\*นักศึกษาระดับปริญญาตรี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่กับความถี่สูงได้ดีในย่านความถี่ kHz สารสามารถทำหน้าที่เปลี่ยนเฟสของแรงดันไฟฟ้าที่ความถี่ประมาณ 513 kHz และแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้าในย่าน 40 kHz ถึง 580 kHz ได้ ผลการทดสอบปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความสัมพันธ์ด้านหน้าที่เป็นบวกพบว่าความสัมพันธ์เพิ่มสูงขึ้นในขณะที่ยุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 26 °C ถึง 200 °C และสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความสัมพันธ์ด้านหน้าที่เป็นบวกมีค่า 0.0152 / °C

### Abstract

This article proposes electrical properties and applications of  $\text{BaTiO}_3+0.01\text{Dy}_2\text{O}_3$  material. AC electric field results at frequencies of 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz show that impedance, capacitance, dissipation factor were decreasing, but conductance and quality factor were increasing as the frequency increasing. Sample behaves high frequency capacitor, especially at 500 kHz. The sample can filter voltage at 50 kHz-100 kHz frequency range and split low frequency from mixed low and high frequency at kHz region. The sample can be phase shifting of electric voltage at frequency about 513 kHz and frequency to voltage transformation at 40 kHz-580 kHz interval. PTC effect's result shows that sample resistance was increased as temperature increasing at 26 °C - 200 °C interval and positive temperature coefficient of resistance of the sample was 0.0152 / °C

**Key words:**  $\text{BaTiO}_3$ , ferroelectrics, high pass filter, capacitors, thermistors

### คำนำ

สาร  $\text{BaTiO}_3$  มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมตัวเก็บประจุ การกักเก็บไฟฟ้าเฟอร์ไรต์  $\text{BaTiO}_3$  ในปี ค.ศ. 1940 นำไปสู่การทำตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์สูง ไฟฟ้าเฟอร์ไรต์เกิดจากทิศทางการขนานกันของโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้า  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) (Moulson and Herbert 1990)  $\text{BaTiO}_3$  เป็นสารกึ่งตัวนำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric semiconductor)

สาร  $\text{BaTiO}_3$  มีลักษณะเป็นเทอร์มิสเตอร์ที่แสดงปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก (PTC effect) ซึ่งมีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก (positive temperature coefficient of resistance,  $\alpha$ ) ก่อนข้างมาก ปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าในบริเวณขอบเขตของเกรน (grain boundary region) ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแบบเอกโปเนนเชียลที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature,  $T_c$ ) อุณหภูมิคูรีของ  $\text{BaTiO}_3$  มีค่า 120-130 °C อุณหภูมิคูรีมีค่าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของดักโตรีป (Buchanan 1991) ค่า  $\alpha$  สอดคล้องตามสมการ  $\alpha = (1/p)dp/dT$  เมื่อ  $p$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ และ  $dp/dT$  เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ

สารในกลุ่ม  $\text{BaTiO}_3$  มีสารตัวหลักเป็น  $\text{BaTiO}_3$  ตัวเติม (dopant) ที่มีมีหลายชนิด ได้แก่  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  สารกลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นหัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor) ตัวทำความร้อน PTC (PTC heater) อุปกรณ์จำกัดกระแสไฟฟ้า (current limiter) ตัวเก็บประจุไฟฟ้า อุปกรณ์กรองแรงดันสูงผ่าน (high pass filter) และอุปกรณ์เลื่อนเฟส (phase shifter)

คณะผู้วิจัยที่ได้ศึกษากลุ่ม  $\text{BaTiO}_3$  มีดังนี้

Liqin Zhou (1992) ในประเทศจีน ได้เตรียมตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น

$Sr_{0.7}Ba_{0.3}TiO_3$  วัสดุสภาพต้านทานไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและตัวประกอบการสูญเสียที่สัมพันธ์กับความถี่

Padmini (1994) ในประเทศอินเดีย ได้เตรียม  $BaTiO_3 + 0.3 \text{ at\% } Nb_2O_5 + 0.3 \text{ at\% } Bi_2O_3$  วัสดุความถี่สัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของความสามารถเพื่อแสดงปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก และวัดอุณหภูมิจูลี (T<sub>c</sub>)

Dimos (1998) ในประเทศสหรัฐ ได้ศึกษา  $(Ba,Sr)TiO_3$  ที่ความถี่สูงสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุคัปปลิง (decoupling capacitors) และตัวเก็บประจุไมโครเวฟที่ปรับค่าได้ (tunable microwave capacitors)

Igor (1999) ในประเทศสโลเวเนีย ได้พบสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวกใน  $TiO_2$ -doped  $BaNb_2O_6$  ในช่วง 70-300 °C  
Ki Hyun Yoon (2001) ในประเทศเกาหลีใต้ ได้ศึกษากระบวนการเร็วและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสาร  $(Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO_3$  ที่ถูกเติมด้วย Mg ในปริมาณต่าง ๆ

Henneth (2002) ในประเทศฮ่องกง ได้ศึกษาอุปกรณ์กรองแถบความถี่กั้น (bandpass filter) ที่มีความถี่ศูนย์กลาง (center frequency) 44 MHz และความกว้างแถบ (band width) 6 MHz สำหรับการประยุกต์ใช้ทางด้านภาพแบบดิจิทัล (digital video application)

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมก่อนเซรามิกส์  $BaTiO_3+0.01Dy_2O_3$  ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำซ้ำของสาร วัดสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ ทดสอบเป็นตัวเก็บประจุความถี่สูง ทดสอบการกรองแรงดันความถี่สูงผ่าน การแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง การเลื่อนเฟสของ

แรงดันไฟฟ้าและการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

## วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

2.1 การเตรียมก้อนสาร ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำซ้ำของสารเตรียมก้อนสารโดยวิธีเทคนิคเซรามิกส์มาตรฐาน (Standard ceramic techniques) ซึ่งเป็นวิธีการที่รายงานโดยบูชานัน (Buchanan 1991) วัสดุเริ่มต้นที่ใช้เป็นผง  $BaTiO_3$  และ  $Dy_2O_3$  ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 99.5 % จำนวนน้ำหนักโดยใช้ส่วนผสม  $BaTiO_3 + 0.01Dy_2O_3$  ซึ่งผงของสาร ผสมสารโดยการคนในครก นำผงใส่กระป๋องพลาสติกแล้ววางในเครื่องหมุนผสมสาร หมุนผสมเป็นเวลา 5 นาที หยตสารยัดเหนียวซึ่งเป็นโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผสมน้ำกลั่นเพื่อสะดวกในการอัดเป็นก้อน นำผงของสารใส่ในบักอัด ยัดเป็นก้อนด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (RIIK 25 tons) ด้วยความดัน 533.65 MPa นำสารใส่เตาหลอมไฟฟ้า (Lenton Furnaces) เหนืออุณหภูมิ 1300 °C ในอากาศโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min และอุณหภูมิมีไฟฟ้า 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นโดยการปิดเตาและนำก้อนสารออกจากเตา

นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปถ่ายด้วยเครื่อง XRD (X-ray diffractometer) (Philips PW3710) เพื่อดูเฟส (phase) ของสาร แอนโนตของหลอดทำมาจาก Cu ความต่างศักย์ไฟฟ้า 40 kV กระแสไหลตลอดทั้งสปีเอกซ์ 35 mA มุมเบรกก์ที่ทำการถ่าย 2θ อยู่ในช่วง 5.1 ถึง 84.9° และความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\lambda_{Cu}$ ) เป็น 1.54060 Å

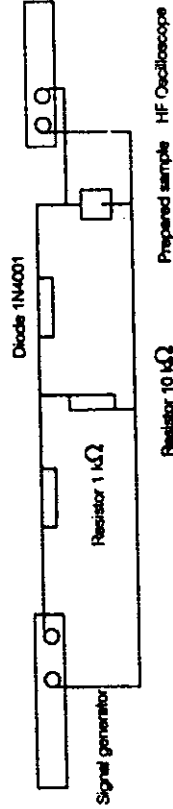
วัดความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของสารด้วยไมโครมิเตอร์ ทำซ้ำด้วยกาวยีน (CW2400, ITW Chemtronics) โดยการทาลงบนผิวหน้าของสารวางลาดของสายโทรศัพท์สำหรับทำขาของอุปกรณ์แล้วทาบอีกชั้น นำไปอบด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 10 นาที

## 2.2 การวัดสมบัตินิ่งไฟฟ้า

2.2.1 การวัดสมบัตินิ่งไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสถิตย์ ใช้มิเตอร์ LCR (HP 4263B) วัด Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) ของสารมีความหนา 2.628 mm และเส้นผ่าศูนย์กลาง 11.558 mm เมื่อ Z เป็นอิมพีแดนซ์ (impedance) G เป็นความนำไฟฟ้า (conductance) C เป็นความจุไฟฟ้า (capacitance) D เป็นตัวประกอบการสูญเสีย (dissipation factor) Q เป็นตัวประกอบคุณภาพ (quality factor) และ f เป็นความถี่ของแรงดันไฟฟ้า ความถี่ที่ใช้วัดมี 5 ค่า คือ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และแรงดันไฟฟ้าของเครื่องตั้งไปยังสาร 1000 mV พล็อตกราฟและหาสมการ

### 2.2.2 การทดสอบเป็นตัวเก็บประจุความถี่สูง

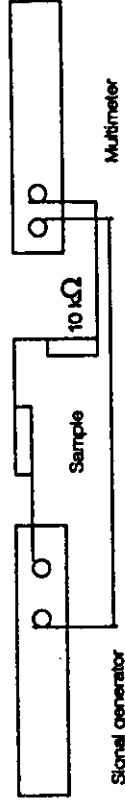
จัดชุดการทดลองแสดงดังแสดงในรูปที่ 1 ปล่อยกระแสไฟฟ้าจาก อิกเนลเยเนอเรเตอร์ (5 MHz Function Generator) ไหลผ่านตัวต้านทาน 1 k $\Omega$  และ 10 k $\Omega$  ไดโอด (1N4001) ทำหน้าที่แปลงแรงดันไฟฟ้าสถิตย์เป็นแรงดันไฟฟ้าตรง สารที่เตรียมได้ทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าทำหน้าที่กรองแรงดันไฟฟ้าให้เรียบ ใช้ออสซิลโลสโคป (Tektronic : TDS 420A) วัดและแสดง ภาพของแรงดันไฟฟ้า สังพิมพ์ภาพออกทางเครื่องพิมพ์ (Epson RX-80)



รูปที่ 1 การทดสอบตัวเก็บประจุความถี่สูง

### 2.2.3 การทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน

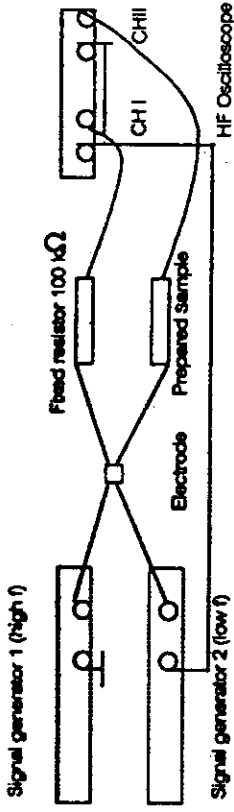
จัดชุดการทดลองแสดงดังแสดงในรูปที่ 2 ปล่อยกระแสไฟฟ้าสถิตย์จาก อิกเนลเยเนอเรเตอร์ (5 MHz Function Generator) ไหลผ่านสารที่เตรียมได้และตัวต้านทาน 10 k $\Omega$  ใช้มิลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) วัดแรงดันไฟฟ้าสถิตย์คร่อมสาร (V) ที่ความถี่ (f) ในช่วง 1 kHz ถึง 100 kHz ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) บันทึกผลลงในตาราง พล็อตกราฟ V vs f และหาสมการ



รูปที่ 2 การทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน

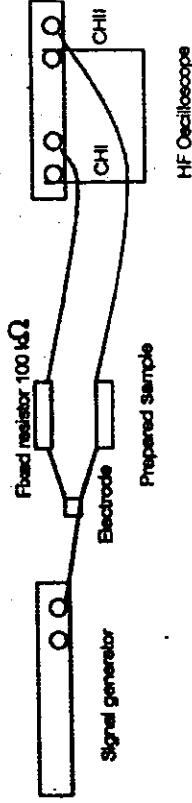
### 2.2.4 การทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง

จัดชุดทดลองตามรูปที่ 3 ปล่อยแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงจากอิกเนลเยเนอเรเตอร์ 1 (5 MHz Function generator) และ แรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำจากอิกเนลเยเนอเรเตอร์ 2 มายังขั้วไฟฟ้า (electrode) แรงดันไฟฟ้าทั้ง 2 ค่าจะรวมกันโดยเฉพะทางต้านความถี่ นำแรงดันไฟฟ้าที่ผสมกันนั้นผ่านตัวต้านทานค่าคงที่ (fixed resistor) 100 k $\Omega$  ไปยัง CHI และผ่านสารที่เตรียมได้ (prepared sample) ไปยัง CHI ของออสซิลโลสโคปความถี่สูง (Tektronic: TDS 420A) ความถี่ของแรงดันไฟฟ้าที่ทดลองอยู่ในย่าน kHz สังพิมพ์ภาพออกทางเครื่องพิมพ์ (Epson RX-80)



รูปที่ 3 การทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง

2.2.5 การทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า  
จัดชุดทดลองตามรูปที่ 4 ประกอบด้วยฟังก์ชันจেনเนอเรเตอร์ (5 MHz Function Generator) มาที่ขั้วไฟฟ้าแรงดันไฟฟ้าถูกส่งต่อผ่านตัวต้านทานค่าคงที่ 100 kΩ ไปยัง CHI และผ่านสารที่เตรียมได้ (prepared sample) ไปยัง CHI ของออสซิลโลสโคปความถี่สูง (Tektronic : TDS 420A) สังเกตภาพพหุออกทางเครื่องพิมพ์ (Epson RX-80)



รูปที่ 4 การทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า

2.2.6 การทดสอบการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

จัดชุดทดลองเหมือนรูปที่ 2 แต่ใช้สเกลไฟตรง โดยให้กระแสไฟฟ้าผ่านไดโอดก่อนเข้ามัลติมิเตอร์ วัดแรงดันไฟฟ้าตรงตกคร่อมสาร (V) ที่ความถี่ (f) ในช่วง 40 kHz ถึง 580 kHz ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) บันทึกผลลงในตารางพลอตกราฟ V vs f และหาสมการ

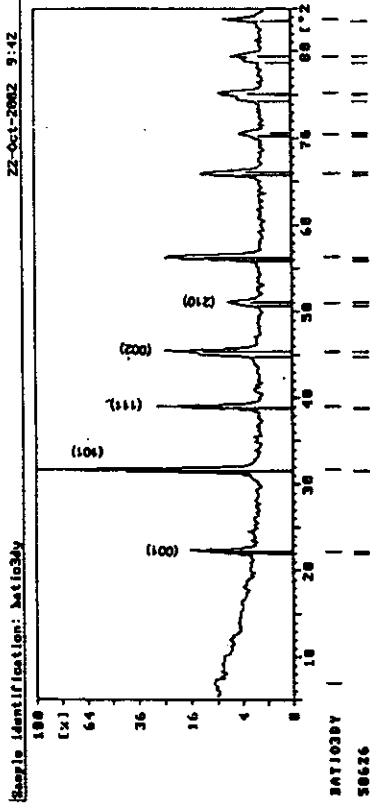
2.2.7 การทดสอบปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก

การทดสอบเริ่มจากใช้ตัวจับพร้อมขาตั้งยึดก้อนสารที่ทำด้วยกาวเงินวัดความต้านทานไฟฟ้า (R) ด้วยเครื่องมือลิตมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) และอุณหภูมิ (T) ด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (Union 305) ในช่วง 26 °C ถึง 184 °C โดยที่ก้อนสารกับหัววัดอุณหภูมิอยู่ที่ระดับเดียวกัน หลังจากนั้นให้เพิ่มอุณหภูมิของสารอย่างช้า ๆ บันทึกค่าลงในตาราง พลอตกราฟ R vs T และหาสมการ

3. ผลการทดลอง

3.1 ผลการเตรียมก้อนสาร ตรวจสอบเฟสของสาร วัดขนาดและทำขั้วของสาร

ได้ก้อนสารรูปงานที่มีสีขาวเหลือง ภาพถ่าย XRD (X-ray diffraction) แสดงในรูปที่ 5 เฟสของสารที่พบ คือ  $BaTiO_3$  และไม่พบสารอื่น สาร  $BaTiO_3$  ประกอบด้วยระนาบ (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201) และ (210) การเรียงตัวของอะตอมอยู่ในระบบเตตระโกนอลและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ สารมีความหนา 2.796 mm และเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.297 mm ขั้วของสารที่ทำจากกาวเงินใช้ได้

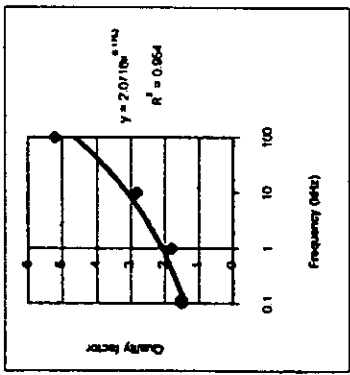
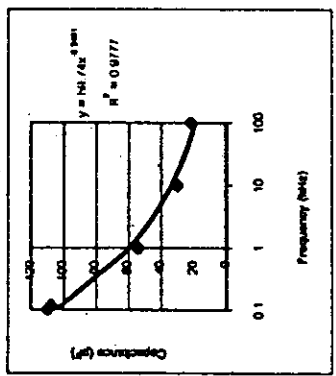
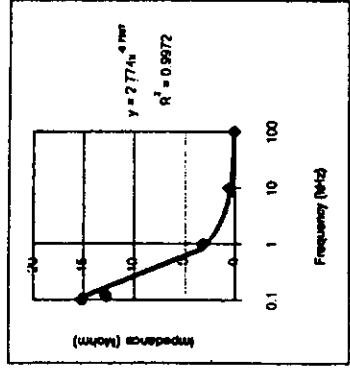


รูปที่ 5 ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุ BaTiO<sub>3</sub>+0.01Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.2 ผลการวัดสมบัติเชิงไฟฟ้า

#### 3.2.1 ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ

เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าไปยังสาร 1000 mV พบว่าได้กราฟ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 6 ผลการวัดที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นอิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้าและตัวประกอบการสูญเสียมีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้าและตัวประกอบคุณภาพมีค่าเพิ่มขึ้น การที่อิมพีแดนซ์ของสารลดลงในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้นเป็นการแสดงให้เห็นว่าสารแสดงสมบัติการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูง การที่ความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความถี่เพิ่มขึ้นแสดงว่าสารยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านตัวมันได้มากที่สุดที่ความถี่สูง ความจุไฟฟ้าของสารที่ความถี่แต่ละค่าสามารถนำไปใช้ออกแบบวงจรในกรณีนี้ทำเป็นอุปกรณ์ใช้งานที่ความถี่เหล่านั้น เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 100 kHz พบว่าตัวประกอบการสูญเสียมีค่าน้อยและตัวประกอบคุณภาพมีค่ามาก พลังงานไฟฟ้าที่มีการสูญเสียอยู่ที่ความถี่สูง (100 kHz) เป็นการแสดงให้เห็นว่าสารมีแนวโน้มนำใช้งานที่ความถี่ย่านนี้ ตัวประกอบคุณภาพใช้พิจารณาคุณภาพของสารที่ความถี่แต่ละค่า สมบัติไดอิเล็กทริกในสนามไฟฟ้าสลับนี้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบ



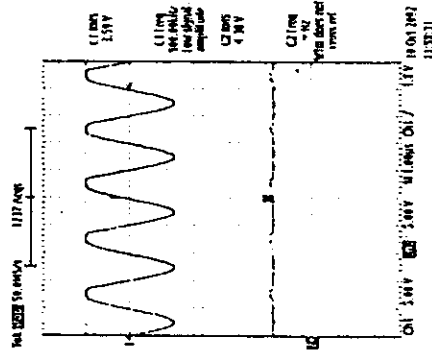
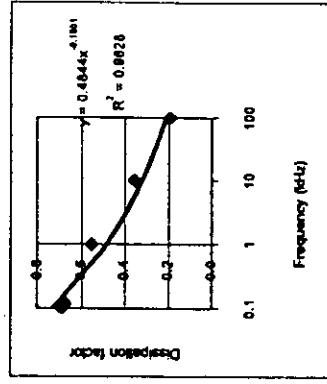
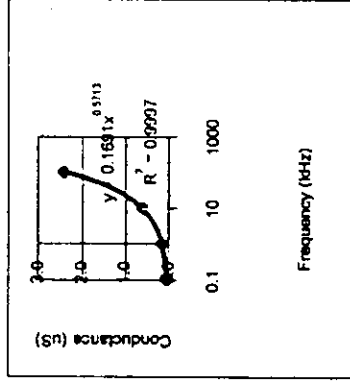
รูปที่ 6 ผลการวัดอิมพีแดนซ์, ความนำไฟฟ้า, ความจุไฟฟ้า, ตัวประกอบการสูญเสีย และตัวประกอบคุณภาพที่ความถี่ 100Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz



สำหรับกรณีที่ได้สารอยู่ในวงจรไฟสลัที่มีความถี่ต่าง ๆ เช่น ใช้ทำเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่าน อุปกรณ์การเคลื่อนเฟส ตัวเก็บประจุไฟฟ้าความถี่สูง และอุปกรณ์แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า เป็นต้น

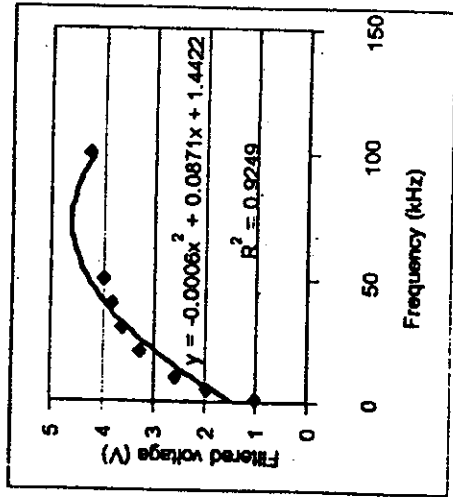
### 3.2.2 ผลการวัดการทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าความถี่สูง

ผลการวัดแสดงดังรูปที่ 7 สารที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาเงินมีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า เพียงแต่ยังไม่ได้หุ้มสารเท่านั้น สารแสดงพฤติกรรมเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าซึ่งหน้าที่เก็บประจุไฟฟ้า (charge) และคายประจุไฟฟ้า (discharge) ผลของการเก็บและคายประจุไฟฟ้าทำให้สารสามารถกรองแรงดันไฟฟ้าได้เรียบร้อยได้ ผลที่แสดงอยู่ที่ความถี่ประมาณ 500 KHz



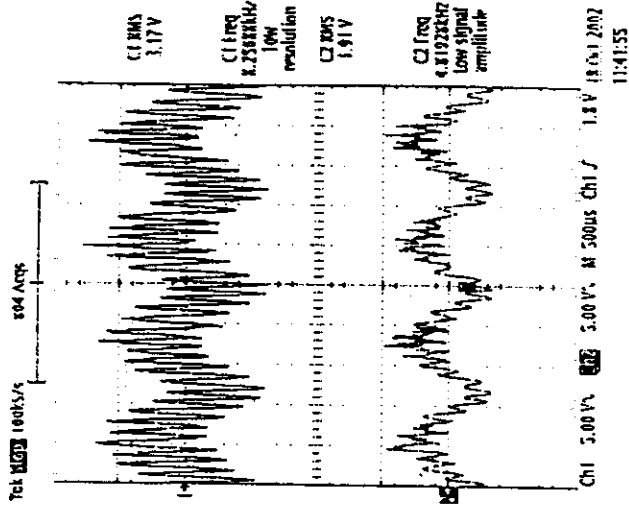
รูปที่ 7 ผลการทดสอบตัวเก็บประจุความถี่สูง

3.2.3 ผลการทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน  
 สามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 50 kHz ถึง 100 kHz  
 ได้ดี แสดงในรูปที่ 8



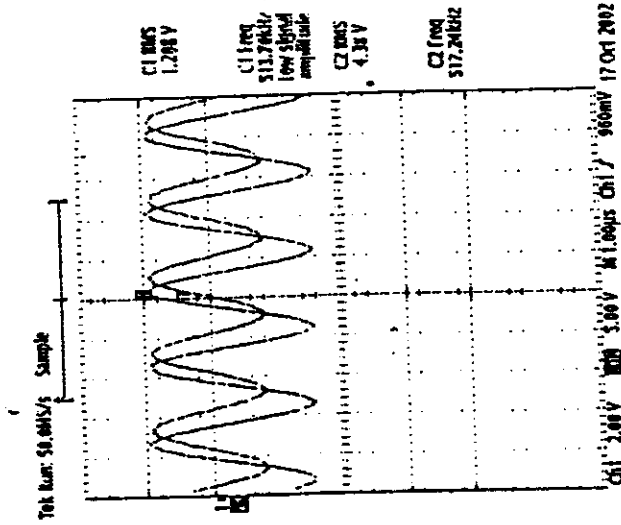
รูปที่ 8 ผลการทดสอบการกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน

3.2.4 ผลการทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดัน  
 ไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง  
 ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 9 สามารถแยกความถี่ต่ำออกจากแรง  
 ดันไฟฟ้าความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูงได้ดี



รูปที่ 9 ผลการทดสอบการแยกแรงดันไฟฟ้าความถี่ต่ำออกจากแรงดันไฟฟ้า  
 ความถี่ผสมระหว่างความถี่ต่ำกับความถี่สูง

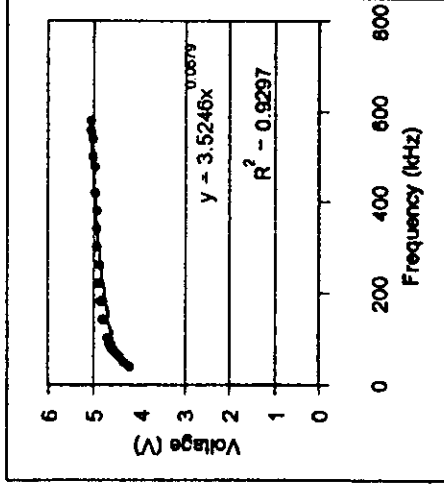
3.2.5 ผลการทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า  
 ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 10 สามารถเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้าได้  
 ผลที่แสดงอยู่ที่ความถี่ประมาณ 513 kHz



รูปที่ 10 ผลการทดสอบการเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้า

### 3.2.6 ผลการทดสอบการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

ผลการวัดแสดงดังรูปที่ 11 เมื่อวัดในย่านความถี่ 40 kHz ถึง 580 kHz ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นพบว่าแรงดันไฟฟ้าที่มีค่าเพิ่มขึ้น



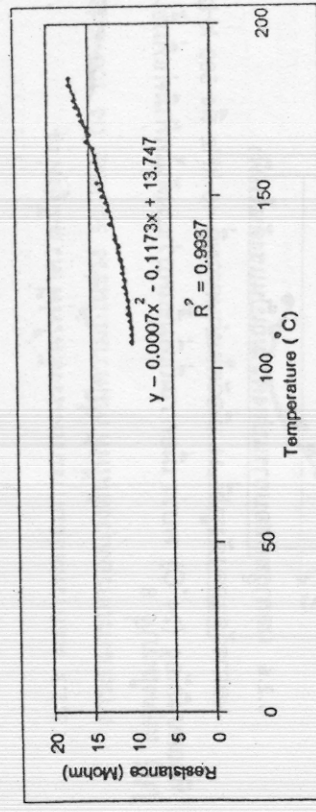
รูปที่ 11 ผลการการแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า

### 3.2.7 ผลการทดสอบปรากฏการณ์สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก

ผลแสดงในรูปที่ 12 ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 26 °C ถึง 200 °C โดยที่สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก ( $\alpha$ ) มีค่า 0.0152 / °C ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าที่รายงานของบูชานัน,  $\alpha = 0.1-1$  / °C (Buchanan 1991)

สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุความถี่สูงได้โดยเฉพาะที่ความถี่ประมาณ 500 kHz (รูปที่ 7) สามารถกรองแรงดันไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วง 50 kHz ถึง 100 kHz ได้ดี (รูปที่ 8) ความสัมพันธ์ของแรงดันไฟฟ้าที่กรองได้กับความถี่สอดคล้องตามสมการ  $V = -0.0006f^2 + 0.0871f + 1.4422$  เมื่อ V มีหน่วยเป็น V และ f มีหน่วยเป็น kHz สามารถแยกความถี่ที่ออกจากแรงดันไฟฟ้าของความถี่ผสมระหว่างความถี่ที่ความถี่สูงได้ดี (รูปที่ 9) สามารถเลื่อนเฟสของแรงดันไฟฟ้าได้โดยเฉพาะที่ความถี่ประมาณ 513 kHz (รูปที่ 10) สามารถแปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้าในย่านความถี่ 40 kHz ถึง 580 kHz (รูปที่ 11) ที่อุณหภูมิห้องโดยมีความสัมพันธ์สอดคล้องตามสมการ  $V = 3.5246f^{0.0579}$  เมื่อ V มีหน่วยเป็น V และ f มีหน่วยเป็น kHz

ผลการทดสอบปรากฏการณ์เปล่งประสิทธิภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก (รูปที่ 12) พบว่า ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 26 °C ถึง 200 °C โดยมีความสัมพันธ์สอดคล้องตามสมการ  $R = 0.0007T^2 - 0.1173T + 13.747$  และสัมพันธ์ประสิทธิภูมิของความต้านทานที่เป็นบวก ( $\alpha$ ) มีค่า 0.0152 / °C เมื่อ R มีหน่วยเป็น MΩ และ T มีหน่วยเป็น °C ผลของปรากฏการณ์นี้แนะนำให้นำไปประยุกต์ใช้เป็นสารให้ความร้อนอุณหภูมิคงที่ (constant temperature heating element)



รูปที่ 12 ผลการทดสอบปรากฏการณ์สัมพันธ์ประสิทธิภูมิของทางด้านทานที่เป็นบวก

**สรุปและวิจารณ์**

ก่อนสารที่เตรียมมีสูตรของส่วนผสมเป็น BaTiO<sub>3</sub>+0.01Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก่อนสารปรุงงานที่มีสีขาวเหลือง ภาพถ่าย XRD พบผลของสารเป็น BaTiO<sub>3</sub> และไม่พบสารอื่น สารมีความหนา 2.796 mm และเส้นผ่าศูนย์กลาง 11.297 mm หัวของสารที่ทำจากกาเงินใช้ได้

ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับพบว่าความสัมพันธ์ของ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) สอดคล้องตามสมการ  $Z = 2.774f^{-0.7567}$  ;  $G = 0.1691f^{0.5713}$  ;  $C = 59.74f^{-0.2461}$  ;  $D = 0.4844f^{-0.1801}$  และ  $Q = 2.0716f^{0.1732}$  (รูปที่ 6) เมื่อ Z, G และ C มีหน่วยเป็น MΩ, μΩ<sup>-1</sup> และ pF ตามลำดับ D และ Q ไม่มีหน่วย ส่วน f มีหน่วยเป็น kHz สมบัติไดอิเล็กตริกเหล่านี้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบสำหรับกรณีที่ให้สารอยู่ในวงจรไฟสลับที่ความถี่ต่าง ๆ เช่น ใช้ทำเป็นอุปกรณ์กรองแรงดันความถี่สูงผ่าน อุปกรณ์การเคลื่อนเฟส ตัวเก็บประจุไฟฟ้าความถี่สูง และอุปกรณ์แปลงความถี่เป็นแรงดันไฟฟ้า เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง

- Buchanan, Relva, C. 1991. *Ceramic materials for electronics*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel Dekker Inc.
- Dimos, D. 1998. Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications. *Annual Review of Materials Science*. 28: 397-419.
- Henneth, W. H. 2002. A 3 V 44 MHz switched-capacitor bandpass filter for digital video application. *Proceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems*. 4: 627-630.
- Hong-Yi Chang. 1995. Electrical characteristics of  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$  positive temperature coefficient of resistivity materials prepared by microwave sintering. *J. Appl. Phys.*, 78. 1: 423-427.
- Igor, Z. 1999. Preparation of PTCR ceramics in the  $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  system. *Journal of European Ceramic Society*. 19: 893-896.
- Ki Hyun Yoon. 2001. Electrical properties of Mg doped  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{TiO}_3$  thin films. *Jan. J. of Appl. Phys.*, 40: 5497-5500.
- Liqin Zhou. 1992.  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$  -based multilayer boundary-layer capacitors. *J. Mater. Sci. Lett.*, 11: 1134-1136.
- Moulson, A.J., and J.M. Herbert. 1990. *Electroceramics*. London : Chapman & Hall.

- Padmini, P. 1994. Influence of  $\text{Bi}^{3+}$  ions in enhancing the magnitude of positive temperature coefficients of resistance in n- $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *J. Mater. Sci.: Mater. In Elect.*, 5: 203-209.

6. Thermoelectric, ntc, dielectric and magnetic properties of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (2546)



# วารสาร วิทยาศาสตร์

## ลาดกระบัง

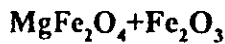
JOURNAL OF SCIENCE-LADKRABANG

ปีที่ 12 ฉบับที่ 2  
เดือน กรกฎาคม-ธันวาคม 2546

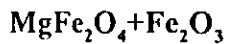
### ผลงานวิจัย

- ☐ สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เอ็นทีซี ไดอิเล็กทริก และ แม่เหล็กของ  $MgFe_2O_4 + Fe_2O_3$   
 ✎ ธงชัย พันธเมธาฤทธิ์ และกิ่งกานต์ เปาะทอง 1
- ☐ ผลของเถ้าแกลบในสารตัวเติมผสมต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ  
 ✎ สุภารัตน์ รักชลธิ์ , พงษ์ธร แซ่ก्यू , ชีระชาติ ก่อตระกูล และปานหทัย ชื่นพุดิ 13
- ☐ เชื้อเพลิงอัดแท่งจากผงถ่านหินแอนทราไซต์  
 ✎ อธิธิพล แจงซัด, วันฉัตร ชื่นชม, กมลสรณ์ จันทะยอด ,คุณาวรรณ อารยะนรากุล  
 และนางสาวอรกานต์ รุ่งพิบูลโสภินธุ์ 24
- ☐ การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบระหว่างไฮดรอกซีแอปพาไทต์กับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต  
 ✎ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน , ภัทราวุธ มนต์วิเศษ และสุภาณี ชนะวงศ์ 36
- ☐ ผลของการเพิ่มสารอาหารต่อการยुरอดของแบคทีเรียโพรไบโอติกในโยเกิร์ตระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิค่า  
 ✎ สุรีย์ นานาสมบัติ , กนกวรรณ ชดเชย และชลิณา คุณจักร 46
- ☐ ผลของสารสกัดกะเพราต่อการเจริญของแบคทีเรียแลคติกในอาหารเหลวและการควบคุมเชื้อ *Salmonella Agona* ในระหว่างการหมักแฮม  
 ✎ สุรีย์ นานาสมบัติ , สุภาณู ศิริพันธุ์พาณิชย์ และอรนุช อินทรเสนา 55
- ☐ การผลิตกรดซิตริกจากน้ำสกัดเยื่อหุ้มเมล็ดโกโก้โดยเชื้อยีสต์  
 ✎ ดวงใจ โอชัยกุล,ไพศาล ประสิว,รัชฎาภรณ์ บุตรสนม และสกุตรัตน์ พุกกะวรรณะ 67
- ### บทความวิชาการ
- ☐ ยางมะตอยชนิดปรับปรุงพอลิเมอร์  
 ✎ อธิธิพล แจงซัด 75

สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เอ็นทีซี ไดอิเล็กทริก และ แม่เหล็กของ



Thermoelectric, NTC, dielectric and magnetic properties of



รศ. ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์

กิ่งกานต์ เปาะทอง

รองศาสตราจารย์

นักศึกษาระดับปริญญาตรี

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

### บทคัดย่อ

ได้เตรียมเฟอร์ไรต์สีดำซึ่งมีสูตรเป็น  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  โดยวิธีเซรามิกส์ธรรมดา จากการวัดปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่า  $-86.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  และสารตัวอย่างที่ได้มีสภาพนำไฟฟ้าชนิด n ได้พบว่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานที่เป็นลบของสารมีค่า  $-1.04 \%/^\circ\text{C}$  ได้หาพารามิเตอร์ที่สำคัญของสมบัติไดอิเล็กทริก เช่น Z, G, C, D, Q เป็นฟังก์ชันของความถี่ในช่วง 100 Hz ถึง 100 kHz ที่อุณหภูมิห้อง ( $24^\circ\text{C}$ ) เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อิมพีแดนซ์และความจุมีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ตัวประกอบการสูญเสียมีค่าน้อยและตัวประกอบคุณภาพมีค่ามากกว่า 10 kHz แกนของขดลวดและแกนของหม้อแปลงไฟฟ้าที่ทำมาจากสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมการแม่เหล็กเนื่องจากค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและความเหนี่ยวนำร่วมมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อนำสารตัวอย่างใช้งานเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้าพบว่าอัตราการแปลงแรงดันไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น

### ABSTRACT

The mixed  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ferrites in black color were prepared by using the conventional ceramic technique. From thermoelectric effect measurements, we found that the Seebeck coefficient was  $-86.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  and the obtained sample reveals the n-type conductivity. The negative temperature coefficient of resistance being  $-1.04 \%/^\circ\text{C}$  was also investigated. The important parameters of dielectric properties such as Z, G, C, D, Q as a function of frequency ranging from 100 Hz to 100 kHz were carried out at room temperature ( $24^\circ\text{C}$ ). When the frequency increasing, impedance and capacitance were decreased but conductance was increased. The dissipation factor was a small value and quality factor was a large value at 10 kHz. Induction core and transformer core which made from the prepared sample had magnetic behaviour because



of the increasing of the self inductance value and mutual inductance values. When the sample was used as a transformer core, the voltage transformation ratio had increased.

คำสำคัญ: สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก, สมบัติเอ็นทีซี, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติแม่เหล็ก

Keywords: thermoelectric property, ntc property, dielectric property, magnetic property

## 1. บทนำ

สาร  $MgFe_2O_4$  แสดงสมบัติหลายอย่าง เช่น สมบัติให้ความร้อน, สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก, สมบัติเอ็นทีซี, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติแม่เหล็ก เป็นต้น

### 1.1 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

(thermoelectric property)

สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นสมบัติที่

สารแปลงอุณหภูมิเป็นแรงดันไฟฟ้า

Ravinder ได้เตรียม Mn-Zn ferrite ซึ่งมีสูตร  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.6,$  และ  $0.8$ ) [1] เสาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ C$  วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า-ความร้อน (thermo-emf) ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากได้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคหรือกำลังไฟฟ้าความร้อนพบว่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\alpha$ ) มีค่าลดลงในขณะที่อุณหภูมิ (T) เพิ่มขึ้นและยังได้วัดความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารที่มีส่วนผสมต่างกันด้วย

### 1.2 สมบัติเอ็นทีซี (NTC property)

สมบัติเอ็นทีซีเป็นสมบัติของสารที่มีความต้านทานไฟฟ้าลดลงในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณที่สำคัญ ได้แก่ NTCR (negative temperature coefficient of resistance) หรือค่า  $\alpha$  [2] ความต้านทานไฟฟ้าของเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC ที่มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนไปเกิดจากผลของลักษณะ

สมบัติอินทรินซิก (intrinsic characteristics)

สารที่โซ่ทำเทอร์มิสเตอร์แบบ NTC เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) สภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ขึ้นกับอุณหภูมิดังสมการ

$$\rho(T) = \rho_\alpha \exp(B/T)$$

เมื่อ  $\rho(T)$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิ T ไค  $\rho_\alpha$  เป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และ B เป็นค่าคงที่ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับพลังงานที่ใช้ไปเพื่อให้ไอเล็กตรอนนำกระแส ค่า  $\alpha$  หาได้ โดยการหาอนุพันธ์ของสมการบนซึ่งสอดคล้องตามสมการ

$$\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT) = (1/\rho_1)(\rho_2 - \rho_1)/(T_2 - T_1)$$

เมื่อ  $\rho_1$  และ  $\rho_2$  เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  ตามลำดับ สภาพนำไฟฟ้าของสารเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนและไอออนบวก-ลบของอะตอมและช่องว่างแถบพลังงานของสาร

### 1.3 สมบัติแม่เหล็ก (magnetic property)

แม่เหล็กเซรามิกส์ใช้ทำเป็นวัสดุไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ แม่เหล็กเซรามิกส์มี 2 ประเภท คือ เฟอร์ไรต์แข็งกับเฟอร์ไรต์อ่อน  $MgFe_2O_4$  จัดอยู่ในกลุ่มเฟอร์ไรต์อ่อน เฟอร์ไรต์อ่อนแสดงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ของสนามแม่เหล็ก จึงนำไปประยุกต์เป็นแกนของขดลวด แกนของหม้อแปลงไฟฟ้า สแกนนิ่ง โยคส์ (scanning yokes) สายอากาศ

(antenna) อุปกรณ์เลื่อนเฟส (phase shifter) และอุปกรณ์ไมโครเวฟ (microwave device) ในปี 1948 Neel ได้พัฒนาแบบจำลองซึ่งเป็นรากฐานสำหรับความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติเชิงแม่เหล็กในเฟอร์ไรต์ อันอาจแม่เหล็กในสารเกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ที่โจรรอบนิวเคลียส และอิเล็กทรอนิกส์ที่หมุนรอบตัวเอง อันอาจแม่เหล็กเกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ในชั้น  $r$  ที่ไม่เต็ม [2]

ปริมาณในวงจรไฟตรง ได้แก่ สภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity,  $\rho$ ) โดยใช้สูตร  $\rho = RA/L$  ปริมาณในวงจรไฟสลับ ได้แก่  $Z, G, C, D, Q, \epsilon_r$  และ  $\chi_c$  เมื่อ  $Z$  เป็นอิมพีแดนซ์ (impedance)  $G$  เป็นความนำไฟฟ้า (conductance)  $C$  เป็นความจุไฟฟ้า (capacitance)  $D$  เป็นตัวประกอบการสูญเสีย (dissipation factor)  $Q$  เป็นตัวประกอบคุณภาพ (quality factor)  $\epsilon_r$  เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และ  $\chi_c$  เป็นสภาพอ่อนไหวทางไฟฟ้า (electric-susceptibility)

ตัวอย่างสารเฟอร์ไรต์อ่อน ได้แก่  $NiFe_2O_4, Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4, MnFe_2O_4, Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4, MgFe_2O_4, Y_3Fe_5O_{12}$  และ  $CuFe_2O_4$  สารเหล่านี้เตรียมได้โดยวิธีเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction technique) และวิธีอื่นๆ สารเฟอร์ไรต์อ่อนแสดงอำนาจแม่เหล็กเฟอร์ริ (ferrimagnetism) และแสดงปรากฏการณ์การล่า (hysteresis effect) มีผู้ทดลองโดยนำสารเฟอร์ไรต์อ่อนมาเป็นตัวตรวจวัดสนามแม่เหล็ก (magnetic field detector) [3]

$MgFe_2O_4$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบสปินเนล (spinel structure) มีอุณหภูมิคูรี (Curie point) =  $440^\circ C$  มีแมกนีโตเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization) = 1400 gauss ที่  $20^\circ C$  [3]

สารเฟอร์ไรต์ได้รับการศึกษาโดยคณะวิจัยกลุ่มต่างๆดังนี้

Gusmano ได้เตรียม  $MgFe_2O_4$  วัดความพรุน (porosity) [4] วัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) วัดขนาดของอนุภาค (particle size) ด้วยเครื่อง (SEM) และวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ในขณะซึ่งสารได้รับความชื้น (humidity)

Ravinder ได้เตรียม Mn-Zn ferrite [1] วัดสภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ วัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ Sattar ได้เตรียมผลึกเดี่ยว Mn-Zn ferrite วัดการขึ้นกับอุณหภูมิของสภาพต้านทานไฟฟ้าและของสภาพอ่อนไหวทางแม่เหล็ก [5]

Rao ได้เตรียม Ni-Zn ferrite [6] วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) แทนเจนต์การสูญเสียเชิงไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent) ตัวประกอบการสูญเสียเชิงแม่เหล็ก (magnetic loss factor) ที่ความถี่ต่างๆ

Ghatage ได้เตรียม  $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$  วัดความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการส่งผ่าน (transmittance) กับเลขคลื่น (wave number) [7] วัดความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีโตเซชันอิ่มตัว (saturation-magnetization) กับ

สนามแม่เหล็กที่ป้อนเข้าไป (applied magnetic field) สารสูตรนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ไมโครเวฟ อุปกรณ์บันทึกข้อมูลด้วยแม่เหล็ก (magnetic recording media)

Pujar ได้เตรียม Mg-Zn ferrite ที่มี  $Zr^{4+}$  เป็นตัวเติม [8] วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าสัมประสิทธิ์ซีเบค พลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy) และสภาพเคลื่อนได้ (mobility) ที่อุณหภูมิต่างๆ

Kyung Ho Lee ได้เตรียม Ni-Zn ferrite นำไปประยุกต์ทำเป็นขั้วเลือกไอออนสถานะของแข็ง (solid state ion selective electrode) [9]

Mundada ได้เตรียม Ni-Zn ferrite ที่มีไอออน  $Ti^{4+}$  เป็นตัวเติม [10] วัดสภาพอ่อนไหวไฟสลับ (a.c. susceptibility) ที่อุณหภูมิต่างๆ

Abdullah ได้เตรียม Mg-Zn ferrites [11] วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและตัวประกอบการสูญเสียที่ความถี่ต่างๆ

Abdeen ในประเทศอียิปต์ ได้ศึกษาสภาพการนำไฟฟ้าสลับที่อุณหภูมิ ความถี่และส่วนผสมต่างๆของสารนิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ [12]

Inoue ในประเทศญี่ปุ่น ได้ศึกษาอัตราขยายแรงดันไฟฟ้าและการแปลงกำลังไฟฟ้าที่ความถี่สูงของ Mn-Zn เฟอร์ไรต์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นหม้อแปลงไฟฟ้าความถี่สูง [13]

Ravinder ในประเทศอินเดีย ได้ศึกษาสมบัติการขนย้ายทางไฟฟ้า (electrical transport properties) ซึ่งได้แก่ สภาพการนำไฟฟ้า และ กำลังไฟฟ้าความร้อนของสารซิงค์แมงกานีสเฟอร์ไรต์ [14]

Ravinder ในประเทศอินเดีย ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และตัวประกอบการสูญเสียที่สัมพันธ์กับความถี่และอุณหภูมิของสาร Mn-Zn เฟอร์ไรต์ ที่ถูกแทนที่ด้วย Er [15]

Caltun ในประเทศโรมาเนีย ได้ศึกษาการสูญเสียกำลังไฟฟ้าและวัดสภาพซึมได้ที่ความถี่สูงของสาร Ni-Zn เฟอร์ไรต์ ที่ถูกเติมด้วย CuO [16]

วัตถุประสงค์ของรายงานวิจัยนี้เพื่อเตรียมก้อนสารจากวัสดุเริ่มต้นที่เป็นผง ตรวจสอบเฟสและทำขั้วไฟฟ้า ทดสอบสมบัติให้ความร้อน สมบัติเทอร์โมอิเล็กตริก สมบัติเอ็นทีซี สมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติแม่เหล็ก ตามลำดับ

## 2. วิธีการการวิจัย

### 2.1 การเตรียมสารตัวอย่าง วัดขนาด

ตรวจสอบเฟส และทำขั้วไฟฟ้า

เตรียมสารตัวอย่างโดยวิธีเทคนิคเซรามิกส์

ธรรมดา (conventional ceramic techniques)

ซึ่งเป็นวิธีการที่รายงานโดยบูชานัน [3] วัสดุเริ่มต้นที่ใช้เป็นผง วัสดุเริ่มต้นที่ใช้เป็นผง

$MgCO_3$  และ  $Fe_2O_3$  ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 99.5 % คำนวณน้ำหนักโดยใช้ส่วนผสม  $MgCO_3 + Fe_2O_3$  ซึ่งผงของสาร ผสมสารโดยการคนในครก นำผงใส่กระป๋องพลาสติกแล้ววางในเครื่องหมุนผสมสาร หมุนผสมเป็นเวลา 5 นาที หยอดสารยึกเหนียว PVA (polyvinyl alcohol) ผสมน้ำกลั่นเพื่อสะดวกในการอัดเป็น

ก่อน นำผงของสารใส่ในเบ้าอัด อัดเป็นก้อนด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (RIIK 25 tons) ด้วยความดัน 533.65 MPa นำสารใส่เตาหลอมไฟฟ้า (Lenton Furnaces) เตาที่อุณหภูมิ 1300 °C ในอากาศโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/นาที และ อุณหภูมิขึ้นไฟ 1 ชั่วโมงแล้วปล่อยสารให้เย็นโดยการปิดเตา เมื่อสารเย็นแล้วก็นำก้อนสารออกจากเตา

นำก้อนสารที่ผ่านการเผาไปวัดขนาดด้วยไมโครมิเตอร์และถ่ายด้วยเครื่อง XRD (X-ray diffractometer) (Philips PW3710) เพื่อตรวจสอบเฟส (phase) ของสาร แอโนดของหลอดอิเล็กซ์เรย์ทำมาจาก Cu ความต่างศักย์ 40 kV กระแสในหลอดอิเล็กซ์เรย์ 35 mA และความยาวคลื่นของอิเล็กซ์เรย์ ( $\lambda_{Cu}$ ) เป็น 1.5406 Å

นำสารตัวอย่างมาทำขั้วด้วยกาวเงิน (CW2400, ITW Chemtronics) โดยทา กาวเงินทับสายไฟซึ่งทำหน้าที่เป็นขาลงบนผิวหน้าของสารและอบด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 10 นาที

## 2.2 การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

ใช้ตัวจับพร้อมขาค้างยึดก้อนสารตัวอย่างที่ทำขั้วด้วยกาวเงินให้อยู่เหนือเตาไฟฟ้าประมาณ 2 เซนติเมตร วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า ความร้อน (V) ด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (Fluke 45 Dual Display Multimeter) และอุณหภูมิด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (Union 305) โดยที่สารตัวอย่างกับหัววัดอุณหภูมิอยู่ที่ระดับเดียวกัน หลังจากนั้นให้เพิ่มอุณหภูมิของสารอย่างช้าๆ บันทึกแรงเคลื่อนไฟฟ้า ความร้อน (V) และ อุณหภูมิ (T) ลงในตาราง พล็อตกราฟ

V vs T หาสัมประสิทธิ์ซีเบคจากกราฟและสูตร

$$\alpha = \Delta V / \Delta T$$

## 2.3 การวัดสมบัติเอ็นทีซี

จัดชุดทดลองทำนองเดียวกันกับหัวข้อ 2.3 แต่เปลี่ยนสเกลเป็นความต้านทานไฟฟ้า เพิ่มอุณหภูมิของสารตัวอย่างอย่างช้าๆ บันทึกความต้านทานไฟฟ้า (R) และอุณหภูมิ (T) ลงในตาราง พล็อตกราฟ R vs T และคำนวณหาอัตราการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ( $\Delta R / \Delta T$ ) จากกราฟ

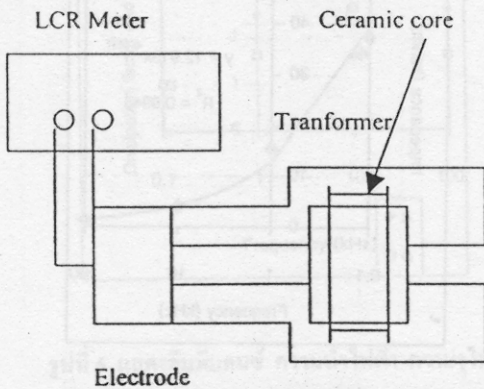
## 2.4 การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ

ใช้มิเตอร์ LCR (HP 4263B) วัด Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) ของสารตัวอย่างที่มีความหนา 4.98 mm และเส้นผ่าศูนย์กลาง 10.88 mm เมื่อ Z เป็นอิมพีแดนซ์ (impedance) G เป็นความนำไฟฟ้า (conductance) C เป็นความจุไฟฟ้า (capacitance) D เป็นตัวประกอบการสูญเสีย (dissipation factor) Q เป็นตัวประกอบคุณภาพ (quality factor) และ f เป็นความถี่ของแรงดันไฟฟ้า ความถี่ที่ใช้วัดมี 5 ค่า คือ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และแรงดันไฟฟ้าของเครื่องที่ส่งไปยังสาร 1000 mV พล็อตกราฟและหาสมการ

## 2.5 การวัดค่าความเหนี่ยวนำและทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้า

### 2.5.1 การวัดค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและความเหนี่ยวนำร่วม

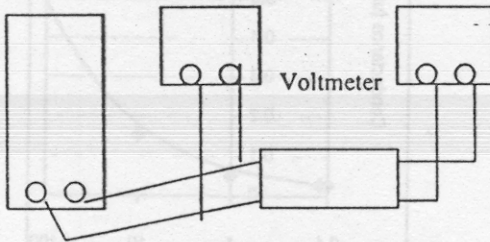
ใช้เครื่อง LCR Meter วัดค่าความเหนียว  
นำตัวเอง (L) และค่าความเหนียวนำรวม (M)  
ซึ่งเป็นปริมาณที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของ  
หม้อแปลงไฟฟ้า การจัดชุดการทดลองแสดง  
ดังรูป 1



รูปที่ 1 แสดงการวัดค่าความเหนียวนำรวม

2.5.2 การทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้า

การจัดชุดทดสอบแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การทดสอบสารให้ทำหน้าที่เป็น

แกนหม้อแปลงไฟฟ้า

3. ผลการวิจัย

3.1 ผลการเตรียมสารตัวอย่าง ตรวจสอบเฟส  
และทำขั้วไฟฟ้า

สารตัวอย่างที่เตรียมมาจากส่วนผสมของ  
 $MgCO_3 + Fe_2O_3$  มีสีค้ำ สูตรของสารพบจาก  
ภาพถ่าย XRD เป็น  $MgFe_2O_4$  กับ  $Fe_2O_3$  ก่อน  
สารมีขั้วเป็นกาวเงิน ขาของสารทำมาจากลวด

โทรศัพท์ ภาพถ่าย XRD (x-ray diffraction)  
แสดงดังรูป 3

3.2 ผลการทดสอบปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็ก  
ตริก

ความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้า  
ความร้อน (V) กับอุณหภูมิ (T) แสดงดังรูปที่ 4  
สัมประสิทธิ์ซีเบค (Q) ที่หาได้จากกราฟมีค่าดัง  
นี้

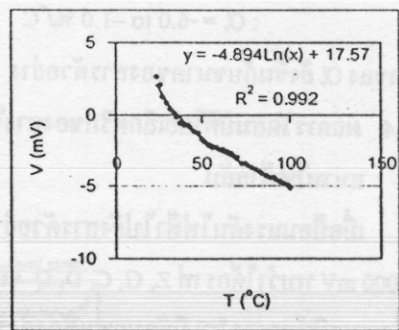
สารตัวอย่าง  $MgFe_2O_4 + Fe_2O_3$

$$Q = -86.3 \mu V/^{\circ}C \text{ (n-type)}$$

รายงานในวารสาร [1] ( $MnFe_2O_4$ , n-type)

$$Q = -750 \mu V/^{\circ}C [1]$$

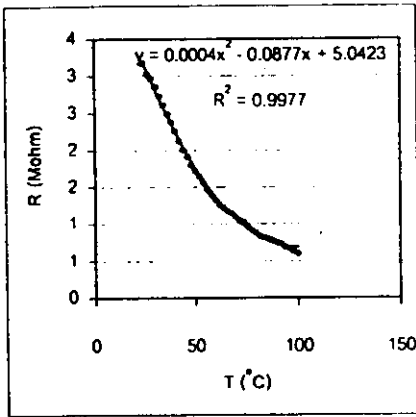
สัมประสิทธิ์ซีเบคของสาร  $MgFe_2O_4$  มีเครื่อง  
หมายเป็นลบ แสดงว่าสารมีการนำไฟฟ้าชนิด n  
แต่อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับ  
ขนาดของสารตัวอย่างและระยะห่างระหว่างขั้ว  
ไฟฟ้า



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าความ  
ร้อนกับอุณหภูมิ

3.3 ผลการทดสอบปรากฏการณ์เอ็นทีซี

ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้า  
(R) และอุณหภูมิ (T) ลงในตารางมีค่าดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิ

จากกราฟพบว่าความต้านทานไฟฟ้าของสารลดลงในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น สารแสดงสมบัติ NTC สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานไฟฟ้าที่เป็นลบ ( $\alpha$ ) ที่ได้จากกราฟมีค่าดังนี้

สาร  $MgFe_2O_4 + Fe_2O_3$ ;  $\alpha = -1.04 \%/^{\circ}C$   
 รายงานในวารสาร [3]

$$\alpha = -6.0 \text{ to } -1.0 \%/^{\circ}C$$

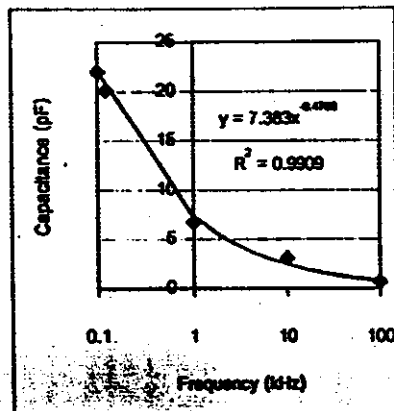
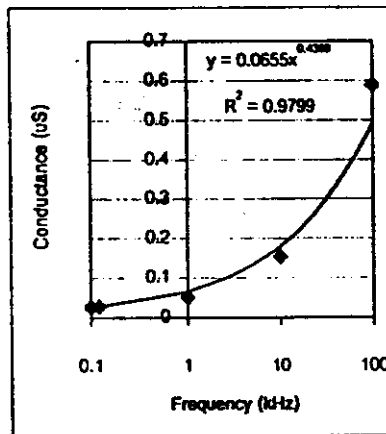
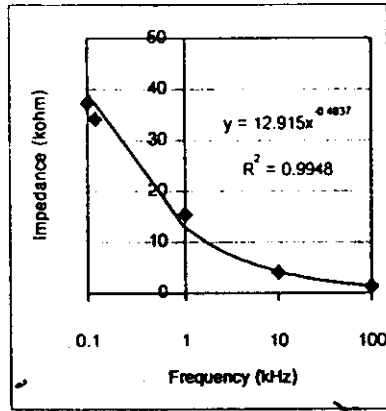
ค่าของ  $\alpha$  ยังขึ้นกับขนาดของสารตัวอย่าง

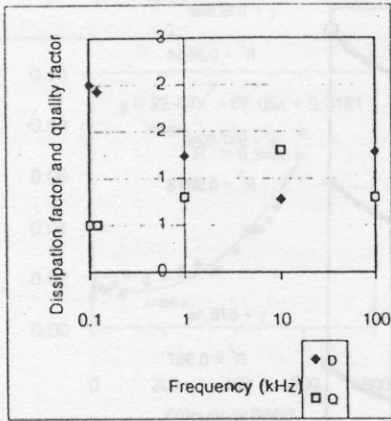
### 3.4 ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับ

เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าไปยังสารตัวอย่าง

1000 mV พบว่าได้กราฟ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง (24 °C) มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 6 ผลการวัดที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อินทิแกนด์ ความจุไฟฟ้ามีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น คิวประกอบการสูญเสียมีค่าค่อนข้างน้อยที่ 10 kHz ส่วนคิวประกอบคุณภาพมีค่าค่อนข้างมากที่ 10 kHz สมบัติ

ของสารที่ขึ้นกับความถี่ของแรงดันไฟฟ้านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้สารกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า





รูปที่ 6 แสดงอิมพีแดนซ์ ความนำไฟฟ้า ความจุไฟฟ้า ตัวประกอบการสูญเสียและตัวประกอบคุณภาพที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz

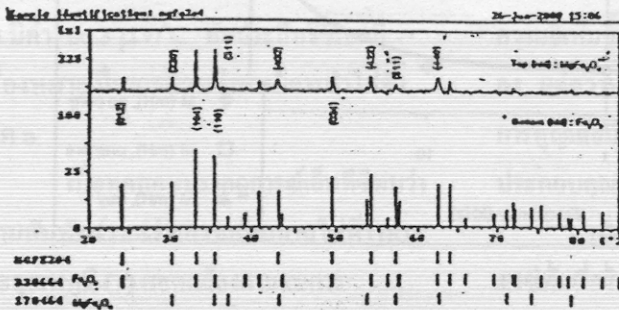
### 3.5 ผลการวัดค่าความเหนี่ยวนำและทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้า

#### 3.5.1 ผลการวัดค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและความเหนี่ยวนำร่วม

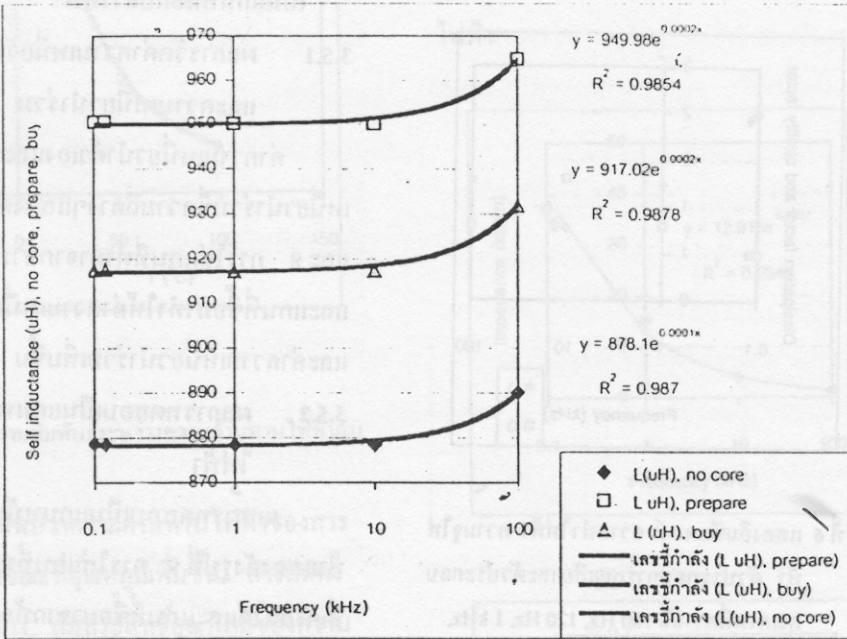
ค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและความเหนี่ยวนำร่วมที่ความถี่ต่างๆแสดงดังรูปที่ 7 และ 8 การใส่แกนที่ทำมาจากสารที่เตรียมได้และแกนที่ซื้อมาทำให้ค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและค่าความเหนี่ยวนำร่วมเพิ่มขึ้น

#### 3.5.2 ผลการทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้า

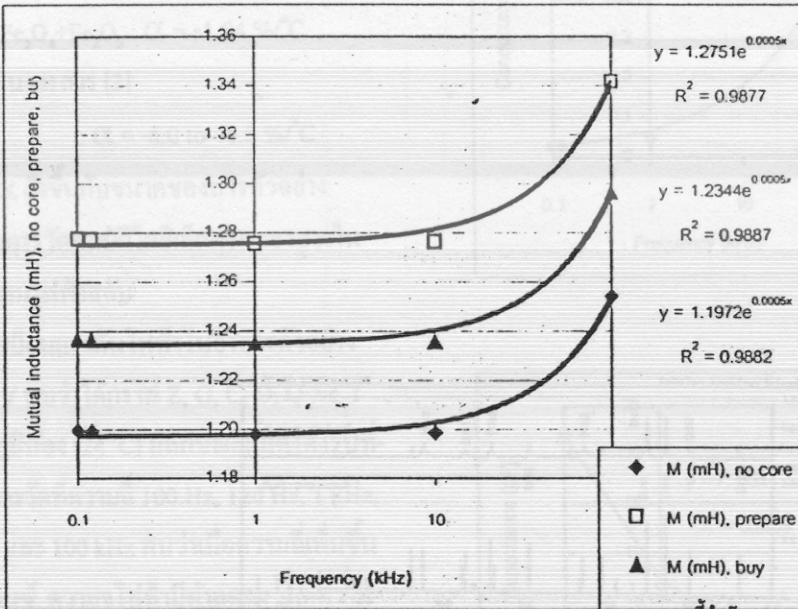
ผลกักรทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 9 การใส่แกนที่ทำมาจากสารที่เตรียมได้และแกนที่ซื้อมาจากท้องตลาดทำให้อัตราการแปลงแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้น อัตราการแปลงแรงดันจะเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3 แสดงภาพด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

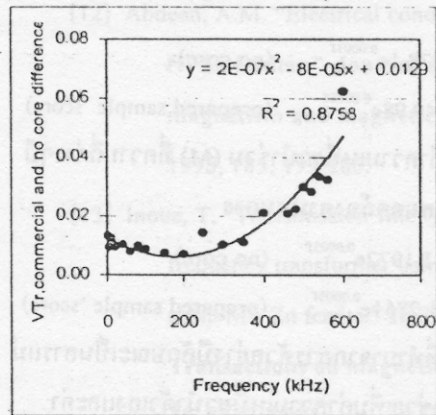
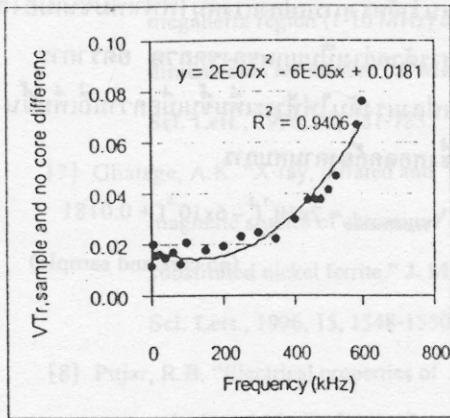


รูปที่ 7 แสดงค่าความเหนี่ยวนำตัวเองที่ความถี่ต่างๆ



รูปที่ 8 แสดงค่าความเหนี่ยวนำร่วมที่ความถี่ต่างๆ





รูปที่ 9 แสดงผลการทดสอบเป็นแกนของหม้อแปลงไฟฟ้า (รูปซ้ายใช้แกนที่เป็นสารตัวอย่าง รูปขวาใช้แกนที่ซื้อมา)

#### 4. สรุป/วิจารณ์

สารตัวอย่างที่เตรียมมาจากส่วนผสมของ  $MgCO_3 + Fe_2O_3$  มีสีดำ ผลจากภาพถ่าย XRD พบว่าสารตัวอย่างประกอบไปด้วย 2 เฟส คือ  $MgFe_2O_4$  กับ  $Fe_2O_3$  สารตัวอย่างมีขั้วเป็นกาวเงิน และขาของสารทำมาจากลวดโทรศัพท์

เมื่อทดสอบปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้า ความร้อน (V) กับอุณหภูมิ (T) สอดคล้องตามสมการ  $V = -4.894 \ln(T) + 17.57$  สัมประสิทธิ์ซีเบค (Q) มีค่า  $-86.3 \mu V/^\circ C$  สัมประสิทธิ์ซีเบคมีเครื่องหมายเป็นลบแสดงว่าสารมีการนำไฟฟ้าชนิด n

เมื่อทดสอบปรากฏการณ์เอ็นทีซีพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้า (R) และอุณหภูมิ (T) สอดคล้องตามสมการ

$R = 0.0004T^2 - 0.0877T + 5.0423$  สารแสดงสมบัติ NTC และสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานไฟฟ้าที่เป็นลบ ( $\alpha$ ) มีค่า  $-1.04 \%/^\circ C$

เมื่อวัดสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในสนามไฟฟ้าสลับพบว่าความสัมพันธ์ของ Z, G, C, D, Q vs f ที่อุณหภูมิห้อง ( $24^\circ C$ ) และที่ความถี่ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz มีค่าสอดคล้องตามสมการ  $Z = 12.915f^{0.4837}$ ;  $G = 0.0655f^{0.4369}$  และ  $C = 7.383f^{0.4766}$  เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นอิมพีแดนซ์ ความจุไฟฟ้ามีค่าลดลง แต่ความนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ตัวประกอบการสูญเสียมีค่าค่อนข้างน้อยที่ 10 kHz ส่วนตัวประกอบคุณภาพมีค่าค่อนข้างมากที่ 10 kHz

เมื่อวัดค่าความเหนี่ยวนำตัวเอง และความเหนี่ยวนำร่วมพบว่าค่าความเหนี่ยวนำตัว

เอง (L) ที่ความถี่ต่างๆมีความสอดคล้องตามสมการ

$$L = 878.1e^{0.0001f} \quad (\text{no core})$$

$$L = 949.98e^{0.0002f} \quad (\text{prepared sample 'score'})$$

ส่วนค่าความเหนี่ยวนำรวม (M) ที่ความถี่ต่างๆมีความสอดคล้องตามสมการ

$$M = 1.1972e^{0.0005f} \quad (\text{no core})$$

$$M = 1.2751e^{0.0005f} \quad (\text{prepared sample 'score'})$$

แกนที่ทำมาจากสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นสารแม่เหล็กช่วยเพิ่มค่าความเหนี่ยวนำตัวเองและค่าความเหนี่ยวนำรวม

เมื่อทดสอบเป็นแกนหม้อแปลงไฟฟ้า

พบว่าอัตราการแปลงแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อใส่สารตัวอย่างเป็นแกนของขดลวด อัตราการแปลงแรงดันไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามสมการ

$$V_{Tr,difference} = 2 \times 10^{-7} f^2 - 6 \times 10^{-5} f + 0.0181$$

(no core and sample)

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนโครงการนักศึกษา ทุนทำงานแลกเปลี่ยนและทุนสนับสนุนการวิจัยจากเงินรายได้ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาด

ใหญ่ ประจำปี 2542-44 เครื่องมือและอุปกรณ์ใช้ของห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ หน่วยเครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ และทุน STDB (2531)

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Ravinder, D. "Electrical conductivity of Mn-Zn ferrites." *J. Appl. Phys.*, 1994, 75 (10), 6118-6120.
- [2] Moulson, A.J. and Herbert, J.M. *Electroceramics*. Chapman & Hall, London, 1990.
- [3] Buchanan Relva, C. *Ceramic materials for electronics*. second edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
- [4] Gusmano, G. "Humidity-sensitive electrical response of sintered  $MgFe_2O_4$ ." *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 6195-6198.
- [5] Sattar, A.A. "Effect of magnetic order on electrical properties of Mn-Zn ferrite single crystals." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 1090-1092

- [6] Rao, K.H. "Unusual dielectric behaviour of Ni-Zn ferrites in the lower megahertz region (1-10 MHz) due to dimensional resonance." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 781-783.
- [7] Ghatage, A.K. "X-ray, infrared and magnetic studies of chromium substituted nickel ferrite." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 1548-1550.
- [8] Pujar, R.B. "Electrical properties of  $Zr^{4+}$ -substituted Mg-Zn ferrites." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 1605-1607.
- [9] Kyung Ho Lee. "Ni-Zn ferrite spinel: characterization and evaluation of its suitability for ion selective electrodes." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16, 83-87.
- [10] Mundada, O.G. "Magnetic properties of Ni-Zn ferrites doped with  $Ti^{4+}$  ions." *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16, 432-434.
- [11] Abdullah, M.H. "Frequency dependence of the complex impedances and dielectric behaviour of some Mg-Zn ferrites." *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 5817-5823.
- [12] Abdeen, A.M. "Electrical conduction in Ni-Zn ferrites." *Journal of magnetism and magnetic materials.*, 1998, 185, 199-206.
- [13] Inoue, T. "Transmission-line type high frequency transformer using a fine-grain Mn-Zn ferrite." *IEEE Transactions on magnetics.*, 1999, 35, 3538-3540.
- [14] Ravinder, D. "Electrical transport properties of zinc-substituted manganese ferrites." *Materials Letters.*, 1999, 38, 265-269.
- [15] Ravinder, D. "Dielectric behaviour of erbium substituted Mn-Zn ferrites." *Bulletin of Materials Science.*, 2001, 24, 505-509.
- [16] Caltun, O. F. "Magnetic properties of high frequency Ni-Zn ferrites doped with CuO." *IEEE Transactions on magnetics.* 2001, 37, 2353-2355.

**7. Fabrication and physical properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  as thermoelectric, heating element and negative temperature coefficient materials (2547)**

## **FABRICATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO+0.02TiO<sub>2</sub> AND FeNbO<sub>4</sub> AS THERMOELECTRIC, HEATING ELEMENT AND NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT MATERIALS**

**Thongchai PANMATARITH\*, Preeyanan THEPNUAN, Rudeerat SUNTAKO  
and Chiraporn SRIPROM**

**Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University,  
Hat Yai 90112, THAILAND**

### **ABSTRACT**

This present work was undertaken as a study to clarify the thermoelectric, heating and negative temperature coefficient effects of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO+0.02 TiO<sub>2</sub> and FeNbO<sub>4</sub>. The composition of the samples before firing were NiO+MnO<sub>2</sub>, ZnO+0.02TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. After firing, the first sample was a single phase material (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), the second sample was mixed two phase material (ZnO, ZnTiO<sub>4</sub>) and the third sample was a single phase material (FeNbO<sub>4</sub>). The prepared NiO+MnO<sub>2</sub> and FeNbO<sub>4</sub> resistances were 18.65 kΩ and 5.9 kΩ, respectively. The NiO+MnO<sub>2</sub> material shows the thermoelectric effect. The thermoelectric voltage versus temperature relation corresponds to the equation,  $V = 0.0028T^2 - 0.4342T + 14.304$  with  $R^2 = 0.9953$ . So, the sample was an n-type material. The computer interfacing circuit which has been made can exhibit the picture of the thermoelectric versus time relation. This sample was investigated for obtaining the type of the electrical carriers in ceramics. The temperature versus supplied electric power relation of the ZnO+0.02TiO<sub>2</sub> material corresponds to the equation,  $T = -1 \times 10^{-6}P^2 + 0.0335P - 10.531$ , with  $R^2 = 0.9892$ . This sample can show the electricity to heat conversion very well. The sample shows the heating effect. The picture of temperature versus time can be shown with the computer interfacing circuit system. This material was studied for the heating element for the electric furnace. The sample resistance versus the temperature relation of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> material corresponds to the equation,  $R = 5.4961e^{(-0.0173T)}$ , with  $R^2 = 0.9945$ . The negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was  $-1.03 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  from 25 to 100°C. and  $-0.84 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  from 100 to 200°C. So, the sample shows the NTC effect. The sample was an n-type semiconducting ceramic. After the calibration by the measurement of the temperature (T) versus voltage drop (V) T, a comparison between the true temperature (T<sub>true</sub>) from commercial apparatus and the measure temperature (T<sub>measure</sub>) from the computer with the prepared sample for determining the accuracy from 24 to 200°C was made. So, the prepared sample can be used as temperature sensor with computer display. The testing system for temperature measurement and control is composed of a prepared sample as a temperature sensor, solid state relay for control and the computer as a display device. After the furnace was heated and then the furnace temperature was increased to a setting temperature, the computer will control the temperature at constant temperature at a given interval.

**Keywords :** Thermoelectric effect, Heating effect and NTC effect.

---

\* To whom correspondence should be addressed:  
E-mail : [pthongch@ratree.psu.ac.th](mailto:pthongch@ratree.psu.ac.th) Tel: (661) 969 3081

## INTRODUCTION

Today, ceramic materials are used extensively. Each types of ceramics shows different properties and phenomena. The interesting effects are studied such as the thermoelectric effect, the heating effect and the negative coefficient effect (NTC effect). So, it is necessary to study the preparation techniques, testing techniques and instrument construction for beneficial purposes (Buchanan, 1991). The studying of the ceramics is used for learning and industrial work. The thermoelectric effect can be used to study the type of the carrier in the material and the thermal response device, the heating effect can be used as a heating element and the NTC effect can be used as a temperature sensor and temperature control.

The thermoelectric effect or Seebeck effect is a phenomenon about the electricity and heat. Thermoelectric generation is the heat to electrical energy conversion. The efficiency of

$$Z = \sigma^2 \alpha / k \dots \dots \dots (1)$$

the thermoelectric material ( $Z$ ) is  $\alpha$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electric conductivity and  $k$  is the thermal conductivity. For good thermoelectric material,  $Z$ ,  $\alpha$  and  $\sigma$  are high values. But  $k$  is a low value. The  $Z$  value of the material for a thermoelectric generator will be high. The high temperature thermoelectric materials were  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{SiC}$  and  $\text{ZnO}$ . Ravinder (1994) had prepared Mn-Zn ferrite with the formular of  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.2, 0.6, 0.8$ ) which was fired at  $1,200^\circ\text{C}$ . Thermo-emf was measured at a different temperature and then the Seebeck coefficient was calculated. The Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) was decreased as temperature ( $T$ ) increasing and the Seebeck coefficient was also measured for different compositions.

The heating effect is the phenomenon that when electricity was applied the material was heated. But a heating element is material that can convert electrical to thermal energy very well. The heating effect was found in the heating element. An important property is the

sample temperature versus electrical supplied power relation ( $T$  vs  $P$ ). The heating element was used as a furnace element. The heating elements are composed of the two groups of materials (Moulson and Herbert, 1990).

- 1) A lowly resistive element which was low voltage power supply.
- 2) A highly resistive element which uses high voltage power supply.

The NTC effect is the phenomenon that material resistance was decreased as temperature increased due to the effect of intrinsic characteristics in which the sample shows the NTC effect very well. The resistance of this material is not changed as temperature is not changed at room temperature. The NTC thermistor is the semiconductor with a negative temperature coefficient of resistance (NTCR,  $\alpha$ ). The electrical property of temperature sensor corresponds to where,  $\rho$  is the resistivity,  $R$  is

$$\rho = RA/L \dots \dots \dots (2)$$

resistance,  $A$  is the effective area and  $L$  is the thickness of the material. The resistivity ( $\rho$ ) versus temperature relation corresponds to

$$\rho(T) = \rho \alpha \exp(B/T) \dots \dots \dots (3)$$

where,  $\rho(T)$  is the resistivity at temperature  $\rho \alpha$  is a constant which is independent to temperature and  $B$  is the constant which is involved with the energy for electron conduction. (Moulson and Herbert, 1990). The NTC thermistor property can be used as a temperature sensor, radiation sensor, vacuum gauge, pressure gauge and temperature compensation sensor (Buchanan, 1991).

Jiti Nukuaw (1991) had suggested temperature control with a computer. Ravinder (1994) had prepared Mn-Zn ferrite, measured the dependence of the Seebeck coefficient on temperature. Das Gupta (1996) and reported the method of application  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{SiC}$  and graphite material to be heating elements. F.A.S Soliman (1993) had studied the thermistor which was prepared from the composition of  $\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ . The resistance versus temperature relation was measured.

*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$   
as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

In this current study, the samples with formulas  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  were prepared with the standard ceramic technique. Sample phases were identified for studying the phase of the materials. The sample sizes were measured and electrode. Thermoelectric, heating and the NTC effect were tested and applied.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

### *Sample preparation, phase identification, size measurement and electroding.*

The composition of the samples having the chemical formula  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  were selected for this investigation. Commercial-grade powders (99.5% purity) were calculated and weighed. The powders were mixed in mortar and mixer. The mixture of PVA (polyvinyl alcohol) and distilled water were added to the mixed powder as a binder. Then, the powders were pressed with 5 tons force into small discs with a hydraulic press (CARVER, 973110A). The small disc samples were fired in an electric furnace with a temperature controller (FCR-13A-R/M) and type-R thermocouple at  $\sim 500$  (1200),  $\sim 1150$  and  $\sim 1200^\circ\text{C}$  with  $\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$  for  $\sim 1$  h, respectively. After, the furnace switch was closed. The samples were cooled naturally in air medium. The as-fired samples were removed from it.

The phase of the samples were identified with XRD technique using a diffractometer (the Philips PW3710). X-rays were incident on the sample powder and moved through an interplanar spacing. The diffracted x-rays were detected with an x-ray detector. This detector will transform x-ray intensity into electric signals and then be

amplified. The amplified signal was transformed to be a square shape and sent to a computer. The computer will write the x-ray diffraction patterns. This pattern shows the phase of this sample. The intensity of the peak of the plane will appear at a different Bragg angle for lattice constant determination. The crystal structure of prepared materials will be different. Miller indices which are used for plane indication were studied. The XRD patterns were studied by Bragg law. This technique is an analysis of the XRD patterns between the prepared samples and the standard materials for determining the unknown materials.

The micrometer was used to determine the sample sizes. The prepared sample surfaces were polished with sand paper or polisher until the surface was smooth. The samples were electrode with silver paste (conductive epoxy CW2400) and electric wire by smearing on the surface and on the electric wire. This was fired at  $120^\circ\text{C}$  for 20 min and then cooled to room temperature.

### *Thermoelectric effect test of the $\text{NiO}+\text{MnO}_2$ material.*

Firstly, thermoelectric voltage versus temperature was measured. The experimental setup was shown in Figure 1. The sample and K-type thermocouple was held with the stand above the furnace at about 0.5 cm. The sample was heated slowly from 25 to  $55^\circ\text{C}$ . The thermoelectric voltage (V) was measured with a multimeter (Fluke 45). The sample temperature (T) was measured with a temperature apparatus (ADV M890C<sup>+</sup>). The V and T values were plotted.

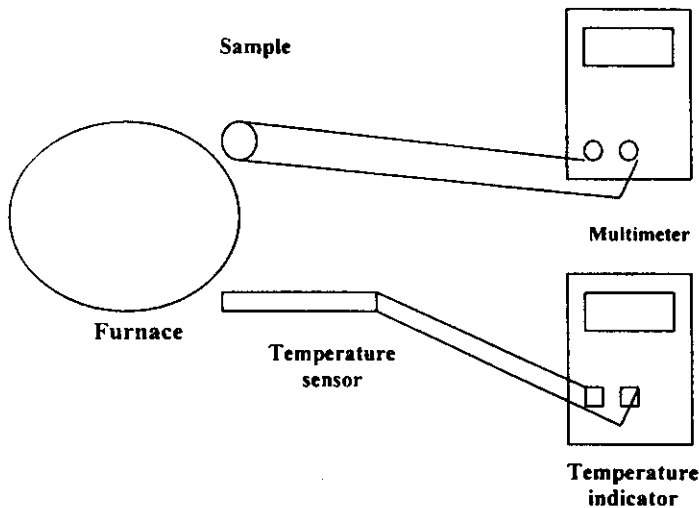


Figure 1 The resistance versus temperature measurement for the NiO+MnO<sub>2</sub> material.

Secondly, thermoelectric voltage versus time was displayed with the following step :

1) The computer interfacing circuit was designed and constructed for the thermoelectric test in Figure 2

2) The thermoelectric versus time of the sample was studied by attaching a computer through an ET-PC 8255 card to interfacing circuit for automatic data acquisition and analysis over the given temperature range. This interfacing circuit was tested with 5 V d.c. voltage by adjusting the VR 10 k $\Omega$  to apply the voltage to 26 pin (I<sub>0</sub>) of ADC0809. This IC will convert the analog voltage (AV) to digital voltage (DV). This DV was sent to 74LS244 for buffering. The output DV of this buffer was indicated with 8 LEDs. When adjusted the VR 10 k $\Omega$ , the LEDs will be bright and dark. If the voltage was low (0 V), the LED will be bright. If the voltage is high (5 V), the LED will be dark. The amplification circuit was constructed for amplifying the voltage from the thermoelectric sample. This circuit was tested by applying +9V to pin 7 and -9V to pin 4 and the ground electrode was connected to the ground of the circuit. Then, it was tested for amplification with a signal generator. The resistors of 160 k $\Omega$  and 1 M $\Omega$  were used for determining the gain. The reason for

amplification is because of the low voltage (mV) of the signal.

3) The method of thermoelectric versus time displaying with computer

- furnace preparation
- set the thermoelectric material at input of the Op amp
- connects Op amp with ADC 0809 and 74LS244
- connects 74LS244 with ET-PC 8255 Card
- set ET-PC 8255 Card into slot of computer
- open the computer to DOS
- goto C:\>cd TP and then Enter
- goto C:\TP>turbo and then Enter
- goto Turbo Pascal Program
- writes the program for thermoelectric (V) versus time (t) with computer
- press Ctrl+F9 to run program
- press Ctrl + Break to Exit program
- connect furnace electric line to electric plug. The sample surface was heated, it then generated the thermoelectric voltage.
- apply this voltage to input (pin 3) of Op Amp I for amplification and to input of Op Amp II for amplification again. The amplified voltage was sent to I<sub>0</sub> (pin 26) of ADC 0809. This voltage was called analog voltage (AV).



*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$   
as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

- apply this AV to ADC 0809 (analog to digital converter) for converse analog voltage (AV) to digital voltage (DV). This digital voltage is 8 bits data ( $D_7 D_6 D_5 D_4 D_3 D_2 D_1 D_0$ ). This data was sent to 74LS244 as a buffer. Eight LEDs were used for this data indication and then sent to port A of ET- PC 8255 card. This DV was sent to the RAM.  $AV=(5/255)*DV$  was used for DV to AV conversion.

- lineto (x, y) instruction was used for showing the thermoelectric voltage versus time (V vs. T) and delay instruction was used to define the period of time.

- print the thermoelectric voltage (V) versus time (t) graph with the computer with the following step :

- goto C:\>cd dos
- goto C:\DOS>graphics.com
- goto C:\>cd TP and then Enter
- goto C:\TP>turbo and then Enter
- goto Turbo Pascal Program
- RUN the program to display V vs T

graph

- press Shift + Print Screen to print the V vs T graph

Program for thermoelectric voltage versus time displaying with computer

Program Thermoelectric\_Voltage\_vs\_Time\_Graph;  
uses crt, graph;

```
var grdrv, grmode, grrror    : integer;
    ch                       : char;
    DV                       : integer;
const PA                    = $0304;
    Pcontrol = $0307;
procedure axis;
var p,q : integer;
    tex : string;
begin
    grdrv:=detect ; initgraph(grdrv,grmode,'c:\tp\bgi');
    setgraphmode(grmode);
    line(50,50,50,305) ; line(50,305,600,305);
    line(50,50,600,50) ; line(600,50,600,305);
    settxtstyle(defaultfont , horizdir,0);
    for p := 50 to 600 do
    begin
        if p mod 32 = 0 then
```

```
        begin
            line(p+18, 295, p+18, 305);
            str(round(p/32-1),tex);
            outtextxy(p+18, 320, tex);
        end;
    end;
    settxtstyle(defaultfont , horizdir,0);
    for q:= 50 to 305 do
    begin
        if q mod 51 = 0 then
        begin
            line(45,q,55,q);str(( (305-q)mod5)+1, tex);
            outtextxy(20,q,tex)
        end;
    end;
    procedure plot ;
    var i, j, x, y, DV      : integer;
        AV                  : real;
    begin
        outtextxy(190,10, THERMOELECTRIC
        VOLTAGE VS TIME GRAPH );
        outtextxy(190,18, ----- );
        outtextxy(50,30, 'Thermoelectric voltage (V)');
        outtextxy(540,340, 'Time (s)');
        outtextxy(48,303, '**');
    begin
        DV := 0; AV:= 0;
        port[Pcontrol ]:= $90;
        for j:=0 to 550 do
        begin
            DV:=port[PA];
            AV:=(5/255)*DV;
            x:=j+50 ; y:=305-DV*5;
            lineto(x,y);
            delay(100)
        end;
    end;
    readln;
    closegraph;
    end;
    begin (main)
        repeat
            axis;
            plot;
            ch:=readkey;
            until ord(ch) = 27;
        end.
```

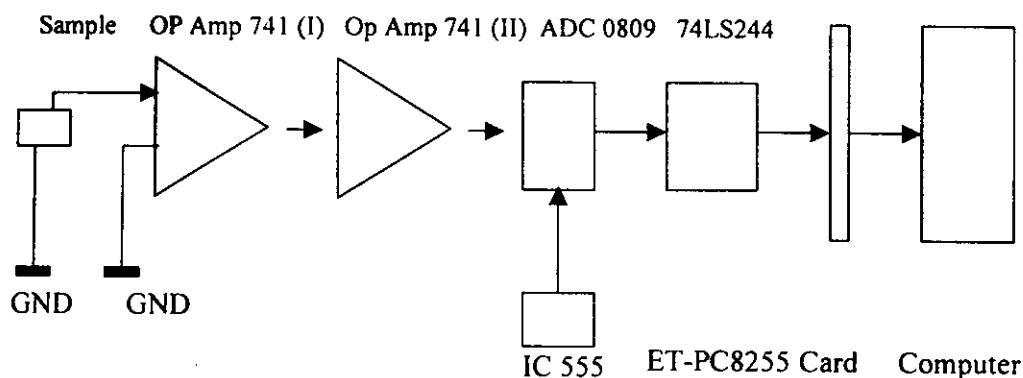


Figure 2 Block diagram of thermoelectric study with computer for the NiO+MnO<sub>2</sub> material.

### Heating effect test of the ZnO+0.02TiO<sub>2</sub> material

Firstly, the electric current (I) from the transformer was flowed through the sample, then this sample received the electric voltage (V) and sample temperature (T) was increased as shown in Figure 3. The electric current was measured with a multimeter (Fluke 87), the

electric drop voltage was measured with multimeter (Fluke 45) and the sample temperature with temperature apparatus (AVD M890C<sup>+</sup>) with the type K thermocouple as a temperature sensor. The supplied electric power (P) was calculated from the equation,  $P = IV$ . The relation of sample temperature versus supplied electric power was plotted.

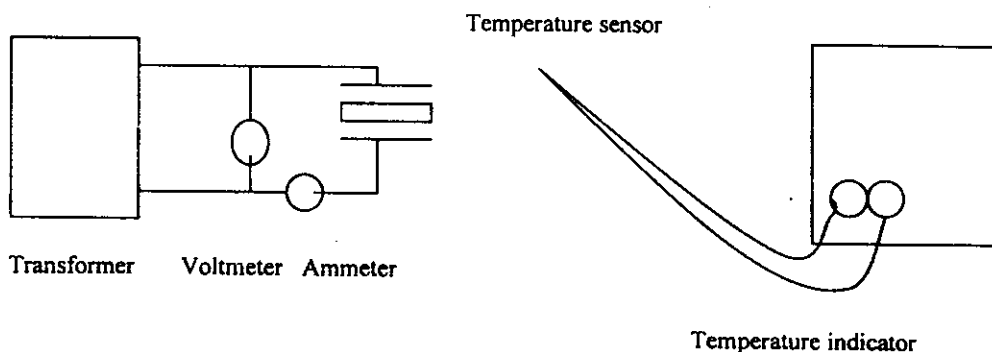


Figure 3 Heating effect test for the ZnO+0.02TiO<sub>2</sub> material

Secondly, the computer interfacing circuit was designed and constructed for a heating test as shown in Figure 4 and followed the steps :

1) Computer interfacing for ceramic heating element temperature measurement was tested until useful.

2) Write the program for the computer displaying the temperature versus time graph and then tested.

### Program for computer displaying the temperature versus time

Program

Heating\_Element\_Temperature\_vs\_Time\_Graph;  
uses crt, graph;

var grdrv, grmode, grrror : integer;

ch : char;

DV : integer;

const PA = \$0304;

Pcontrol = \$0307;

procedure axis;

*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

```

var p,q : integer;
    tex : string;
begin
    grdrv:=detect ;
initgraph(grdrv,grmode,'c:\tp\bgi');
    setgraphmode(grmode);
    line(50,50,50,305) ; line(50,305,600,305);
    line(50,50,600,50) ; line(600,50,600,305);
    settxtstyle(defaultfont , horizdir,0);
    for p := 50 to 600 do
    begin
        if p mod 110 = 0 then
            begin
                line(p+50, 295, p+50, 305);
str(round(p/110),tex);
                outtextxy(p+50, 320, tex);
            end;
        end;
        settxtstyle(defaultfont , horizdir,0);
        for q:= 50 to 305 do
            if q mod 51 = 0 then
                begin
                    line(45,q,55,q) ; str((((305-q) mod
5)+1)*20, tex);
                    outtextxy(20,q,tex)
                end;
            end;
        procedure plot ;
        var i, j, x, y, DV : integer;
            AV, VT, T : real;
        begin
            outtextxy(235,10, TEMPERATURE VS
TIME OF HEATING ELEMENT GRAPH );
            outtextxy(235,18, ----- );
            outtextxy(50,30, Temperature (°C));
            outtextxy(540,340,Time (min));
            outtextxy(48,303,'*');
            begin
                DV := 0; AV:= 0;
                port [Pcontrol ]:= $90;
                for j:=0 to 550 do
                    begin
                        DV:=port[PA];
                        AV:=(5/255)*DV;
                        VT:=AV;
                        T:=(VT-2.73)/(0.01);
                        x:=j+50 ; y:=305-round((255/100)*T);
                        lineto(x,y);
                        delay(600)
                    end;
                end;
                readln;
                closegraph;
            end;
            begin (main)
                repeat
                    axis;
                    plot;
                    ch:=readkey;
                    until ord(ch) = 27;
            end.
        end.
    end.

```

3) The electric current was applied from the transformer through the heating element sample for electricity to heat conversion.

4) The sample temperature was measured with LM335 which was set on the surface of the sample. LM335 is the temperature sensor that is made from a semiconductor.

5) The electric voltage from this sensor was sent to pin 26 ( $I_o$ ) of ADC0809 for analog voltage (AV) to digital voltage (DV) conversion. This 8 bits digital voltage which is composed of D7, D6, D5, D4, D2, D1, D0 was sent to 74LS244 for buffering. This voltage was sent to the ET-PC8255 Card and through the port A of IC8255 and then to the RAM. The DV was displayed on the screen. The DV was convert to AV and displayed on the screen.

6) The AV was convert to temperature (T).

7) So, the computer can read the heating element temperature with the LM335 temperature sensor.

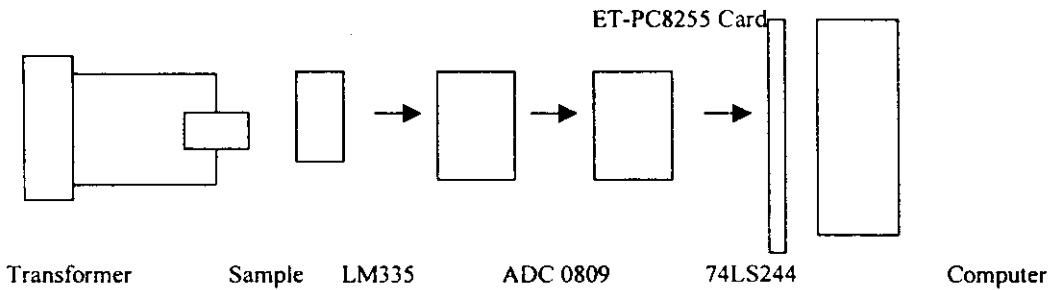


Figure 4 Block diagram for computer displaying the heating effect in the  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  material.

#### NTC effect test of the $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ material

Firstly, the resistance-temperature characteristics were measured over the temperature range  $25^\circ\text{C}$  to  $200^\circ\text{C}$  with the same experimental setup as Figure 1, but the direct voltage scale was changed to be the resistance scale. The measure resistance (R) versus temperature (T) was plotted. The negative temperature of the resistance ( $\infty$ ) of this material was calculated from this data.

Secondly, the computer interfacing circuit for the temperature measurement and control was designed and constructed as shown in Figure 5. The experimental steps were:

1) The sample was tested for temperature sensor function with this circuit. The electric voltage was applied to the circuit for testing. If the circuit can be operated, the LED can be bright or dark by as adjusting the VR10k $\Omega$ .

2) Write the OUTPUT Program with Turbo Pascal for sending the electric voltage out of port B. If the circuit operated completely, the LED can be bright and dark for 5 V and 0 V, alternately. The electrical voltage was moved from the computer with  $\text{Port}[\text{PB}]:=0$  or  $\text{Port}[\text{PB}]:=255$ .

3) Write INPUT program with Turbo Pascal for computer reading the electric voltage from the interfacing circuit and then sent to port A. When the electric voltage dropped from VR10 k $\Omega$  was adjusted and applied to pin 26 ( $I_o$ ) of ADC0809 for analog voltage (AV) to digital voltage (DV)

conversion. The IC555 circuit will generate square shaped electric voltage and send to pin 10 of ADC0809 for operating. The 8 bit digital voltage (D7, D6, D5, D4, D2, D1, D0) was sent through 74LS244 for buffering. The 8 LED will indicate the DV at an output of 74LS244. The DV as sent through port A of IC8255 of the ET-PC8255 Card and the sent to RAM. The DV was sent to the computer with  $\text{DV}:=\text{Port}[\text{PA}]$ . The DV, AV and T were displayed on the screen with  $\text{writeln}(' \quad')$ .

4) The computer was tested for reading temperature with the prepared sample as temperature sensor. The 5 V d.c. electric voltage was applied to the prepared sample in a series with a 100 k resistor  $\Omega$ . The voltage drop on the resistor was sent to pin 26 ( $I_o$ ) of ADC0809 for AV to DV conversion and sent through 74LS244 and ET-PC8255 Card into the RAM. The DV was displayed on the screen. The DV was converted to AV with  $\text{AV}:=\frac{5}{255} \times \text{DV}$ . The AV was displayed on the screen. The sample temperature was increased with the electric furnace. The true temperature ( $T_{\text{true}}$ ) was read from the commercial temperature apparatus (Union 305) with type K thermocouple for the sensor and the electric voltage drop on the resistor (AV) was read on the computer screen for calibration from  $24^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ . The  $T_{\text{true}}$  versus AV was plotted and displayed on this graph and showed the equation,  $T_{\text{true}} = f(\text{AV})$  with EXCEL. The relation of  $T_{\text{true}}$  versus AV was written into the control and measure program.

*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_{204}$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

5) Then, this program was RUN and read the true temperature ( $T_{\text{true}}$ ) and measured the temperature from the computer with the prepared sample as a sensor ( $T_{\text{measure}}$ ). Both temperature were plotted for calibration. This finishes the calibration.

6) We obtain temperature apparatus that are displayed with a computer and the prepared sample as a sensor.

7) The prepared sample was tested for a temperature control device (Figure.3). The test program was written for controlling the relay drive circuit for supplying the electric voltage 5 V and 0 V for a relay switch opened and closed, alternately. The switch was opened and closed and will control solid-state relay operation for ON and OFF, alternately for heating the furnace at a given rate. The open and close of the relay switch will control the operation of the solid state relay for ON and OFF at a given rate. The computer will read temperature. When the temperature was increased to a set point, the electricity was not supplied to the electric furnace. The prepared sample can be used as a temperature measurement and control sensor with the computer as a control and display device.

*Program for computer temperature measurement and control with the prepare sample as a temperature sensor*

```
Program OVEN_Temperature_Controller;
uses crt;
var
  ch      : char;
  i, j, DV : integer;
  AV, VT, T, Ts : real;
const PA  = $0304;
      PB  = $0305;
      Pcontrol = $0307;
begin
  port[Pcontrol] := $90;
  Ts:=0;
  port[PB]:=255;
  delay(100);
  port[PB]:=0
  delay(100);
```

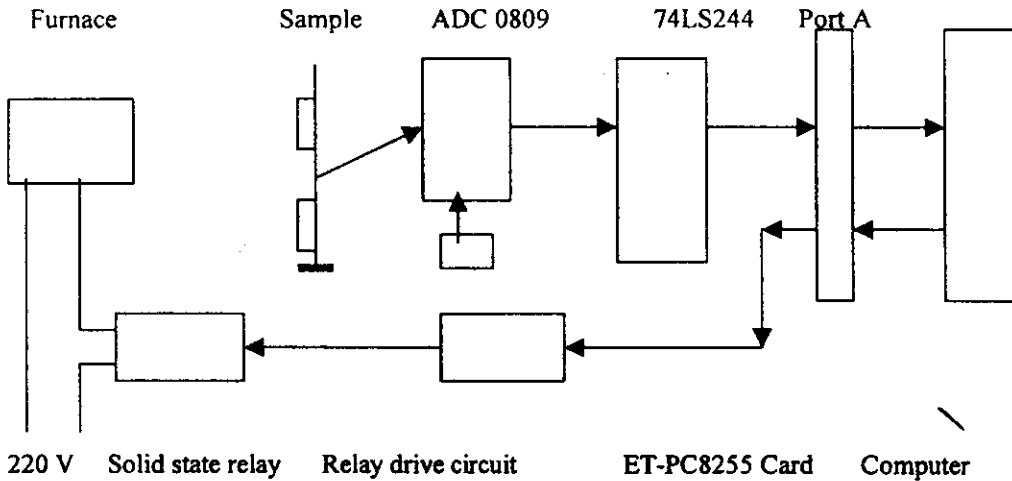
```
  clrscr;
  gotoxy(14,1); writeln('OVEN
TEMPERATURE
CONTROLLER (0-300 C) FOR
MATERIALS')
  gotoxy(14,2);writeln('-----')
  gotoxy(25,4); writeln('Setting Temperature
= ',Ts:3:0);
  gotoxy(50,4); writeln(' C ');
  gotoxy(47,4); readln(Ts);
  repeat
    gotoxy(33,12); writeln('OVEN START');
    port[PB]:=255;
    delay(2000);
    sound(900); delay(10); nosound;
    gotoxy(29,15); writeln('Reading
Temperature');
    DV := port[PA];
    gotoxy(35,17); writeln('DV = ',DV:3);
    AV := (5/255)*DV;
    VT:=AV;\
    gotoxy(34,18); writeln('VT =
',VT:1:2,'V');
    T:=-4.6799*VT+75.099*VT;
    gotoxy(34,22); writeln('T = ',T:3:2);
    gotoxy(43,22); writeln(' C ');
    port[PB]:=0;
    delay(500);
    sound(9000); delay(10); nosound;
  until T > Ts;
  for i:= 1 to 1500 do
  begin
    repeat
      gotoxy(33,12); writeln('OVEN START');
      port[PB]:=0;
      sound(900); delay(10); nosound;
      gotoxy(29,15); writeln('Reading
Temperature');
      DV := port[PA];
      gotoxy(35,17); writeln('DV = ',DV:3);
      AV := (5/255)*DV;
      VT:=AV;
      gotoxy(34,18); writeln('VT =
',VT:1:2,'V');
      T:=-4.6799*VT+75.099*VT;
      gotoxy(34,22); writeln('T = ',T:3:2);
      gotoxy(43,22); writeln(' C ');
      delay(200);
```

```

until T < Ts;
repeat
  sound(5000); delay(90); nosound;
  port[PB]:=255;
  delay(1700);
until T > Ts-1;

end;
gotoxy(37,23); writeln('Relay OFF');
gotoxy(39,24); writeln('END');
delay(5000);
end.

```



**Figure 5** Block diagram for computer temperature measurement and control with the  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  sample as a temperature sensor.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Samples and XRD patterns*

The preparation of the samples was carried out using the standard ceramic technique. The composition of the samples before firing were  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Characterization was carried out using the XRD technique. After firing, the first sample was a single phase material ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ), the second sample was the mixed phase material ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnTiO}_4$ ) and the third sample was a single phase material ( $\text{FeNbO}_4$ ). The as-fired  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  was black, white and black color, respectively. The samples were identified as shown in Table 1.

The prepared  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$  sample was a black color, and it had a smooth surface. The sample thickness and diameter was 4.53 mm

and 12.16 mm, respectively. The sample resistance was 18.65 k $\Omega$ .

The prepared  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  sample was white color and the surface was smooth. The sample thickness and diameter was 2.47 mm and 12.06 mm, respectively.

**Table 1** The composition formular and the formular from the XRD patterns of the prepared materials.

Composition	XRD patterns
$\text{NiO}+\text{MnO}_2$	$\text{NiMn}_2\text{O}_4$
$\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$	$\text{ZnO}$ and $\text{ZnTiO}_4$
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{FeNbO}_4$

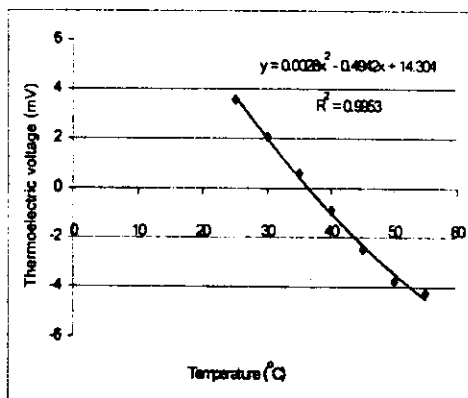
*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

The prepared  $\text{FeNbO}_4$  sample was a gray-black and a smooth surface. The sample thickness and diameter was 4.88 mm and 11.73 mm, respectively. The sample resistance was 5.9 k $\Omega$ .

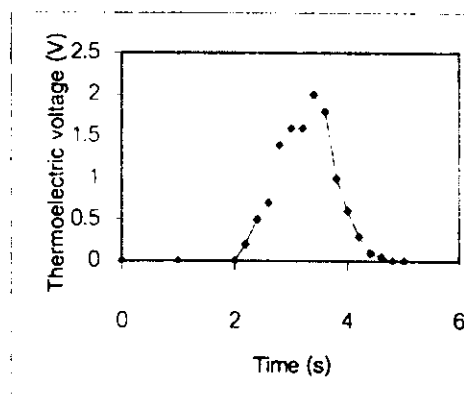
**Thermoelectric voltage versus temperature and thermoelectric voltage versus time of  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$  material**

The thermoelectric voltage versus temperature of the sample was shown in Figure 6. The sample shows the thermoelectric effect. The thermoelectric voltage versus temperature relation corresponds to the equation,  $V = 0.0028T^2 - 0.4342T + 14.304$  with  $R^2 = 0.9953$ . The thermoelectric voltage was a negative value. So, the sample was n-type material. It can be suggested that the thermoelectric voltage generation is due to the motion of the electrical carriers from the hot to cold surface of the material. This thermoelectric effect was a direct conversion from thermal energy to electrical energy. This is a good material for electric generation without environmental pollution.

The computer interfacing circuit which has been made can exhibit the picture of the thermoelectric versus time relation as shown in Figure 7. This sample was investigated for obtaining the type of the electrical carriers in ceramics.



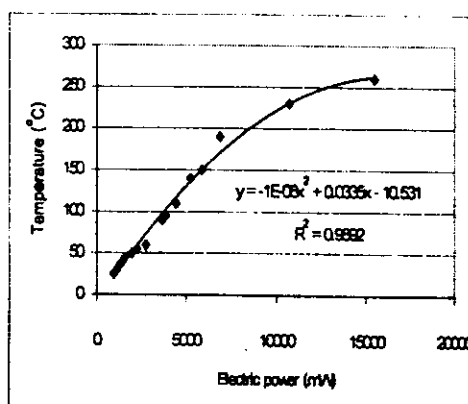
**Figure 6** The thermoelectric versus temperature for the  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$ .



**Figure 7** Picture on the computer screen about sample the thermoelectric voltage versus time for the  $\text{NiO}+\text{MnO}_2$  sample.

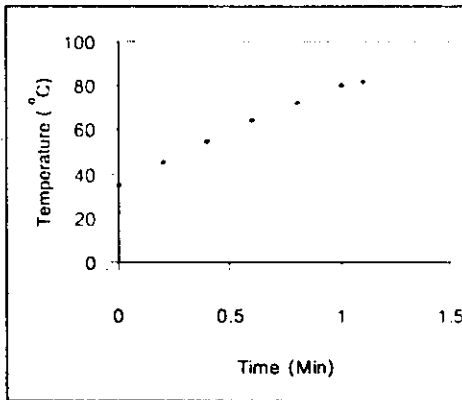
**Temperature versus supplied electric power and temperature versus time of the  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  material**

Temperature versus supplied electric power of the material was measured as shown in Figure 8. The supplied electric power was increased, and the sample temperature was increased. The sample shows heating effect as the increasing of supplied electric power. The temperature versus supplied electric power relation corresponds to the equation,  $T = -1 \times 10^{-6}P^2 + 0.0335P - 10.531$ , with  $R^2 = 0.9892$ . This sample can show the electricity to heat conversion



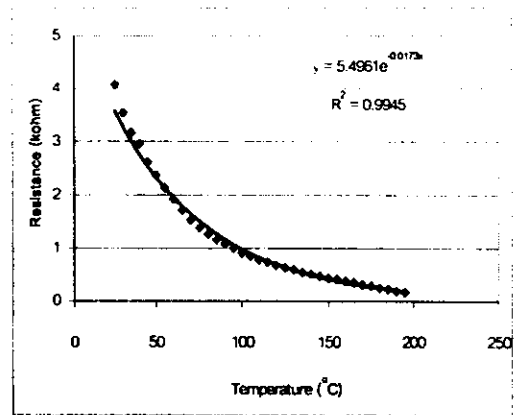
**Figure 8** Temperature versus supplied electric power for the  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  material.

the material from the computer screen was shown in Figure 9. The plot of temperature versus time can be shown with computer interfacing circuit system. This material was studied for the purpose of a heating element for the electric furnace.



**Figure 9** Temperature versus time for the  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  material from the computer screen.

the moving electric current. The sample resistance will decreased. The sample was an n-type semiconducting ceramics. The sample can be used as a temperature measurement and control sensor because of the thermal response properties.



**Figure 10** The measured resistance versus temperature for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  sample.

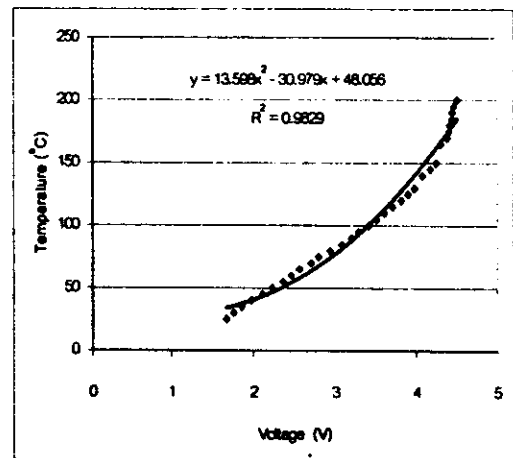
***The resistance versus temperature, Temperature measurement and control of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  material.***

**Resistance versus temperature.**

The measured resistance versus temperature of the sample was shown in Figure 10. The temperature was increased, the resistance was decreased. The sample was observed to be sensitive to the heat. So, the sample shows the NTC effect. The sample resistance versus the temperature relation corresponds to the equation,  $R = 5.4961e^{(-0.0173T)}$ , with  $R^2 = 0.9945$ . The negative temperature of coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was  $-1.03\%/\text{°C}$  from 25 to  $100\text{°C}$  and  $-0.84\%/\text{°C}$  from 100 to  $200\text{°C}$ . But from the text,  $\alpha = -1.0$  to  $-6.0\%/\text{°C}$  (Buchanan, 1991). This NTC effect is believed to be associated with the energy band structure (Soliman, 1993). When the sample temperature is increased, the electrons are moved from valence band to conduction band and a hole is created in the valence band. The electron-hole pairs become

**Temperature measurement and control**

The temperature (T) versus voltage drop (V, AV) from the calibration was shown in Figure 11. After the calibration by the measurement of the  $T=f(\text{AV})$ , then this equation was put in the program and RUN the program was RUN.



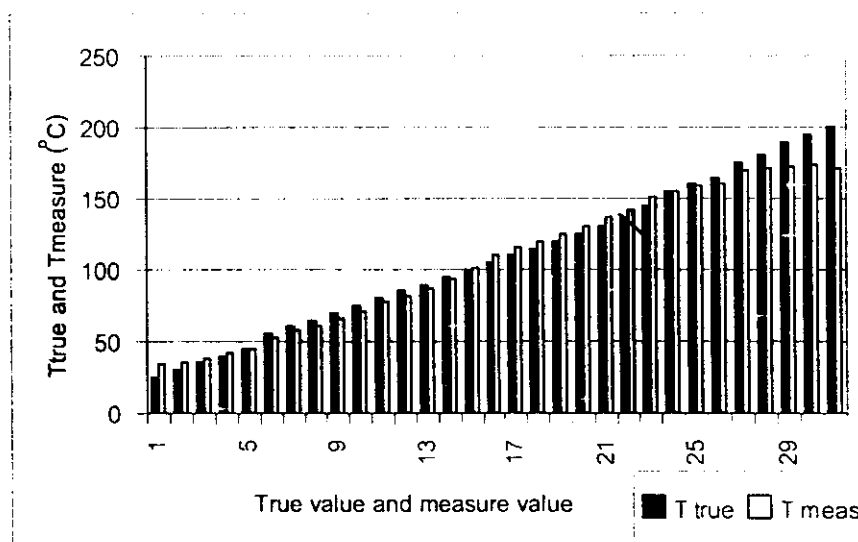
**Figure 11** The temperature versus drop voltage for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  material.



*Fabrication and Physical Properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}+0.02\text{TiO}_2$  and  $\text{FeNbO}_4$  as Thermoelectric, Heating Element and Negative Temperature Coefficient Materials*

The comparison between the true temperature ( $T_{\text{true}}$ ) from commercial apparatus and the measured temperature ( $T_{\text{measure}}$ ) from the computer with the prepared sample for determining the accuracy) from 24 to 200°C is shown in Figure 12. So, the prepared sample can be used as a temperature sensor with a computer display. Finally, the sample can be used as a temperature sensor. A testing system for a temperature control measurement and control is composed of a prepared sample as a temperature sensor and the computer as a

reading device. After the program was run, the computer will control the electrical power supplying to the electric furnace with a 6 V relay and a solid-state relay for supplying and stop supplying the electric furnace, alternately. The furnace was heated. When the furnace temperature was increased to a setting temperature, the computer will control the temperature at a constant value at a given interval. The example of temperature control operation was done by setting the temperature to 180°C, reading controlling temperature with the computer was no exceeded.



**Figure 12** The comparison between  $T_{\text{true}}$  and  $T_{\text{measure}}$  for the  $\text{Fe}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5$  material.

## CONCLUSIONS

The thermoelectric effect, heating effect and NTC effect which are the electrical behavior of the ceramics, were investigated. It was demonstrated that the three effects can be used as carrier type inspection, heating element and NTC device, respectively. For the improvement of the instrumentation, the computer interfacing techniques were designed and constructed in this research laboratory room. It should be noted that the computer interfacing system and program could be used to design some experiments in the future. In addition, the studying of the physical

properties of the ceramics, such as the thermoelectric, heating and NTC effect has been developed and used for further research.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledge from Prince of Songkla University (PSU) and The National Research Council of Thailand (nrct), Thailand for financial supporting this research work.

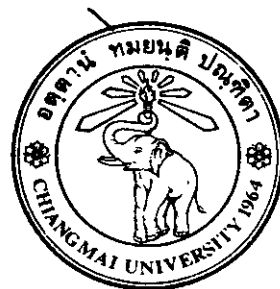
## REFERENCES

- Buchanan, R. C. 1991. *Ceramic Materials for Electronics*. 2<sup>nd</sup> ed. New York, Merce Dekker Inc.
- Das Gupta, S. 1996. Heating elements and electrically conducting ceramics. *Eng. Mater.* **122** . 279-282.
- Moulson, A. J. and Herbert, J. M. 1990. *Electroceramics*. London, Champman & Hall.
- Nukuaw, Jiti. 1991. *IBM PC Computer interfacing circuit with external device for application*. Science, Engineering & Education CO. : 1-159.
- Ravinder, D. 1994. Electrical conductivity of Mn-Zn ferrites. *J. Appl. Phys.* **75** (10) : 6118-6120.
- Soliman, F. A. S. 1993. Radiation effects on non-linear resistances. *J. Mater. Sci. : Mater. Elect.* **4** : 293-300.

8. The new positive temperature coefficient effect based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$  material and used as temperature sensor (2548)

Reprinted

# Chiang Mai Journal of Science



**Journal of the Science Faculty of Chiang Mai University**

**ISSN 0125-2526**

**<http://www.science.cmu.ac.th/journal-science/josci.html>**



# New Positive Temperature Coefficient Effect Based on $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ or $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$ Material and Used as Temperature Sensor

Thongchai Panmatarith\* [a], Chiraporn Sriprom [a] and Nanthida Sutthirawuth [b]

[a] Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai 90112, Thailand.

[b] Materials Science Field, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai 90112, Thailand.

\*Author for correspondence.

Received : 24 May 2004

Accepted : 1 April 2005

## ABSTRACT

The  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sample 1) and  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$  (sample 2) materials were prepared by standard ceramic techniques and identified the phase by XRD techniques. The PTC effect was tested. The both samples were applied to be temperature sensor. The sample 1 exhibits PTC effect from 25 to 110 °C that the positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +183.24 %/°C. The maximum resistance was 22.24 M $\Omega$  at 110 °C. The sample 2 exhibits PTC effect from 25 to 130 °C that the positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +7.08 %/°C. The maximum resistance was 9.08 M $\Omega$  at 130 °C. The PTC effect was similar to barium titanate. The PTC effect in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$  samples were discovered in the first time. The prepare samples and the temperature monitoring with computer system can measure the temperature in the range 25 °C to 65 °C (sample 1) and 25 °C to 85 °C (sample 2). The working temperature of these sensors are in the PTC region which are very sensitive to heat.

**Keyword :** PTC thermistor, temperature sensor.

## 1. INTRODUCTION

The positive temperature coefficient (PTC) thermistor is the material which can transform temperature change into resistance change [1]. This thermistor shows the semiconducting property. This ceramics is important for industrial work. The well-known PTC thermistors are  $\text{BaTiO}_3$ -based materials which show PTC effect.  $T_c$  of  $\text{BaTiO}_3$  is about 120-130 °C and is changed with dopant content. Dopant is added to  $\text{BaTiO}_3$  for the changing of potential barrier at grain boundaries. Then the PTC behaviour is changed. This thermistor can be used as temperature sensor, constant temperature heater (PTC heater), honeycomb air heater

(hair dryer), auto fuel evaporator, current limiter, circuit timer, sensor for motor protection, motor start assist and high temperature material [2].

PTC thermistor can be operated as thermostat for heat flowing [3]. The  $\text{BaTiO}_3+0.4$  mol% $\text{Ho}_2\text{O}_3$  was prepared and the resistivity, dielectric constant, dissipation factor versus frequency and Curie temperature were measured for PTCR effect studying [4]. The  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nb}_{0.003}\text{Ti}_{0.997})\text{O}_3 + 1$  mol%  $\text{TiO}_2 + 0.07$  mol%  $\text{MnO}$  ( $x=0, 0.2$ ) were prepared in Japan. The electrode was fabricated from silver paste. The resistance versus temperature was measured and applied to be infrared detector [5].

$\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ at\% Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ at\% Nb}_2\text{O}_5 + 0.2 \text{ at\% Bi}_2\text{O}_3$  were prepared in India. The resistivity versus dopant content, the resistivity versus temperature and the dielectric constant versus temperature were measured [6].  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$  was prepared and tested for PTC effect and Curie temperature ( $T_c$ ) was measured in Taiwan [7].  $(\text{Sr,Pb})\text{TiO}_3$  was prepared in China. The resistivity at different temperature and Curie temperature were measured. The PTCR value was calculated [8]. Ca-doped  $\text{SrTiO}_3$  capacitor was prepared and a was measured in Japan [9]. MnO-doped  $\text{BaTiO}_3$  was prepared with  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  as the sintering-aid material and the PTC efficiency was studied in China [10]. The PTCR effect was found in  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  in the range 70 to 300 °C in Slovenia [11]. Ho-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics was prepared and Curie temperature is at 110 °C in Saudi Arabia [12]. PTC effect in the Cr/(Ba,Pb) $\text{TiO}_3$  material for overcurrent protection application was reported in Singapore. The structural model was used to explain the PTC effect [13]. The PTC thermistor was found in England and it can be used as overtemperature protectors [14]. The (Y, Mn) co-doped  $\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$  thermistors was prepared in China and studied the PTCR effect [15].

$\text{BiFeO}_3$  is reported to have both ferroelectric and ferromagnetic natures [16].  $\text{BiFeO}_3$  is a perovskite-like compound with magnetic and electrical long-range order with antiferromagnetic transition temperature  $T_N=670 \text{ K}$  [17].  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  behaves the magnetic properties in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system [18].

$\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  is reported as ferrite material [19]. The gas-sensing characteristics of bismuth ferrites with the compositions  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  as new materials for semiconductor gas sensors are presented [20]. Pure  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  are reported above and below its magnetic ordering temperature [21].

$\text{ZrO}_2$  is a technologically important material due to its thermal and chemical stability, and excellent mechanical properties,

such as high strength and fracture toughness, high melting point, low thermal conductivity, and high corrosion resistance. These unique mechanical and electrical properties of  $\text{ZrO}_2$  ceramics have led to their widespread applications in the fields of structural materials, solid-state electrolytes, thermal barriers coatings, electro-optical materials, gas-sensing, corrosion-resistant [22].

Manganese oxides are important materials due to their wide range applications, such as high-density magnetic storage media, catalysts, ion exchange, molecular adsorption, electrochemical materials, varistors and solar energy transformation. One of the manganese oxides,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  has been widely used as the main source of ferrite materials, which have extensive applications in electronic and information technologies. The SQUID results show that  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles exhibit ferromagnetic behaviour, and the magnetization reduces with the decrease of size of the nanoparticles [23].

The PTC effect in  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$  samples were not reported by anyone. So, the PTC results were not studied. In this study, the  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$  samples were prepared by the standard ceramic techniques and the sample phases were identified with XRD apparatus. The resistance versus temperature relation of the PTC effect was measured. The PTCR value was calculated. The sample was tested for the temperature sensor.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Preparation, Phase Identification and Electroding of the Samples

Samples were measured with standard ceramic techniques as shown in Figure 1 [2]. Sample formulas were selected. Sample 1 and sample 2 were named  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2+\text{MnO}_2$ , respectively. Sample powders of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{MnO}_2$  with 99.5% purity were prepared. Sample powders were calculated and weighed. Powders were mixed with mortar and then mixed again by contain the powders in plastic can) and rotate with

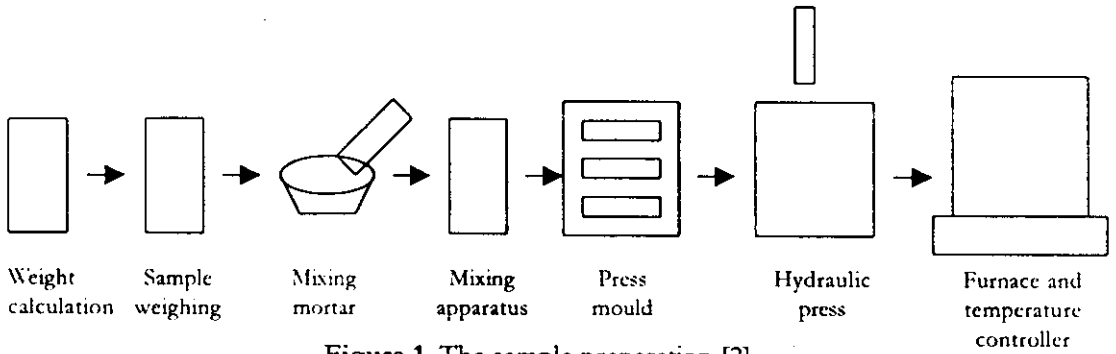


Figure 1. The sample preparation [2].

mixer. PVA (polyvinyl alcohol) and distilled water were added to the powders as a binder for forming granulation. This powders were taken in press mold and were pressed with hydraulic pressor (Rllk 25 tons) into small discs. The one formular is composed of three 3 pellets. The pressed samples were dried for decreasing the sample humidity. The samples were fired with furnace that used temperature controller (FCR-13A-R/M) and type R thermocouple as a temperature sensor. The sample 1 was fired 2 times, the first firing was at 800 °C. The sample 2 was fired 2 times, the first firing was at 550 °C. The second firing of both samples were at 1200 °C. The reason for double firing because the melting point of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  are 822 °C and 535 °C, respectively. The second firing was done for atomic movement to form crystal structure. After the first firing, the sample was ground

and pressed into the pellets before the second firing. The both samples used a heating rate of 5 °C/min and a soaking time of 1 h. Finally, we obtained the as-fired samples. The prepared samples were identified with XRD apparatus (X-ray diffractometer, Philip PW1730). The sample thickness and diameter were measured with micrometer. The samples were electroded with silver paste by smearing on to the surface, together the pin placing and fired at 120 °C for 20 min.

## 2.2 PTC Property Measurement

The sample was hold with the stand above the furnace about 0.5 cm for obtaining the proper temperature increasing rate as shown in Figure 2. The resistance ( $R$ ) was measured with multimeter (Fluke 45) and temperature ( $T$ ) with temperature apparatus (AVD M890C<sup>+</sup>). After that the sample

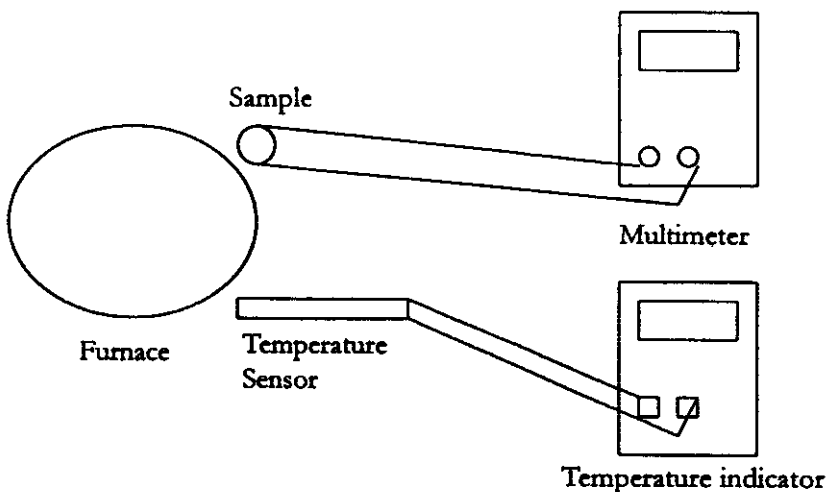


Figure 2. The experimental set up for the resistance versus temperature measurement.

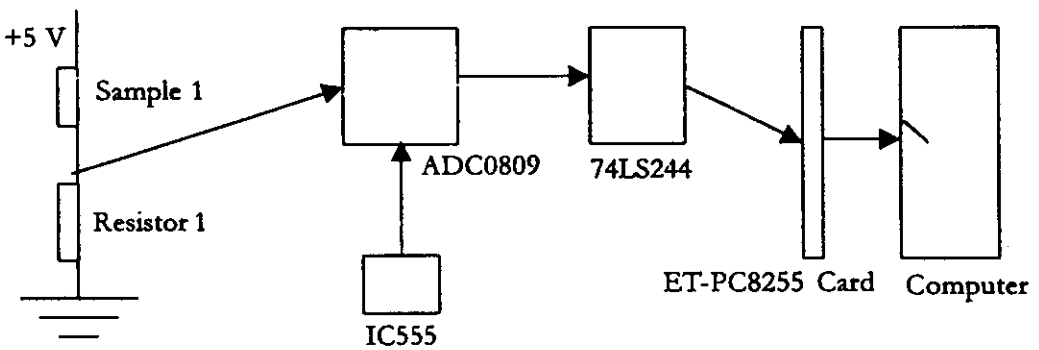
temperature was increased slowly from 25 to 200 oC. The resistance and temperature were recorded and drawn the R vs T graph. The positive temperature coefficient of the resistance was calculated from the formula,  $\alpha=(1/R)(dR/dT)$ .

**2.3 Temperature Sensor Testing**

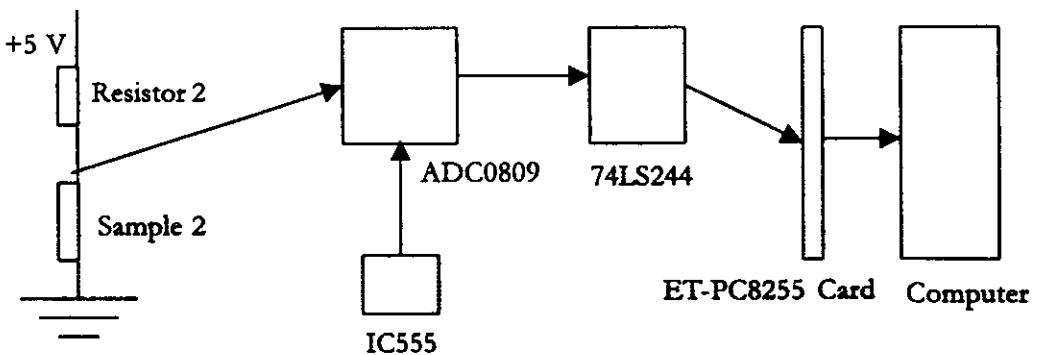
After the sample was measured for the temperature versus temperature relation, the samples were tested as the temperature sensor with the following steps :

1) Computer interfacing system for temperature measurement with the prepared sample as a temperature sensor was designed and constructed as shown in Figure 3. This system is composed of ADC0809, 74LS244, ET-PT8255 Card and computer. After that this circuit was tested for correct operation.

2) Measurement and control program was written and was calibrated for computer reading the temperature with the prepared sample using as a temperature sensor.



a. The sample 1 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )



b. The sample 2 ( $\text{ZrO}_2 + \text{MnO}_2$ )

**Figure 3.** Block diagram for temperature measurement system with computer with the prepared sample as a temperature sensor.



```

Program Temperature_Sensor_Testing;
uses crt ;
var i, j, x, y, DV : integer;
AV, Ttrue : real;
const PA = $0304;
      Pcontrol = $0307;
begin
  clrscr;
  port[Pcontrol]:= $90;
  gotoxy(25,2); writeln("TEMPERATURE MEASUREMENT");
  gotoxy(25,3); writeln(".....");
  DV := 0 ; AV := 0 ; Ttrue := 0 ;
  for i := 1 to 255 do
  begin
    DV := port[PA];
    gotoxy(27,15); writeln("Digital Voltage =", DV := 3);
    AV := (5/225)*DV;
    gotoxy(27,20); writeln("Analog Voltage =", AV:3:2,'V');
    delay(100);
    Ttrue := (39.919*AV+5.5948);
    gotoxy(27,22); writeln("Measure Temperature =", Ttrue:3,'deg C');
    delay(200);
  end;
end.

```

3) To do the instrument calibration, the electric current was supplied from a d.c. 5 V power supply through sample 1 and resistor1 (or resistor2 and sample 2). Then the sample was voltage dropped. This voltage (V) was supplied to ADC 0809 for conversion from analog voltage (AV) to digital voltage (DV). 74LS244 was used as a buffer. The voltage from this buffer was sent through port A of ET-PC8255 Card, slot and then to RAM. The voltage (DV) was read and displayed on the screen. The DV was converted to AV. The sample temperature was increased with the electric furnace. To do the calibration, the true temperature (Ttrue) was read with commercial temperature apparatus (Union 305) with type K thermocouple as a temperature sensor and the dropped voltage on the resistor (AV) which relate to the sample was read from the value on the screen from 25 to 65 °C for the

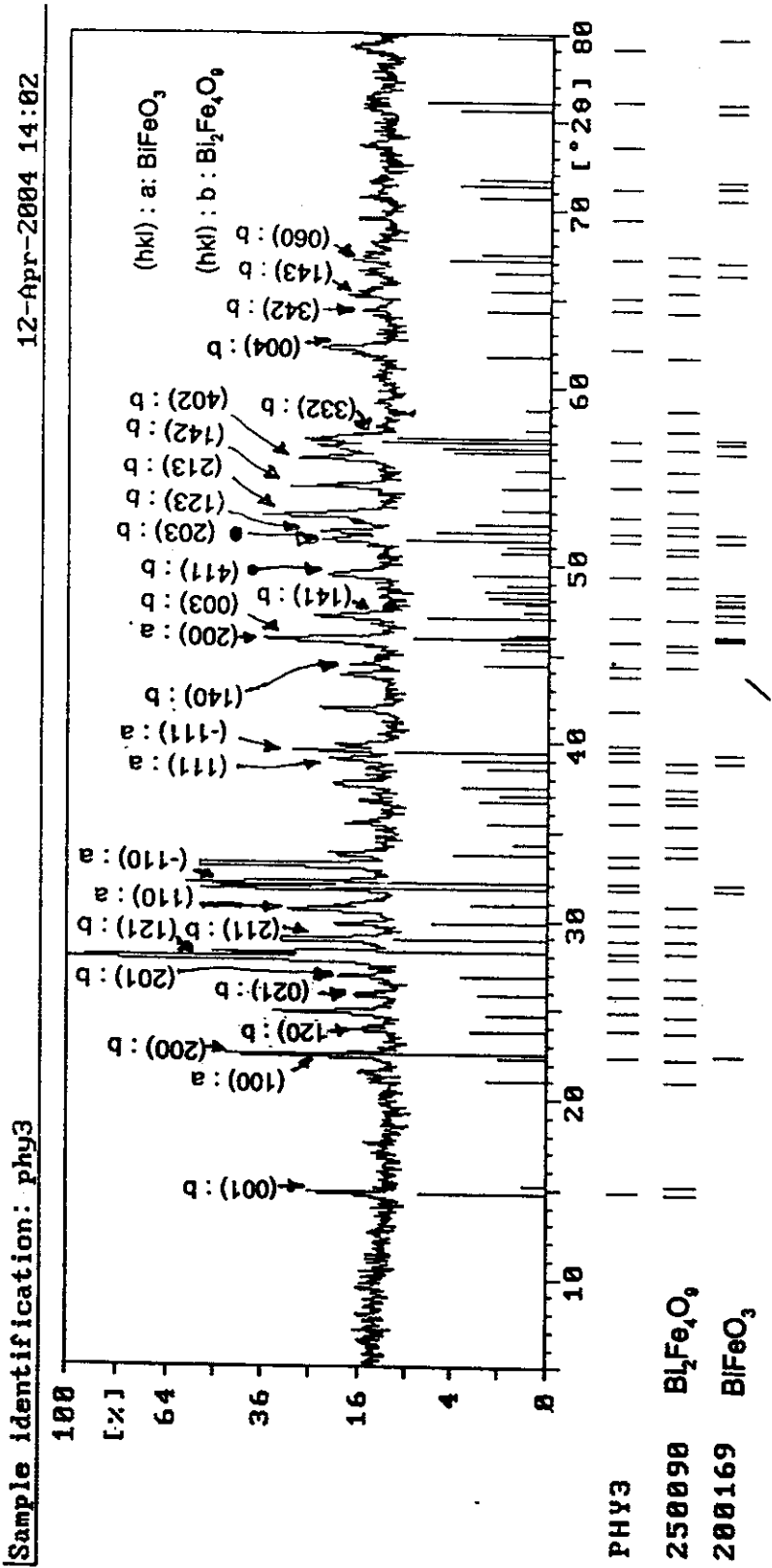
sample 1 and 25 to 85 °C for the sample 2. This data (Ttrue, AV) were recorded into the table and plotted with EXCEL. The Ttrue versus AV was obtained and then was written into this program. After RUN, computer will read the temperature (Tmeasure). Final calibration step, the Ttrue and Tmeasure were read, recorded and plotted to be bar graph for comparison. Finally, we obtained the temperature apparatus with computer displaying and the prepared sample as a temperature sensor.

### 3. RESULTS

#### 3.1 Sample Phase

X-ray diffraction patterns were shown in Figure 4.

Composition formula and sample phase from XRD patterns were shown in Table 1.



a. The sample 1 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
 Figure 4. X-ray diffraction patterns of the samples.

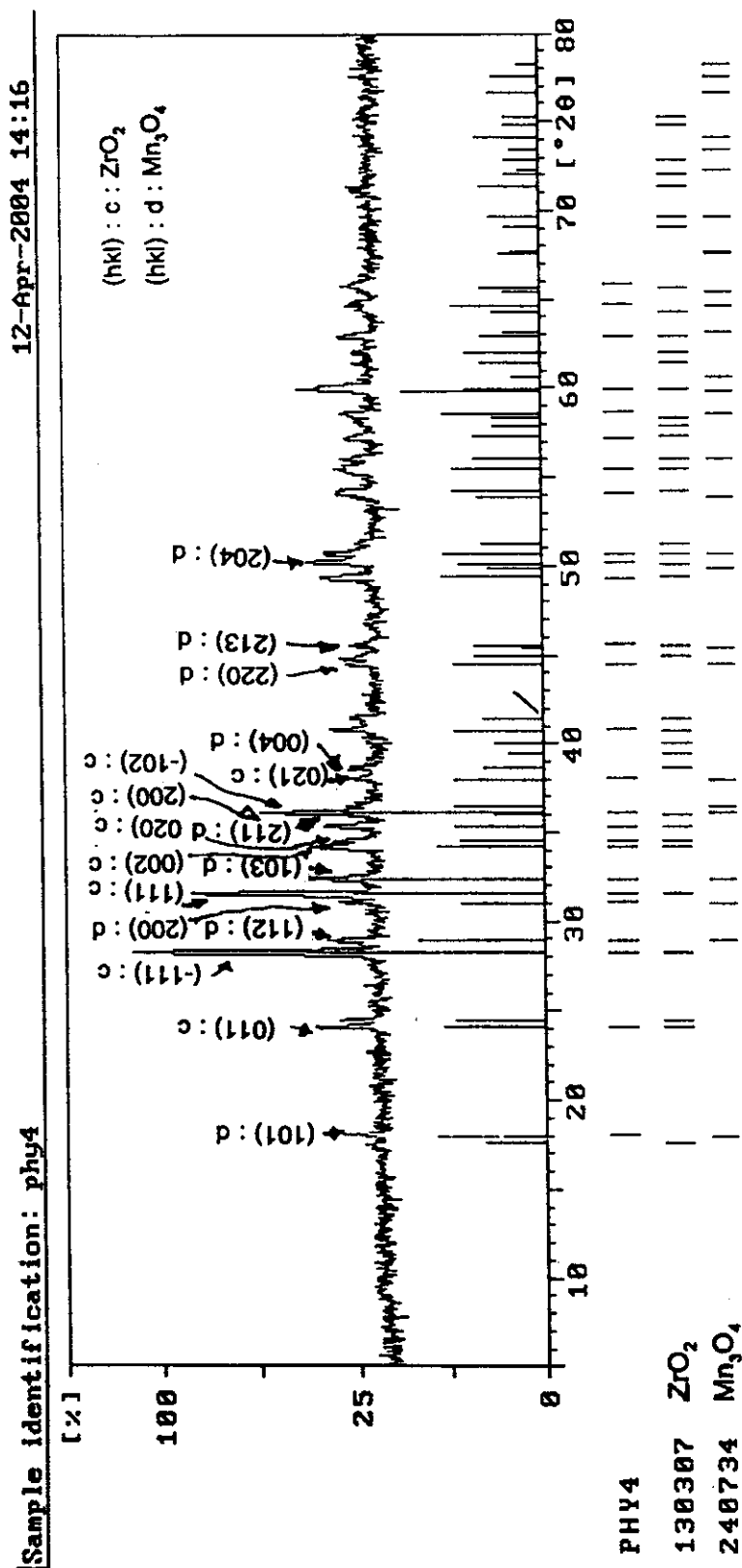


Figure 4. X-ray diffraction patterns of the samples.

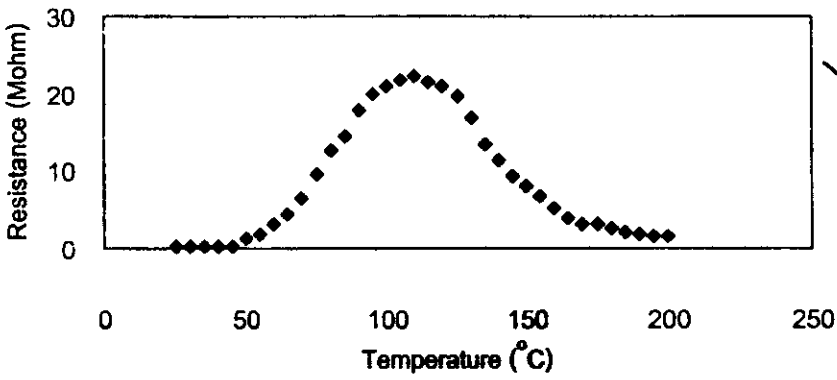
Table 1. Sample phase for the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2 + \text{MnO}_2$  samples.

Sample No.	Composition formula	Sample phase from XRD
1	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BiFeO}_3, \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
2	$\text{ZrO}_2 + \text{MnO}_2$	$\text{ZrO}_2, \text{Mn}_3\text{O}_4$

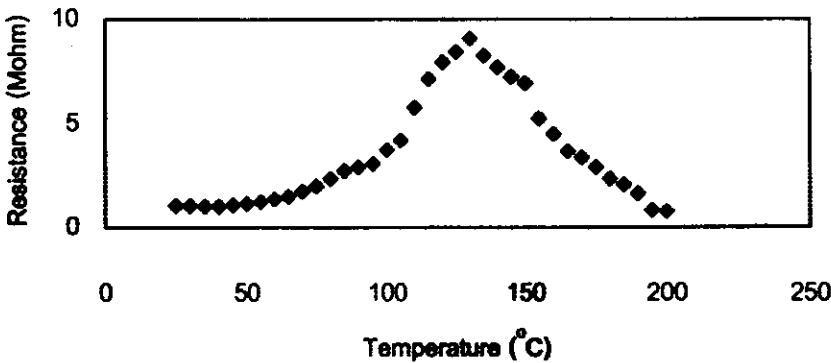
**2. The Resistance Versus Temperature Characteristics of the Samples**

The resistance versus temperature relation of the samples from 25 to 200 °C were shown in Figure 5. The resistance of the sample 1 was increased as the temperature increasing or showed the PTC effect from

25 to 110 °C and the resistance was decreased as the temperature increasing or showed NTC effect from 110 to 200 °C. But, the sample 2 showed PTC effect from 25 to 130 °C and NTC effect from 130 to 200 °C.



a. sample 1



b. sample 2

Figure 5. The resistance versus temperature of the sample 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  and sample 2 :  $\text{ZrO}_2 + \text{MnO}_2$ .

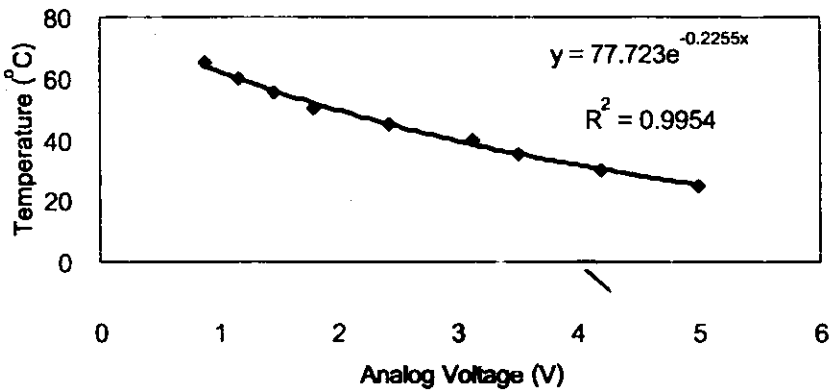
### 3. The Constructed Temperature Apparatus with Computer Displaying and the Prepared Sample as a Temperature Sensor

The true temperature ( $T_{true}$ ) and the voltage (AV) was shown in Figure 6 and correspond to the equation :

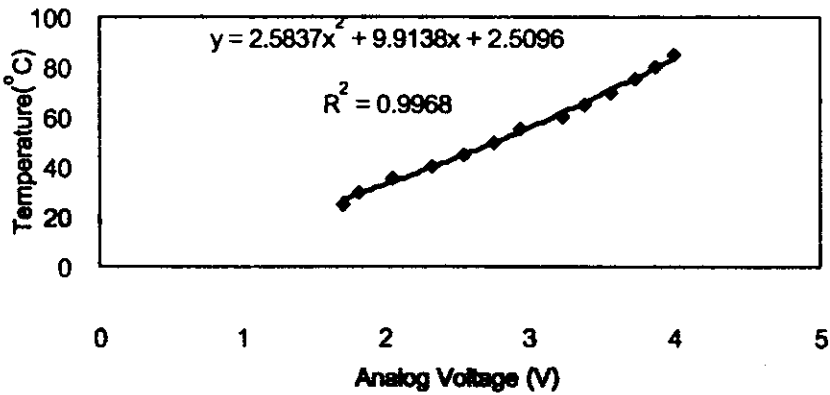
Sample 1 :  $T_{true} = 77.723e^{-0.2255(AV)}$

Sample 2 :  $T_{true} = 2.5837(AV)^2 + 9.9138(AV) + 2.5096$

The graphs a. and b. have different slope because of the different connection of load resistor and sample in a series form as setting for input sensor in this system.



a. sample 1 (25-65 °C)

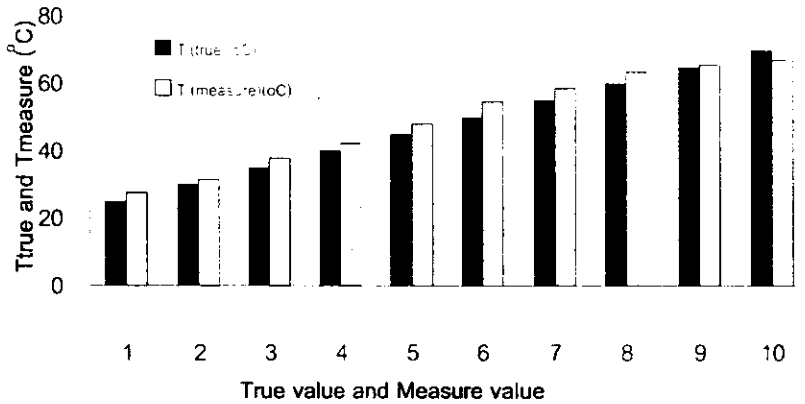


b. sample 2 (25-85 °C)

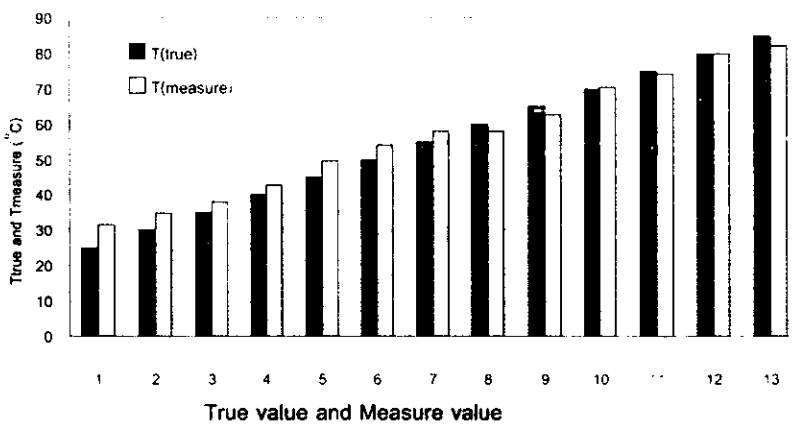
Figure 6. Temperature vs analog voltage of the  $Bi_2O_3 + Fe_2O_3$  and  $ZrO_2 + MnO_2$  samples.

This equation was used for calibration to use the prepared sample as a temperature sensor. Figure 7 showed the comparison between True temperature ( $T_{true}$ ) and measure temperature ( $T_{measure}$ ). From the picture, the

sample 1 and 2 showed the physical properties of PTC thermistor and can be used as temperature from 25 to 65 °C and 25 to 85 °C.



a. sample 1 (25-65 °C)



b. sample 2 (25-85 °C)

Figure 7. Comparison between true temperature ( $T_{true}$ ) and measured temperature ( $T_{measure}$ ) of the  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$  and  $ZrO_2+MnO_2$  samples.

4. DISCUSSION AND CONCLUSION

The both samples were disc-shaped. The composition of the prepared sample were  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$  and  $ZrO_2+MnO_2$ . The sample 1 was the two phase materials which composed of  $BiFeO_3$  and  $Bi_2Fe_4O_9$ , The sample 2 was the two phase materials which composed of  $ZrO_2$  and  $Mn_3O_4$ . The  $MnO_2$

was altered to be  $Mn_3O_4$  due to the effect of firing.

The resistance of the sample 1 was to increase with increasing temperature. The sample exhibited PTC effect from 25 to 110 °C. The positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +183.24 %/°C in the 25 to 110 °C range. The relation between the

resistance (R) and the temperature (T) corresponds to the equation :  $R = 0.0031T^2 - 0.1007T - 0.4206$ . But, the resistance of the sample was to decrease with increasing temperature from 110 to 200 °C. The sample exhibited NTC effect. The negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was  $-1.16 \%/^{\circ}\text{C}$  in the 110 to 200 °C range. The relation between the resistance (R) and the temperature (T) corresponds to the equation :  $R = 0.0029T^2 - 1.1696T + 117.67$ . The maximum resistance was 22.24 M $\Omega$  at 110 °C.

The resistance of the sample 2 was to increase with increasing temperature. The sample exhibited PTC effect from 25 to 130 °C. The positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was  $+7.08 \%/^{\circ}\text{C}$  in the 25 to 130 °C range. The relation between the resistance (R) and the temperature (T) corresponds to the equation :  $R = 0.0012T^2 - 0.1118T + 3.4894$ . But, the resistance of the sample was to decrease with increasing temperature from 130 to 200 °C. The sample exhibits NTC effect. The negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was  $-1.36 \%/^{\circ}\text{C}$  in the 130 to 200 °C range. The relation between the resistance (R) and the temperature (T) corresponds to the equation :  $R = 0.0007T^2 - 0.3647T + 44.385$ . The maximum resistance was 9.08 M $\Omega$  at 130 °C.

The positive temperature coefficient of the resistance of the PTC material which made from BaTiO<sub>3</sub> was the value range from +10 to +100 %/ $^{\circ}\text{C}$  [1-2]. When compared the PTC case, the  $\alpha$  value of the sample 1 was higher than the BaTiO<sub>3</sub>, and the sample 2 was lower than the BaTiO<sub>3</sub>. The sample 1 was thermal- sensitive than the sample 2.

The both prepared samples showed PTC effect. This PTC effect was similar to that occurred in PTC effect in BaTiO<sub>3</sub> [1-2]. The ferroelectric effect had not been studied. The PTC effect in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> samples were discovered in the first time at material physics laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Thailand. The samples was a very sensitive to the temperature

in the PTC region. So, the samples can be used as temperature sensor which are suitable to do the learning and teaching work. The prepare samples and the temperature monitoring with computer system can measure the temperature in the range 25 °C to 65 °C (sample 1) and 25 °C to 85 °C (sample 2). The working temperature of this sensors are in the PTC region which are very sensitive to heat.

The characteristics of the thermistors which made from this two materials were :

- 1) The firing temperature is not high which use only the low temperature furnace.
- 2) The samples have a good electrical stability ( $\Delta R/\Delta t$ ).
- 3) The samples were not responsive to the light.
- 4) The samples were very sensitive to heat.
- 5) The shape of the resistance versus temperature curves were smooth.
- 6) The samples can be used as a temperature sensor that display with the computer.
- 7) The samples are semiconducting ceramics because they exhibit thermal sensing property.

So, this PTC materials are important for electronic industrial application and further research.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This investigation was supported by Prince of Songkla University (PSU) and The National Research Council of Thailand (NRCT), Thailand. The authors wish to thank Miss Putsadee Muhamud for XRD measurements and analysis.

#### REFERENCES

- [1] Moulson A.J., and Herbert J.M., *Electroceramics*, Chapman & Hall, London, 1990.
- [2] Relva B.C., *Ceramic materials for electronics*, second edition, New York : Merceel Dekker Inc., 1991.
- [3] Dostert K., Applications of self-heated PTC thermistors to flow and quality of heat measurements, *Sensors and Actuators*,

- 1983 ; 3 : 159-167.
- [4] Issa M.A.A., Electrical properties of polycrystalline PTCR barium titanate, *J. of Mater. Sci.*, 1992; 27 : 3685-3692.
- [5] Miyayama M., Infrared sensing properties of positive temperature coefficient thermistors with large temperature coefficient of resistivity, *J. Mater. Sci.*, 1992; 27 : 127-132.
- [6] Padmini P., Influence of  $\text{Bi}^{3+}$  ions in enhancing the magnitude of positive temperature coefficients of resistance in n- $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *J. Mater. Sci. : Mater. In Elect.*, 1994; 5 : 203-209.
- [7] Chang H., Electrical characteristics of  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$  positive temperature coefficient of resistivity materials prepared by microwave sintering, *J. Appl. Phys.*, 1995; 78(1) : 423-427.
- [8] Wang D.J., Preparation and electrical properties of semiconducting strontium-lead titanate PTCR ceramics, *J. Mater. Sci. : Mater. In Elect.*, 1997; 8 : 271-276.
- [9] Shibagaki S., Calcium-doping effect on temperature coefficients of dielectric constants in  $\text{SrTiO}_3$  capacitors, *J. Mater. Sci.*, 1997; 32 : 1449-1453.
- [10] Xue J., Uniform incorporation of sintering aids and  $\text{MnO}$  in PTC  $\text{BaTiO}_3$  by liquid phase coating, *Ferroelectrics*, 1997; 195 : 137-140.
- [11] Igor Z., Preparation of PTCR ceramics in the  $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  system, *J. European Ceramic Society*, 1999; 19 : 893-896.
- [12] Al-Shahran A., Positive temperature coefficient in Ho-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2000; 61 : 955-959.
- [13] He Z., Structural model of  $\text{Cr}/(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$  positive temperature coefficient composite, *J. Mater. Sci. : Mater. In Elect.*, 2000; 11 : 235-238.
- [14] Meier K., PTC thermistor heating elements, *Appliance*, 2001; 58 : 64-66.
- [15] Jingchang Z., Study on the properties of (Y, Mn) co-doped  $\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$  thermistors, *Materials Science and Engineering B.*, 2002; 94 : 202-206.
- [16] Srinivas A., Processing and study of dielectric and ferroelectric nature of  $\text{BiFeO}_3$  modified  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ , *Ceramics International*, 2004; 30(7) : 1427-1430.
- [17] Khozev D.F., Spin modulation of 57Fe NMR frequency and relaxation in  $\text{BiFeO}_3$ , *Physica B : Condensed Matter, Proc. 23rd International Conference on Low Temperature Physics*, 2003; 329-333 : 848-849.
- [18] De Sitter J., On the magnetic properties of the basic compounds in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system, *Physica B+C*, 1974; 86-88(2) : 919-920.
- [19] Groult D., 3.1 GeV-Xenon ion latent tracks in  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  : High-resolution electron microscope observations, *J. Solid State Chemistry*, 1988; 76(2) : 260-265.
- [20] Poghossian A.S., Bismuth ferrites: New materials for semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 1991; 4(3-4) : 545-549.
- [21] Kostiner E., Mossbauer effect study of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , *J. Solid State Chemistry*, 1971; 3(2) : 186-189.
- [22] Liangrong L., Synthesis and characterization of monoclinic  $\text{ZrO}_2$  nanorods by a novel and simple precursor thermal decomposition approach, *Solid State Communications*, 2003; 127(9-10) : 639-643.
- [23] Chang Y.Q., Synthesis and characterization of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Crystal Growth*, 2004; 264(1-3) : 232-236.



9. การแสดงเส้นโค้งแรงดันไฟฟ้าที่ขึ้นกับเวลาของสาร  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$  ในขณะที่เกิดกำทอนแบบอนุกรม RLC ด้วยคอมพิวเตอร์ (2548)

# เทคโนโลยีวัสดุ

ISSN 0883-1695 ฉบับที่ 39 : เมษายน-มิถุนายน 2548 ราคา 55 บาท

## “สึนามิ”

ระบบเตือนภัย ทำงานอย่างไร?

การป้องกันอาคารถล่มจากแผ่นดินไหวด้วย **PTC** ธรรมชาติ

เตือนภัยก่อนตึกพัง สะพานถล่ม

## “เลือดลาด”

ป้องกันภัย

พบกับคอลัมน์ใหม่

มองวิทย์ด้วยจิตศิลป์

สัมภาษณ์ สมนสกล เพาจินตาม

เปิดโลกวัสดุใหม่

รับมือภัยธรรมชาติด้วยนาโนเทคโนโลยี

Einstein & Materials Science

บรรดจากอนาลิต

แสดสยาม

เสงรับโครงรอนกับงานวิจัยแสด  
การตรวจวิเคราะห์วัสดุ : เทคโนโลยีฟิสิกส์

## การแสดงผลเส้นโค้งแรงดันไฟฟ้า ที่ขึ้นกับเวลาของสาร $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$ ในขณะเกิดกำทอนแบบอนุกรม RLC ด้วยคอมพิวเตอร์

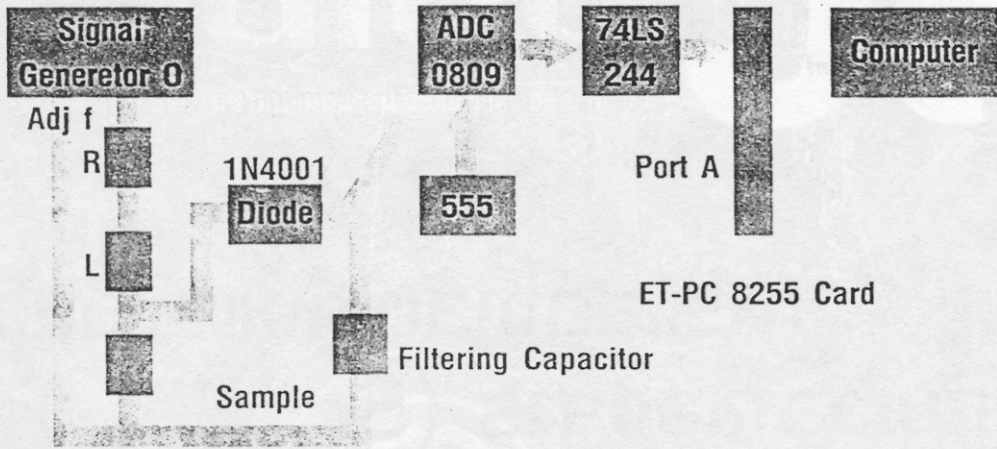
สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก (ferroelectric ceramics) แสดงสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า (capacitive property) การประยุกต์ใช้ของสารกลุ่มนี้ได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) อุปกรณ์การกรองแรงดันไฟฟ้าความถี่สูงผ่าน (high pass filter) และอุปกรณ์เลื่อนเฟส (phase shifter) แบบเรียมโททานเต (BaTiO<sub>3</sub>) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกซึ่งแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสามารถใช้ทำตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ไฟฟ้าเฟอร์โรเกิดจากทิศทางการขนานกันของโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้า (electric dipole moment) บริเวณที่มีโพลาริเซชัน (polarization) ทิศทางเดียวเรียกว่า โดเมน (domain) แบบเรียมโททานเต มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) โดเมนจะโตขึ้นเมื่อสารได้รับสนามไฟฟ้าแรงสูง หลังจากที่ผ่านมาการโพลลิง (poling) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) จะเพิ่มขึ้น การมีโพลาริเซชันค้างในสารเนื่องจากผลของการโพลลิงสามารถพิจารณาได้จากวงการล้าเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric hysteresis loop) J.L.Zhang ได้เตรียม  $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{TiO}_3$  ทดสอบการเก็บและคายประจุไฟฟ้า Liqin Zhou ในประเทศจีน ได้เตรียมตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$  วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และตัวประกอบ

การสูญเสีย (dissipation factor) ที่สัมพันธ์กับความถี่ (frequency) S. kazaoui ได้เตรียม  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  วัดความจุตัวประกอบการสูญเสีย สภาพความอ่อนไหวทางไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิและความถี่ P. Podmini ได้เตรียม  $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ at}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ at}\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.2 \text{ at}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  แล้ววัดความสัมพันธ์ระหว่างสภาพความต้านทานไฟฟ้ากับปริมาณของตัวได้ปและอุณหภูมิ วัดคุณสมบัติเพื่อศึกษาปรากฏการณ์กำทอนแบบอนุกรม RLC ที่ให้สาร  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$  ทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า

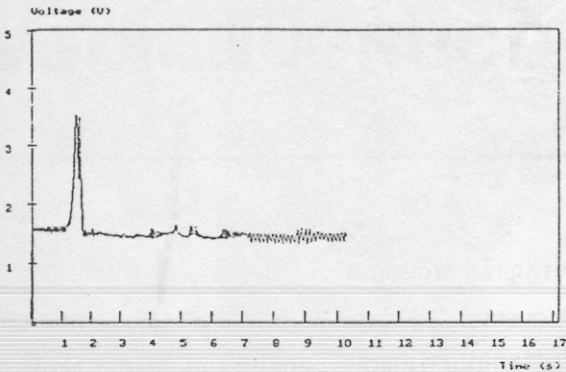
จัดการทดลองตามรูปที่ 1 เปิดเครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า มีกระแสไฟฟ้า  $I$  ไหลผ่านตัวต้านทาน  $1.2 \text{ k}\Omega$  ตัวเหนี่ยวนำ สารตัวอย่าง (ตัวเก็บประจุ) มีแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมตัวเก็บประจุ  $V$  ปรับความถี่ของแรงดันไฟฟ้าจนเกิดกำทอน

$$\begin{aligned} Z &= \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \\ X_L &= X_C \\ Z &= R ; Z = Z_{\min} ; I = I_{\max} \\ f_{\text{res}} &= ? \end{aligned}$$

สังเกตกระแสไฟฟ้าที่ไหลมากที่สุด ( $I_{\max}$ ) ด้วยมัลติมิเตอร์ เขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ทดลอง



ภาพที่ 1 การทดลองปรากฏการณ์กำทอนแบบอนุกรม RLC ที่แสดงผลด้วยคอมพิวเตอร์



ภาพที่ 2 เส้นโค้งแรงดันไฟฟ้าที่ขึ้นกับเวลาของสาร  $(Sr_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$  ในขณะที่เกิดกำทอนแบบอนุกรม RLC ซึ่งแสดงบนจอคอมพิวเตอร์

เมื่อสั่งให้คอมพิวเตอร์ปฏิบัติตามโปรแกรม ก็จะได้การแสดงผลเส้นโค้งแรงดันไฟฟ้าที่ขึ้นกับเวลาของสาร  $(Sr_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$  ในขณะที่เกิดกำทอนแบบอนุกรม RLC ด้วยคอมพิวเตอร์ (รูปที่ 2) สาร  $(Sr_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$  สามารถนำมาใช้ทดลองปรากฏการณ์กำทอนแบบอนุกรม RLC ได้

### คำขอบขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากทุนโครงการทางฟิสิกส์ และทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี บัญชีประมาณ 2547 ผ่านทาง PSU และ NRCT และได้ใช้เครื่องมือจากห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุและขอขอบคุณ น.ส. ผุสดี มุทะหมัด ที่ได้ช่วยตรวจสอบเฟสของสารโดยใช้เครื่องมือที่หน่วยเครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่

### เอกสารอ้างอิง

1. Moulson, A.J. and Herbert, J.M. 1990. *Electroceramics*. Chapman & Hall, London.
2. Buchanan Reiva, C. 1991. *Ceramic materials for electronics*, second edition, Marcel Dekker Inc., New York.
3. Zhang J. L. 1992. Electrical conduction of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  ceramics under d.c. voltage. *J. Mater. Sci. Lett.*, (11) - 294-295.
4. Jian Zhou, 1992. Preparation and properties of Sr-Ba-TiO<sub>3</sub>-based multilayer boundary-layer capacitors. *J. Mater. Sci. Lett.*, (11) - 1134-1135.



10. The new positive temperature coefficient effect based on  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  material and used as temperature sensor (2548)

# Reprint



ISSN 0125-3395

E-Journal

# SONGKLANAKARIN

JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

---

**Editor, Songklanakarin J. Sci. Technol.,**

**Research and Development Office, Prince of Songkla University,**

**15 Kanchanavanich Rd., Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand.**

**Tel. (66-74) 286959, Fax. (66-74) 212839 E-mail : sasitorn.k@psu.ac.th**

**Web site : <http://www.psu.ac.th/PresidentOffice/EduService/journal/firstpage.htm>**

---

# The new types of positive temperature coefficient effect based on $\text{SnO}_2+2\text{CoO}$ and $\text{SnO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics used as temperature sensor

Thongchai Panmatarith<sup>1</sup>, Nibrosulhuda Hayeemayang<sup>2</sup>  
and Nipusanee Baka-lee<sup>2</sup>

## Abstract

Panmatarith, T., Hayeemayang, N. and Baka-lee, N.

The new types of positive temperature coefficient effect based on  $\text{SnO}_2+2\text{CoO}$  and  $\text{SnO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramics used as temperature sensor

Songklanakarin J. Sci. Technol., 2005, 27(5) : 1113-1122

The  $\text{SnO}_2+2\text{CoO}$  and  $\text{SnO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$  materials were prepared by standard ceramic techniques and the phase identified by XRD techniques. The PTC effect was tested. Both samples were applied as temperature sensors. Sample 1 exhibited PTC effect from 25 to 110°C and the positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +18.2 %/°C. The maximum resistance was 28.5 MΩ at 110°C. Sample 2 exhibited PTC effect from 35 to 85°C and the positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +28.6 %/°C. The maximum resistance was 91.8 MΩ at 85°C. The PTC effect was seen to have its origins in the resistance of the grain boundary region. The PTC effect in both samples was discovered for the first time. The prepared samples and temperature monitoring with a computer system can measure the temperature in the range 22°C to 70°C (sample 1) and 40°C to 120°C (sample 2). The working temperature of these sensors are near the PTC region and they are very sensitive to heat.

**Key words :** PTC thermistor, temperature sensor

<sup>1</sup>M.Sc.(Solid State Physics), Assoc. Prof. <sup>2</sup>B.Sc. student in Physics, Materials Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand.

Corresponding e-mail: pthongch@ratree.psu.ac.th

Received, 29 September 2004 Accepted, 20 March 2005

## บทคัดย่อ

ธงชัย พันธุ์เมธาภุทธิ นิบรชอุลสุดา หะยิมะเย็ง และ นิพพานี บากาฮาดี  
 ปรากฏการณ์พีทีซีชนิดใหม่ที่พบในสาร  $\text{SnO}_2 + 2\text{CoO}$  และ  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$   
 ที่ประยุกต์ใช้เป็นหัววัดอุณหภูมิ

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2548 27(5) : 1113-1122

ได้เตรียมสารที่ 1:  $\text{SnO}_2 + 2\text{CoO}$  และสารที่ 2:  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  โดยวิธีเทคนิคเซรามิกมาตรฐานและซีบ่งเฟส ด้วยเครื่อง XRD ได้ทดสอบปรากฏการณ์ PTC สารทั้งสองสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นหัววัดอุณหภูมิ สารที่ 1 แสดงปรากฏการณ์ PTC ในช่วง 25 ถึง 110°C โดยมีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิที่เป็นบวก ( $\alpha$ ) เท่ากับ +18.2 %/°C ความต้านทานสูงสุดมีค่า 28.5 M $\Omega$  ที่ 110°C สารที่ 2 แสดงปรากฏการณ์ PTC ในช่วง 35 ถึง 85°C โดยมีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิที่เป็นบวก ( $\alpha$ ) เท่ากับ +28.6 %/°C ความต้านทานสูงสุดมีค่า 91.8 M $\Omega$  ที่ 85°C ปรากฏการณ์ PTC มีจุดกำเนิดจากความต้านทานในย่านขอบเขตของเกรน ได้ค้นพบปรากฏการณ์ PTC ในสารทั้งสองนี้เป็นครั้งแรก สารตัวอย่างที่เตรียมได้และระบบการวัดอุณหภูมิด้วยคอมพิวเตอร์สามารถวัดอุณหภูมิได้ในช่วง 22°C ถึง 70°C (สารที่ 1) และ 40°C ถึง 120°C (สารที่ 2) อุณหภูมิใช้งานของหัววัดอุณหภูมิล้วน PTC ซึ่งมีความไวต่อความร้อนมาก

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Thermistor is the temperature dependent resistor (Moulson, 1990). PTC thermistor is the device whose resistance increases as the temperature decreases. This thermistor had high value of  $\alpha$  (positive temperature coefficient of resistance, PTCR) (Buchanan, 1991). PTCR value is involves the ferroelectric Curie point or Curie temperature ( $T_c$ ) or ferroelectric-paraelectric transition temperature. The Curie temperature is involved with microstructure. The resistance of a PTC thermistor will increase rapidly as temperature increases due to the transformation of lattice from tetragonal to cubic and the changing of the electronic properties at the grain boundaries.  $\text{BaTiO}_3$  is the ferroelectric semiconductor which shows PTC effect.  $T_c$  of  $\text{BaTiO}_3$  is about 120-130°C and is changed with dopant content. Dopant is added to  $\text{BaTiO}_3$  for changing of the potential barrier at grain boundaries. Then the PTC behaviour is changed. PTC thermistors are  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{La}_2\text{O}_3$  (BLT),  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{BaTiO}_3 + 0.01 \text{Sb}_2\text{O}_5$ , etc. This thermistor can be used as a temperature sensor, constant temperature heater (PTC heater), honeycomb air heater (hair dryer), auto fuel evaporator, current limiter, circuit timer, sensor for motor protection,

motor start assist and high temperature material.

Research groups that have studied the PTC thermistors are as follows. Klaus Dostert reported that PTC thermistor can be operated as a thermostat for heat flowing (Klaus Dostert, 1983). Issa prepared  $\text{BaTiO}_3 + 0.4 \text{mol}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$  and the resistivity, dielectric constant, dissipation factor versus frequency and Curie temperature were measured for PTCR effect study (Issa, 1992). Masalu Miyayama in Japan, prepared  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nb}_{0.003}\text{Ti}_{0.997})\text{O}_3 + 1 \text{mol}\% \text{TiO}_2 + 0.07 \text{mol}\% \text{MnO}$  ( $x=0, 0.2$ ). The electrode was fabricated from silver paste. The resistance versus temperature was measured and applied to an infrared detector (Masalu Miyayama, 1992). Padmini in India prepared  $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{at}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{at}\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.2 \text{at}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ . The resistivity versus dopant content, the resistivity versus temperature and the dielectric constant versus temperature were measured (Padmini, 1994). Horng-Yi Chang in Taiwan, prepared  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$  and the material was tested for PTC effect and the Curie temperature ( $T_c$ ) was measured (Horng-Yi Chang, 1997). Wang in China, prepared  $(\text{Sr,Pb})\text{TiO}_3$ . The resistivity at different temperature and Curie temperature were measured and the PTCR value was



calculated (Wang, 1997). Shibagaki in Japan, prepared Ca-doped SrTiO<sub>3</sub> capacitor and  $\alpha$  was measured (Shibagaki, 1997). Xue in China, prepared MnO-doped BaTiO<sub>3</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> as the sintering-aid material and the PTC efficiency was studied (Xue, 1997). Igor in Slovenia had found that the PTCR effect in TiO<sub>2</sub>-doped BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> was in the range 70 to 300°C (Igor, 1999). Al-Shahran in Saudi Arabia prepared Ho-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics and the Curie temperature was 110°C (Al-Shahran, 2000). He in Singapore reported about PTC effect in the Cr/(Ba,Pb)TiO<sub>3</sub> material for overcurrent protection application. The structural model was used to explain the PTC effect (He, 2000). Meier in England, found that the PTC thermistor could be used as overtemperature protectors (Meier, 2001). Jingchang in China, prepared the (Y, Mn) co-doped Sr<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thermistors and studied the PTCR effect (Jingchang, 2002).

Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) has found applications in high-temperature conductors, ohmic resistors, transparent thin-film electrodes and gas sensors. It crystallizes in the tetragonal rutile structure with cell dimensions  $a=474$  pm and  $c=319$  pm. It is a wide band gap semiconductor, with the full valence band derived from the O 2p level and the empty conduction band from the Sn 5s level. The band gap at 0 K is approximately 3.7 eV. Doping the crystal with group V elements also induces n-type semiconductivity (Moulson, 1990).

Chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is used in recording tapes (Moulson, 1990). Bulk chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is an antiferromagnetic material (Salah, 2004). Chromium oxide has been reported to have good response as an electrode in a potentiometric NO sensor. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a p-type semiconducting metal oxide which has been proposed as a potentially attractive electrode material for resistive sensors due to high melting point, excellent corrosion resistance, and good high temperature electrical conductivity (Peter Martin, 2003).

Cobalt oxide (CoO) like other transition metal oxide, is electrically insulating, antiferromagnetic and has the rocksalt structure. There are several interesting works on CoO previously such

as X-ray and ultraviolet photoemission and electron energy loss studies of its electronic structure (Sindhu, 2004).

SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has spinel structure (Depero, 1995). The behaviour of precipitated SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase in 2 mol% CoO-doped SnO<sub>2</sub> ceramics was investigated for changes of sintering and heat treatment atmospheres (Bong-Chull kim, 2001).

Nobody has studied the PTC effect in SnO<sub>2</sub>+2CoO and SnO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples. So, in this study, the SnO<sub>2</sub>+2CoO and SnO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were prepared from powder starting materials and the sample phases were identified with XRD apparatus. The dependence of resistance on temperature of the PTC effect was studied. The PTCR value was calculated. The sample was applied to be a temperature sensor.

## Materials and Methods

### 1. Preparation, phase identification and electroding of the samples

Samples were prepared by standard ceramic techniques as shown in Figure 1 (Buchanan, 1991). The samples had two compositions, sample 1: SnO<sub>2</sub>+2CoO and sample 2: SnO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sample powders of SnO<sub>2</sub>, CoO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 99.5% purity were collected. Sample powders were calculated and weighed. Powders were mixed with mortar and then mixed again by containing the powders in a plastic can and rotated with a mixer. PVA (polyvinyl alcohol) and distilled water were added to the powders as a binder for forming granulation. These powders were taken in a press mold and were pressed with hydraulic pressor (Rilk 25 tons) into small discs. The samples were fired with furnace that used temperature controller (FCR-13A-R/M) and type S thermocouple as a temperature sensor. The samples 1 and 2 were fired at 1200°C. Both samples used a heating rate of 5°C/min and a soaking time of 1 h. Finally, we obtained the as-fired samples. The prepared samples were identified with XRD apparatus (X-ray diffractometer, Philip PW1730). The sample thickness and diameter were measured with micrometer. The samples were electroded with silver paste by

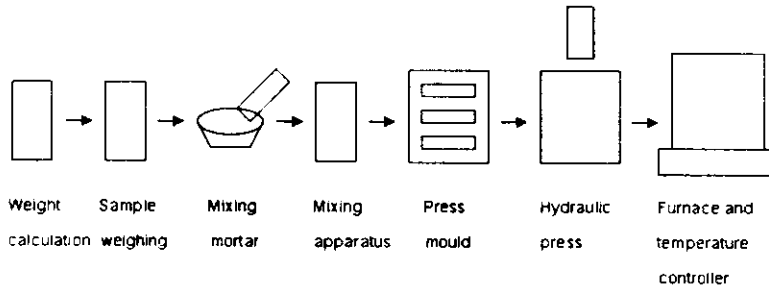


Figure 1. The schematic diagram for sample preparation.

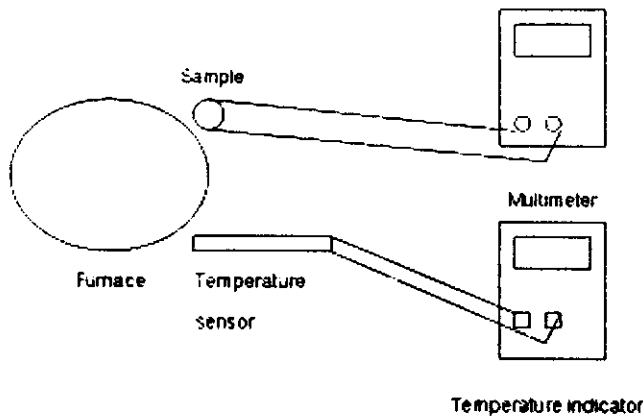


Figure 2. The experimental set up for the resistance versus temperature measurement.

smearing onto the surface, together the metallic pin and fired at 120°C for 20 min.

## 2. PTC property measurement

The sample was held in a stand above the furnace about to obtain the proper temperature increasing rate as shown in Figure 2. The resistance ( $R$ ) was measured with a multimeter (Fluke 45) and the temperature ( $T$ ) with temperature apparatus (AVD M890C). After that the sample temperature was varied slowly from 25 to 150°C (sample 1) and 35 to 140°C (sample 2). The resistance and temperature relationships were recorded and the  $R$  vs  $T$  graphs were plotted. The positive temperature coefficient of the resistance and negative temperature coefficient of the resistance were calculated from the formula,  $\alpha = (1/R)(dR/dT)$ .

## 3. Temperature sensor testing

After the sample was measured for the

resistance versus temperature relation, the samples were tested as the temperature sensor using the following steps:

1) Computer interfacing system for temperature measurement with the prepared sample as a temperature sensor was prepared as shown in Figure 3. This system is comprised an ADC0809, 74LS244, ET-PT8255 card and computer. After that this circuit was tested for correct operation.

2) Measurement and control program was written and was calibrated for computer reading the temperature with the prepared sample used as a temperature sensor.

### Program Temperature\_Sensor\_Testing;

```
uses crt;
var i, j, x, y, DV : integer;
    AV, Ttrue : real;
const PA = $0304;
        Pcontrol = $0307;
```

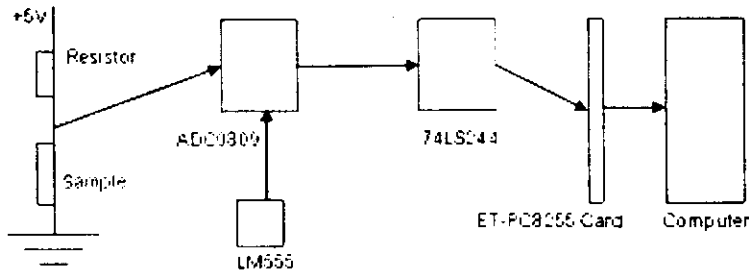


Figure 3. Block diagram for temperature measurement system with computer with the prepared sample as a temperature sensor.

```

begin
  clrscr;
  port[Pcontrol] := $90;
  gotoxy(25,2); writeln('TEMPERATURE
    MEASUREMENT');
  gotoxy(25,3); writeln('.....');
  DV := 0 ; AV := 0 ; Ttrue := 0;
  for i := 1 to 255 do
  begin
    DV := port[PA];
    gotoxy(27,15); writeln('Digital Voltage =',
      DV : 3);
    AV := (5/225)*DV;
    gotoxy(27,20); writeln('Analog Voltage =',
      AV:3:2,'V');
    delay(100);
    Ttrue := (39.919*AV+5.5948);
    gotoxy(27,22); writeln('Measure Temper-
      ature =',
      Ttrue : 3, 'deg C');
    delay(200);
  end;
end.

```

the sample was voltage dropped. This voltage (V) was supplied to ADC 0809 for conversion from analog voltage (AV) to digital voltage (DV). 74LS244 was used as a buffer. The voltage from this buffer was sent through port A of ET-PC8255 card, slot and then to RAM. The voltage (DV) was read and displayed on the screen. The DV was converted to AV. The sample temperature was increased with the electric furnace. To do the calibration, the true temperature (Ttrue) was read with commercial temperature apparatus (Union 305) with type K thermocouple as a temperature sensor and the voltage drop on the resistor (AV) which was related to the sample was read from the value on the screen from 25 to 65°C for the sample 1 and 24 to 120°C for the sample 2. These data (Ttrue, AV) were recorded into a table and plotted with EXCEL. The Ttrue versus AV was obtained and then was input into the written program. After RUN, the computer read the temperature (Tmeasure). For the final calibration step, the Ttrue and Tmeasure were read, recorded and plotted as a bar graph for comparison. Finally, we obtained the temperature apparatus with computer display and the prepared sample as a temperature sensor.

3) To do the instrument calibration, the electric current was supplied from a d.c. 5 V power supply through the sample and resistance and then

Table 1. Sample dimensions, composition and phase for the sample 1 and sample 2.

Sample No.	Diameter (mm)	Thickness (mm)	Composition	Sample phases from XRD
1	12.97	3.06	SnO <sub>2</sub> +2CoO	SnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and SnO <sub>2</sub>
2	13.02	3.31	SnO <sub>2</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub> and Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

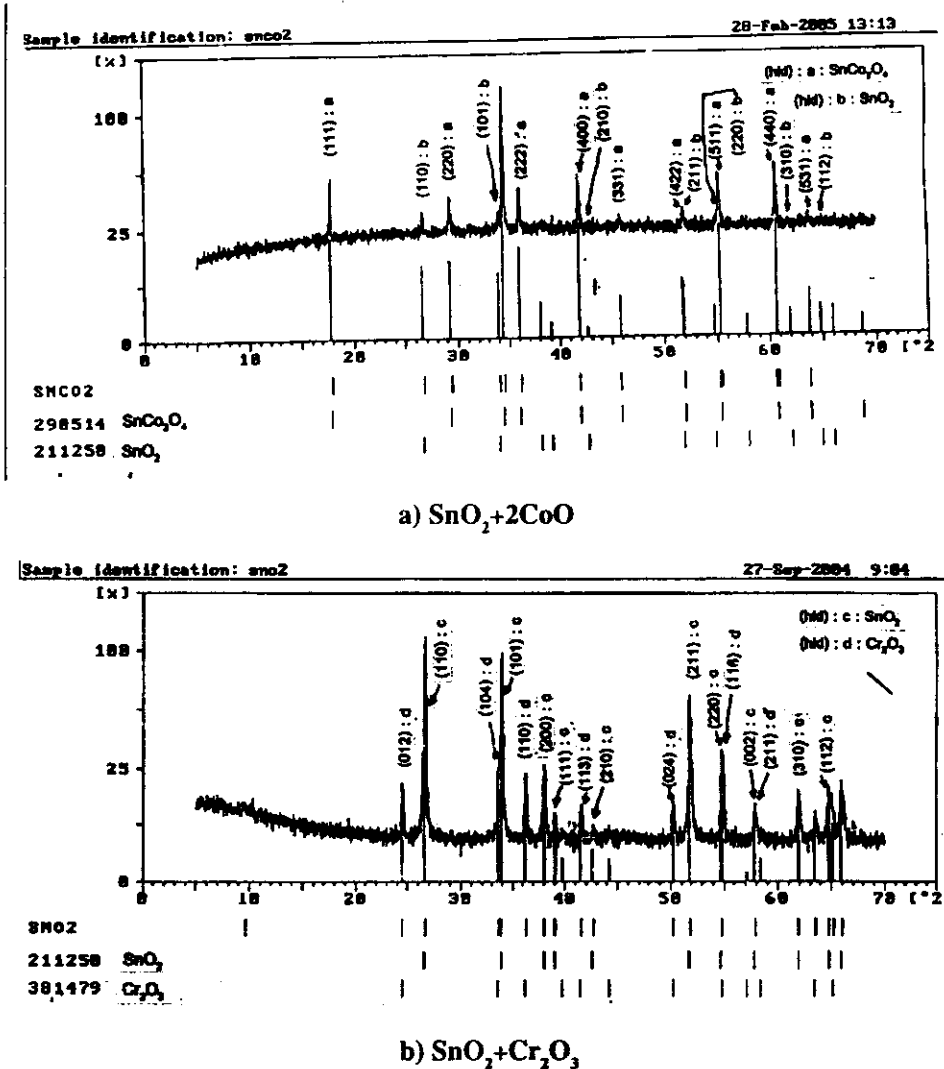


Figure 4. X-ray diffraction patterns of the SnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoO.

## Results

### 1. Sample phase

The x-ray diffraction patterns of the samples after firing are shown in Figure 4. Composition and sample phase from XRD patterns are shown in Table 1.

### 2. The resistance versus temperature characteristics of the samples

The resistance versus temperature relation of the samples were shown in Figure 5. The re-

sistance of the sample 1 increased as the temperature increased or showed the PTC effect from 25 to 110°C and the resistance decreased as the temperature increased or showed NTC effect from 110 to 150°C. But, the sample 2 showed PTC effect from 35 to 85°C and NTC effect from 85 to 140°C.

### 3. The constructed temperature apparatus with computer display and the prepared sample as a temperature sensor

The relationships of true temperature (T<sub>true</sub>) and the voltage (V) is shown in Figure 6 and

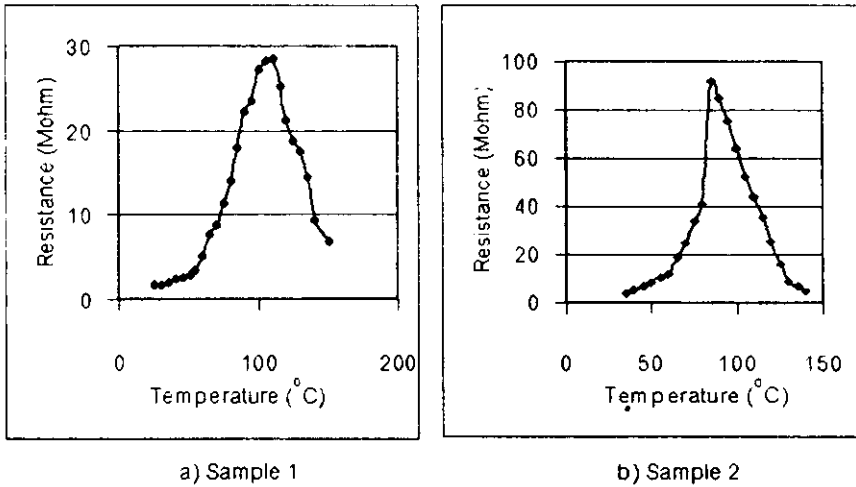


Figure 5. The resistance versus temperature of the sample 1 and sample 2.

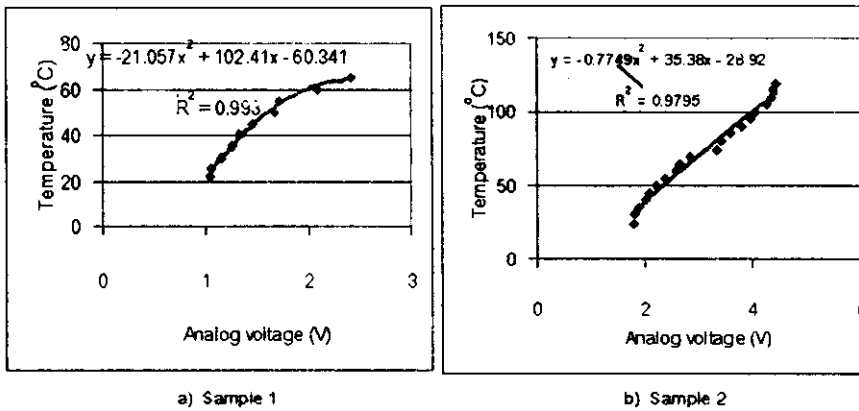


Figure 6. Temperature vs analog voltage of the sample 1 and sample 2.

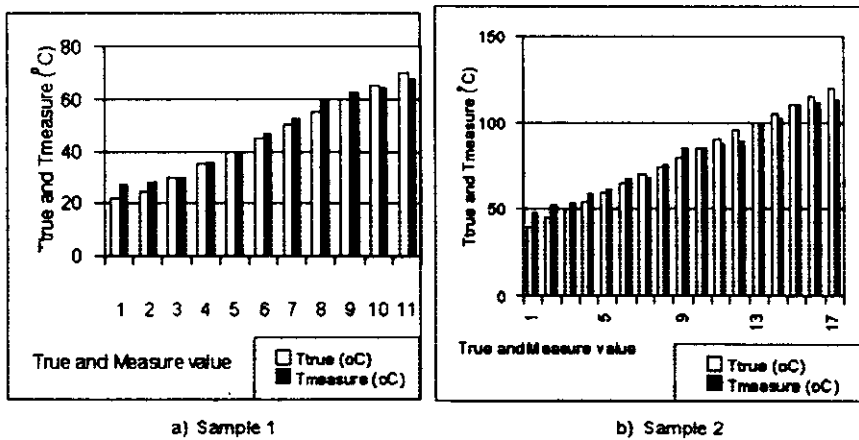


Figure 7. Comparison between true temperature (Ttrue) and measured temperature (Tmeasure) of the sample 1 and sample 2.

correspond to the equation:

$$\begin{aligned} \text{Sample 1: } T_{\text{true}} &= -21.057(V)^2 + 102.41(V) \\ &\quad - 60.341 \\ (R^2 &= 0.9930) \quad (22-65^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sample 2: } T_{\text{true}} &= -0.7749(V)^2 + 35.38(V) \\ &\quad - 28.92 \\ (R^2 &= 0.9795) \quad (24-120^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

This equation was used for calibration to use the prepared sample as a temperature sensor. Figure 7 shows the comparison between True temperature ( $T_{\text{true}}$ ) and measure temperature ( $T_{\text{measure}}$ ). From the picture, the sample 1 and 2 showed the physical properties of PTC thermistor and can be used as temperature sensor from 22 to 70°C and 40 to 120°C, respectively.

### Discussion and Conclusion

The samples were disc-shaped. The composition of the prepared sample were  $\text{SnO}_2 + 2\text{CoO}$  and  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Both samples were two phase materials. The objectives of fabrication were to produce a material with specific properties and a body of a required shape and size. The material properties are basically controlled by the composition.

The resistance of the sample 1 increased with increasing temperature. The sample exhibited PTC effect in the range of 25 to 110°C. The positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +18.2 %/°C. The relation between the resistance ( $R$ ) and the temperature ( $T$ ) corresponds to the equation:  $R = 0.0043(T)^2 - 0.2124(T) + 3.67567$  ( $R^2 = 0.979$ ). However, the resistance of the sample decreased with increasing temperature from 110 to 200°C. The sample exhibited NTC effect in the range of 110-150°C. The negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was -1.9 %/°C. The relation between the resistance ( $R$ ) and the temperature ( $T$ ) corresponds to the equation:  $R = 1619.6e^{-0.0367T}$  ( $R^2 = 0.9573$ ). The maximum resistance was 28.5 MΩ at 110°C. The maximum/minimum resistance ratio was 16.5.

The resistance of the sample 2 increased with increasing temperature. The sample exhibited PTC effect from 35 to 85°C. The positive temper-

ature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was +28.6 %/°C. The relation between the resistance ( $R$ ) and the temperature ( $T$ ) corresponds to the equation:  $R = 0.0509(T)^2 - 4.8295(T) + 117.47$  ( $R^2 = 0.8932$ ). However, the resistance of the sample decreased with increasing temperature from 85 to 140°C. The sample exhibited NTC effect. The negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) was -1.9 %/°C. The relation between the resistance ( $R$ ) and the temperature ( $T$ ) corresponds to the equation:  $R = 13602e^{-0.0545T}$  ( $R^2 = 0.9471$ ). The maximum resistance was 91.8 MΩ at 85°C. The maximum/minimum resistance ratio was 20.5.

The positive temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) of PTC material made from  $\text{BaTiO}_3$  was the range from +10 to +100 %/°C (25-100°C) and the negative temperature coefficient of the resistance ( $\alpha$ ) of the NTC material was in the range from  $\alpha = -6.0$  to  $-1.0$  %/°C (25-300°C) (Buchanan, 1991). Comparing compare these  $\alpha$  values with the results of both prepared sample, they showed similar properties.

The  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  exhibit only NTC effect in the entire temperature range. But,  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  samples that were two phase materials exhibited both PTC and NTC effect. The both prepared samples showed PTC effect in a certain temperature range. The PTC effect is seen to have its origins in the resistance of the grain boundary region which increases with temperature above the ferroelectric-paraelectric transition temperature. The grain boundaries capture the flowing electron, the electric current decreases and the resistance will increase in the same way as the PTC effect in  $\text{BaTiO}_3$  (Moulson, 1990). NTC effect involves band structure with electrons promoted from the valence to the conduction band as temperature increases. The samples can conduct and then the sample resistance decreases (Moulson, 1990).

The PTC effect in the  $\text{SnO}_2 + 2\text{CoO}$  and  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  samples were discovered for the first time at the Material Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Thailand. The samples were a very sensitive to temperature in the PTC region.

Thus, the samples can be used as temperature sensors which are suitable for learning and teaching work. The prepared samples and the temperature monitoring with a computer system can measure the temperature in the range 22°C to 70°C (sample 1) and 40°C to 120°C (sample 2). The working temperature of these sensors are at the PTC region, and they are very sensitive to heat.

The advantages and characteristics of the PTC thermistors made from this two materials are as follows: The firing temperature is not high which needs only a low temperature furnace. The samples have good electrical stability ( $\Delta R/\Delta t$ ). The samples are not responding to light. The samples are a very sensitive to heat. The shapes of the resistance versus temperature curves are smooth. The samples are PTC thermistors and can be used as temperature sensors and displayed with the computer. The samples are semiconducting ceramics because they exhibit thermal response. Thus, these PTC materials are important for electronic industrial application and further research.

### Acknowledgements

This investigation was supported by Prince of Songkla University (PSU) and The National Research Council of Thailand (NRCT), Thailand. The authors wish to thank Miss Putsadee Muhamud for XRD measurements and analysis.

### References

- AI-Shahran, A., 2000. Positive temperature coefficient in Ho-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *J. Phys. Chem. Solids.*, 61: 955-959.
- Bong-Chull kim, Precipitate concentration of SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in CoO-doped SnO<sub>2</sub> ceramics at different oxygen chemical potentials, *Solid State Ionics*, 2001, 144(3-4): 321-327.
- Buchanan Relva, C. 1991. *Ceramic materials for electronics*, second edition, Merceel Dekker Inc., New York.
- Depero, L.E., Structural models for cobalt-tin oxide thin films, *J. Solid. Chem.*, 1995; 116(2): 256-264.
- He, Z. 2000. Structural model of Cr/(Ba,Pb)TiO<sub>3</sub> positive temperature coefficient composite. *J. Mater. Sci.: Mater. In Elect.*, 11: 235-238.
- Hong-Yi Chang. 1995. Electrical characteristics of (Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub> positive temperature coefficient of resistivity materials prepared by microwave sintering, *J. Appl. Phys.*, 78(1): 423-427.
- Igor Z.. 1999. Preparation of PTCR ceramics in the BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19: 893-896.
- Issa, M.A.A. 1992. Electrical properties of polycrystalline PTCR barium titanate. *J. Mater. Sci.*, 27: 3685-3692.
- Jingchang, Z. 2002. Study on the properties of (Y, Mn) co-doped Sr<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thermistors, *Mater. Sci. Eng. B.*, 94 : 202-206.
- Klaus Dostert. 1983. Applications of self-heated PTC thermistors to flow and quality of heat measurements, *Sens. Actuators*, 3: 159-167.
- Masalu Miyayama. 1992. Infrared sensing properties of positive temperature coefficient thermistors with large temperature coefficient of resistivity, *J. Mater. Sci.*, 27: 127-132.
- Meier. K. 2001. PTC thermistor heating elements, *Appliance.*, 58: 64-66.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M. 1990. *Electroceramics*, Chapman & Hall, London.
- Padmini. P., 1994. Influence of Bi<sup>3+</sup> ions in enhancing the magnitude of positive temperature coefficients of resistance in n-BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. In Elect.*, 5: 203-209.
- Peter Martin, L. 2003. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode morphology on the nitric oxide response of a stabilized zirconia sensor, *Sens. Actuators B*, 96(1-2): 53-60.
- Salah, S.A. 2004. Magnetic properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276: 1530-1532.
- Shibagaki, S. 1997. Calcium-doping effect on temperature coefficients of dielectric constants in SrTiO<sub>3</sub> capacitors, *J. Mater. Sci.*, 32: 1449-1453.
- Sindhu, S. 2004. Growth mechanism and angle-resolved photoemission spectra cobalt oxide (CoO) thin films on Ag(100), *Surface Science*, 566-568: 471-475.

Wang, D.J. 1997. Preparation and electrical properties of semiconducting strontium-lead titanate PTCR ceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. In Elect.*, 8: 271-276.

Xue, J. 1997. Uniform incorporation of sintering aids and MnO in PTC BaTiO<sub>3</sub> by liquid phase coating, *Ferroelectrics.*, 195: 137-140.