

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), วัสดุกลุ่ม  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  และ  $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$  (CCTO-LTNO) นาโนคอมโพสิต และได้ศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสในวัสดุโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ส่วนการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ร่วมกับเครื่องตรวจวิเคราะห์การกระจายพลังงานของอะตอม (EDS) รวมทั้งได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในในช่วงความถี่  $10^2-10^7$  Hz และในช่วงอุณหภูมิ  $-50-200$  °C

ในงานวิจัยส่วนแรก ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ วิธีโซขาว และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน ผลการวิจัยพบว่าวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\epsilon'$ ) ของวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ทั้งสามวิธีนี้มีค่าประมาณ 10000-2000 (ที่ความถี่  $10^3$  kHz) วัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซขาวและวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนมีค่า  $\epsilon'$  ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่น้อยมากในช่วง  $10^2-10^5$  Hz พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole-Cole ค่า  $\epsilon'$  ที่สูงมากของวัสดุ CCTO อาจเกิดจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคที่เป็นแบบชั้นฉนวนขวางกั้นภายใน (IBLC) โดยประกอบด้วยเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน

ในงานวิจัยส่วนที่สอง ได้ศึกษาเพื่ออธิบายสาเหตุของการมีค่า  $\epsilon'$  ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ( $x = 0-0.10$  และ  $y = 0-0.15$ ) ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส ผลการศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD และ SEM-EDS พบว่าปริมาณการโดปของ Li และ Ti ส่งผลกระทบอย่างมากต่อการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ LTNO ไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$  ที่ใช้โดปมักมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกับ  $\text{NiO}$  เกิดเป็นเฟสเจือปนของ  $\text{NiTiO}_3$  ในขณะที่ไอออนของ  $\text{Li}^+$  สามารถแทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Ni}^{2+}$  ในโครงข่ายผลึกได้ การโดป Li ยังสามารถช่วยให้ไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$  แทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Ni}^{2+}$  ในโครงข่ายผลึกได้มากขึ้น โครงสร้างทางจุลภาคของ LTNO ที่มีปริมาณการโดปของ Ti มากกว่า Li จะประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กของ  $\text{NiTiO}_3$  ที่มีการสะสมอย่างมากที่ขอบเกรนและผิวหน้า และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Li อนุภาคของ  $\text{NiTiO}_3$  จะไม่ปรากฏในโครงสร้าง การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้จากกลไกการเผาผนึกแบบเฟสของของเหลว การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกพบว่าวัสดุ LTNO มีค่า  $\epsilon'$  อยู่ในช่วง  $10^3-10^5$  กระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ (LFR) และที่ความถี่สูง (HFR) สามารถเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่มีปริมาณการโดป Ti ที่สูงกว่า Li แต่กระบวนการ LFR ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในวัสดุ LTNO ที่มีปริมาณการโดป Ti น้อยกว่า Li สำหรับกระบวนการ LFR และ HFR สามารถอธิบายได้โดยการรวมแบบจำลองของ Cole-Cole ร่วมกับแบบจำลองของการนำไฟฟ้ากระแสตรง งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน และพบว่าปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบให้ความร้อนได้ส่งผลอย่างมากต่อกระบวนการ LFR และ HFR โดยความต้านทานไฟฟ้ารวมและความต้านทานภายในเกรนมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลอย่างมากต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ LTNO ทั้งในช่วงของ LFR และ HFR ความต้านทานไฟฟ้ารวมที่เพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสภาพของชั้นผิวหน้าของวัสดุ LTNO จากสารกึ่งตัวนำเป็นชั้นฉนวน ส่งผลให้ค่า  $\epsilon'$  ที่ความถี่ต่ำมีค่าเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการเกิดโพลาไรเซชันที่ผิวสัมผัสของชั้น

ฉนวนที่ผิวหน้า-ส่วนของสารกึ่งตัวนำภายใน และค่า  $\varepsilon'$  ที่ความถี่สูงมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยหลังจากการอบให้ความร้อนซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการลดลงของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรน นอกจากนี้วัสดุ  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  แล้วในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนและวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ รวมทั้งได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกกลุ่ม  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ , และ  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  พบว่าค่า  $\varepsilon'$  ที่สูงมากของวัสดุเหล่านี้สามารถอธิบายได้โดยใช้พื้นฐานของการโพลาไรเซชันที่ขึ้นฉนวนภายในวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ผิวสัมผัสของเกรน-ขอบเกรน

ในงานวิจัยส่วนที่สาม ได้ศึกษาอิทธิพลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนและอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO-LTNO เปรียบเทียบกับวัสดุ CCTO พบว่าการสูญเสียออกซิเจนในโครงสร้างเนื่องจากการอบให้ความร้อนได้ส่งผลให้ค่า  $\varepsilon'$  ของวัสดุ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่ไม่ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO-LTNO และพบว่าทั้งค่า  $\varepsilon'$  และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มแรงดันแบบแกนเดียว ในขณะที่สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO-LTNO ไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับความเค้นที่ให้ ดังนั้นสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO สามารถปรับปรุงให้มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและเสถียรต่อความเค้นจากภายนอกที่ให้โดยการเสริมด้วยอนุภาคนาโนของ LTNO ผลการวิจัยสามารถอธิบายได้จากพื้นฐานของการมีโครงสร้างแบบ IBLC ผ่านกระบวนการโพลาไรเซชันที่ขอบเกรน

ในงานวิจัยส่วนสุดท้ายของโครงการ ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO พบว่าค่า  $\varepsilon'$  ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CuO มีค่าอยู่ในช่วง  $10^4$ - $10^5$  พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดในวัสดุเซรามิก CuO มีพฤติกรรมที่ใกล้เคียงกับแบบจำลองในอุดมคติของเดบาย การมีค่า  $\varepsilon'$  คงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิกอาจมีสาเหตุเนื่องจากการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนและการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรน ค่า  $\varepsilon'$  ที่ความถี่ต่ำซึ่งเกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนมีค่าลดลงเมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรง โดยสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสภาพนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน

**คำสำคัญ** การสังเคราะห์ อนุภาคนาโน นาโนคอมโพสิต เซรามิก ออกไซด์ ไซแอนต์ไดอิเล็กตริก โครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สมบัติทางไดอิเล็กตริก สมบัติทางไฟฟ้า การโพลาไรเซชัน กระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก แบบจำลองของ Cole-Cole โครงสร้างแบบ IBLC การอบให้ความร้อน ความเค้นแบบแกนเดียว ช่องว่างออกซิเจน

## Abstract

In this research,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), NiO-based, CuO and  $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$  (CCTO-LTNO) nanocomposite ceramics were synthesized. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive x-ray spectrometer (EDS) were used to characterize the phase formation and microstructure of these ceramics, respectively. The dielectric and electrical properties of the synthesized ceramics were investigated in the frequency and temperature ranges of about  $10^2-10^7$  Hz and  $-50-200$  °C, respectively. The research is divided into four parts as the following.

First, the dielectric properties of CCTO ceramics prepared by three different methods—a simple PVA sol-gel, an egg white, and a polymerized complex—are investigated. It is found that the synthesized ceramics exhibit the microstructure that consists of grains and grain boundaries. The values of  $\epsilon'$  of the CCTO ceramics prepared by these three methods are found to be in the range of  $1.0 \times 10^4-2.0 \times 10^4$  at the frequency of  $10^3$  Hz. Interestingly,  $\epsilon'$  of the CCTO ceramics prepared by egg white and polymerized complex routes is nearly frequency independent in the frequency range of about  $10^2-10^5$  Hz. The dielectric relaxation behavior exhibited in the CCTO ceramics can be well ascribed by using the Cole-Cole relaxation model. The giant dielectric response in the CCTO ceramics may be attributed to the electrically heterogeneous structure, consisting of semiconducting grains and insulating grain boundaries. As a result, the internal barrier layer capacitor (IBLC) effect exhibited in the special structure can result in the giant dielectric response of the CCTO ceramics.

Second, the investigation of the giant dielectric response in  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ( $x = 0-0.10$  and  $y = 0-0.15$ ) prepared by a polymer pyrolysis route are studied. The XRD and SEM-EDS results demonstrate that the Li and Ti doping concentrations have remarkable influences on both of the phase formation and microstructural evolution of the  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ceramics. It is found that the  $\text{Ti}^{4+}$  doping ions prefer to form the second phase of  $\text{NiTiO}_3$  phase; in contrast, the  $\text{Li}^+$  ions can easily substitute the  $\text{Ni}^{2+}$  sites in the NiO crystal lattice. Interestingly, Li doping has a large contribution to the substitution of the  $\text{Ti}^{4+}$  ions on the  $\text{Ni}^{2+}$  sites. It is observed that the  $\text{NiTiO}_3$  particles largely accumulate along the grain boundaries and on surfaces of the LTNO ceramics with  $\text{Ti} \geq \text{Li}$ . However, such large accumulation can be removed by increasing the Li doping concentration. The microstructural evolution can suitably be ascribed based on the liquid-phase sintering mechanism. For the dielectric properties, all of the  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ceramics exhibit the giant dielectric constant,  $\epsilon' \sim 10^3-10^5$ . Two sets of relaxations are observed in the dielectric spectra of LTNO ceramics with  $\text{Ti} \geq \text{Li}$ . Both of the LFR and HFR can be well fitted by the Cole-Cole relaxation equation combined with the dc conduction term. It is found that the oxygen vacancies in the ceramics induced by annealing in Ar atmosphere have a great

influence on both of the LFR and HFR processes. The total resistance and grain resistance of the LTNO ceramics increase with increasing the oxygen vacancy concentration. These changes in the resistances can cause a dramatic change in the dielectric properties in both the LFR and HFR processes. The increase in the total resistance is attributed to the transformation of the semiconducting surface to the insulating surface. Consequently, the additional polarization at the interface of surface layer and the inner part can raise the low-frequency  $\epsilon'$  of the LTNO ceramics. The decrease in  $\epsilon'$  at a high frequency range is attributed to the increase in the resistance of the grain. Besides the  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ceramics, the  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  ceramics, which are prepared by a direct thermal decomposition method and a PVA method, as well as other NiO-based systems, i.e.,  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ , and  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ , are also studied in this research. The giant  $\epsilon'$  exhibited in these ceramics can be ascribed based on the interfacial polarization mechanism, resulting from the inhomogeneous structure.

Third, the influences of the heat treatment in Ar and uniaxial compressive stress on the dielectric properties of the CCTO-LTNO nanocomposites are investigated comparing to the CCTO ceramic. The results reveal that oxygen loss in the structure due to the effect of annealing in Ar results in the increase in the  $\epsilon'$  value of the CCTO ceramic, but no effect on the dielectric properties of the CCTO-LTNO nanocomposites. It is also found that both of  $\epsilon'$  and  $\tan\delta$  gradually increase with increasing the applied compressive stress; while,  $\epsilon'$  and  $\tan\delta$  of the CCTO-LTNO nanocomposites remains constant. As a result, the dielectric properties of the CCTO ceramic can be modified by adding LTNO nanoparticles. The experimental results can be well explained based on the IBLC effect.

The last, the dielectric and electrical properties of CuO ceramics are investigated. It is found that the CuO ceramics can exhibit the giant  $\epsilon'$  of about  $10^4$ – $10^5$ . The dielectric relaxation behavior exhibited in the CuO ceramics nearly coincide with the ideally Debye relaxation model. The observed giant  $\epsilon'$  in the CuO ceramics may be attributed to the electrical responses of the grain boundary and inside the grain. The low-frequency  $\epsilon'$  value corresponding to the electrical response of the grain boundaries is found to be decreased with increasing an applied dc bias, which is related to the increase in the resistance of the grain boundary due to the effect of dc bias.

**Keywords:** Synthesis; Nanoparticles; Nanocomposite; Ceramic; Oxide; Giant dielectrics; Crystal structure; Microstructure; Dielectric constant; Dielectric properties; Electrical properties; Polarization; Dielectric relaxation; Cole–Cole model; IBLC model; Annealing; Uniaxial stress; Oxygen vacancy