



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การพัฒนาวัสดุโพลิเมอร์ไดอิเล็กตริกเซรามิกสำหรับ
ประยุกต์ด้านสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์

โดย รศ.ดร. สันติ แม่นศิริ และคณะ

สิงหาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การพัฒนาวัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กตริกเซรามิกสำหรับ ประยุกต์ด้านสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์

คณะผู้วิจัย

1. รศ.ดร. สันติ แม่นศิริ (หัวหน้าโครงการ)
2. ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ (ผู้ช่วยนักวิจัย)
3. ดร.ชวัลรัตน์ มาสิงบุญ (ผู้ช่วยนักวิจัย)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ทบวงฯ และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), วัสดุกลุ่ม NiO , 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 (ϵ') ของวัสดุ CCTO ที่เตรียมได้ทั้งสามวิธีนี้มีค่าประมาณ 10000-2000 (ที่ความถี่ 10^3 kHz) วัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซขาวและวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนมีค่า ϵ' ที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่น้อยมากในช่วง 10^2-10^5 Hz พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในวัสดุ CCTO สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole-Cole ค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุ CCTO อาจเกิดจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคที่เป็นแบบชั้นฉนวนขวางกั้นภายใน (IBLC) โดยประกอบด้วยเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน

ในงานวิจัยส่วนที่สอง ได้ศึกษาเพื่ออธิบายสาเหตุของการมีค่า ϵ' 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 Ti^{4+} ที่ใช้โดปมักมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกับ NiO เกิดเป็นเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ในขณะที่ไอออนของ Li^+ สามารถแทนที่ตำแหน่งของ Ni^{2+} ในโครงข่ายผลึกได้ การโดป Li ยังสามารถช่วยให้ไอออนของ Ti^{4+} แทนที่ตำแหน่งของ Ni^{2+} ในโครงข่ายผลึกได้มากขึ้น โครงสร้างทางจุลภาคของ LTNO ที่มีปริมาณการโดปของ Ti มากกว่า Li จะประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กของ NiTiO_3 ที่มีการสะสมอย่างมากที่ขอบเกรนและผิวหน้า และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Li อนุภาคของ NiTiO_3 จะไม่ปรากฏในโครงสร้าง การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้จากกลไกการเผาผนึกแบบเฟสของของเหลว การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกพบว่าวัสดุ LTNO มีค่า ϵ' 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 ϵ' ที่ความถี่ต่ำมีค่าเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการเกิดโพลาริเซชันที่ผิวสัมผัสของชั้น

ฉนวนที่ผิวหน้า-ส่วนของสารกึ่งตัวนำภายใน และค่า ϵ' 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 ϵ' ที่สูงมากของวัสดุเหล่านี้สามารถอธิบายได้โดยใช้พื้นฐานของการโพลาไรเซชันที่ขึ้นฉนวนภายในวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ผิวสัมผัสของเกรน-ขอบเกรน

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

ในงานวิจัยส่วนสุดท้ายของโครงการ ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO พบว่าค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CuO มีค่าอยู่ในช่วง 10^4 - 10^5 พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดในวัสดุเซรามิก CuO มีพฤติกรรมที่ใกล้เคียงกับแบบจำลองในอุดมคติของเดบาย การมีค่า ϵ' คงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิกอาจมีสาเหตุเนื่องจากการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนและการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรน ค่า ϵ' 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 ϵ' 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, ϵ' 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 Ti^{4+} doping ions prefer to form the second phase of NiTiO_3 phase; in contrast, the Li^+ ions can easily substitute the Ni^{2+} sites in the NiO crystal lattice. Interestingly, Li doping has a large contribution to the substitution of the Ti^{4+} ions on the Ni^{2+} sites. It is observed that the 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 ϵ' of the LTNO ceramics. The decrease in ϵ' 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 ϵ' 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 ϵ' value of the CCTO ceramic, but no effect on the dielectric properties of the CCTO-LTNO nanocomposites. It is also found that both of ϵ' and $\tan\delta$ gradually increase with increasing the applied compressive stress; while, ϵ' 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 ϵ' 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 ϵ' in the CuO ceramics may be attributed to the electrical responses of the grain boundary and inside the grain. The low-frequency ϵ' 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

Executive Summary

Recently, high dielectric constant materials have been playing an important role to the electronic industrial because of their potential applications. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and NiO-based ceramics, the giant dielectric materials with $\epsilon' \sim 10^3 - 10^5$, have been investigated intensively both technologically and scientifically. However, the suitable dielectric properties and the clear explanation of the origin of the giant dielectric response in these ceramics are still missing. Therefore, the aims of this research are to improve the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and NiO-based ceramics and to ascribe the origin of the giant dielectric response in these materials.

In this research, we have successfully prepared the CCTO and NiO-based nanoparticles. Four kinds of giant dielectric materials, i.e., 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, have been synthesized. Throughout the research, several techniques are used to characterize the prepared powders and the synthesized ceramics.—phase formation and crystal structure can be confirmed by the XRD result, surface morphologies and chemical compositions in the microstructure are revealed by SEM images and the EDS profiles, respectively. The dielectric properties and electrical response(s) of the synthesized ceramics are investigated in the frequency and temperature domains ($10^2 - 10^7$ Hz and $-50 - 200$ °C).

The first part of the research is to prepare the nanoparticles of CCTO by three different solution routes—a simple PVA sol-gel, an egg white, and a polymerized complex and investigate the dielectric properties of the synthesized CCTO ceramics. The giant ϵ' is found to be about $1.0 \times 10^4 - 2.0 \times 10^4$ at the frequency of 10^3 Hz for all of the CCTO ceramics prepared by these three methods. We have found that the CCTO ceramics exhibit the microstructure that consists of grains and grain boundaries. The superior dielectric properties of the CCTO ceramics prepared by egg white and polymerized complex routes is obtained— ϵ' is nearly frequency independent in the range of $10^2 - 10^5$ Hz. To ascribed the origin of the giant dielectric response in the CCTO ceramics, the dielectric relaxation behavior exhibited in the CCTO ceramics are fitted by the Cole-Cole relaxation model. It is found that the experimental results can be well described by using this model. Hence, the giant dielectric response in the CCTO ceramics may be attributed to the electrically heterogeneous structure, consisting of semiconducting grains and insulating grain boundaries. Consequently, the internal barrier layer capacitor (IBLC) effect exhibited in the special structure should result in the giant dielectric response of the CCTO ceramics.

The second part of the research is to investigate the giant dielectric behavior in $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ($x = 0 - 0.10$ and $y = 0 - 0.15$) ceramics, which have successfully been prepared by a polymer pyrolysis route. The XRD and SEM-EDS results reveal that the Li and Ti doping concentrations can strongly result in the changes of the phase formation and microstructural evolution of the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$

ceramics. We have found that the Ti^{4+} doping ions prefer to form the second phase of NiTiO_3 phase, which appears in the microstructure both of grains and grain boundaries. In contrast, the Li^+ ions can easily substitute the Ni^{2+} sites in the NiO crystal lattice. Interestingly, high-doping concentration of Li ions can promote the substitution of the Ti^{4+} ions on the Ni^{2+} sites. As a result, the NiTiO_3 phase cannot be detected in the LTNO ceramics that contain Li doping ions more than Ti ions. The microstructure analysis reveals that the 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, corresponding to the phase formation analysis. 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, $\epsilon' \sim 10^3\text{--}10^5$. We have found that two sets of relaxations are exhibited in the dielectric spectra of LTNO ceramics with $\text{Ti} \geq \text{Li}$. Both of the LFR and HFR behavior can be well fitted by the Cole-Cole relaxation equation combined with the dc conduction term. This part of the research has also investigated the effect of oxygen vacancies on the dielectric and electrical properties of the LTNO ceramics. We found that the oxygen vacancies in the ceramics, which are induced by annealing in Ar atmosphere, have a great influence on both of the LFR and HFR behavior. The total resistance (R_{total}) and grain resistance (R_g) of the LTNO ceramics increase with increasing the oxygen vacancy concentration— R_{total} is enhanced after annealed the samples in Ar. These changes in the resistances can cause a dramatic change in the dielectric properties that relate to both of the LFR and HFR processes. The increase in R_{total} is attributed to the transformation of semiconducting surface to insulating surface. Consequently, the additional polarization at the interface of the surface layer and the inner part can raise the low-frequency ϵ' of the LTNO ceramics. The decrease in ϵ' at a high frequency range is attributed to the increase in the R_g value because the concentration of charge carriers has been reduced. Besides the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics prepared by a polymer pyrolysis route, the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics are also prepared by a direct thermal decomposition method and a PVA method. The dielectric properties of 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 ϵ' exhibited in these ceramics can be ascribed based on the interfacial polarization mechanism, resulting from the inhomogeneous structure just like in the LTNO ceramics.

The next part of the research is to study the effects of heat treatment in Ar and uniaxial compressive stress on the dielectric properties of the CCTO and CCTO-LTNO nanocomposites. We have demonstrated that the dielectric properties of the CCTO can be improved by adding the LTNO nanoparticles. The results reveal that oxygen loss in the structure due to the effect of annealing in Ar results in the increase in the ϵ' value of the CCTO ceramic, but no effect on the dielectric properties of

the CCTO-LTNO nanocomposites. We have also found that both of ϵ' and $\tan\delta$ gradually increase with increasing the applied compressive stress; while, ϵ' and $\tan\delta$ of the CCTO-LTNO nanocomposites remains constant. The experimental results can be well explained based on the IBLC effect.

The last part of the research is to study the dielectric and electrical properties of CuO ceramics, which are prepared from high purity CuO powder (99.999%). It is found that the CuO ceramics can exhibit the giant ϵ' 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 ϵ' in the CuO ceramics may be attributed to the electrical responses of the grain boundary and inside the grain. The low-frequency ϵ' 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.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเพราะได้รับความกรุณาและความช่วยเหลือจากทั้งจากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ซึ่งกระผมและคณะวิจัยขอขอบคุณอย่างสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้โอกาสในการได้ทำงานวิจัยนี้ สนับสนุนทั้งด้านเครื่องมือและสถานที่ในการวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่เอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TG/DTA, FT-IR, UV-VIS และเครื่องมืออื่น ๆ

ขอขอบคุณภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่เอื้อเฟื้อในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (SEM)

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่เอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

ขอขอบคุณ TMEC ที่เอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนฟิลด้อมิสชันแบบสแกนนิ่ง (FE-SEM)

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM)

ขอขอบคุณ Prof. Dr. Supapan Seraphin, Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, USA ที่เอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) และให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ รวมถึงการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาให้กับนักศึกษาระดับปริญญาเอกสาขาฟิสิกส์ (นายวิชาลย์รัตน์ มาสิงบุญ)

ขอขอบคุณ ดร.ธีระพนธ์ แยมวงษ์ ที่ได้ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเครื่องมือทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก ทฤษฎีทางไดอิเล็กตริก และการวิเคราะห์ผลทางไดอิเล็กตริก รวมทั้งคำแนะนำที่ดียิ่งในเรื่องการศึกษาและการทำวิจัยด้านวัสดุไดอิเล็กตริก รวมถึงการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาให้กับนักศึกษาระดับปริญญาตรี โท และเอกสาขาฟิสิกส์ ตลอดระยะเวลา 8 ปีที่ผ่านมา

ขอบคุณนักศึกษาระดับปริญญาตรี (นายสุวัฒน์ ตั้งวันเจริญ และนายศราวุธ ป้องหา) ระดับปริญญาโท (นายประสิทธิ์ ทองใบ) และระดับปริญญาเอก (นายวิชาลย์รัตน์ มาสิงบุญ และนายประสิทธิ์ ทองใบ) ที่มีส่วนร่วมในการทำวิจัยในโครงการนี้ด้วยความมุ่งมั่น ทุมเทและตั้งใจจริง ทุกคนทำงานเต็มที่และสนุกกับงานที่ทำ และผลงานที่ได้เป็นสิ่งยืนยันสิ่งที่พวกเราได้ร่วมกันทำเป็นอย่างดี

สุดท้าย ขอขอบคุณภรรยาของกระผม ผศ.ดร. ดวงกมล แม้นศิริ สำหรับกำลังใจที่อบอุ่นและการสนับสนุนอย่างดีที่สุดเสมอ

โครงการวิจัยนี้สนับสนุนทุนวิจัยโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สัญญาเลขที่ RMU5080049

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ค
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	จ
Executive Summary	ช
กิตติกรรมประกาศ	ญ
สารบัญ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.4 สถานที่ทำวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
1.6 โครงสร้างของรายงาน	5
บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO	7
2.2 การสังเคราะห์และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ NiO ที่เจือด้วย Li และ Ti (LTNO)	32
2.3 การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก	37
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	43
3.1 การสังเคราะห์วัสดุผงของ CCTO	43
3.2 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO	44
3.3 การสังเคราะห์วัสดุอนุภาคระดับนาโนของ LTNO	44
3.4 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LTNO	45
3.5 การเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิก CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต	45
3.6 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO	45
3.7 การศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO และ LTNO	45
3.8 การศึกษาลักษณะของวัสดุ CCTO, LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต ที่ผ่านการเผาผนึก	46
3.9 การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้	47
3.10 การศึกษาอิทธิพลของ heat treatment ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก	47
3.11 การศึกษาอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก	47
3.12 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเทียบกับทฤษฎีเพื่ออธิบายกลไกการมีค่า คงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง	47

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	49
4.1 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีทางเคมีต่าง ๆ	49
4.2 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO	72
4.3 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li}, \text{Ti})$ โด๊ป NiO (CCTO/LTNO)	140
4.4 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO	147
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	157
5.1 วัสดุเซรามิก CCTO	157
5.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO	158
5.3 วัสดุเซรามิกนาโนคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$	161
5.4 วัสดุเซรามิก CuO	161
5.5 ข้อเสนอแนะของโครงการวิจัย	162
เอกสารอ้างอิง	163
Output ที่ได้จากโครงการ	167
(1) การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ	167
(2) ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	168
(3) การผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่สาขาฟิสิกส์ เน้นด้านฟิสิกส์เชิงวัสดุ	170
ภาคผนวก	171
(1) Reprint/Manuscript	
(2) Abstract ที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ	

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้มีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากความต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็กลงมาก ๆ และมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น ดังนั้นวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (high dielectric constant materials) จึงได้เข้ามามีบทบาทสำคัญทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากว่าวัสดุเหล่านี้สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่าง ๆ ดังเช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และ สิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory devices) โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant, ϵ_s) ของวัสดุจะตัวแปรหลักในการลดขนาดแต่คงประสิทธิภาพของอุปกรณ์เหล่านี้ได้ (Homes et al., 2001) โดยทั่วไปวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskites) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้กันอยู่อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยวัสดุเพอโรฟสไกต์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่า 1,000 สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่ม โดยกลุ่มแรกคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric) เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และ BaTiO_3 วัสดุกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่มีไดโพลโมเมนต์ถาวร (permanent dipole moment) โดยไดโพลไฟฟ้าเหล่านี้สามารถที่จะจัดเรียงตัวตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ได้ ส่งผลให้เกิดการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่สูงมาก และกลุ่มที่สองคือ เฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor-ferroelectric) ซึ่งได้แก่ $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) และ $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ วัสดุออกไซด์กลุ่มนี้มีการตอบสนองทางเฟอร์โรอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำและภายใต้สนามไฟฟ้าสูง อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก หรือที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี ผลดังกล่าวนี้ส่งผลให้เกิดข้อจำกัดและเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆ ด้าน (Wu et al., 2002) ตัวอย่างเช่น ในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุสำหรับใช้งานในวงจรไฟฟ้านั้น วัสดุไดอิเล็กตริกที่ใช้กันระหว่างแผ่นอิเล็กโทรดของตัวเก็บประจุจำเป็นต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เสถียรเพื่อให้ทำงานได้เป็นปกติภายใต้สภาวะต่างๆ แต่หากวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิอย่างมากแล้ว สิ่งประดิษฐ์ที่ได้จะไม่แข็งแรงทนทานและอาจเสียหายได้ ก่อให้เกิดความเสียหายต่อวงจรไฟฟ้าและอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างจากวงจรไฟฟ้างานดังกล่าวนี้ นอกจากนั้นวัสดุเพอโรฟสไกต์โดยส่วนใหญ่มีตะกั่ว (lead) เป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นสารพิษ ด้วยเหตุผลดังกล่าวเหล่านี้ วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ รวมทั้งมีความเสถียรทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิกว้าง จึงเป็นวัสดุที่ต้องการและได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการนำมาใช้งานจริง

ได้มีการรายงานการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุออกไซด์เพอโรฟสไกต์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ซึ่งพบว่าเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยมีค่าประมาณ 10^4 – 10^5 (ที่ความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz) ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ PZT หรือ PMN และที่สำคัญค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าที่ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ 100–600 K (Subramanian et al., 2000; Ramirez et al., 2000) นอกจากนี้แล้ว CCTO ยังเป็นวัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (lead-free) อีกด้วย จากคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศ

ดังกล่าวนี้ทำให้ CCTO เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านการศึกษาพื้นฐานทางวิทยาศาสตร์และในด้านการประยุกต์ใช้งาน ต่อมา Wu et al. (2002) ได้รายงานการค้นพบวัสดุออกไซด์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก (โดยมีค่าประมาณ 10^5 ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz) และมีพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกคล้ายกับ CCTO มาก แต่มีโครงสร้างไม่เป็นเพอโรฟสไกต์ (non-perovskite) วัสดุดังกล่าวนี้คือ NiO ที่โดปด้วยไอออนของ Li และ Ti หรือเขียนแทนด้วยสูตรเคมี $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) โดยที่วัสดุเซรามิก LTNO ไม่เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (non-ferroelectric) และไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ นอกเหนือจากวัสดุ LTNO แล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเทียบเท่ากับวัสดุเซรามิก LTNO ยังสามารถพบได้ในวัสดุเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ เช่น $\text{Li}_x\text{Ta}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Hsiao et al., 2007), $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Jana et al., 2008), $\text{K}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Jana et al., 2006), $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Mana et al., 2010), $\text{Li}_x\text{W}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Chen et al., 2009), $\text{Li}_x\text{V}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Chen et al., 2009), $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Lin et al., 2005a), $\text{Li}_x\text{Pr}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Dakhel, 2010) และ $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Lin et al., 2004) อย่างไรก็ตาม วัสดุ LTNO ยังคงเป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่น่าสนใจที่สุดในกลุ่ม NiO เหล่านี้ เนื่องจากการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกตามความถี่น้อยที่สุด

เนื่องจากว่าวัสดุ CCTO และ LTNO เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศ ดังนั้นวัสดุทั้งสองชนิดนี้จึงได้รับความสนใจและมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยงานวิจัยส่วนมากได้มุ่งประเด็นไปที่การศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกให้ดียิ่งขึ้น ควบคู่กับการวิจัยเพื่อศึกษาหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากซึ่งเป็นหัวข้อที่ยังถกเถียงกันอยู่จนถึงปัจจุบัน ในส่วนของการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกนั้น เป็นส่วนที่ได้รับความสนใจและได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้จริง (Bender, Pan, 2005; Kobayashi, Terasaki, 2005; Shao et al., 2007; Patterson et al., 2005; Kwon et al., 2009; Liu et al., 2006,2007; Sun et al., 2008) โดยหนึ่งในวิธีที่คาดว่าจะสามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกได้ คือ

1. การปรับปรุงวิธีการเตรียม เนื่องจากวัสดุเซรามิก CCTO ส่วนใหญ่ในรายงานวิจัยได้ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการทำปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็ง (Solid state reaction, SSR) ซึ่งเป็นวิธีที่เตรียมที่ใหวัสดุผงมีขนาดอนุภาคในระดับไมครอนและมีขนาดที่สม่ำเสมอ รวมทั้งไม่สามารถควบคุมองค์ประกอบได้อย่างแน่นอน ดังนั้นวัสดุเซรามิกที่ได้อาจจะมีการมีโครงสร้างทางจุลภาคที่ไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง เช่น เกิดรูพรุนในโครงสร้าง หรือมีการเติบโตของเกรนที่ผิดปกติซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุอีกด้วย ในทางตรงกันข้าม การเตรียมวัสดุผงเซรามิก CCTO และ LTNO โดยวิธีทางเคมีต่างๆ สามารถสังเคราะห์วัสดุผงที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และมีความสม่ำเสมอ (homogeneity) รวมทั้งยังสามารถควบคุมองค์ประกอบได้แน่นอน (precise composition control) (Liu et al., 2006,2007; Sun et al., 2008) เนื่องจากขนาดอนุภาคผงที่ได้มีขนาดในระดับนาโนเมตร การแพร่ของไอออนต่างๆ ในวัสดุซึ่งเป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเกิดเฟสของสารจึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ด้วยเหตุดังกล่าวนี้ การสังเคราะห์วัสดุผงโดยใช้วิธีการทางเคมีจึงใช้อุณหภูมิในกระบวนการเตรียมที่ต่ำกว่า อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในกระบวนการสร้างฟิล์มบางต่อไปได้ด้วย ดังนั้นวัสดุผงเซรามิก CCTO และ LTNO ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีทางเคมีจะมีขนาดอนุภาคใน

ระดับนาโนเมตร จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO ที่มีสมบัติที่ดีและมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงได้

2. การทำคอมโพสิต (composite) ซึ่งเป็นการนำวัสดุเสริมชนิดหนึ่งไปเสริม (reinforcement) ในวัสดุหลัก (matrix) เพื่อให้ได้วัสดุใหม่ที่มีสมบัติบางอย่างดีขึ้นหรือมีสมบัติพิเศษบางอย่างแตกต่างกันออกไปในทางที่ต้องการ

นอกเหนือจากวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO แล้ว จากรายงานวิจัยล่าสุดได้พบว่าวัสดุเซรามิก CuO เป็นอีกหนึ่งวัสดุเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4 ถึง 10^5 (ที่ความถี่ต่ำ 10^5 Hz) (Sarkar et al., 2006; 2008; Li et al., 2009) โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากดังกล่าวนี้สามารถเกิดขึ้นโดยตัวของวัสดุเอง ซึ่งไม่ต้องผ่านกระบวนการโดปด้วยไอออนต่างๆ ดังเช่นในวัสดุไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO หรือไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาในบรรยากาศที่ต้องควบคุมแบบพิเศษ เนื่องจากวัสดุเซรามิก CuO เป็นวัสดุที่สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO รวมทั้งยังสามารถเตรียมได้ในปริมาณที่มาก อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่มีราคาต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO ดังนั้นวัสดุ CuO จึงเป็นอีกหนึ่งวัสดุไดอิเล็กตริกที่น่าสนใจมาก และถ้าสามารถปรับปรุงคุณสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้นได้ จะส่งผลให้วัสดุ CuO กลับกลายเป็นวัสดุไดอิเล็กตริกอีกชนิดที่สามารถใช้ประจักษ์เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO ที่เตรียมด้วยวิธีแบบใหม่หลายวิธี (ที่ยังไม่มีในรายงานการวิจัย) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่ง่ายและให้ผลที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร เช่น การเตรียมโดยวิธีพีวีแอลเจล วิธีโซล-เจล วิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน วิธีการสลายตัวทางความร้อน และวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส นอกจากนี้แล้ว ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการเตรียมวัสดุเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ อีกด้วย เช่น $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$, $\text{Li}_x\text{In}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ และ $\text{Li}_x\text{V}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ สำหรับวัสดุเซรามิก CuO ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมจากวัสดุผง CuO ที่มีความบริสุทธิ์มาก (99.999%) จากบริษัท Cerac และในงานวิจัยนี้ยังได้เตรียมวัสดุเซรามิกนาโนคอมโพสิตของ CCTO-LTNO เพื่อให้ได้วัสดุใหม่ที่มีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้น โดยคาดว่าจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่ต่ำ รวมทั้งมีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีภายในวัสดุและสภาวะแวดล้อมต่างๆ เช่น การมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่คงที่แม้ว่าจะมีการสูญเสียออกซิเจนในโครงสร้างบางส่วน หรือมีความเสถียรต่อความเค้นที่ได้รับจากสภาวะแวดล้อม ซึ่งสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO ภายใต้ความเค้นยังไม่เคยมีรายงานการศึกษามาก่อน สำหรับวัสดุผง CCTO และ LTNO ที่เตรียมได้จะศึกษาโดยเทคนิค TGA/DTA, XRD, Raman Spectroscopy, FT-IR, SEM และ TEM จากนั้นวัสดุผงที่เตรียมได้จะถูกนำมาอัดขึ้นรูปและศึกษาพฤติกรรมของการเผาผนึก (sintering) และวัสดุเซรามิก CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO และ CuO ที่ได้จากการเผาผนึกจะถูกนำไปศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) และการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกโดยใช้เทคนิค Impedance analysis และ Broad-band dielectric spectrometry งานวิจัยนี้นอกจากจะศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุแล้ว แล้วยังศึกษาสาเหตุหรือจุดเริ่มต้นของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก รวมถึงอิทธิพลของการอบให้ความร้อน (heat treatment) ในบรรยากาศอาร์กอน, อิทธิพลของความเค้น, อิทธิพลของ

การแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง และอิทธิพลของวัสดุเสริมที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง และวัสดุนาโนคอมโพสิต จากข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยทั้งหมดนี้ ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเตรียมวัสดุเซรามิกกลุ่ม CCTO ที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีและได้องค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมวัสดุกลุ่ม CCTO, LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต รวมทั้งองค์ความรู้เกี่ยวกับพฤติกรรม การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดยคาดว่าจะสามารถอธิบายสาเหตุหรือจุดเริ่มต้นของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุกลุ่มนี้ได้ และในตอนท้ายของโครงการคาดว่าจะได้ข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการเตรียมฟิล์มบางของวัสดุกลุ่มนี้ต่อไปในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุนาโนของ CCTO และวัสดุไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO ที่เตรียมด้วยวิธีแบบใหม่อย่างง่ายและเตรียมวัสดุ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต รวมทั้งวัสดุเซรามิก CuO
- 1.2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรม การเผาไหม้และโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมได้
- 1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียว อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง และอิทธิพลของวัสดุเสริมที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO, CuO และวัสดุ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต
- 1.2.5 เพื่ออธิบายสาเหตุหรือจุดเริ่มต้นของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุกลุ่ม CuO, CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO และวัสดุ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต
- 1.2.6 ผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่ด้านวัสดุเชิงฟิสิกส์ในรูปของบัณฑิตระดับปริญญาเอกจำนวน 2 คน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมวัสดุเซรามิก CuO, CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO และวัสดุ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต ด้วยวิธี SSR และวิธีทางเคมีอย่างง่ายแบบต่างๆ
- 1.3.2 ศึกษาพฤติกรรม การเผาไหม้และโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก รวมทั้งอิทธิพลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียว อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง และอิทธิพลของวัสดุเสริมที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้

1.4 สถานที่ทำวิจัย

- 1.4.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ. เมือง จ. ขอนแก่น 40002
- 1.4.2 วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ. เมือง จ. ขอนแก่น 40002
- 1.4.3 ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ. เมือง จ. เชียงใหม่ 50200

- 1.4.4 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย
ถ.พหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120
- 1.4.5 ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) 51/4 ม. 1 ถ. สุวินทวงศ์ อ. เมือง
จ. ฉะเชิงเทรา 24000

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้สร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับวิธีการเตรียมวัสดุผง CCTO และวัสดุกลุ่ม NiO อย่างง่ายที่สามารถสังเคราะห์ผงให้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ
- 1.5.2 สามารถสังเคราะห์วัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากและมีค่าการสูญเสียต่ำ รวมทั้งมีความเสถียรทางไดอิเล็กตริกต่ออิทธิพลจากปัจจัยภายนอกและภายในต่าง ๆ เช่น แรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ความเค้น อุณหภูมิ และการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเคมีภายในวัสดุเซรามิก
- 1.5.3 สามารถอธิบายจุดเริ่มต้นหรือสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CCTO, CuO และวัสดุกลุ่ม NiO
- 1.5.4 สามารถสร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีความชำนาญด้านวัสดุเชิงฟิสิกส์ในรูปของบัณฑิตระดับปริญญาเอกจำนวน 2 คน (ดร. ชิวาลรัตน์ มาสิงห์บุญ และ ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ)

1.6 โครงสร้างของรายงาน

ในรายงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย 5 ส่วน ได้แก่ บทที่ 1 บทนำ ซึ่งได้อธิบายถึงความสำคัญและที่มาของปัญหาในงานวิจัย รวมทั้งรายละเอียดอื่นๆ โดยภาพรวมของงานวิจัย บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ในบทนี้ได้อธิบายและรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้โดยเน้นถึงปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นที่เกิดขึ้นในงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมา และข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกให้มีความสามารถที่จะนำไปใช้งานได้จริง ส่วนของบทที่ 3 การทดลอง จะได้อธิบายถึงวิธีการทดลองโดยละเอียดและรายละเอียดของเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ต่างๆ ในบทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล ได้รายงานผลการวิจัยที่สำคัญทั้งหมดที่ได้ทำในงานวิจัยนี้ รวมทั้งการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ อย่างละเอียด ตลอดจนการอภิปรายผลการทดลองที่เกิดขึ้นโดยอาศัยพื้นฐานทางด้านฟิสิกส์ของของแข็งและทางไฟฟ้า บทสุดท้ายคือ บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ เป็นการสรุปผลการทดลองที่สำคัญทั้งหมดและให้ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับงานวิจัยในหัวข้อเรื่องการพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากที่จะทำในอนาคต รวมทั้งได้สรุปปัญหาที่เกิดขึ้นทั้งหมดในงานวิจัยนี้

บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

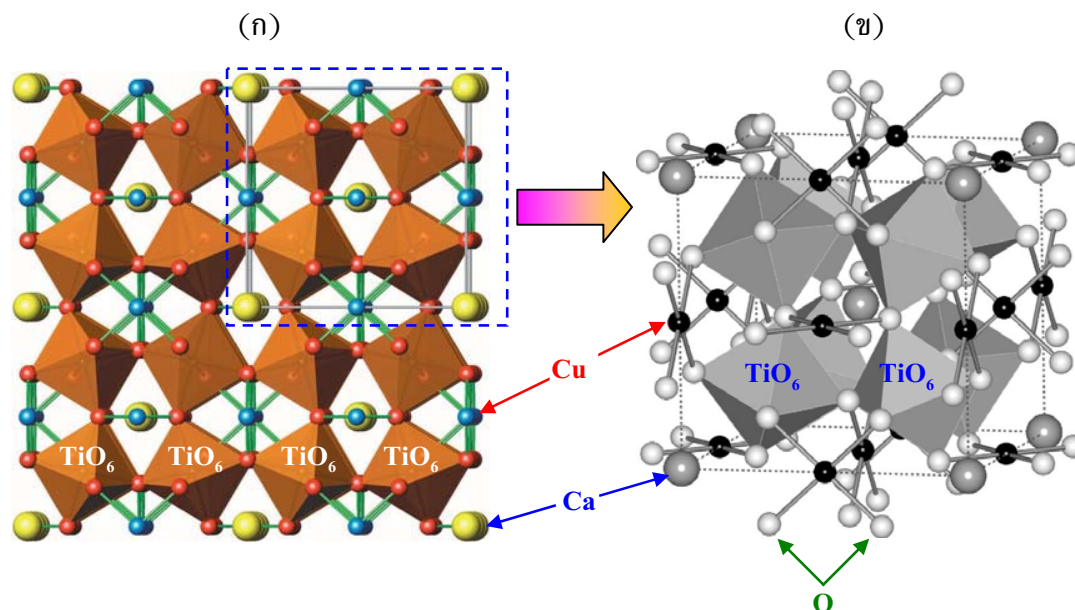
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

2.1.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของ CCTO

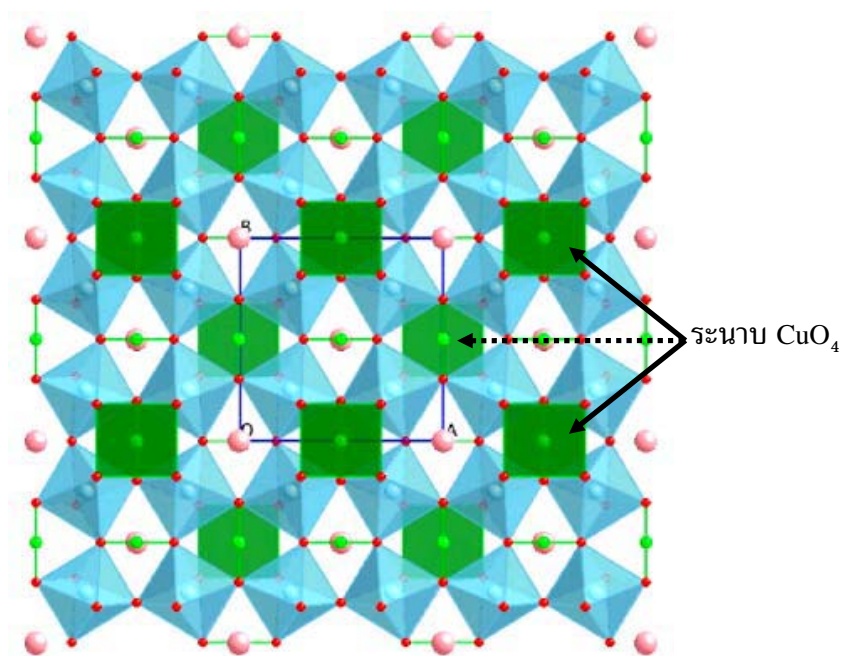
วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant, ϵ_0) มากกว่าซิลิกอนไนไตรด์ ($\epsilon_0 > 7$) จัดเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (high-dielectric constant material) (Homes et al., 2001) กลุ่มวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไคต์ (perovskite) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และเป็นวัสดุที่มีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานทางด้านการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ และ อุปกรณ์ความจำ (memory device) โครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไคต์เป็นโครงสร้างที่มีสูตรทางเคมีคือ AMO_3 โดยมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) ของไอออนบวก M และ A คือ 6 และ 12 ตามลำดับ ภายในโครงสร้างจะประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้า (octahedra) ของ MO_6 (Subramanian, Sleight, 2002)

วัสดุกลุ่ม $ACu_3Ti_4O_{12}$ และกลุ่ม $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (เมื่อ A คือ Ca Cd La Sm Dy Y และ Bi) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไคต์ (Subramanian et al., 2000) กลุ่มวัสดุดังกล่าวนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดย $CaCu_3Ti_4O_{12}$ เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด โดยมีประมาณ 1.2×10^4 (ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz) โครงสร้างผลึกของ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ เป็นแบบลูกบาศก์ดังแสดงในภาพที่ 2.1(ก) โดยอะตอมของแคลเซียม (Ca) อยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของลูกบาศก์และอีกหนึ่งอะตอมอยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ภายในโครงสร้างลูกบาศก์ประกอบด้วยรูปทรงแปดหน้าของ TiO_6 จำนวน 8 หน่วย ดังแสดงในภาพที่ 2.1(ข) โดยแต่ละหน่วยของทรงแปดหน้ามีลักษณะเอียงไปในทิศทางที่จะก่อเกิดเป็นระนาบรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีออกซิเจนอยู่ ณ ตำแหน่งของมุมทั้งสี่ และที่จุดสมมาตรของระนาบรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสจะเป็นตำแหน่งของทองแดง (Cu) เมื่อพิจารณาในมุมมองที่กว้างขึ้น จะสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนว่าแต่ละหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ของโครงสร้างผลึก $CaCu_3Ti_4O_{12}$ มีการเชื่อมต่อกันด้วยระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของสี่เหลี่ยมและล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} (Y Liu et al., 2005) รูปแบบการจัดเรียงตัวดังกล่าวเสมือนว่ามีการเกิดระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสของ CuO_4 ในโครงสร้างผลึก ดังแสดงในภาพที่ 2.2

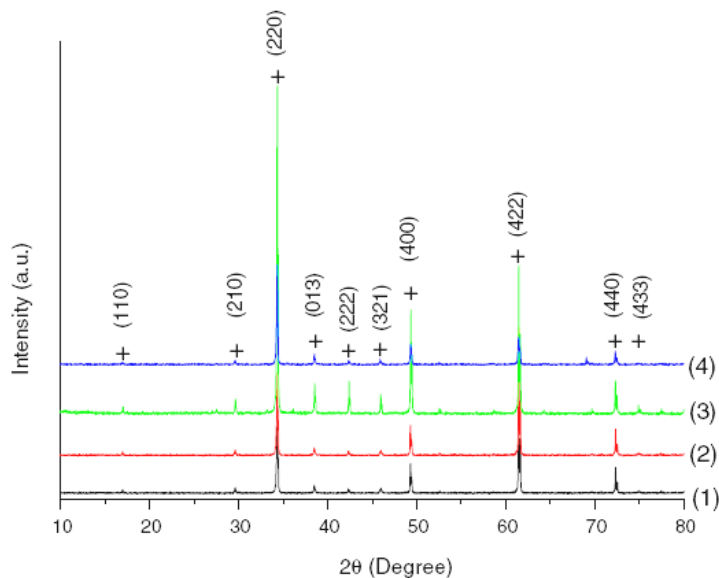
โดยทั่วไป การศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุสามารถทดลองได้โดยตรง โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ในผลึก รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $CaCu_3Ti_4O_{12}$ แสดงดังภาพที่ 2.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุผง $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (JCPDF No. 75-2188) (Thongbai et al., 2007) บ่งชี้ว่า $CaCu_3Ti_4O_{12}$ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์



ภาพที่ 2.1 (ก) แบบจำลองโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ (ข) หนึ่งหน่วยโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ดัดแปลงจาก Homes et al., 2001; Subramanian, Sleight, 2002 ตามลำดับ)



ภาพที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แสดงการเบี่ยงเบนเข้าหากันของรูปทรงแปดหน้า TiO_6 เชื่อมต่อกันเป็นระนาบของ CuO_4 (ดัดแปลงจาก Y Liu et al., 2005)



ภาพที่ 2.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C (Thongbai et al., 2007)

- (1) ใช้เวลาในการเผาผนึก 6 ชั่วโมง
- (2) ใช้เวลาในการเผาผนึก 16 ชั่วโมง
- (3) วัสดุตัวอย่าง (1) หลังจากให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน
- (4) วัสดุตัวอย่าง (2) หลังจากให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

โดยทั่วไป เราสามารถลดปริมาณของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิกทั่ว ๆ ไป ได้โดยการนำวัสดุนั้น ๆ ไปอบให้ความร้อนตามเงื่อนไขที่เหมาะสมภายใต้บรรยากาศอาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในภาพที่ 2.3 บ่งชี้ว่าโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของออกซิเจนในโครงสร้างที่ลดลง โดยตำแหน่งของระนาบต่าง ๆ ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ทั้งก่อนและหลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนไม่มีการเปลี่ยนแปลง

วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากกว่า 10^3 โดยทั่วไปแล้วเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างผลึก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ณ อุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก (Curie temperature) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการสำหรับการนำวัสดุไปประยุกต์ใช้งานบางประเภทที่ต้องการความเสถียรทางความร้อน (Homes et al., 2001) ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิค neutron powder diffraction บ่งชี้ว่าวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก เนื่องจากไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แม้จะลดอุณหภูมิลงไปถึง 35 K ข้อมูลสำคัญต่างๆ เกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิ 100 K และ 35 K

สรุปตารางที่ 2.1 (Subramanian et al., 2000) ข้อมูลโครงสร้างผลึกในตารางยืนยันถึงความเสถียรทางความร้อนของโครงสร้างผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ การเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างไม่สามารถเกิดขึ้นได้แม้ว่าจะลดอุณหภูมิลงไปถึง 35 K ก็ตาม

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลของโครงสร้างผลึกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่อุณหภูมิ 100 และ 35 K

รายละเอียดต่าง ๆ ของโครงสร้างผลึก CCTO	มุมและความยาวพันธะภายในโครงสร้างของ CCTO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	
	100 K	35 K
มุมระหว่างอะตอม		
O-Ti-O	89.420(3) (deg)	89.479(3) (deg)
O-Ti-O	90.580(3) (deg)	90.521(3) (deg)
O-Ti-O	180.000 (deg)	179.980(0) (deg)
O-Cu-O	95.46(4) (deg)	95.39(4) (deg)
O-Cu-O	85.54(4) (deg)	84.61(4) (deg)
ความยาวพันธะ		
Ca-O	2.6024(7) (Å)	2.6006(6) (Å)
Ti-O	1.9611(2) (Å)	1.95890(2) (Å)
Cu-O	1.9675(7) (Å)	1.9642(6) (Å)
ค่าคงที่แลตทิซ (a)	7.39347(3) (Å)	7.38246(3) (Å)

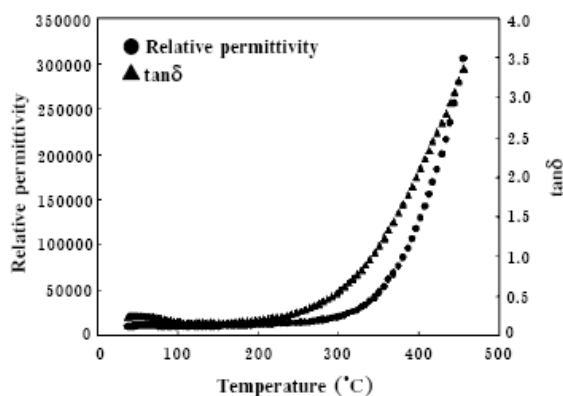
(ดัดแปลงจาก Subramanian et al., 2000)

แม้ว่าโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จะมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไต์คล้ายกับโครงสร้างผลึกของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป แต่โครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิได้เลย ดังนั้นพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงไม่เกี่ยวพันกับปรากฏการณ์ทางเฟอร์โรอิเล็กทริก พฤติกรรมของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก (พฤติกรรมทางโจแอนต์ไดอิเล็กทริก) ในวัสดุกลุ่มนี้จะมีความเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์อะไรบางอย่าง และนอกเหนือจากปรากฏการณ์ทาง เฟอร์โรอิเล็กทริกแล้ว จะมีปรากฏการณ์ใดบ้างที่เป็นไปได้ที่สามารถส่งผลให้วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สามารถแสดงพฤติกรรมทางโจแอนต์ไดอิเล็กทริกได้ รายละเอียดที่น่าสนใจดังกล่าวนี้จะได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

2.1.2 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

การศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกมีความจำเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริก (เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก¹ ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent หรือเขียนแทนด้วย $\tan\delta$) และอื่นๆ) ของวัสดุเซรามิกใดๆ จะเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ (Hench, West, 1990) เนื่องจากวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิจัดเป็นวัสดุที่ไม่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นการเลือกใช้วัสดุไดอิเล็กตริกประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่วัสดุที่ใช้ต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เสถียรต่อความร้อน ถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแปรตามอุณหภูมิแล้วอาจทำให้วงจรไฟฟ้าที่มีอุปกรณ์ดังกล่าวนี้เป็นส่วนประกอบเกิดความเสียหายได้ (Wu et al., 2002)

Subramanian et al. (2000) ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450°C ผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 2.4 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าที่สูงมาก โดยมีค่าประมาณ 10^4 (ที่ความถี่ 1 MHz) และมีค่าที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 250°C และเมื่อพิจารณาค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก พบว่ามีค่าน้อยมากที่อุณหภูมิห้องถึง 300°C แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 300°C) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงในเนื้อสาร (dc conductivity) (Wu et al., 2002) โดยผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นและความถี่ลดลง

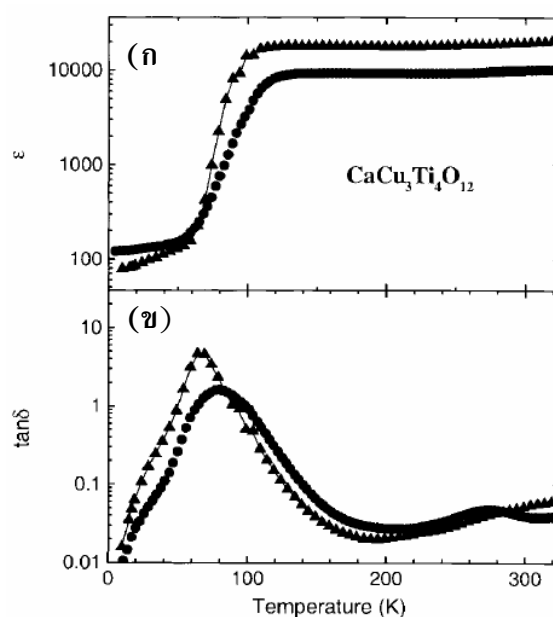


ภาพที่ 2.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450°C ที่ความถี่ 1 MHz (ดัดแปลงจาก Subramanian et al., 2000)

¹ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก หรือนิยมเรียกว่า สภาพยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์ (relative permittivity, ϵ_r)

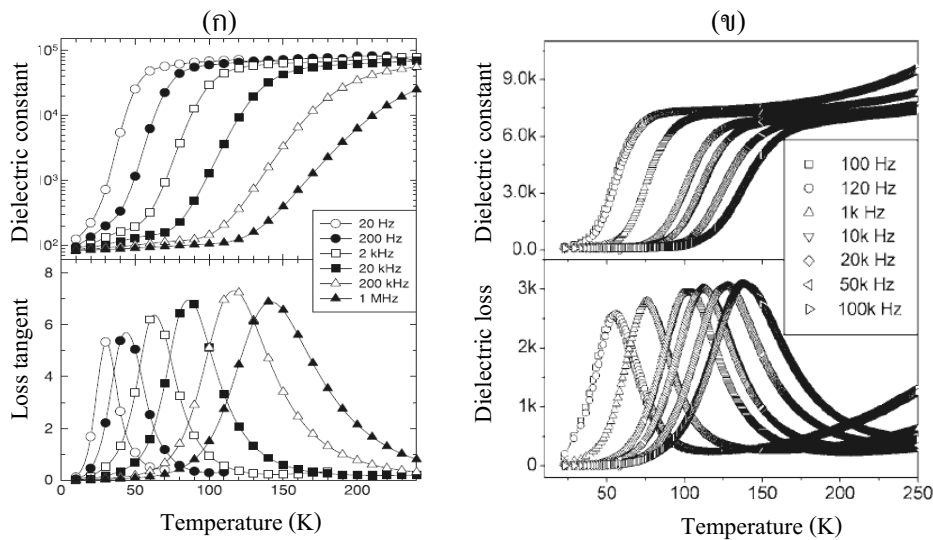
Ramirez et al. (2000) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยขยายช่วงของอุณหภูมิในการศึกษาไปที่อุณหภูมิต่ำ คือจากอุณหภูมิห้องลดลงถึง -263°C พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากรายงานวิจัยของ Subramanian et al. (2000) และมีค่าที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิห้องลดลงไปถึงอุณหภูมิประมาณ -173°C เมื่อลดอุณหภูมิต่ำกว่า -173°C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีการลดลงอย่างฉับพลัน โดยที่อุณหภูมิประมาณ -213°C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงประมาณ 100 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 2.5(ก) ซึ่งช่วงการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับการเกิดยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 2.5(ข)

จากรายงานการวิจัยของทั้งสองกลุ่มที่กล่าวมานี้สามารถสรุปได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250°C และที่อุณหภูมิประมาณ -173°C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเริ่มลดลงกับอุณหภูมิต่างอย่างฉับพลัน เมื่อพิจารณาค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก พบว่าเกิดยอดกราฟฐานกว้างขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ -213 ถึง -193°C ซึ่งยอดกราฟที่ปรากฏดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยคล้ายกับพฤติกรรมที่พบในกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก แต่ในช่วงของการเกิดยอดกราฟดังกล่าวนี้ไม่มีการตรวจพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CCTO หรือไม่มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง ผลดังกล่าวนี้ไม่สอดคล้องกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก อีกทั้งเมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ พบว่าลักษณะของกราฟไม่บ่งบอกถึงพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก



ภาพที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก CCTO สองตัวอย่างที่ต่างกัน ที่ความถี่ 1 kHz (ดัดแปลงจาก Ramirez et al., 2000)

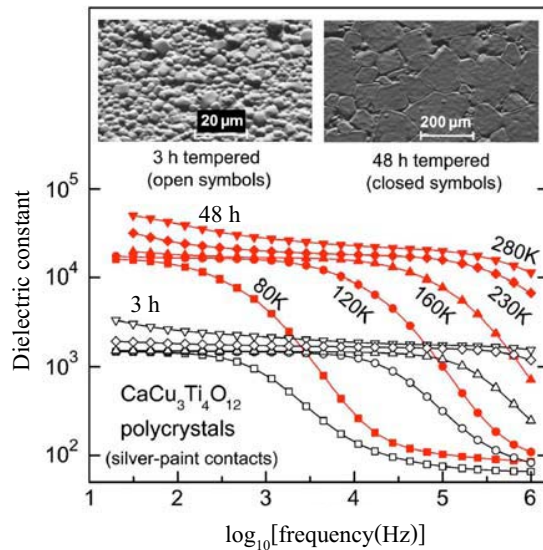
ภาพที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับความอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') แทนเจนต์ของการสูญเสีย ($\tan\delta$) และการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'')) ที่ความถี่ต่างๆ สำหรับวัสดุ CCTO ทั้งที่เป็นผลึกเดี่ยวและหลายผลึก (Homes et al., 2005; Wang, Zhang, 2007) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผลึกเดี่ยวมีค่ามากกว่าวัสดุเซรามิกแบบหลายผลึก โดยวัสดุทั้งสองมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 10^5 และ 10^4 (ที่ความถี่ 100 Hz และอุณหภูมิ 250 K) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO ทั้งสองชนิดนี้มีลักษณะคล้ายกันเป็นอย่างมาก โดยสามารถสรุปเป็นประเด็นที่สำคัญได้ดังต่อไปนี้ (1) เมื่อพิจารณาที่ความถี่ประมาณ 100–200 Hz ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 50 K (2) เมื่อลดอุณหภูมิลดต่ำกว่า 50 K ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่เดียวกันนี้มีค่าลดลงอย่างฉับพลันและมีค่าประมาณ 10^2 ที่อุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ในช่วงอุณหภูมิที่มีการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ทั้งการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกและแทนเจนต์ของการสูญเสียมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในทิศทางตรงกันข้ามกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ดังนั้นการลดลงฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกควรมีความสัมพันธ์กับการเกิดขดกราฟของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก หรือที่เรียกว่า การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (3) เมื่อเพิ่มความถี่ของสนามไฟฟ้าภายนอก ทั้งช่วงอุณหภูมิที่มีการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก รวมทั้งพีคของแทนเจนต์ของการสูญเสียมีการเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงขึ้น ดังนั้นการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO เป็นกลไกที่สามารถกระตุ้นด้วยความร้อน



ภาพที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แบบ (ก) ผลึกเดี่ยว และ (ข) วัสดุเซรามิกแบบหลายผลึก ที่ความถี่ต่างๆ (ดัดแปลงจาก Homes et al., 2001; Wang, Zhang, 2007 ตามลำดับ)

2.1.3 ผลของความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO สามารถแสดงพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกได้ และเป็นพฤติกรรมที่สามารถกระตุ้นด้วยความร้อน เพื่อให้ง่ายต่อการอธิบายและง่ายต่อความเข้าใจ การอธิบายพื้นฐานของกลไกการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO สามารถอธิบายได้โดยอาศัยพฤติกรรมการณ์เปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสมบัติทางไดอิเล็กตริก ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุฉนวนเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านกระบวนการโพลาไรเซชัน จากภาพที่ 2.7 เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิใด ๆ พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงจะมีค่าที่สูงในช่วงความถี่ต่ำ แต่เมื่อความถี่ของสนามที่ให้เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ได้โดยตรงว่า การโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าในวัสดุสามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ที่ความถี่ต่ำ แต่เมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นการตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านการโพลาไรเซชันสามารถตอบสนองได้น้อยมาก พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้ดังนี้ โดยทั่วไปการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าของการโพลาไรเซชันสามารถเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ช่วงหนึ่ง เรียกว่า “เวลาของการผ่อนคลาย (relaxation time)” ที่ความถี่ต่ำ การกลับทิศของสนามไฟฟ้ามีการใช้เวลาที่ยาวนานกว่าที่ความถี่สูง ดังนั้นการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ความถี่ต่ำจะสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เพราะเวลาของการกลับทิศของสนามยาวนานกว่าเวลาของการตอบสนอง เมื่อความถี่ของสนามเพิ่มมากขึ้น การกลับทิศของสนามใช้เวลาอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการโพลาไรเซชันไม่สามารถเกิดขึ้นได้ หรือสนามมีการกลับทิศก่อนที่จะมีการตอบสนองทางไฟฟ้า (เวลาของการกลับทิศของสนามน้อยกว่าเวลาของการตอบสนอง) ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.7 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ช่วงความถี่ที่สามารถก่อให้เกิดการตอบสนองทางไฟฟ้าหรือช่วงที่มีการโพลาไรเซชันเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์จะขยายออกไปในช่วงความถี่ที่สูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นพลังงานของระบบที่เกี่ยวข้องกับการตอบสนองทางไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการตอบสนองดังกล่าวนี้ลดลง (การโพลาไรเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ในเวลาที่รวดเร็วขึ้น หรืออัตราการโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้น) ดังนั้นถึงแม้ว่าความถี่จะสูงขึ้น (เวลาของการกลับทิศของสนามลดลง) แต่การโพลาไรเซชันอย่างสมบูรณ์ยังสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ต่อเนื่อง เนื่องจากการตอบสนองทางไฟฟ้าในสภาวะอุณหภูมิสูงจะใช้เวลาที่สั้นลงกว่าเดิม



ภาพที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงอุณหภูมิ 80 K ถึง 280 K สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 3 และ 48 ชั่วโมง ภาพแทรกด้านบนแสดงลักษณะพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ดัดแปลงจาก Krohns et al., 2008)

2.1.4 สาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของ CCTO

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในตอนต้นว่า วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก และสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่ม โดยกลุ่มแรกคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) และ BaTiO_3 ส่วนอีกกลุ่มหนึ่งคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบบริลแลกเซอร์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) และ $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางสำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองกลุ่มมีค่าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นข้อจำกัดสำหรับการประยุกต์ใช้งาน (Wu et al., 2002)

วัสดุออกไซด์เพอรอฟสไกต์ CCTO เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก (10^3 – 10^5) อีกทั้งยังเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250°C (Subramanian et al., 2000; Ramirez et al., 2000; Homes et al., 2001) ด้วยคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เป็นเลิศ ทำให้วัสดุดังกล่าวนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านการศึกษามูลฐานทางวิทยาศาสตร์และด้านการประยุกต์ใช้งาน และทำให้เกิดคำถามที่น่าสนใจตามมาคือ

(1) ทำไมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO จึงมีค่าที่สูงมาก

และ (2) ทำไมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจึงลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 K

เพื่อที่จะตอบคำถามดังกล่าวนี้จึงได้มีการศึกษาสมบัติทางต่าง ๆ ของ CCTO และในส่วน of ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้พบข้อมูลที่น่าสนใจสองประการที่เกี่ยวข้องกับการค้นหาคำตอบ

ดังกล่าว ประการแรกคือเกิดพีคของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2.6) ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ และประการที่สองคือ การเลื่อนตำแหน่งของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอย่างฉับพลันตามความถี่ (ภาพที่ 2.6) โดยลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ ดังนั้นสมมติฐานข้อแรกสำหรับการค้นหาความจริงของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO จึงมุ่งประเด็นไปที่สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ และเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ แต่สมมติฐานดังกล่าวนี้ต้องยุติลง เนื่องจากจากผลการศึกษาการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างเนื่องจากความร้อนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอน (Subramanian et al., 2000) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ความเข้มสูง (high-resolution X-ray) (Ramirez et al., 2000) พบว่าโครงสร้างของ CCTO ยังคงเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนเดิมและไม่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นตลอดช่วงอุณหภูมิของการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากผลดังกล่าวนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO ไม่มีสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก และในส่วนของ การทดสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ สามารถยืนยันได้ว่า CCTO ไม่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้ เนื่องจากเหตุผลสองประการคือ จากผลการศึกษาโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ (Subramanian et al., 2000; Ramirez et al., 2000) พบว่า ไอออนบวกของ Cu, Ca และ Ti ในโครงสร้างยังคงจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (no cation disorder) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิอย่างมากที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งตรงกันข้ามกับพฤติกรรมแบบคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss) ที่อุณหภูมิสูงของเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ (Moulson, Herbert, 2003)

สำหรับการค้นหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO นั้น มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้าถึงความเป็นไปได้ในแง่มุมต่างๆ อย่างกว้างขวาง โดยทุกกลุ่มได้มุ่งไปที่สองประเด็นหลัก โดยประเด็นแรก คือเกิดจากผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects) ซึ่งเป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการโครงสร้างผลึก (Subramanian et al., 2000) และอีกประเด็นมุ่งไปที่ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects) เช่นการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconducting grain, SG) และส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน (grain boundary) ทำให้ดูคล้ายกับว่าภายในเนื้อสารประกอบด้วยตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (internal-barrier-layer capacitor, IBL) โดยเกรนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดและชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรนทำหน้าที่เป็นไดอิเล็กตริก ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้เกิดได้ทั้งใน CCTO แบบหลายผลึกและแบบผลึกเดี่ยว โดยในกรณีของผลึกเดียวนั้น ขอบเกรนเกิดขึ้นบริเวณขอบเขตคู่ (twin boundary) ของหน่วยเซลล์ (Subramanian et al., 2000; Sinclair et al., 2002) และอีกหลายๆ ปัจจัยภายนอก เช่น การเกิดโพลาไรเซชันระหว่างผิว (interfacial polarization) ของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด (Lunkenheimer et al., 2004; Zhang, 2005) โดยรายละเอียดของการศึกษาในแต่ละประเด็นมีดังต่อไปนี้

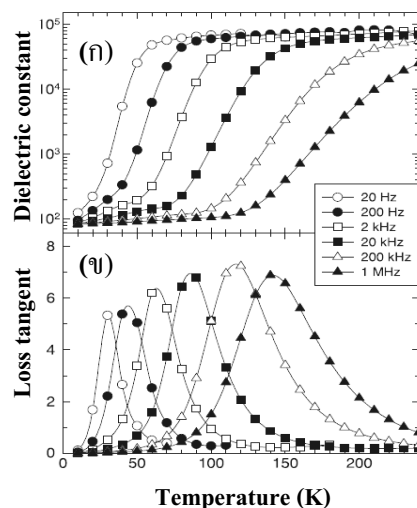
2.1.4.1 ผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects)

Homes et al. (2001) ได้รายงานการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของผลึกเดี่ยว (single crystal) CCTO ที่อุณหภูมิ -263 ถึง 27°C ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz ดังแสดงในภาพที่ 2.8 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงกว่า CCTO แบบหลายผลึกที่รายงานโดย Ramirez et al. (2000)

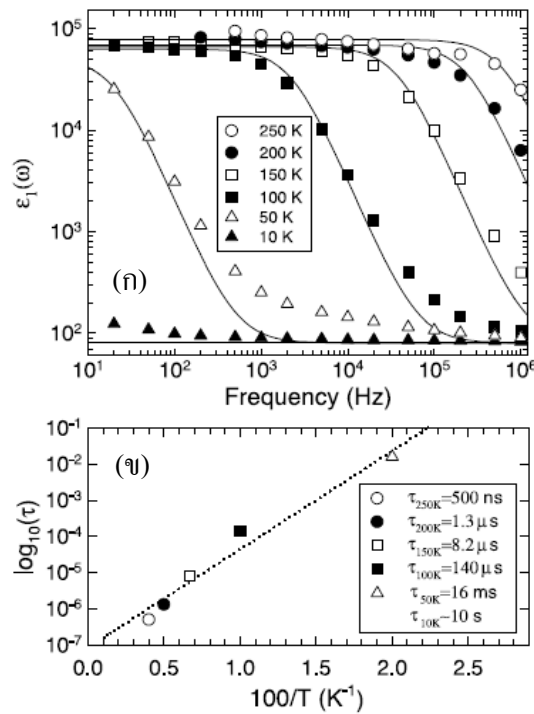
($\sim 10^4$) โดยมีค่าประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำ) แต่พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะคล้ายกับที่พบใน CCTO แบบหลายผลึก คือมีการเลื่อนตำแหน่งการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและยอดกราฟของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความถี่ เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยวสำหรับการอธิบายสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ได้มีการบ่งชี้ว่ากระบวนการทางกายภาพในระบบเกิดขึ้นเนื่องจากผลของธรรมชาติการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกตามแบบจำลองของเดบาย (Debye model) ซึ่งเป็นการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าและปรากฏอย่างเด่นชัดมากจากผลการทดลอง (ภาพที่ 2.9) การตอบสนองต่อความถี่ของไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายได้ดังสมการ (Homes et al., 2001)

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{P_0 \tau (1 + i\omega\tau)}{1 + i(\omega\tau)^2} \quad (2.1)$$

โดย $P_0 \tau = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ เมื่อ P_0 คือ ไดโพลโมเมนต์, ϵ_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูง, ϵ_0 คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ, τ คือเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และ $\omega = 2\pi f$ จากการปรับตัวแปรในแบบจำลองของเดบายให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 2.9(ก) ทำให้สามารถหาเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (relaxation time, τ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังภาพที่ 2.9(ข) พบว่าที่อุณหภูมิห้องเกิดการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกใช้เวลาอย่างรวดเร็ว ($\tau \leq 500$ ns) และเริ่มช้าลงตามการลดลงของอุณหภูมิ



ภาพที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของผลึกเดี่ยว CCTO ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz (ดัดแปลงจาก Homes et al., 2001)



ภาพที่ 2.9 (ก) แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากผลการทดลอง (จุด) กับแบบจำลองของเดบาย (เส้นทึบ) ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $100/T$ (ดัดแปลงจาก Homes et al., 2001)

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $100/T$ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากของ τ กับอุณหภูมิ โดย τ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้าและมีการเกิดโพลาริเซชันอย่างรวดเร็ว และจากความชันของกราฟดังกล่าวนี้สามารถนำมาคำนวณพลังงานกระตุ้นการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (activation energy, U) ได้ดังสมการ

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T) \quad (2.2)$$

เมื่อ k_B คือค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann constant) และ τ_0 คือ preexponential factor พบว่าพลังงานกระตุ้นการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีค่าเท่ากับ 54 meV

จากผลการศึกษาพฤติกรรมและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยว Homes et al. (2001) ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO เกิดโดยธรรมชาติของตัววัสดุเอง โดยอาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีพฤติกรรมที่คล้ายกับพฤติกรรมทางรีแลกเซอร์ และที่อุณหภูมิต่ำไดโพลไฟฟ้าในโดเมนระดับนาโนเมตรมีการกำลังลดของการเปลี่ยนแปลงต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ดังที่ปรากฏเด่นชัดในการเพิ่มขึ้นของ

เวลาของการรีแลกเซชัน และการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม การที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ทำให้ข้อเสนอดังกล่าวไม่ถูกต้องและเกิดคำถามที่ตามมาในการอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO

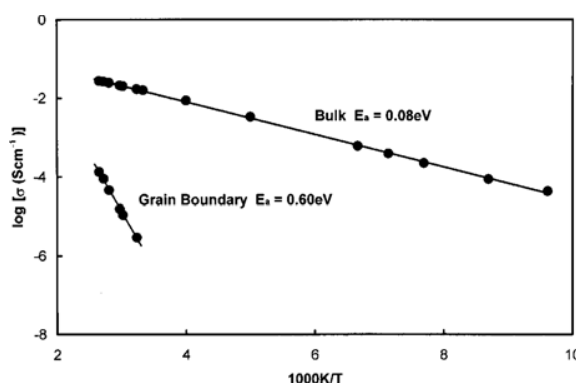
Subramanian et al. (2000) ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุดของ CCTO ในกลุ่มวัสดุ $ACu_3Ti_4O_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากโครงภายในสร้างผลึก โดยได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO กับการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} เทียบกับวัสดุ $BaTiO_3$ พบว่าการสมมาตรของตำแหน่ง Ti^{4+} ใน CCTO มีน้อยกว่าใน $BaTiO_3$ ส่งผลให้ความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนเฟสทางเฟอร์โรอิเล็กตริกเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ Ti^{4+} ลดลง และส่งผลให้เกิดแรงตึง (tension) ระหว่างพันธะของ Ti-O มากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการโพลาไรเซชัน (polarizability) เพิ่มขึ้น จากผลที่กล่าวมาทำให้การเปลี่ยนสถานะไปสู่สถานะเฟอร์โรอิเล็กตริกของ CCTO ถูกจำกัดโดยทรงแปดหน้าของ TiO_6 ที่เอียงในโครงสร้าง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเดียวกันกับ CCTO เช่น $CdCu_3Ti_4O_{12}$ และ $YCu_3Ti_3FeO_{12}$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองมีค่าที่น้อยมาก (Sinclair et al., 2002) จากข้อมูลดังกล่าวนี้ยังคงทำให้ข้อเสนอกี้กล่าวมาขึ้นต้นมีปัญหาและไม่สามารถอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ได้เช่นกัน

2.1.4.2 ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects)

เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุออกไซด์ที่ประกอบด้วย TiO_2 และ $(Ca, Sr, Ba)TiO_3$ เป็นวัสดุฉนวนที่สามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการลดจำนวนออกซิเจนในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้าของ $BaTiO_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ $10^{12} \Omega cm$ แต่ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,300^\circ C$ ภายใต้ความดันบรรยากาศของ $5\% H_2/95\% N_2$ ($\delta \leq 0.002$) สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $10 \Omega cm$ และการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในวัสดุเซรามิก โดยการให้ความร้อนสูงภายใต้ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศและเงื่อนไขที่เหมาะสมอื่น ๆ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นของฉนวนบาง ๆ ตามผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหรือเกิดตามแนวขอบเขตระหว่างเกรนและบริเวณภายนอกของแต่ละเกรนได้ โครงสร้างทางจุลภาคลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า IBLC ซึ่งการมีโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้จะมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าสูงมาก (Sinclair et al., 2002) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC

แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าในปัจจุบันตัวเก็บประจุที่ประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ที่พบในท้องตลาดทั่วไปส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วย $(Ba, Sr)TiO_3$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ย่างยากซับซ้อนและหลายขั้นตอน คือต้องสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ความดันบรรยากาศต่ำมาก อีกทั้งต้องควบคุมการแพร่ของออกซิเจนหรือต้องเจือสารด้วยไอออนต่าง ๆ เพื่อสร้างชั้นฉนวนระหว่างเกรน (Moulson, Herbert, 2003) ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงจุดนี้แล้ว ความเป็นไปได้ของ CCTO ที่จะมีการสร้างแบบ IBLC ค่อนข้างเป็นไปได้ยากมาก

อย่างไรก็ตาม Sinclair et al. (2002) ได้เสนอว่า มีความเป็นไปได้ที่ CCTO จะมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยได้ศึกษาสภาพนำไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าทั้งภายในเกรนและขอบเขตระหว่างเกรนของ CCTO โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (impedance spectroscopy) หลักการวิเคราะห์ คือ ใช้แบบจำลองของวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยวงจร RC แบบขนานสองชุดและแต่ละชุดต่อกันแบบอนุกรม โดยชุดแรกแทนส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำและชุดที่สองแทนส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน ผลการทดลอง (ที่อุณหภูมิห้อง) สามารถบ่งชี้ได้ว่า CCTO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีการตอบสนองทางไฟฟ้าสองส่วน คือ ส่วนของเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ($\rho_g \sim 62 \Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_g < 250 \text{ pFcm}^{-1}$) และส่วนของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน ($\rho_{gb} \sim 4.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$ และ $\epsilon_{gb} \sim 2.2 \text{ nFcm}^{-1}$) จากข้อมูลของสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถคำนวณค่าสภาพนำไฟฟ้าของเกรน (σ_g) และชั้นฉนวนระหว่างเกรน (σ_{gb}) และสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันได้ โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ กับ $1,000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ พบว่า $E_a(\sigma_g) = 0.08 \text{ eV}$ และ $E_a(\sigma_{gb}) = 0.60 \text{ eV}$ ดังแสดงในภาพที่ 2.10 ค่าที่ต่ำมากของ $E_a(\sigma_g)$ สอดคล้องกับค่าที่พบในสารกึ่งตัวนำไททาเนตเพอโรฟสไกต์ (semiconducting titanate perovskites) เช่น Li-BaTiO_3 และค่าความจุไฟฟ้าที่อุณหภูมิ -169°C ของเกรน (C_g) มีค่าประมาณ 9 pF/cm ($\epsilon \sim 110$) ซึ่งเป็นค่าที่เทียบเท่ากับวัสดุไททาเนตเพอโรฟสไกต์ (titanate perovskites) กลุ่มอื่นๆ เช่น CaTiO_3 , $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

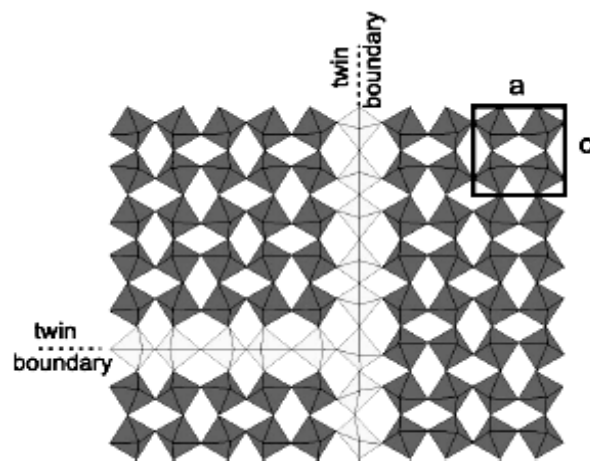


ภาพที่ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ กับ $1,000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ (ดัดแปลงจาก Sinclair et al., 2002)

เมื่อนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศ N_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเกรนไม่เปลี่ยนแปลง แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าของชั้นฉนวนระหว่างเกรนมีค่าลดลงจากเดิมมาก โดยมีค่าประมาณ $7 \text{ k}\Omega\text{cm}$ (ที่อุณหภูมิห้อง) สมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างวัสดุตัวอย่างที่เผาในอากาศและบรรยากาศ N_2 มีผลเนื่องมาจากปริมาณที่ต่างกันของออกซิเจนในโครงสร้างของเซรามิกที่

สังเคราะห์ได้ การจำกัดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ มีผลทำให้ความหนาของชั้นฉนวนระหว่างเกรนลดลง (Moulson, Herbert, 2003) ผลดังกล่าวนี้เป็นส่วนที่สำคัญอย่างยิ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO เนื่องจากมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ดังนั้น CCTO จึงเป็นตัวอย่างของไททานเตเพอโรฟสเฟ이트ที่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างแบบ IBLC ได้โดยขั้นตอนเดียว (one-step internal barrier layer capacitor)

จากการศึกษาสาเหตุของการเกิดชั้นฉนวนระหว่างเกรน พบว่ามีความเป็นไปได้ในการเกิด IBLC ได้สองกรณี คือ เกิดจากการสูญเสียของออกซิเจนและเกิดจากการทำปฏิกิริยาของออกซิเจนทำให้เกิดเป็นชั้นฉนวนเฟสที่สอง (Adams et al., 2002) จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ผลึกเดี่ยวพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงถึง 8×10^4 ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำกว่า 20 kHz (Homes et al., 2001) จากจุดดังกล่าวนี้เองส่งผลให้เกิดคำถามที่ตามมาคือ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเนื่องมาจาก IBLC จริงหรือไม่ และถ้าจริงเกิดขึ้นได้อย่างไร จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของนิวตรอนและรังสีเอกซ์ (neutron and X-ray diffraction) พบว่าโครงสร้างผลึกถูกแยกออกเป็นคู่ๆ โดยภายในผลึกประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ (twin boundary layer) ที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2.11 การเกิดองค์ประกอบของชั้นดังกล่าวนี้ขึ้นกับปริมาณของ Cu เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ขึ้นกับอัตราส่วนของ Cu/Ca ในโครงสร้างเป็นอย่างมาก (Subramanian et al., 2000) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ชั้นที่อยู่ระหว่างคู่ของหน่วยเซลล์มีผลทำให้เกิดโครงสร้างคล้าย IBLC ในผลึกของ CCTO ที่เป็นสาเหตุทำให้ผลึกเดี่ยวของ CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างผลึกเดี่ยวของ CCTO ที่ประกอบไปด้วยชั้นของขอบเขตคู่ภายในผลึกเดี่ยว (Kovel et al., 2002)

ในการศึกษาเพื่อหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สูงมากของ CCTO บนสมมติฐานของอิทธิพลภายนอก นอกเหนือจากการศึกษาในเรื่องของการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แล้วได้มีการศึกษาในแง่มุมอื่นๆ เพื่อยืนยันการมีค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สูงมากของ CCTO ว่ามีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic) ไม่ใช่เกิดจากธรรมชาติในตัวเอง และจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดโพลีกริกของ CCTO ยังขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดรวมทั้งความหนาของวัสดุตัวอย่าง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าการมีค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สูงของ CCTO เกิดจากการโพลาไรเซชันที่ผิว (interfacial polarization) ระหว่างอิเล็กโทรดกับวัสดุตัวอย่าง หรือที่ผิวของขอบเขตระหว่างเกรน โดยได้อธิบายในเทอมของ Maxwell-Wager relaxation (Lunkenheimer et al., 2004; Yang et al., 2005; Zhang, 2005; Liu et al., 2005) นอกจากนี้แล้วยังพบว่ามีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ไดโพลีกริกของ CCTO เช่น ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน (Zhang, 2005; Zang et al., 2005) ผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผง CCTO (Bender, Pan, 2005) และผลของการเจือสารและการคอมโพสิต CCTO ด้วยวัสดุต่างๆ โดยจะกล่าวอย่างละเอียดดังต่อไปนี้

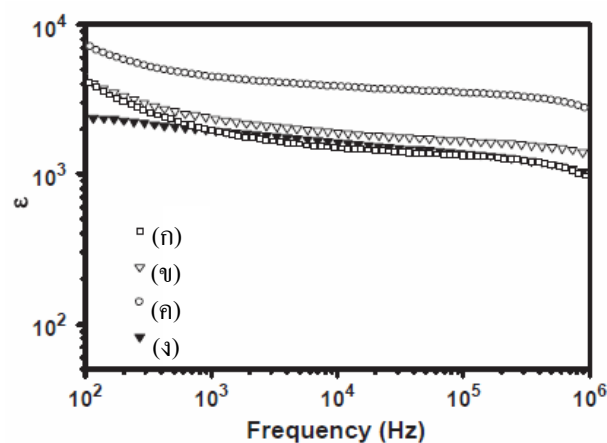
2.1.5 ผลของชนิดและวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดและความหนาของวัสดุตัวอย่างต่อสมบัติทางไดโพลีกริกของ CCTO

จากการศึกษารอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าค่าคงที่ไดโพลีกริกของ CCTO ขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด โดยวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพลทินัม (Pt) จะให้ค่าคงที่ไดโพลีกริกมากที่สุด เมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ (Yang et al., 2005) ดังแสดงในภาพที่ 2.12 ผลการทดลองดังกล่าวนี้เป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนว่าการมีค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สูงมากของ CCTO มีสาเหตุเนื่องจากปัจจัยภายนอก และจากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้โดยสมมติฐานการเกิดกำแพงศักย์แบบชอตคีย์² (Schottky barriers) ระหว่างอิเล็กโทรดและผิวหน้าของ CCTO (Lunkenheimer et al., 2004) ในเบื้องต้นรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดไม่สามารถเกิดเป็นรอยต่อแบบชอตคีย์ได้ เนื่องจากสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ผิวหน้าของ CCTO มีค่าสูงมาก ($1.2 \times 10^8 \Omega\text{cm}$) แต่ภายหลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผิวหน้ามีค่าลดลง โดยมีค่าประมาณ $3.1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ ซึ่งผลของการลดลงของสภาพต้านทานไฟฟ้า ส่งผลให้รอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดเกิดเป็นรอยต่อแบบชอตคีย์ได้ เมื่อโลหะที่ใช้ประติขั้วอิเล็กโทรดมีฟังก์ชันงาน (work function) ที่เหมาะสม โดยฟังก์ชันงานของเงินและแพลทินัมมีค่า 4.21 และ 5.36 eV ตามลำดับ ซึ่งในกรณีดังกล่าวนี้รอยต่อระหว่างแพลทินัมกับผิวหน้าของ CCTO ที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ มีโอกาสเกิดกำแพงศักย์แบบชอตคีย์ได้มากกว่ารอยต่อระหว่างเงินกับผิวหน้าของ CCTO ส่งผลให้ค่าคงที่ไดโพลีกริกของ CCTO ที่มีแพลทินัมเป็นอิเล็กโทรดมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีเงิน

² กำแพงศักย์แบบชอตคีย์ เกิดจากรอยต่อของผิวสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำกับโลหะที่มีคุณสมบัติในการรุกรองกระแส

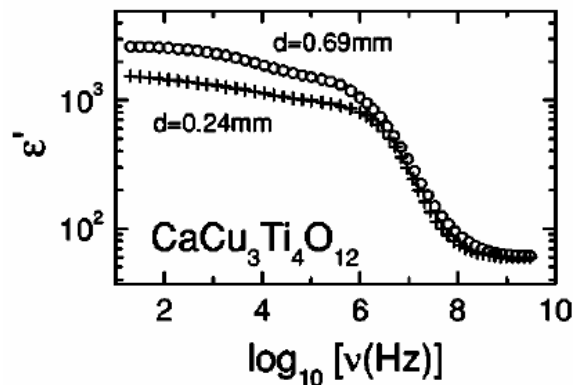
เป็นอิเล็กโทรด ในกรณี CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของพื้นผิว CCTO มีค่าสูงมาก ($4.3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$) ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีนี้มีค่าต่ำกว่าการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ เนื่องจากรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CCTO กับอิเล็กโทรดมีโอกาสเกิดรอยต่อแบบข้อตักยี่ได้น้อยที่สุด

นอกจากนี้แล้ว Lunkenheimer et al. (2004) ยังพบว่าความหนาของวัสดุตัวอย่างในขณะทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ดังแสดงในภาพที่ 2.13 โดยที่ความถี่ต่ำค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุตัวอย่างเดียวกันเมื่อมีความหนามากกว่าจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเมื่อวัสดุตัวอย่างถูกขัดให้บางลง จากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ไม่ได้มีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลในตัวเอง แต่เป็นผลเนื่องจากอิทธิพลจากภายนอก คือการมีโครงสร้างแบบ IBLC และการโพลาไรเซชันที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างกับอิเล็กโทรด รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง



ภาพที่ 2.12 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรดทำจากโลหะ และวิธีการเตรียมที่ต่างกัน

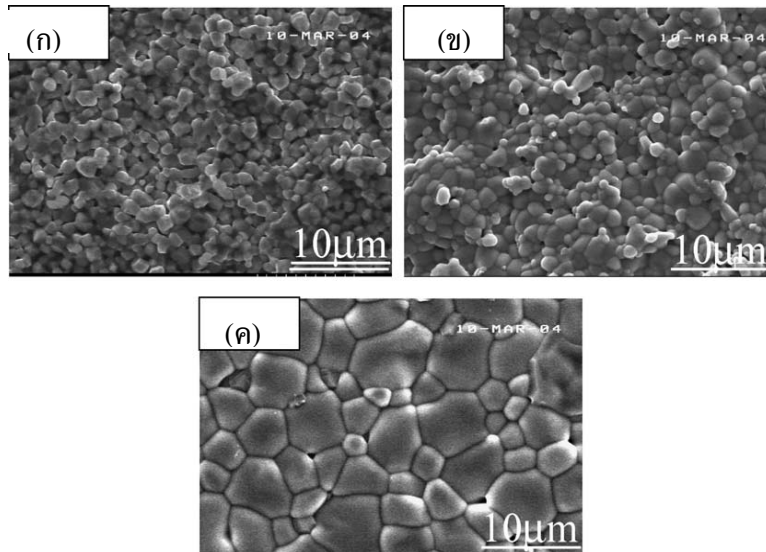
- (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (silver paint)
 - (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน
 - (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม
 - (ง) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม
- (ดัดแปลงจาก Yang et al., 2005)



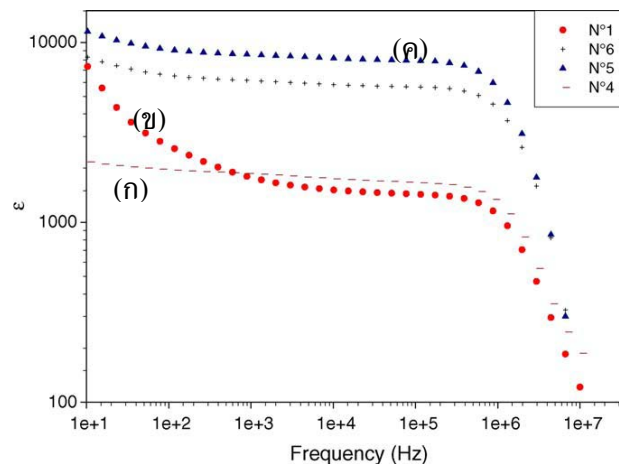
ภาพที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีความหนาต่างกัน (ดัดแปลงจาก Lunkenheimer et al., 2004)

2.1.6 ผลของขนาดเกรนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO (Brize et al., 2006)

การศึกษาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO โดยอาศัยสมมติฐานของการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC โดยมีแนวความคิดว่า ภายในโครงสร้างประกอบด้วยเกรนที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและมีชั้นฉนวนกั้นอยู่ระหว่างเกรนทำหน้าที่ป้องกันการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าที่สูงมาก จากแนวความคิดดังกล่าวนี้ ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริก และจากการศึกษาพบว่าขนาดของเกรนมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO (ภาพที่ 2.14) จากภาพที่ 2.15 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขนาดของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jha et al. (2003) ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 1 μm มีค่าประมาณ 3,000 และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sinclair et al. (2002) ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีขนาดเกรน 5 μm มีค่าประมาณ 9,000 โดยผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมานี้สามารถใช้เป็นข้อสนับสนุนตามแบบจำลองของ IBLC ในการอธิบายสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO



ภาพที่ 2.14 ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาที่ $1,000^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
 (ก) ขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ วัสดุผงแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 (ข) ขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ วัสดุผงแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
 (ค) ขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ วัสดุผงแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
 (ดัดแปลงจาก Brize et al., 2006)



ภาพที่ 2.15 ผลของขนาดเกรนต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO: (ก) วัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$, (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$, (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่มีขนาดเกรน $4.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ (ดัดแปลงจาก Brize et al., 2006)

2.1.7 ผลของกระบวนการเตรียมต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

การศึกษาวิทยาศาสตร์สาขาวัสดุศาสตร์ กระบวนการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกถือว่าเป็นพื้นฐานและเป็นขั้นตอนที่สำคัญเป็นอย่างยิ่ง กระบวนการเตรียมเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุในด้านต่างๆ เมื่อมีการตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุเซรามิกก็มักจะมีการเชื่อมโยงและอ้างอิงถึงกระบวนการเตรียมเสมอ ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ถือว่าผลของกระบวนการเตรียมเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญและมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก จากรายงานการศึกษาตลอดหลายปีที่ผ่านมาพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ทั้งผลึกเดี่ยว และหลายผลึกรวมทั้งฟิล์มบาง มีค่าอยู่ในช่วง 478 – 300,000 (Subramanian et al., 2000; Ramirez et al., 2000; Homes et al., 2001; Sinclair et al., 2002; Fang, Chen, 2003; Jha et al., 2003; Zhang et al., 2005; Bender, Pan, 2005) ได้เตรียมวัสดุเซรามิก CCTO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และได้ศึกษาผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยได้ศึกษาผลของ เทคนิคต่างๆ ของการผสมสารตั้งต้น อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิในการเผาผนึก เวลาของการเผาผนึก และผลของการให้ความร้อนแก่วัสดุตัวอย่างอีกครั้งในบรรยากาศอาร์กอนรวมทั้งศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สำหรับสารตั้งต้นที่ใช้คือ CaCO_3 (99.98%), CuO (99.5%) และ TiO_2 (99.5%) รายละเอียดและเงื่อนไขของการเตรียมวัสดุผงแต่ละชนิดสรุปได้ดังตารางที่ 2. 2 โดยวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์จะนำไปบดให้ละเอียดอีกครั้ง (ก่อนการขึ้นรูปและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่ละเอียดสำหรับปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยา วัสดุผงทั้งสามชนิดที่เตรียมได้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยความเค้นแบบแกนเดียวเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และมีความหนา 1.5 มิลลิเมตร วัสดุที่ผ่านการขึ้นรูปถูกนำไปเผาผนึก ในช่วงอุณหภูมิ 990–1100°C โดยใช้เวลา 3–16 ชั่วโมง โดยเลือกวัสดุเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลาเวลา 3 ชั่วโมงเป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบผลการทดลอง เงื่อนไขการเตรียมและสมบัติต่างๆ ของวัสดุตัวอย่างเซรามิก CCTO รวมทั้งผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกสรุปได้ดังตารางที่ 2.3

ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1,000°C ในบรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำมาทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มสูงถึง 10^6 ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 2.16 ภายหลังจากการนำวัสดุตัวอย่างไปเผาให้ความร้อนอีกครั้ง เมื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของ CCTO ด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างหรือไม่พบการเกิดขึ้นของเฟสที่สองและไม่พบการเปลี่ยนแปลงมวลและความหนาแน่น อีกทั้งลักษณะพื้นฐานของวัสดุเซรามิกยังคงมีลักษณะเช่นเดิม โดยการเพิ่มขึ้นอย่างมากของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอาจมีสาเหตุเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก โดยการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามด้วย (Bender, Pan, 2005)

ตารางที่ 2.2 เงื่อนไขการเตรียมวัสดุผง CCTO โดยวิธี SSR และลักษณะวัสดุผง

วัสดุผง	เทคนิคการผสมผง	ตัวกลาง	อุณหภูมิ (°C) และเวลา (ชั่วโมง) ในการแคลไซน์	ขนาดอนุภาคและลักษณะวัสดุผง
MP1	mortar and pestle	อะซิโตน (acetone)	960°C, 8 h แคลไซน์มากกว่า 2 ครั้ง จนกว่าจะได้เฟสที่บริสุทธิ์	1-3 μm , ไม่ตรวจพบการเกาะตัวกันของอนุภาคผง
AM1	attrition milling	น้ำบริสุทธิ์ผสมสารช่วยการกระจาย Tamol 901	ครั้งที่ 1 1,000°C, 8 h ครั้งที่ 2 930°C, 4 h ครั้งที่ 3 970°C, 4 h	2-3 μm , มีแนวโน้มของการเกิด การเกาะตัวกันของอนุภาคผง
AM2	attrition milling	น้ำบริสุทธิ์ผสมสารช่วยลดแรงตึงผิว Triton CF-10	ครั้งที่ 1 970°C, 8 h ครั้งที่ 2 940°C, 4 h	1-3 μm , ไม่ตรวจพบการเกาะตัวกันของอนุภาคผงและมีการกระจายตัวของอนุภาคผงอย่างสม่ำเสมอ

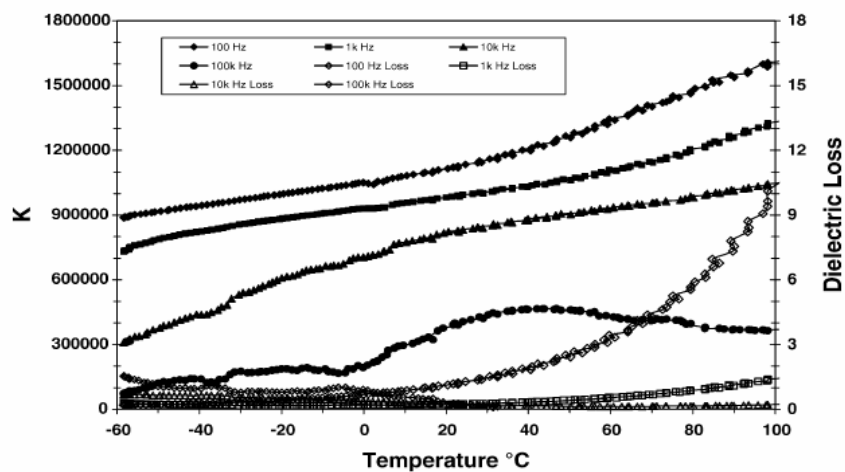
(Bender, Pan, 2005)

ตารางที่ 2.3 เงื่อนไขการเตรียมและสมบัติต่างๆ ของวัสดุเซรามิก CCTO โดยแผ่นฟิล์มที่อุณหภูมิ 1,100°C

วัสดุตัวอย่าง	วัสดุผงที่ใช้	เวลา (ชั่วโมง) ในการเผาผนึก	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ขนาดของเกรน (ไมโครเมตร)			ϵ_r	$\tan\delta$	% $\Delta\epsilon_r$ (%)
				Gs	Gb	Gs/Gb			
MP1-3	MP1	3	91.8	2.6 ± 0.2	30 ถึง 170	25/75	11,700*	0.047	±9.4
AM1-3	AM1	3	94.3	2.6 ± 1.5	30 ถึง 180	50/50	60,500	0.052	±16.9
AM1-16	AM1	16	94.5	เกิดการเติบโตของเกรนที่ผิดปกติ			109,800	0.052	±13.2
AM2-3	AM2	3	97	2.9 ± 0.5	15 - 60	10/90	95,800	-	-

(Bender, Pan, 2005)

หมายเหตุ Gs คือ ขนาดของเกรนเล็ก, Gb คือ ขนาดของเกรนใหญ่, Gs/Gb คือ อัตราส่วนของการเกิดเกรนเล็กต่อเกรนใหญ่ในวัสดุตัวอย่าง, ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz, % $\Delta\epsilon_r$ คือ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 100°C เทียบกับค่าที่อุณหภูมิ 22°C และความถี่ 1 kHz, 11,700* เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่รายงานโดย Subramanian et al. (2000)



ภาพที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ CCTO ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1000°C ภายใต้อากาศอาร์กอน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (ดัดแปลงจาก Bender, Pan, 2005)

2.1.8 ผลของการเจือและการคอมโพสิตต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO พบว่านอกเหนือจากปัจจัยที่ได้กล่าวมาแล้ว การเจือสารและการทำคอมโพสิตเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO (Capsoni et al., 2004; Chiodelli et al., 2004; Grubbs et al., 2005; Patterson et al., 2005; Kobayashi, Terasaki, 2005) โดยจากการศึกษาผลของการเจือสารเพื่อแทนที่ตำแหน่งของไอออนบวกในโครงสร้างของ CCTO พบว่าการเจือสารมีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งเป็นตารางแสดงค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าความต้านทานไฟฟ้าของเกรนและชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน

จากตารางที่ 2.4 พบว่าการเจือสารแทนที่ตำแหน่งของไอออนบวกมีผลน้อยมากต่อการเพิ่มความจุไฟฟ้าของเกรน โดย $8 < C_g < 16 \text{ pFcm}^{-1}$ (หรือ $90 < \epsilon_r < 180$) และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของชั้นฉนวนระหว่างเกรน (ตารางที่ 2.4) กับปริมาณของเฟสเจือปน CuO ที่พบในโครงสร้างหลังจากกระบวนการเตรียมวัสดุเซรามิก (ตารางที่ 2.5) พบว่าค่าความจุไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของชั้นระหว่างเกรนมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณเฟส CuO ที่ตรวจพบ (ยกเว้น Fe) โดยมีความเป็นไปได้ว่าเฟสของ CuO ที่แยกออกมาเป็นส่วนที่ช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าของชั้นฉนวนระหว่างเกรนเนื่องจากการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างทางจุลภาค เมื่อศึกษาสมบัติทางการขนส่ง (transport properties) โดยการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค³ (Seebeck coefficient) ของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่ามีค่าประมาณ

³ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงกำลังของการผันไฟฟ้าจากความร้อนของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน (thermoelectric material)

-99 ถึง -60 $\mu\text{V/K}$ ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400°C จากค่าดังกล่าวนี้แสดงว่าประจุพาหะใน CCTO คือ อิเล็กตรอน ค่าพลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันของเกรนที่คำนวณจากสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 0.07 eV ในขณะที่พลังงานกระตุ้นการรีแลกเซชันของชั้นฉนวนระหว่างเกรนที่คำนวณจากสภาพนำไฟฟ้ามีค่า ในช่วง 0.54 ถึง 0.76 eV

ตารางที่ 2.4 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ความจุไฟฟ้า และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ของเกรนและขอบเกรนในวัสดุ CCTO, $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (เมื่อ A = La และ Sr และ B = V, Cr, Mn, Ni, Fe และ Co)

วัสดุตัวอย่าง	เกรน			ชั้นระหว่างเกรน		
	ρ (Ωcm)	C (pFcm^{-1})	ϵ_g	ρ (Ωcm)	C (pFcm^{-1})	$\epsilon_{\text{gb,exp}}$
CCTO บริสุทธิ์	75	12	136	6.8×10^7	8700	98,000
La 2%	267	16	180	1.3×10^9	300	3,400
Sr 5%	158	14	158	1.3×10^8	2,300	26,000
Co 2%	88	12	136	1.4×10^7	5,200	59,000
Co 5%	112	13	147	3.1×10^6	13,000	147,000
Ni 2%	75	15	170	1.0×10^7	8,800	99,000
Ni 5%	207	11	124	1.1×10^6	10,000	113,000
Fe 2%	2.2×10^7	12	136	6.6×10^8	6,000	68,000
V 2%	5.3×10^6	8	90	3.1×10^8	400	4,500
Cr 2%	1.1×10^7	9	102	1.0×10^7	500	5,600
Fe 5%	1.5×10^7	10	113	13×10^7	4,000	45,000
Mn 2%	2.1×10^8	14	158	$\sim 1 \times 10^7$	-	-
Mn 5%	1.4×10^8	9	102	$\sim 4 \times 10^7$	-	-

(Capsoni et al., 2004)

ตารางที่ 2.5 ปริมาณสารเจือปน (% โดยน้ำหนัก) ที่ตรวจพบในวัสดุเซรามิก CCTO ที่เจือด้วยไอออนต่างๆ

สารที่เจือ	ปริมาณที่เจือ (%)	ปริมาณ CuO ที่ตรวจพบ (%)	ปริมาณ CaTiO_3 ที่ตรวจพบ (%)
------------	-------------------	--------------------------	---------------------------------------

CCTO บริสุทธิ์	–	0.5	–
La	2	–	–
	5	–	–
Sr	5	–	–
V	2	–	–
Cr	2	–	–
	5	1.5	–
Mn	2	–	–
	5	–	–
Fe	2	0.6	–
	5	2.3	–
Co	2	1.5	–
	5	4.6	0.7
Ni	2	1.7	0.6
	5	6.3	2.2

(Capsoni et al., 2004)

เนื่องจากการเจือสารด้วยไอออนของโลหะต่าง ๆ เพื่อแทนที่ตำแหน่งไอออนบวกของ CCTO สามารถเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ได้แต่วัสดุทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้มีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่สูงมากตามการเพิ่มของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ดังนั้นในการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO จึงใช้วิธีการทำคอมโพสิตกับวัสดุที่มีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ เช่นในระบบคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ (Kobayashi, Terasaki, 2005) และระบบคอมโพสิต CCTO/ZrO₂ (Patterson et al., 2005) ระบบคอมโพสิตทั้งสองสามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานได้ โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ มีค่าประมาณ 1,800 และ < 0.02 (ในช่วงความถี่ 10^2 – 10^5 Hz และช่วงอุณหภูมิ -53 ถึง 27°C) ตามลำดับ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/ZrO₂ มีค่าประมาณ 5,030 และ 0.016 (ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 KHz) ตามลำดับ การลดลงของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก มีผลเนื่องจาก CaTiO₃ และ ZrO₂ ที่คอมโพสิตใน CCTO เกิดการสะสมที่บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน และทำหน้าที่เป็นฉนวนกั้นระหว่างเกรนและชั้นดังกล่าวนี้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงมาก ส่งผลให้ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิตดังกล่าวนี้มีค่าลดลง

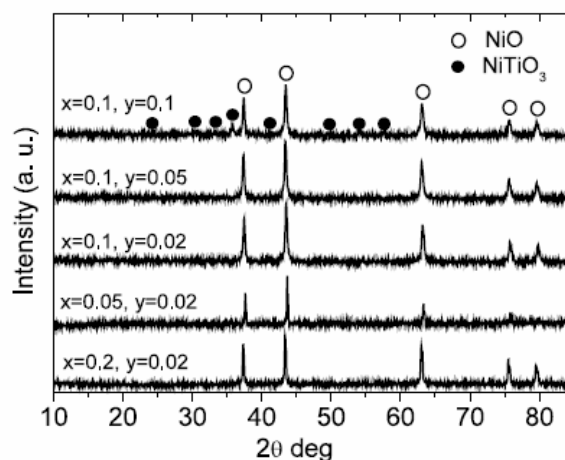
2.2 การสังเคราะห์และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ NiO ที่เจือด้วย Li และ Ti (LTNO)

2.2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างและการสังเคราะห์ LTNO

นิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide, NiO) เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมสูงอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างมากมาย โดย NiO บริสุทธิ์จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุฉนวน ‘Mott-Hubbard insulator’ ซึ่งเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำกว่า $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ แต่เมื่อเจือสารจำพวกเวเลนซ์อิเล็กตรอนเดี่ยว (monovalent) เช่น Li^+ เข้าแทนที่ Ni^{2+} ในโครงสร้าง NiO จะสามารถเพิ่มคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าให้สูงขึ้นได้

Wu et al. (2003) ได้รายงานการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ NiO ที่เจือสารด้วย Li และ Ti ($\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$, LTNO) โดยสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LTNO โดยวิธีสารตั้งต้นแบบซิเตรต (citrate precursor method) สำหรับกระบวนการเตรียม เริ่มต้นด้วยการผสมสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 และกรดซิตริก ในน้ำบริสุทธิ์ หลังจากนั้นเติมสาร $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$ ลงไปในสารละลายอย่างช้าๆ พร้อมกับให้ความร้อนและคนอย่างต่อเนื่องจนได้เจลแห้ง หลังจากนั้นนำเจลแห้งไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อมานำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร ขั้นตอนสุดท้ายนำสารตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

วัสดุเซรามิกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างเฟส โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ดังภาพที่ 2.17 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก LTNO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ NiO และไม่พบเฟสของ Li และ Ti (เมื่อปริมาณของ Ti น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.05 โมล) การเจือสาร NiO ด้วย Li ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ NiO น้อยมาก เนื่องจากรัศมีของเวเลนซ์คู่ (bivalent) ของไอออน Ni และ Li มีค่าใกล้เคียงกัน คือ $0.69 \text{ \AA}$ และ $0.68 \text{ \AA}$ ตามลำดับ ดังนั้นไอออนของ Li สามารถแทนตำแหน่งของไอออนของ Ni ในแลตทิซของโครงสร้างได้โดยปราศจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซ ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุตัวอย่าง LTNO จึงไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ Li ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ Ti มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 โมล จะสามารถตรวจพบเฟสที่สองเกิดขึ้นคือเฟสของ NiTiO_3 ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ได้ว่ามีเฟสที่สองเกิดขึ้นใน LTNO เมื่อโด๊ปด้วย Ti แต่สามารถตรวจพบได้น้อยมากจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เมื่อปริมาณของ Ti มีน้อยกว่า 0.05 โมล (Wu et al., 2003)

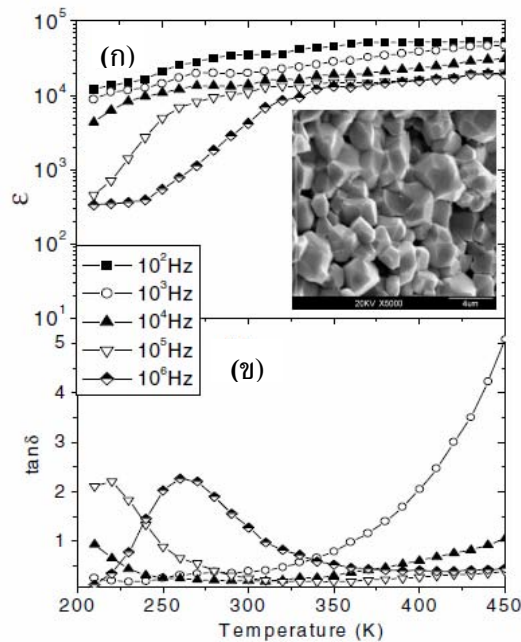


ภาพที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Wu et al., 2003)

2.2.2 ผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ LTNO

Wu et al. (2002) ได้รายงานการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO) ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz และวัดในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 200°C พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ LTNO มีค่าที่สูงมาก โดยมีค่าประมาณ 10^4 – 10^5 ตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด (ที่ความถี่ต่ำ) เมื่อพิจารณาที่ความถี่ต่ำกว่า 10 kHz พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด ดังแสดงในภาพที่ 2.18(ก) อย่างไรก็ตาม เมื่อความถี่สูงกว่า 10 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะลดลงอย่างฉับพลันเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง โดยลดลงประมาณ 100 เท่าของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูง

พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO มีลักษณะคล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเซรามิก CCTO (Ramirez et al., 2000; Homes et al., 2001) กล่าวคือมีการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำโดยไม่ได้มีสาเหตุเนื่องจากพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก (ไม่ตรวจพบการเปลี่ยนโครงสร้างเฟสเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ) แต่มีสาเหตุเนื่องจากผลของพลังงานความร้อนเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก ดังนั้น เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงไดโพลไฟฟ้าจะถูกตรึงและเฉื่อยต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ส่งผลให้การโพลาไรเซชันที่เกิดในโมเลกุลของสารลดกำลังลง โดยสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนจากการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก จากภาพที่ 2.18(ข) ยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกในแต่ละความถี่สอดคล้องกับการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2.18(ก)) และเมื่อความถี่ลดต่ำลง ยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเลื่อนตำแหน่งไปยังช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ผลของการเลื่อนตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่บ่งชี้ถึงการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยความร้อน เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิสูง ๆ พบว่าค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าสูงมาก โดยมีสาเหตุเนื่องจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรง (dc conductivity) ภายในเนื้อสาร และสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ

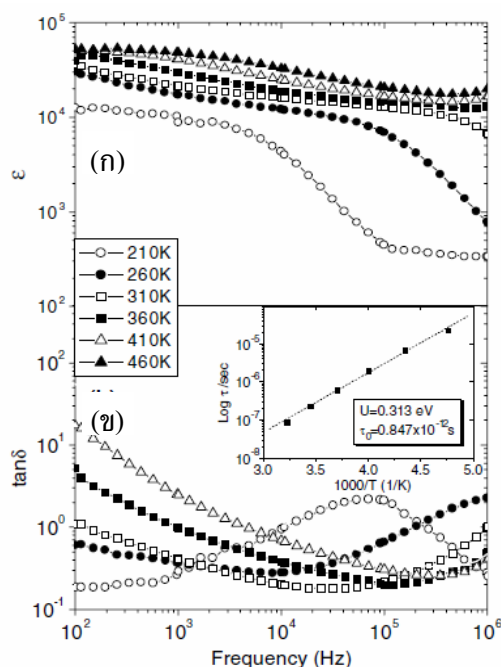


ภาพที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุ LTNO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM) (Wu et al., 2002)

เพื่อให้เกิดความเข้าใจพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของ LTNO ให้ดียิ่งขึ้น Wu et al. (2002) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก พบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2.19) สามารถอธิบายพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกได้โดยใช้แบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของเดบาย และจากผลของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ภาพที่ 2.19(ข)) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางเดียวกันกับการเพิ่มความถี่ ผลดังกล่าวนี้เป็นสิ่งที่แสดงถึงความสอดคล้องกับลักษณะของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก จากข้อมูลของการศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก สามารถคำนวณหาเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (dielectric relaxation time, τ) ได้โดยการปรับตัวแปรในแบบจำลองของเดบายให้ได้กราฟตรงกับกราฟจากข้อมูลของผลการทดลอง

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\tau)$ กับ $1000/T$ (ภาพแทรกในภาพที่ 2.19(ข)) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นไดโพลไฟฟ้าและมีการเกิดโพลาริเซชันอย่างรวดเร็ว จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\tau)$ กับ $1000/T$ และจากสมการที่ (6.2) สามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (U) ได้จากความชันของกราฟ และพบว่า $U = 0.313$ eV ซึ่งค่าของ U นี้มีค่าใกล้เคียงกับค่า $E_a = 0.309$ eV ซึ่งเป็นพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO ซึ่งบ่งชี้ว่าเกิด

การกระตุ้นด้วยความร้อนอย่างรุนแรงของกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกจนมีความสัมพันธ์อย่างมากกับการนำไฟฟ้าภายในเกรน



ภาพที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของ LTNO ที่อุณหภูมิต่างๆ (ภาพแทรกแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\tau)$ กับ $1000/T$) (ดัดแปลงจาก Wu et al., 2002)

2.2.3 สาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงของ LTNO (Wu et al., 2002)

LTNO จัดเป็นวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยค่าประมาณ 10^5 ซึ่งเป็นค่าที่เทียบเท่ากับค่าที่พบในกลุ่มวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ ไกลๆ กับอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) จากพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก บ่งชี้ว่ากลไกของการเกิดโพลาไรเซชันใน LTNO ไม่ได้เกิดขึ้นจากพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิเล็กตริก โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ LTNO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC

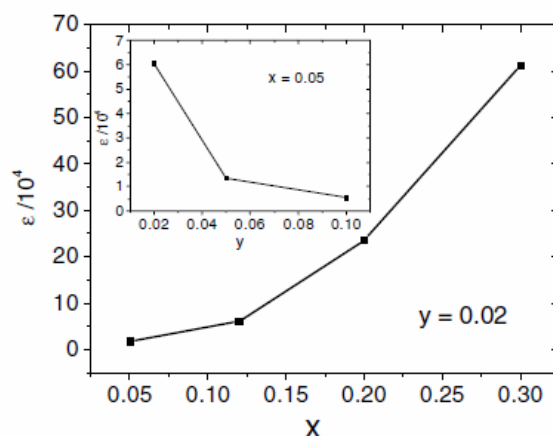
จากผลการศึกษาลักษณะผิวหน้าและการวิเคราะห์พื้นผิวยักษ์ของวัสดุเซรามิก LTNO พบว่า Ti ที่เสริมเข้าไปใน NiO สามารถตรวจพบได้ในปริมาณมากที่บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน แต่ตรวจพบได้น้อยมากที่บริเวณภายในเกรน ส่วน Li สามารถตรวจพบได้ในปริมาณมากภายในเกรน ดังนั้นภายในเกรนจึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (NiO ถูกเจือด้วย Li) ในขณะที่บริเวณขอบเขตระหว่างเกรนซึ่งมีปริมาณ Ti จำนวนมากมีสมบัติเป็นฉนวนและทำหน้าที่ขวางกั้นการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน เมื่อพิจารณาโครงสร้างของ LTNO ในระดับจุลภาค

พบว่ามีความคล้ายกับตัวเก็บประจุอย่างง่ายที่ประกอบด้วยแผ่นตัวนำคู่ขนานภายในบรรจุด้วยฉนวน (ไดอิเล็กตริก) ลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาควัดกล่าวนี้เรียกว่า IBLC และจากแบบจำลองอย่างง่ายของ IBLC ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่างมีค่าดังสมการ

$$\varepsilon_r \approx \frac{\varepsilon_{gb}d}{t} \quad (2.3)$$

เมื่อ d คือ ขนาดของเกรน (มีค่าประมาณ 2-5 μm ดูได้จากภาพถ่าย SEM), t คือ ความหนาของชั้นฉนวนบริเวณขอบเขตระหว่างเกรน (grain boundary layer) และ ε_{gb} คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของชั้นฉนวนและมีค่าประมาณ 10-50

จากสมการที่ (2.3) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกจะมีค่าลดลงเมื่อความหนาของชั้นฉนวนเพิ่มขึ้น และความหนาของชั้นฉนวนภายใน LTNO จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ti ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังแสดงในภาพแทรกที่ 2.20 นั่นคือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ Ti ที่ใช้เสริมมีค่าเพิ่มมากขึ้น และในทางตรงกันข้ามค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ LTNO จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของ Li ที่เพิ่มขึ้น (ในภาพที่ 2.20) ซึ่งหมายถึงการเพิ่มปริมาณของ Li เป็นการเพิ่มปริมาณของพาหะตัวนำภายในเกรน (เกรนมีสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้น) และเมื่อวาง LTNO ในสนามไฟฟ้าจะส่งผลให้เกิดการสะสมของประจุ ณ บริเวณผิวทั้งสองด้านของชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ LTNO มีค่าสูงมาก นอกจากนี้แล้วยังพบว่าปริมาณของ Li และ Ti ที่เสริมมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก แม้ว่าพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ชนิดอื่นๆ (ปริมาณของ Li < 0.3 โมล และ Ti < 0.1 โมล) จะมีลักษณะคล้ายกับภาพที่ 2.20 แต่อุณหภูมิ ณ ตำแหน่งยอดกราฟของค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่ความถี่หนึ่งๆ จะเกิดที่ตำแหน่งอุณหภูมิที่ต่ำกว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ Li หรือลดปริมาณของ Ti

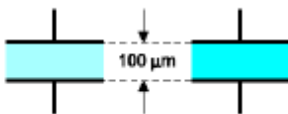
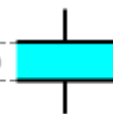
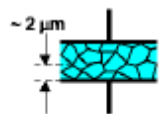


ภาพที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ กับปริมาณของ Li และ Ti (ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz) (ดัดแปลงจาก Wu et al., 2002)

2.3 การประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก

วัสดุไดอิเล็กตริกหรือฉนวนเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าหรือมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงมาก จากคุณสมบัติพื้นฐานดังกล่าวนี้ทำให้ไดอิเล็กตริกบางชนิดถูกนำมาใช้งานโดยตรง คือหน้าที่เป็นวัสดุป้องกันการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วไดอิเล็กตริกยังเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์พื้นฐานทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ตัวเก็บประจุ โดยตัวเก็บประจุที่พบตามท้องตลาดทั่วไปสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับรูปร่างและชนิดของสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริก ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุทุกชนิดจะขึ้นกับค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์ ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 2.21

จากภาพที่ 2.21 และตารางที่ 2.6 และ 2.7 สามารถพิจารณาได้ว่า มีความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และสามารถจัดตัวเก็บประจุดังกล่าวนี้อยู่ในตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 แม้ว่าตัวเก็บประจุทั้งสองกลุ่มนี้ได้มีการใช้งานมาอย่างยาวนาน แต่วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มี BaTiO_3 เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก อีกทั้งวัสดุดังกล่าวนี้มีการบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง (complex multi-step processing) ในขณะที่ CCTO ใช้กระบวนการเตรียมที่ง่าย (one-step processing) (Sinclair et al., 2002) มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก (ประมาณ -200 ถึง 300°C) ด้วยเหตุนี้จึงก่อให้เกิดความหวังในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุที่สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้นและใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำลง แต่ปัญหาของการนำ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ คือ การมีค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สูง โดยค่าที่เหมาะสมสำหรับวัสดุไดอิเล็กตริกที่นำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บกลุ่มที่ 2 และ 3 ควรมีค่าอยู่ในช่วง $0.01-0.05$ ดังแสดงภาพที่ 2.22 และจากผลการศึกษาความเป็นไปในการนำวัสดุ CCTO มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ (Kobayashi, Terasaki, 2005) ดังแสดงดังภาพที่ 2.22 พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต CCTO/ CaTiO_3 จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R ได้ โดยวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุกลุ่มดังกล่าวนี้ประกอบไปด้วย BaTiO_3 และ $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ซึ่งวัสดุทั้งสองนี้ได้ถูกใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต CCTO/ CaTiO_3 พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO/ CaTiO_3 คือ $\pm 1.0\%$ ซึ่งเป็นค่าที่น้อยที่สุดในกลุ่มวัสดุที่สามารถประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุมาตรฐานแบบ X5R และ X7R อีกทั้งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าอีกด้วย ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า CCTO/ CaTiO_3 จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดในกลุ่ม X5R และ X7R และที่สำคัญอย่างยิ่งการเตรียมวัสดุ CCTO/ CaTiO_3 ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นในกลุ่มเดียวกัน เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่าย ไม่ต้องควบคุมในเรื่องของความดันบรรยากาศ และใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำกว่าวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม

	Class I	Class II	Class III boundary layer	multilayer capacitor
				
mat.:	paraelectric materials	ferroelectric mat. based on BaTiO ₃	ferroelectric mat. doped BaTiO ₃	type 1 or type 2
ϵ_r	20 ... 200	1000 ... 16000	$\epsilon_{eff} \approx 10^5$	as type 1 or 2
$\tan \delta$	0,2 ... 5·10 ⁻³	10 ... 20·10 ⁻³	20 ... 50·10 ⁻³	as type 1 or 2
C	1 pF ... 1 nF	0,2 ... 22 nF	10 ... 100 nF	10 pF ... 10 nF (type 1) 1 nF ... 1 μF (type 2)
P*	$\alpha_{el} + \alpha_{ion}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or} + \alpha_{RL}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} (+ \alpha_{or})$
*polarization mechanism				

ภาพที่ 2.21 ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกกลุ่มต่างๆ (Moulson, Herbert, 2003)

ตารางที่ 2.6 ประสิทธิภาพต่อหน่วยปริมาตร (volumetric efficiency) และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บประจุชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวเก็บประจุ (Capacitor type)	ประสิทธิภาพต่อหน่วย ปริมาตร (Volumetric efficiency) ($\mu\text{F cm}^{-3}$)	พลังงานที่ใช้ต่อหน่วย ปริมาตร (mJcm^{-3})
Electrolytics		
Aluminium	10	500
Tantalum chip	600	30
Double layer carbon(Supercapacitors)	$\sim 3 \times 10^6$	$\sim 2,500$
Polymer film		
Wound	0.02-2	1-10
Multilayer polymer	~ 5	~ 1
Single layer ceramic		
NP0/C0G	$\sim 10^{-4}$	0.25
Z5U/Y5V	8×10^{-2}	1.5
Ceramic multilayer		
NP0/C0G	0.5	1.5
X7R	30	35
Z5U/Y5V	300	40

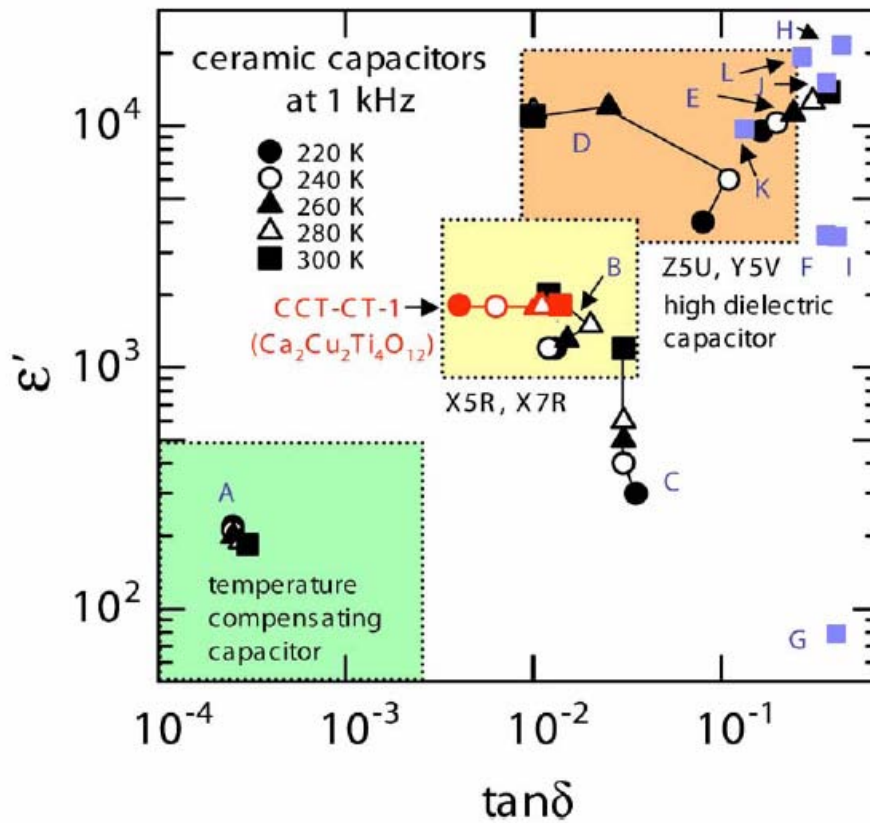
(Moulson, Herbert, 2003)

ตารางที่ 2.7 รหัสของตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 2 และ 3 สำหรับการเลือกใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าต่างๆ

EIA Code	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	EIA Coded	การเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้า (%)
X5	-55 ถึง +85	D	± 3.3
X7	-55 ถึง +125	E	± 4.7
X8	-55 ถึง +150	F	± 7.5
Y5	-30 ถึง +85	P	± 10
Z5	+10 ถึง +85	R	± 15
		S	± 22
		T	-33 ถึง +22
		U	-56 ถึง +22
		V	-82 ถึง +22

(Moulson, Herbert, 2003)

หมายเหตุ EIA (Electronics Industries Alliance) Codes D-R คือกลุ่ม 2 และ EIA Codes S-V คือกลุ่ม 3 ตัวอย่าง เช่น Z5U คือ ตัวเก็บประจุกลุ่ม 3 ที่ต้องการใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 10 °C ถึง 85°C และมีการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าไม่เกิน -56% ถึง +22%



ภาพที่ 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริกที่ใช้ประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ และความเป็นไปได้ในการนำวัสดุเซรามิกคอมโพสิต CCTO/CaTiO₃ (CCT-CT-1 หรือ Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂) มาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุ : (A) CaTiO₃, (B) BaTiO₃, (C) Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃, (D) Pb(Ma_{1/3}Nb_{2/3})O₃, (E) CCTO, (F) CaCu_{2.97}Mn_{0.03}Ti₄O₁₂, (G) CaCu_{2.94}Mn_{0.06}Ti₄O₁₂, (H) Ca_{0.95}Na_{0.05}Cu₃Ti₄O₁₂, (I) Ca_{0.95}La_{0.05}Cu₃Ti₄O₁₂, (J) Ca_{0.95}Sr_{0.05}Cu₃Ti₄O₁₂, (K) CaCu₃Ti_{3.8}Sn_{0.3}O₁₂ และ (L) CaCu_{2.85}Zn_{0.15}Ti₄O₁₂ (Kobayashi, Terasaki, 2005)

นอกจากการประยุกต์ใช้งานวัสดุไดอิเล็กตริกในการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ คือ สิ่งประดิษฐ์ความจำ (memory devices) ดังเช่น DRAM (Dynamic Random Access Memory) ซึ่งเป็นหน่วยความจำที่มีความจุสูง โดยโครงสร้างภายในประกอบด้วยทรานซิสเตอร์และชั้นของตัวเก็บประจุ (capacitance layer) ดังนั้นการบันทึกข้อมูลลงบน DRAM ก็คือการถ่ายประจุไฟฟ้าไปเก็บไว้ในเซลล์ของตัวเก็บประจุนั่นเอง แต่การที่ภายใน DRAM ประกอบด้วยเซลล์ของตัวเก็บประจุซึ่งทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมของประจุอันเนื่องมาจากการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้น (Waser, 2003) ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ DRAM จึงต้องพัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกควบคู่กันไปด้วย ความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุที่อยู่ใน DRAM สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$C_S = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A_S}{t_{phys}} \quad (2.4)$$

เมื่อ C_S คือความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM, ε_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์เซลล์ตัวเก็บประจุ, A_S คือพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด และ t_{phys} คือความหนาของของชั้นไดอิเล็กตริกภายในเซลล์ จากสมการที่ 2.4 พบว่าถ้าต้องการเพิ่มความจุไฟฟ้าของเซลล์ใน DRAM ต้องเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรดและลดความหนาเซลล์ตัวเก็บประจุภายใน DRAM และใช้วัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและสามารถเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ แต่ในการใช้งานในปัจจุบันซึ่งต้องการ DRAM ให้มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นจึงไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ของอิเล็กโทรด การเพิ่มความจุไฟฟ้าภายใน DRAM จึงต้องการวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ ทำให้การพัฒนาปรับปรุงสมบัติของ DRAM สืบเนื่องมาจากการค้นพบ CCTO และ LTNO ทำให้วัสดุดังกล่าวนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการที่จะนำมาประดิษฐ์เป็นเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM เนื่องจากวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงโดยเฉพาะอย่างยิ่ง CCTO สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางได้โดยพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกยังคงมีลักษณะเหมือนเดิมทุกประการและมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ในช่วง $10^3 - 10^4$

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์วัสดุผงของ CCTO

การสังเคราะห์วัสดุอนุภาคระดับนาโนของ CCTO ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีอย่างง่าย 3 วิธี คือ วิธีโซลเจลแบบพีวีเอ (PVA-sol gel solution) วิธีไข่ขาว (egg white) และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน (polymerized complex method) โดยรายละเอียดของวิธีการเตรียมแต่ละวิธีสรุปได้ดังต่อไปนี้

3.1.1 วิธีโซลเจลแบบพีวีเอ

สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ คือ poly(vinylalcohol) (PVA) ($M_n = 72,000$), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) และ Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%) เริ่มต้นการเตรียมด้วยการเตรียมสารละลายของ PVA 5% ในน้ำบริสุทธิ์ โดยคนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 °C จนกระทั่งได้เจลใสของพอลิเมอร์ PVA จากนั้นเติมไอออนโลหะของสารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และสารละลายไททาเนียม ลงในสารละลายดังกล่าวนี้ และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 100 °C จนกระทั่งได้เจลแห้ง เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปอบให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C ในอากาศเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

3.1.2 วิธีไข่ขาว

สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีไข่ขาว คือ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) และ Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%) และไข่ขาว เริ่มต้นการเตรียมด้วยการเตรียมสารละลายของไข่ขาว (60 mL) ในน้ำบริสุทธิ์ (40 mL) โดยคนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งได้สารละลายใส จากนั้นเติมไอออนโลหะของสารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และสารละลายไททาเนียม ลงในสารละลายของไข่ขาวดังกล่าวนี้ และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 100 °C จนกระทั่งได้เจลแห้ง เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปอบให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C ในอากาศเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

3.1.3 วิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน

สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผง CCTO โดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน คือ citric acid (99.7%), ethylene glycol (99.5%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) และ Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%) เริ่มต้นการเตรียมด้วยการเตรียมสารละลายของ citric acid ใน ethylene glycol ในอัตราส่วน 4 : 16 โดยโมล โดยคนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 °C จากนั้นเติมไอออนโลหะของสารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และสารละลายไททาเนียม ลงในสารละลายดังกล่าวนี้ และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 280 °C จนกระทั่งเกิดเป็นเจลใสสีน้ำเงิน เจลที่ได้ถูกนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปอบให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C, 700 °C และ 800 °C ในอากาศเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

3.2 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO สามารถสังเคราะห์ได้โดยเริ่มต้นด้วยการนำวัสดุอนุภาคนาโนของ CCTO ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธีนี้ นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดแผ่นกลม โดยการอัดเม็ดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว จากนั้นนำเม็ดสารที่ได้จากการขึ้นรูปไปเผาในเตาเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมงในอากาศ

3.3 การสังเคราะห์วัสดุอนุภาคระดับนาโนของ LTNO

การสังเคราะห์วัสดุอนุภาคระดับนาโนของ LTNO ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีอย่างง่าย 3 วิธี คือ วิธีโซลเจลแบบพืวีเอ (PVA-sol gel solution) วิธีการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition method) และวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis method) โดยรายละเอียดของวิธีการเตรียมแต่ละวิธีสรุปได้ดังต่อไปนี้

3.3.1 วิธีโซลเจลแบบพืวีเอ

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของวัสดุ LTNO โดยวิธีโซลเจลแบบพืวีเอ คือ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), LiNO_3 (98%), Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$) (99%), citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%) และ polyvinyl alcohol (PVA) ($[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$, $M_n = 72000$) เริ่มต้นด้วยการเตรียมสารละลายของ PVA และ citric acid ในน้ำบริสุทธิ์ และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 200 °C จนกระทั่งได้เจลสีหนืด จากนั้นเติมไอออนโลหะของสารตั้งต้น $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 และสารละลายไททาเนียมลงในสารละลาย PVA ดังกล่าวนี้อีก และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 280 °C จากนั้นนำเจลแห้งไปอบที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปบดให้ละเอียดและนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

3.3.2 วิธีการสลายตัวทางความร้อน

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคของ LTNO โดยวิธีโซลเจลแบบพืวีเอ คือ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (97.0%) และ Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$) (99%) การเตรียมสารโดยวิธีดังกล่าวนี้เป็นวิธีการเตรียมวัสดุที่มีความง่าย เริ่มต้นด้วยการละลายสารตั้งต้นทั้งสามชนิดลงในน้ำบริสุทธิ์ และนำสารละลายดังกล่าวไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

3.3.3 วิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของวัสดุ LTNO โดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส คือ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), LiNO_3 (98%), Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$) (99%), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ และ acrylic acid เริ่มต้นด้วยการละลายสารตั้งต้นของ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), LiNO_3 (98%) และ $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ ลงในสารละลายของ acrylic acid ที่ผสมกับน้ำบริสุทธิ์ด้วยอัตราส่วน 70 : 30 โดยน้ำหนัก ด้วยการคนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 100 °C จากนั้นเติมสารละลาย 5% ของ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ในน้ำบริสุทธิ์ ลงในสารละลายของไอออนของโลหะของสารตั้งต้น

จากนั้นนำเจลที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปบดให้ละเอียดและนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิประมาณ 700 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.4 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LTNO

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LTNO สามารถสังเคราะห์โดยเริ่มต้นด้วยการนำวัสดุอนุภาคนาโนของ LTNO ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธีนี้ นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดแผ่นกลม โดยการอัดเม็ดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว จากนั้นนำเม็ดสารที่ได้จากการขึ้นรูปไปเผาผนึกเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LTNO ในช่วงอุณหภูมิ 1200–1280 °C ในอากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

สำหรับการเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ คือ (Li,Fe)NiO, (Li,Al)NiO, และ (Li,V)NiO ได้เตรียมโดยวิธีการเหล่านี้แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจาก $C_{16}H_{28}O_6Ti$ เป็น $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $C_{10}H_{14}O_5V$ และ $C_2H_5O_4Al$ ตามลำดับ

3.5 การเตรียมวัสดุผงและวัสดุเซรามิก CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต

วัสดุผง CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต จะเตรียมด้วยวิธีเซรามิกแบบดั้งเดิม (conventional powder processing route) โดยใช้อัตราส่วนเป็น $(1-x)CCTO-xLTNO$ โดยที่ $0.10 \leq x \leq 0.5$ ในการเตรียมทำโดยการนำวัสดุผง CCTO ผสมกับ LTNO ในเอทานอลและทำการบดด้วยลูกบด ZrO_2 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำวัสดุคอมโพสิตของ CCTO-LTNO ไปให้แห้ง ตามด้วยบดและร่อนเพื่อให้ได้วัสดุผง CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต วัสดุผงนาโนคอมโพสิตที่ได้ถูกนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดแผ่นกลม โดยการอัดเม็ดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C ในอากาศเป็นเวลา 6 และ 16 ชั่วโมง

3.6 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO สามารถสังเคราะห์โดยเริ่มต้นด้วยการนำวัสดุผงของ CuO ที่มีความบริสุทธิ์สูง (99.999%) จากบริษัท Cerac นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดแผ่นกลม โดยการอัดเม็ดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว จากนั้นนำเม็ดสารที่ได้จากการขึ้นรูปไปเผาผนึกเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO ที่อุณหภูมิ 920–980 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงในอากาศ

3.7 การศึกษาลักษณะของวัสดุผง CCTO และ LTNO

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

3.7.2 X-ray diffraction (XRD) เทคนิค XRD จะถูกใช้เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (crystal phase identification) และยังสามารถหาขนาดของผลึก (crystallite size, D) ได้โดยพิจารณาจาก line broadening ของพีค XRD ที่เกิดขึ้นและใช้สมการของ Scherrer (Scherrer formula) คำนวณหา D จาก

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

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

$$\beta = \sqrt{\beta_0^2 - \beta_i^2} \quad (3.2)$$

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

3.7.3 Raman Spectroscopy (RS) เทคนิค RS ใช้ศึกษาองค์ประกอบเฟสและโครงสร้างของวัสดุ

3.7.4 FT-Infrared Spectroscopy (FT-IR) ใช้สำหรับศึกษาเพื่อหาข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับวิธีที่โมเลกุลที่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดว่าเกาะเป็นพันธะกันกับผิว และยังบอกข้อมูลทางโครงสร้างของแข็งอีกด้วย

3.7.5 SEM และ TEM เทคนิค SEM และ TEM ใช้สำหรับหาขนาดอนุภาคและลักษณะสัญญาณของวัสดุผง

3.8 การศึกษาลักษณะของวัสดุ CCTO, LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิตที่ผ่านการเผาผนึก

วัสดุผงที่เตรียมได้จะถูกนำมาอัดขึ้นรูปและศึกษาพฤติกรรมของการเผาผนึก (sintering) วัสดุผง CCTO เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200°C ในอากาศ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการลดและเพิ่มอุณหภูมิต่ำๆ (~ 3 °C/นาที่) ส่วน LTNO เผาผนึกที่อุณหภูมิประมาณ 1280 °C ในอากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิ 3 °C/นาที่ และวัสดุ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต เผาผนึกที่อุณหภูมิประมาณ 1100°C ในอากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง วัสดุที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะถูกศึกษาลักษณะโดยเทคนิค XRD, Raman Spectroscopy และวัสดุตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำไปศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) โดยเทคนิค SEM และ TEM

3.9 การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้

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

3.10 การศึกษาอิทธิพลของ heat treatment ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก

การศึกษาอิทธิพลของ heat treatment ทำโดยการ annealing วัสดุ CCTO, LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิตที่ผ่านการเผาผนึกแล้ว ในบรรยากาศก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอน และ/หรือไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 1000 °C เวลาต่างกัน 5, 10, 15 ชั่วโมง จากนั้นทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่ได้ทำ heat treatment

3.11 การศึกษาอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก

การศึกษาอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกทำโดยการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO, LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิตที่ผ่านการเผาผนึกแล้ว และผ่านการเผาผนึกและ heat treatment โดยใช้ระบบวัดไดอิเล็กตริกภายใต้แรงเค้นแกนเดียวพร้อมชุดเครื่องมืออัดแรงเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compression) ⁴

3.12 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเทียบกับทฤษฎีเพื่ออธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง

ในส่วนนี้จะทำการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองเปรียบเทียบกับเชิงทฤษฎีเพื่ออธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุกลุ่ม CCTO LTNO และ CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต โดยจะพิจารณาจากผลการวัดค่า dielectric dispersion (ϵ' และ ϵ'') และเทียบกับแบบจำลองของ Cole-Cole หรือแบบจำลองอื่น เช่น Maxwell-Wagner model หรือ Internal boundary barrier capacitors (IBLC) model เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกและสามารถอธิบายกลไกการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุกลุ่มนี้ได้

⁴ พัฒนาโดย ผศ.ดร.รัตติกร อัมมรินทร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

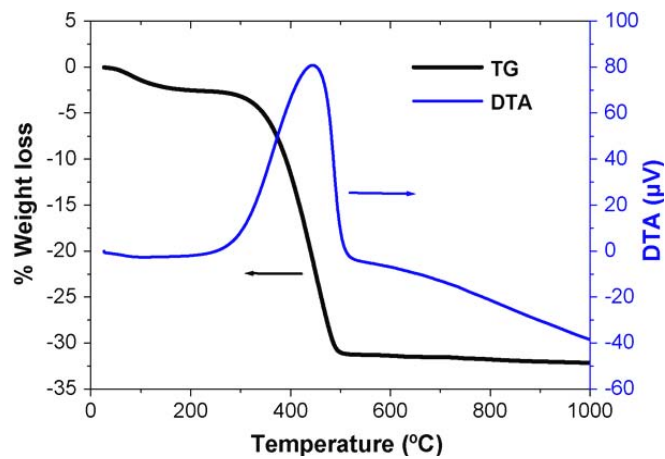
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นที่จะศึกษาคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกและปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO, (Li,Ti)NiO รวมทั้งวัสดุเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ และ วัสดุคอมโพสิต CCTO-LTNO ตลอดจนวัสดุเซรามิก CuO ที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อให้ได้วัสดุเซรามิกที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีและเหมาะแก่การประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ผลการวิจัยในโครงการนี้ได้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนตามกลุ่มของวัสดุเซรามิกต่างๆ ดังต่อไปนี้

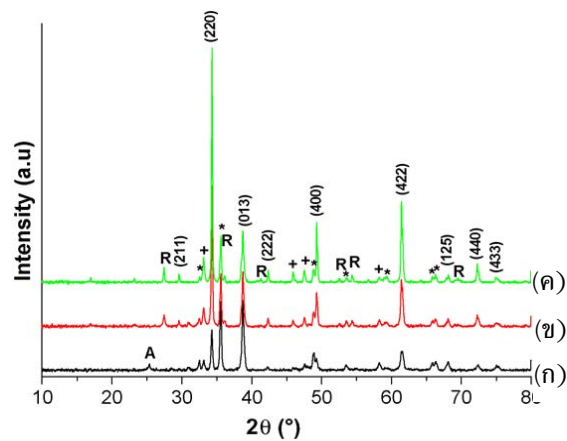
4.1 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีทางเคมีต่างๆ

4.1.1 วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน

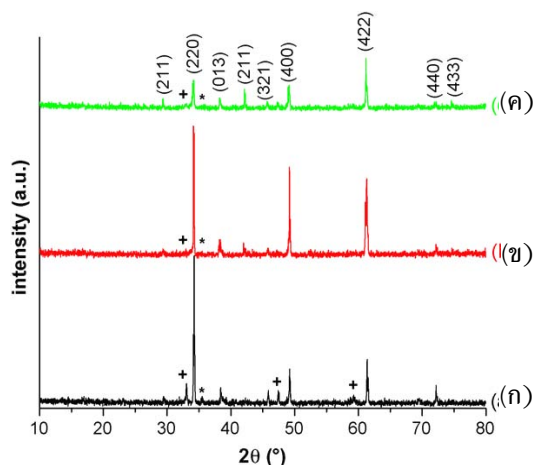
การเตรียมวัสดุผง CCTO โดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนเป็นวิธีการเตรียมสารทางเคมีที่สามารถสังเคราะห์วัสดุผลที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยอาศัยโครงข่ายพอลิเมอร์ของ ethylene glycol ในการตรึงไอออนของโลหะสารตั้งต้นที่ผสมลงไปตามสัดส่วนจำนวนโมลที่จะก่อให้เกิดองค์ประกอบของ CCTO เจลพอลิเมอร์ที่มีไอออนของโลหะกระจายอยู่ภายในอย่างสม่ำเสมอ ดังกล่าวนี้นี้จะถูกนำอบแห้งที่อุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA เพื่อประมาณช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพที่ 4.1 การสูญเสียมวลสารจะเกิดอย่างมากในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ การสูญเสียดังกล่าวนี้เกิดจากการสลายตัวของน้ำและสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับเจลพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ มวลสารมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวนี้นี้คาดว่าจะเป็ในช่วงอุณหภูมิที่สามารถทำให้เกิดเฟสของสารประกอบ CCTO ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงเลือกช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ในช่วง $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.2 ผลการทดลองพบว่าวัสดุผง CCTO สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้การเตรียมวัสดุผงโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน แต่ยังคงเกิดเฟสเจือปนในวัสดุผง คือเฟสของ CaTiO_3 , CuO และ TiO_2 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผงสามารถระบุได้ว่าวัสดุผง CCTO มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ค่าคงที่ผลึกของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนและมีค่าประมาณ $7.374\pm 0.002\text{ \AA}$, $7.389\pm 0.001\text{ \AA}$ และ $7.398\pm 0.002\text{ \AA}$ ตามลำดับ



ภาพที่ 4.1 การสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1000 °C ของเจลแห้งที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะตามสัดส่วนจำนวนโมลของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และโครงข่ายพอลิเมอร์ของ ethylene glycol

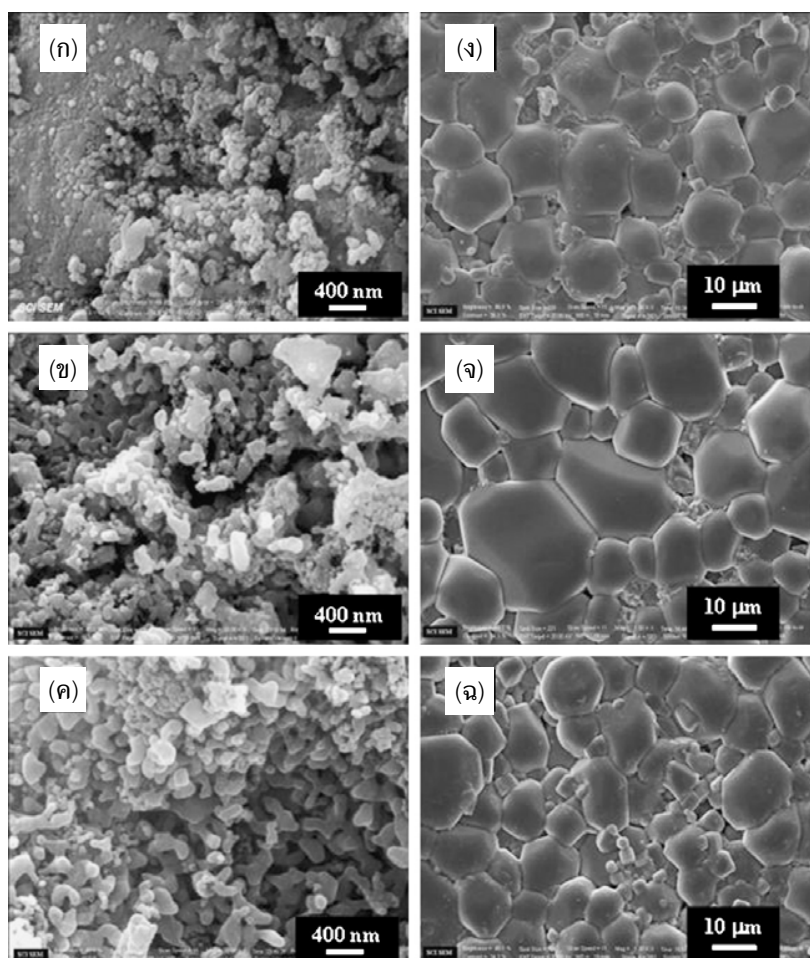


ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (+ CaTiO_3 , * CuO , A Anatase TiO_2 และ R Rutile TiO_2)

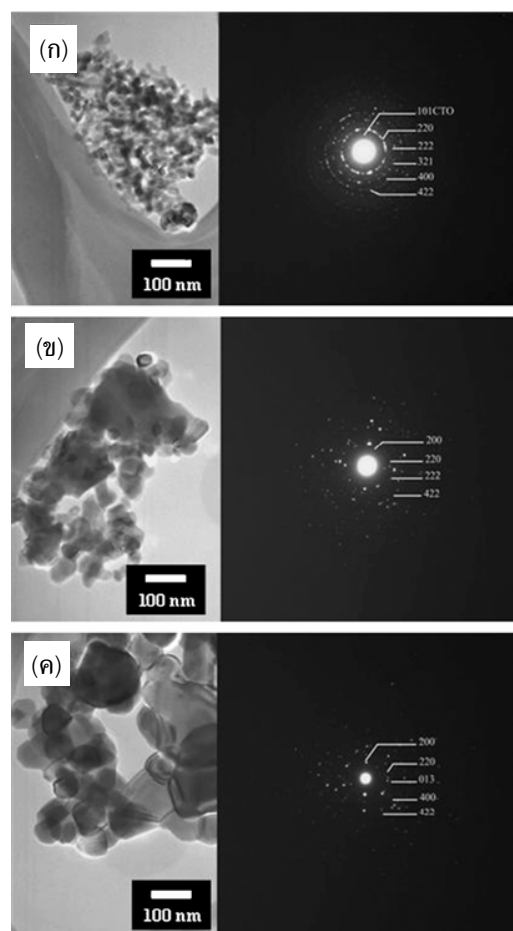


ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยสังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (+ CaTiO_3 และ * CuO)

วัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ นี้ได้ถูกนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง วัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวนี้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.3 หลังจากการเผาผนึก เฟสเจือปนของ TiO_2 ไม่สามารถพบได้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO และเฟสเจือปนของ CaTiO_3 และ CuO มีปริมาณที่ลดลงเป็นอย่างมาก ดังแสดงในภาพที่ 4.3(ข) และ 4.3(ค) โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผง (ภาพที่ 4.4(ก)–4.3(ค)) และวัสดุเซรามิก (ภาพที่ 4.4(ง)–4.3(จ)) CCTO ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM และ TEM วัสดุผงที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ มีการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคและมีขนาดอยู่ในช่วง 50–400 nm โดยขนาดอนุภาคมีแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิของการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษาลักษณะของอนุภาคผงโดยใช้เทคนิค TEM ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่าอนุภาคผง CCTO ที่ผ่านการการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C 700 °C และ 800 °C มีขนาดประมาณ 30.9 ± 7.8 nm 58.7 ± 45.4 nm และ 85.3 ± 39.9 nm ตามลำดับ โดยค่าดังกล่าวนี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุ โดยค่าที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 43.8 ± 15.6 55.4 ± 20.1 และ 70.9 ± 22.6 nm สำหรับวัสดุผงทั้งสาม ตามลำดับ ลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิก แสดงดังภาพที่ 4.4(ง)–4.4(จ) โครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยเกรน (grain) และขอบเกรน (grain boundary) โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C 700 °C และ 800 °C มีค่าประมาณ 11.9 ± 4.0 μm 14.8 ± 6.2 μm และ 10.8 ± 4.5 μm ตามลำดับ



ภาพที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 (ข) 700 และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ง) 600 °C (จ) 700 °C และ (ฉ) 800 °C



ภาพที่ 4.5 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่และอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 วัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ที่สูงมาก โดยมีค่าอยู่ในระดับของ 10^4 โดยเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์โดยวิธีการผลิตแบบดั้งเดิม (Solid State Reaction Method) จากการรายงานกลุ่มแรกของ Subramanian และคณะ (Subramanian et al., 2000; 2002) อีกทั้งค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและความถี่น้อยมาก ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวนี้เป็นหนึ่งในคุณสมบัติที่ต้องการสำหรับการนำวัสดุไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุ และอุปกรณ์ความจำ เช่น แรม ในช่วงความถี่ 100 kHz–1 MHz ค่า ϵ' มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้ เรียกว่าพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (Dielectric relaxation) โดยที่ความถี่ต่ำ ค่า ϵ' ที่สูงเกิดขึ้นเนื่องจากไดโพลไฟฟ้ามีการตอบสนองทางไฟฟ้าอย่างเต็มที่ หรือไดโพลไฟฟ้ามีเวลามากพอสำหรับกรกลับทิศตามสนามไฟฟ้า แต่เมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น การเปลี่ยนทิศตามสนามไฟฟ้าของไดโพลเกิดขึ้นได้ยากขึ้น ไดโพลไฟฟ้าส่วนใหญ่ในวัสดุ

เซรามิกไม่สามารถเปลี่ยนทิศได้ตามสนามไฟฟ้า ดังนั้นการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกจึงมีค่าลดลง การลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' มักจะเกิดขึ้นพร้อมๆ กับการเกิดพีคของค่า ϵ'' ดังแสดงในภาพทางด้านขวามือของภาพที่ 4.6 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลองขึ้น พบว่าช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' และตำแหน่งพีคของค่า ϵ'' มีการเคลื่อนที่ตามทิศทางของความถี่สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้ เรียกว่า การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อน (thermally activated dielectric relaxation) ในช่วงความถี่ของสนามไฟฟ้า 100 Hz - 1 kHz ทั้งค่า ϵ' และค่า ϵ'' มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ลดลง โดยทั่วไปจะพบว่าเป็นผลเนื่องมาจากอิทธิพลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงที่เกิดขึ้นในไดอิเล็กตริก (Wu et al., 2002) โดยอาจเกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุพาหะผ่านขอบเกรนซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนเมื่อเทียบกับเกรน (Sinclair et al., 2002; Chung et al., 2004; Adams et al., 2002; 2006) ดังนั้น การมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CCTO จึงเชื่อว่าเกิดจากพฤติกรรมทางไฟฟ้าที่ขอบเกรน นั่นคือเกิด การไหลไรเซนทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อ ค่า ϵ'

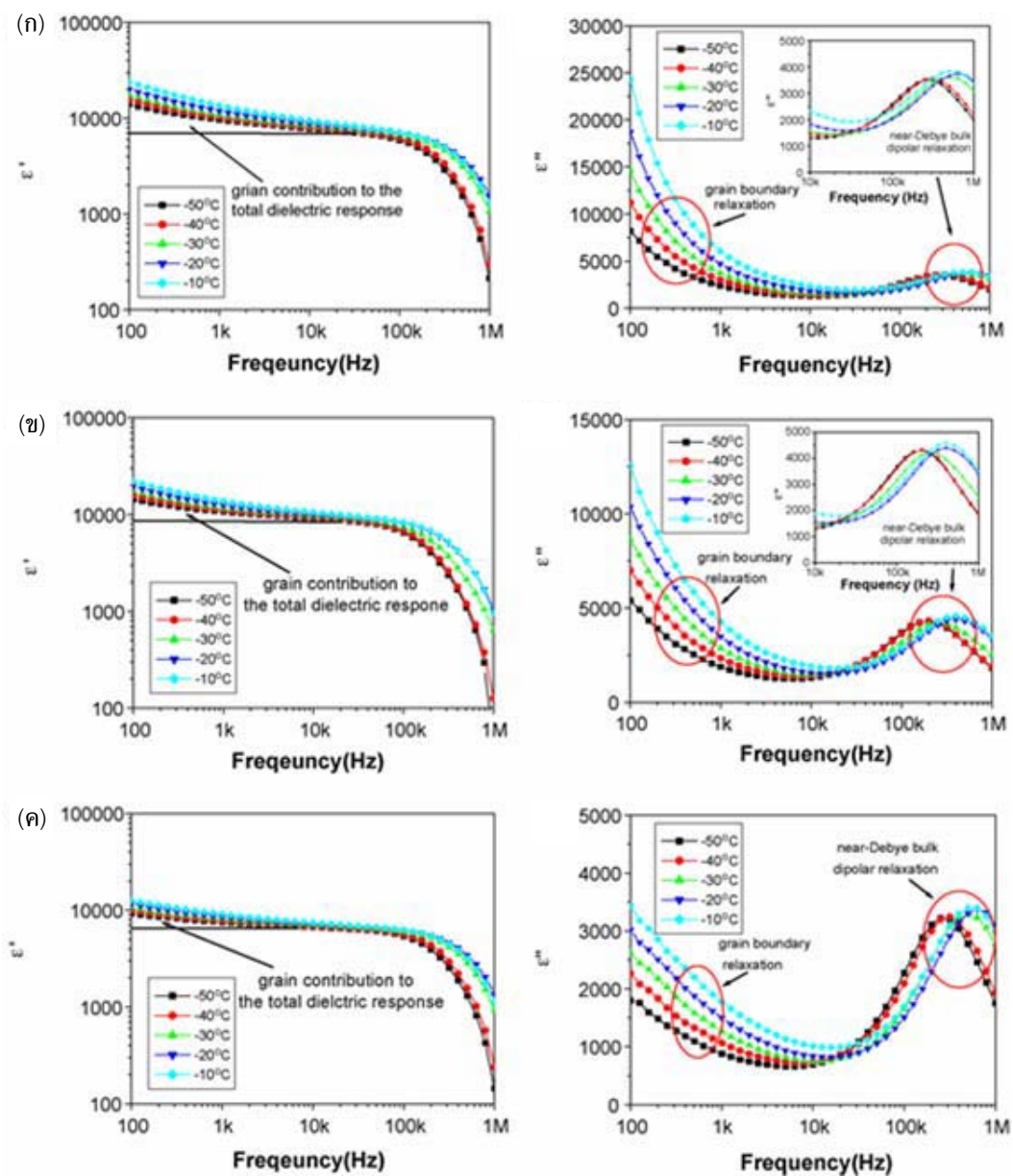
โดยอาศัยความสัมพันธ์ของเวลาของการผ่อนคลาย (τ) กับ ความถี่ของสนามไฟฟ้าจากสมการ

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_p} \quad (4.1)$$

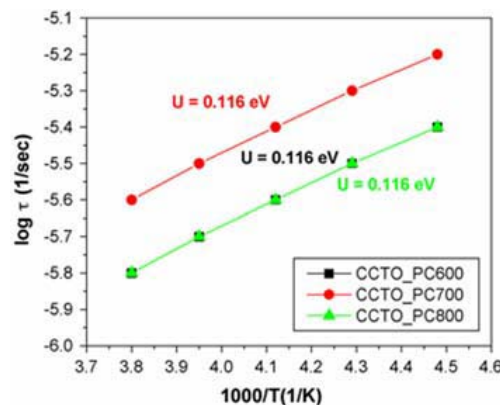
เราสามารถคำนวณค่า τ ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ โดย f_p คือความถี่ของสนามไฟฟ้า ณ ตำแหน่งพีคของ ϵ'' ดังแสดงในภาพที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของค่า τ กับอุณหภูมิมีพฤติกรรมที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังสมการ

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

เมื่อ E_a คือค่าพลังงานกระตุ้นในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก k_B คือค่าคงที่ของ Boltzmann และ T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน ผลการทดลองพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C 700 °C และ 800 °C มีค่าเท่ากันทั้งสามตัวอย่าง คือ 0.116 eV ค่าพลังงานที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการรายงานของกลุ่มวิจัยอื่นๆ ที่มีค่าอยู่ในช่วง 0.06–0.130 eV (Sinclair et al., 2002; Zhang et al., 2005; Shao et al., 2006; Liu et al., 2006) ค่าพลังงานที่คำนวณได้เหล่านี้มีค่าที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยอาจเกิดจากความแตกต่างกันของกระบวนการเตรียม รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาของการเผาผนึก ซึ่งส่งผลต่อเนื่องถึงปริมาณช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง และได้ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO



ภาพที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่และอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'') ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600°C (ข) 700°C และ (ค) 800°C

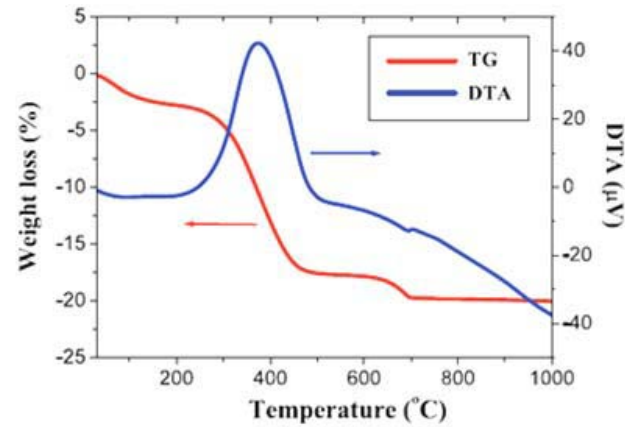


ภาพที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C 700 °C และ 800 °C

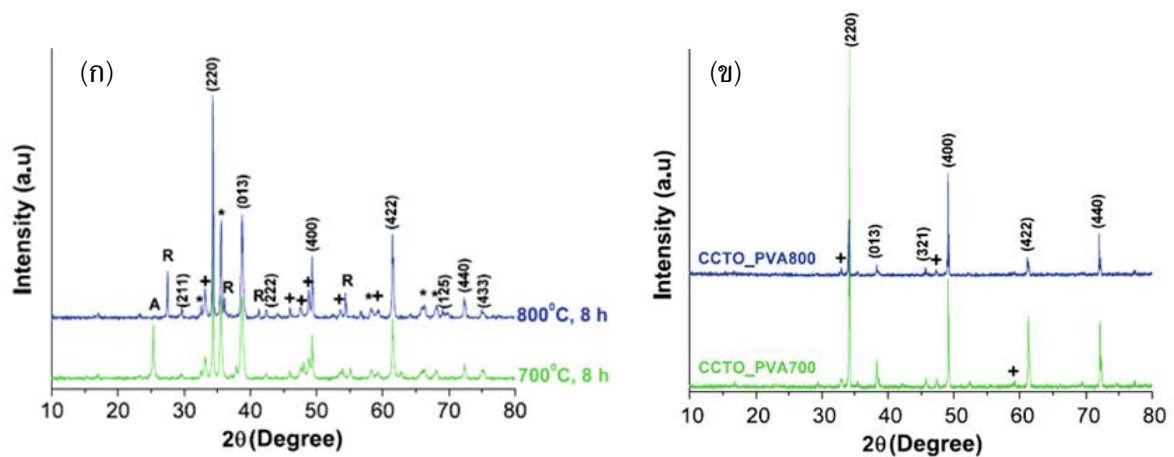
4.1.2 วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธี PVA โซลเจล

โครงข่ายพอลิเมอร์ที่ใช้ตรึงไอออนของโลหะสารตั้งต้น คือ poly(vinyl alcohol) (PVA) เจลพอลิเมอร์แห้งของ PVA ที่มีไอออนของโลหะกระจายอยู่ภายในอย่างสม่ำเสมอถูกนำไปศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA เพื่อประมาณช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพที่ 4.8 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนมีลักษณะที่ต่างจากการเตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน กล่าวคือ การสูญเสียมวลสารจะเกิดขึ้นใน 2 ช่วงอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 500 °C และช่วง 500–700 °C มวลสารเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 °C ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงเลือกช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ในช่วง 700–800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของ CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.9(ก) พบว่าเฟสของสารประกอบออกไซด์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สามารถสังเกตได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เฟสเจือปนของ CaTiO_3 , CuO และ TiO_2 ยังพบในปริมาณที่มากจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผงสามารถระบุได้ว่าวัสดุผง CCTO มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ค่าคงที่ผลึกของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C สามารถคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนและมีค่าประมาณ $7.373 \pm 0.002 \text{ \AA}$ และ $7.390 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม มีเพียงเฟสเจือปนของ CaTiO_3 เท่านั้นที่สามารถสังเกตได้ในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.9(ข) ค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้มีค่า $7.387 \pm 0.003 \text{ \AA}$ และ $7.388 \pm 0.003 \text{ \AA}$ สำหรับวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C ตามลำดับ ภาพถ่ายวัสดุผง CCTO แสดงดังภาพที่ 4.10(ก) และ 4.10(ข) วัสดุผงมีขนาดประมาณ 100–200 nm โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่

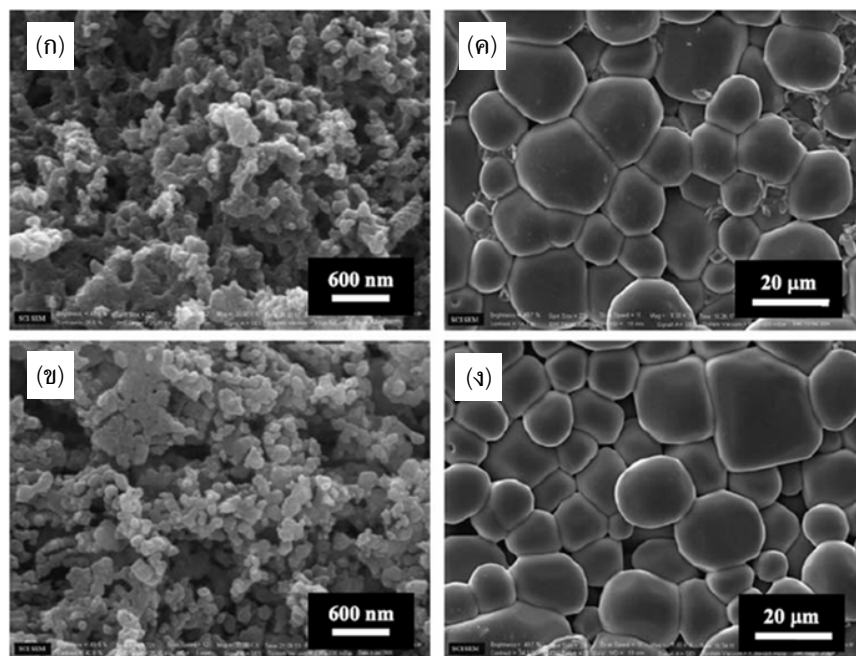
อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C แสดงดังภาพที่ 4.10(ค) และ 4.10(ง) ขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกทั้งสองมีค่าประมาณ $14.7 \pm 4.2 \text{ }\mu\text{m}$ และ $13.5 \pm 4.8 \text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ



ภาพที่ 4.8 การสลายตัวทางความร้อนของเจลแห้งในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1000 °C ที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะตามสัดส่วนจำนวนโมลของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และพอลิเมอร์ PVA



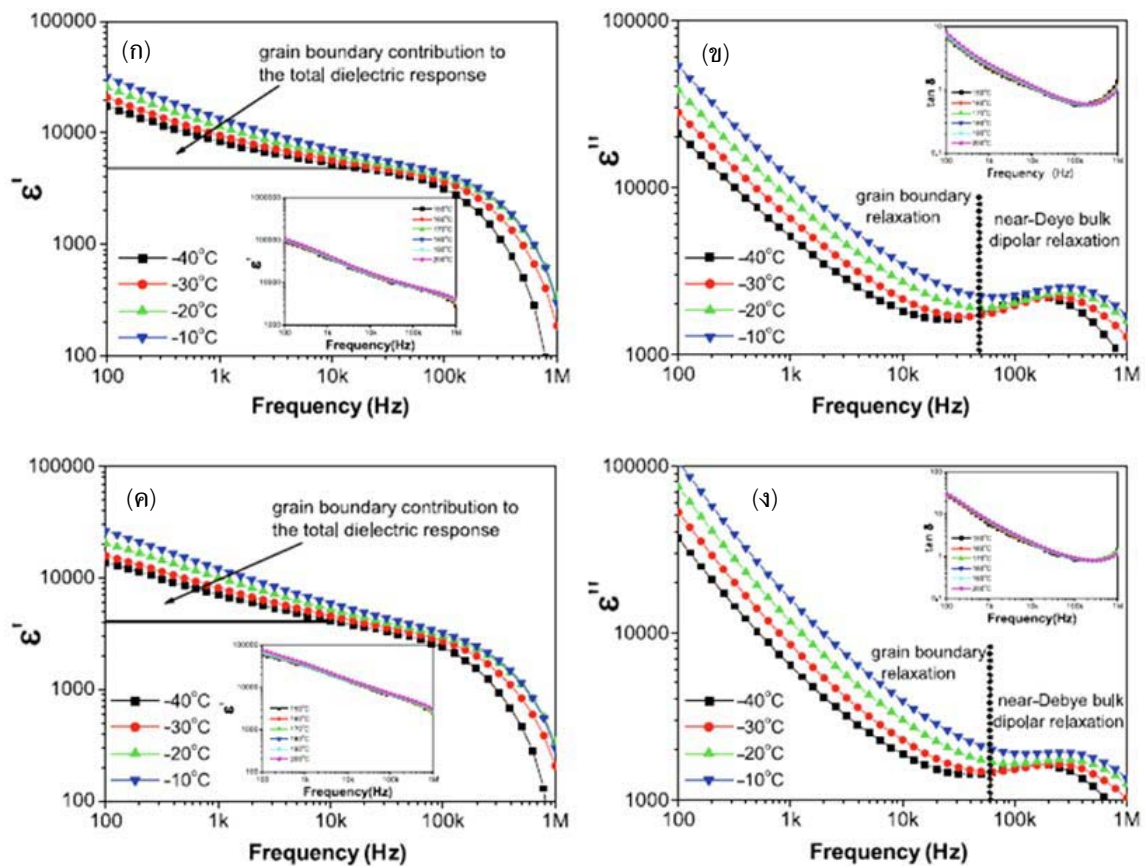
ภาพที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผง CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA โซลเจล และ (ข) วัสดุเซรามิก CCTO (+ CaTiO_3 , * CuO , A Anatase TiO_2 และ R Rutile TiO_2)



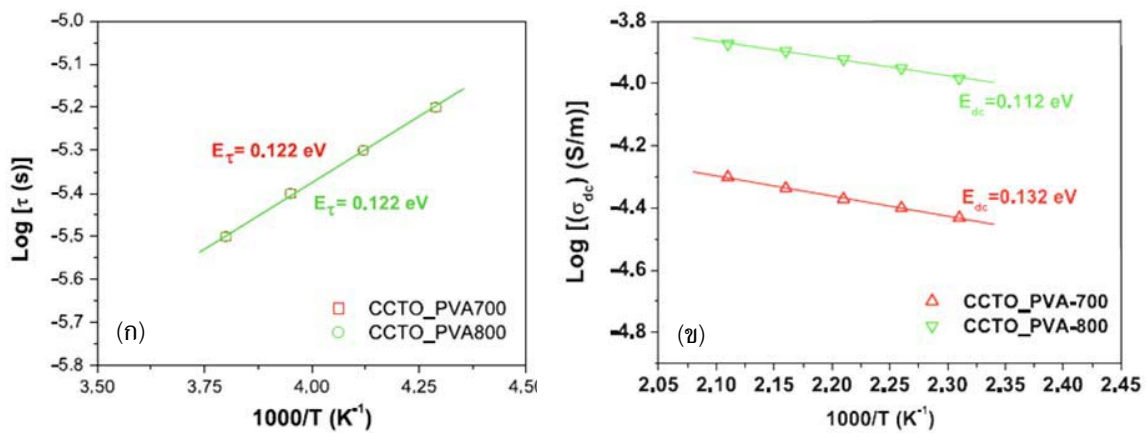
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ (ก) 700 °C และ (ข) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C

วัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์โดยวิธี PVA โซลเจลที่ผ่านการศึกษาคโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่และอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.11 วัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') ที่สูงมากโดยมีค่าอยู่ในระดับของ 10^4 – 10^5 ที่ความถี่ 100 Hz โดยเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์โดยวิธีการผลิตแบบดั้งเดิม (Solid State Reaction Method) จากการรายงานกลุ่มแรกของ Subramanian และคณะ (Subramanian et al., 2000; 2002) และที่ความถี่ดังกล่าวนี้มีค่า ϵ' ที่สูงกว่าวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน อย่างไรก็ตามค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่มากกว่าวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน โดยค่า ϵ' มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวนี้ไม่เป็นที่ต้องการสำหรับการนำวัสดุไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุ ในช่วงความถี่ 100 kHz–1 MHz ค่า ϵ' มีการลดลงอย่างรวดเร็ว และสอดคล้องกับการเกิดพีคของค่า ϵ'' ดังแสดงในภาพที่ 4.11(ข) และ 4.11(ง) พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นที่ความถี่สูงนี้คล้ายกับการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน โดยช่วงของการลดลงอย่าง

นับพลันของค่า ϵ' และตำแหน่งพีคของค่า ϵ'' มีการเคลื่อนที่ตามทิศทางของความถี่สนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ในช่วงความถี่ 100 Hz - 1 kHz ทั้งค่า ϵ' และค่า ϵ'' มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ลดลง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากอิทธิพลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงที่เกิดขึ้นในวัสดุไดอิเล็กตริก (Wu et al., 2002)



ภาพที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและความถี่ของค่า ϵ' และ ϵ'' ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก)-(ข) 700 °C และ (ค)-(ง) 800 °C



ภาพที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) เวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และ (ข) สภาพนำไฟฟ้ากระแสตรง

จากผลการทดลอง เวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรง (σ_{dc}) ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 4.1 และ 4.3 ดังนี้

$$\sigma_{dc} = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad (4.3)$$

ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.12(ก) และ 4.12(ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงเป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังสมการที่ 4.2 และ 4.4 ตามลำดับ

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc}^0 \exp\left(-\frac{E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

จากความสัมพันธ์เชิงเส้นของการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรง ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (E_a) และการนำไฟฟ้ากระแสตรง (E_{dc}) สามารถคำนวณได้ และสรุปได้ดังตารางที่ 4.1 โดยอาศัยแบบจำลองผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Maxwell-Wagner polarization ที่ขอบเกรน หรือที่เรียกว่า การโพลาไรเซชันแบบผิวสัมผัสภายใน (interfacial polarization) สามารถแสดงได้ว่า (Liu et al., 2006)

$$\tau = \frac{R_g R_{gb} (C_g + C_{gb})}{R_g + R_{gb}} \quad (4.5)$$

เมื่อ R_g และ R_{gb} คือความต้านทานของเกรนและขอบเกรน C_g และ C_{gb} คือค่าความจุไฟฟ้าของของเกรนและขอบเกรน ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่า R_{gb} และ C_{gb} มีค่ามากกว่า R_g และ C_g มาก (Sinclair et al., 2002) ดังนั้น สมการที่ 4.5 สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\tau \approx R_g C_{gb} = \frac{[(R)_g C_g] C_{gb}}{C_g} = \tau_g \frac{C_{gb}}{C_g} \quad (4.6)$$

เมื่อ τ_g คือเวลาของการผ่อนคลายของการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นภายในเกรน จากผลการทดลองพบว่า ค่า C_{gb} และ C_g ไม่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Sinclair et al., 2002) ดังนั้น สมการที่ 4.2 สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\tau \approx R_g C_{gb} = \tau_g C_{gb}/C_g = C_{gb}/C_g (\tau_g^0 \exp(E_g/k_B T)) \quad (4.7)$$

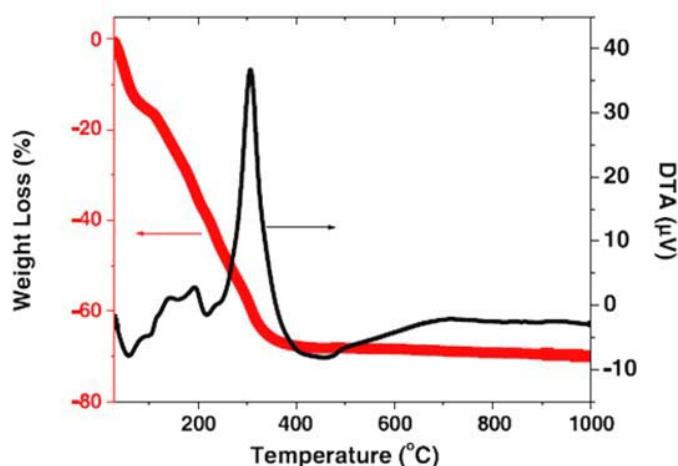
จากสมการที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า ทั้งการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก CCTO มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เหมือนกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองดังตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานกระตุ้นทั้งสองมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO อาจจะมีความสัมพันธ์กับการนำไฟฟ้ากระแสตรงที่เกิดขึ้นในวัสดุสอดคล้องกับกระบวนการโพลาไรเซชันแบบผิวสัมผัสภายใน

ตารางที่ 4.1 พลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และการนำไฟฟ้ากระแสตรง

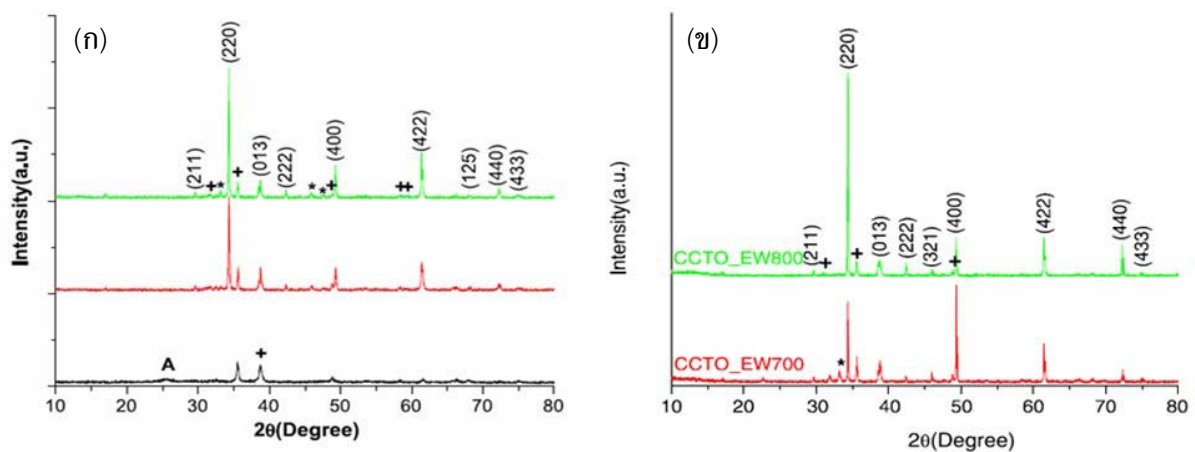
CCTO เซรามิกสังเคราะห์จากวัสดุผงแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	พลังงานกระตุ้น (eV)	
	(E_a)	(E_{dc})
700 °C	0.122	0.132
800 °C	0.122	0.112

4.1.3 วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีโซ่ขาว

ในส่วนของการทดลองนี้ได้ใช้โครงข่ายของพอลิเมอร์ธรรมชาติ โดยใช้โซ่ขาวแทนโครงข่ายของพอลิเมอร์ที่จาก PVA และ ethylene glycol เริ่มต้นการเตรียมโดยผสมน้ำและโซ่ขาวในอัตราส่วน 2 ต่อ 3 หลังจากนั้นจึงเติมเกลือไนเตรทของไอออนโลหะลงไปตามสัดส่วนจำนวนโมลที่จะสามารถเกิด $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ได้ เจลแห้งของโปรตีนโซ่ขาวที่มีไอออนของโลหะกระจายอยู่ภายในอย่างสม่ำเสมอถูกนำไปศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA เพื่อประมาณช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนมีลักษณะที่ต่างจากการเตรียมทั้งสองวิธีที่ผ่านมา กล่าวคือมวลสารเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิประมาณ 350 °C พฤติกรรมดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า การเกิดเฟสของ CCTO อาจจะได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าทั้งสองวิธีที่ผ่านมา หรือการก่อตัวของผลึกอาจจะดีกว่า อย่างไรก็ตามเพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลการทดลองกับการเตรียมสารทั้งสองวิธีที่ผ่านมา ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงเลือกช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ในช่วง 700–800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของ CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.14(ก) พบว่า เฟสของสารประกอบออกไซด์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สามารถสังเกตได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เฟสเจือปนของ CaTiO_3 , CuO และ TiO_2 ยังพบในปริมาณที่มาก จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผงสามารถระบุได้ว่าวัสดุผง CCTO มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ค่าคงที่ผลึกของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C สามารถคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนและมีค่าประมาณ 7.374 ± 0.002 Å และ 7.390 ± 0.001 Å ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม มีเพียงเฟสเจือปนของ CuO เท่านั้นที่สามารถสังเกตได้ในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.14(ข) ค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้มีค่า 7.388 ± 0.001 Å และ 7.393 ± 0.001 Å สำหรับวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C ตามลำดับ

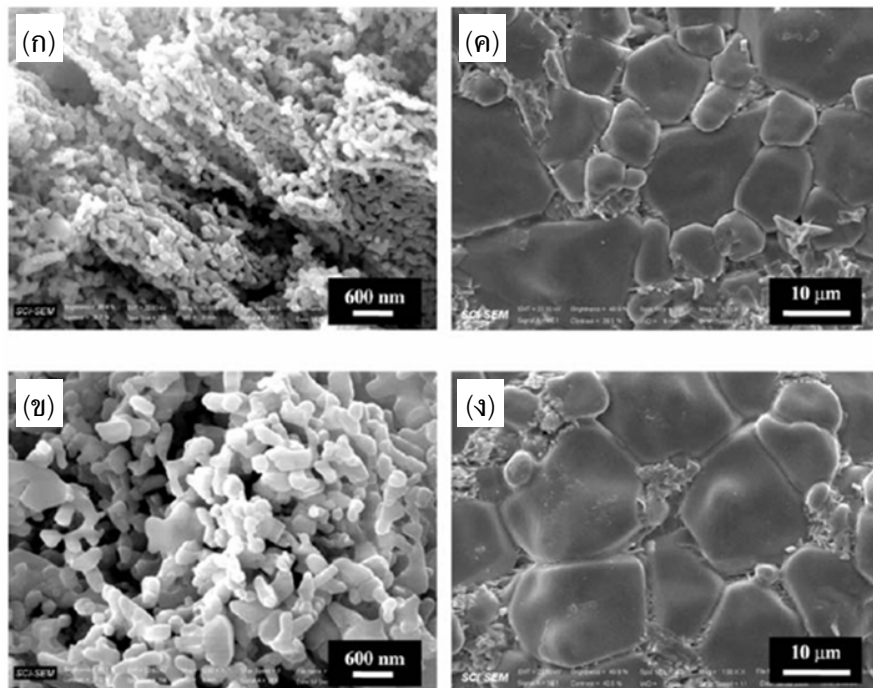


ภาพที่ 4.13 การสลายตัวทางความร้อนของเจลแห้งในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1000 °C ที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะตามสัดส่วนจำนวนโมลของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และพอลิเมอร์ PVA

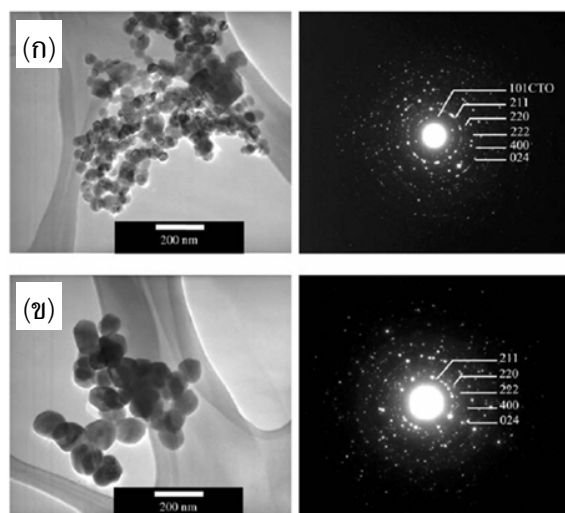


ภาพที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผงของ CCTO รวมทั้งเจลแห้งก่อนแคลไซน์ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล และ (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C (+ CaTiO₃, * CuO, และ A Anatese TiO₂)

จากภาพถ่าย SEM และ TEM ของวัสดุผง CCTO แสดงดังภาพที่ 4.15(ก)- 4.15(ข) และภาพที่ 4.16(ก)- 4.16(ข) ตามลำดับ พบว่าวัสดุผงมีขนาดโตขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น จากภาพถ่าย TEM พบว่าวัสดุผงของ CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C มีขนาดประมาณ 56.7±7.9 nm และ 84.9±15.3 nm ตามลำดับ โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C แสดงดังภาพที่ 4.15(ค) และ 4.15(ง) ขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกทั้งสองมีค่าประมาณ 12.0±7.8 14.7±4.2 μm และ 15.5±8.9 μm ตามลำดับ



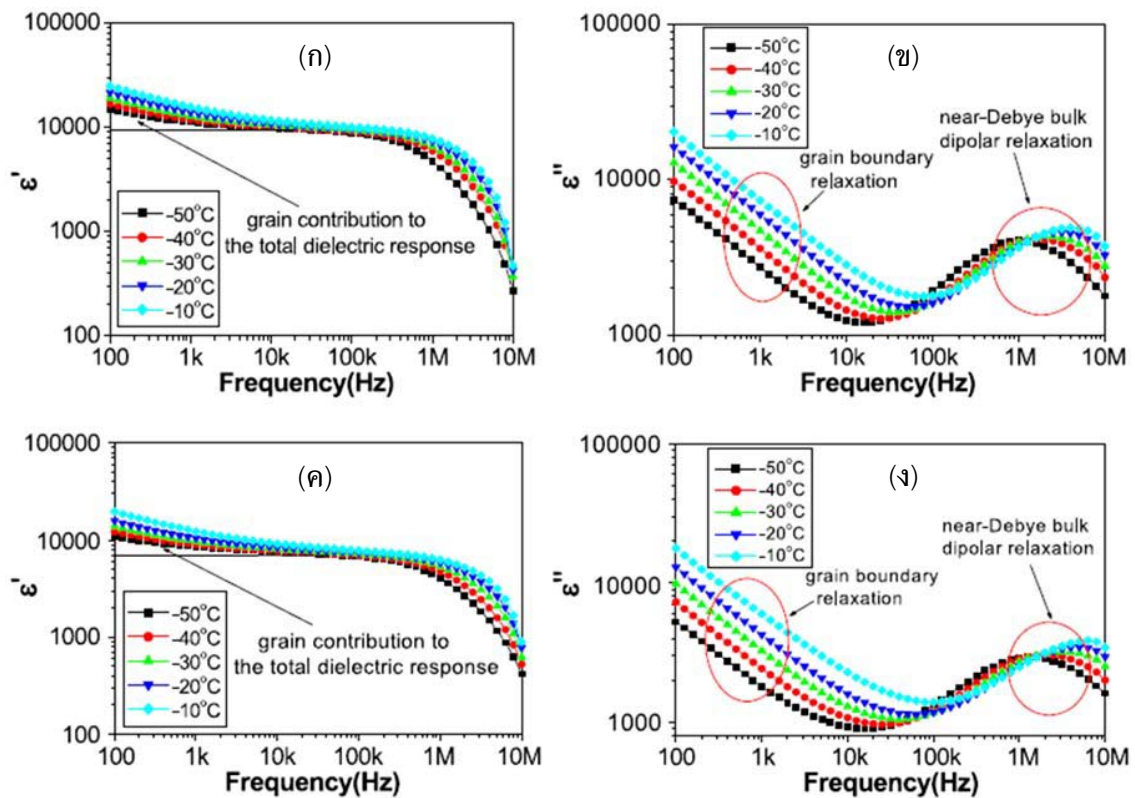
ภาพที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ (ก) 700 °C และ (ข) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมงที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C



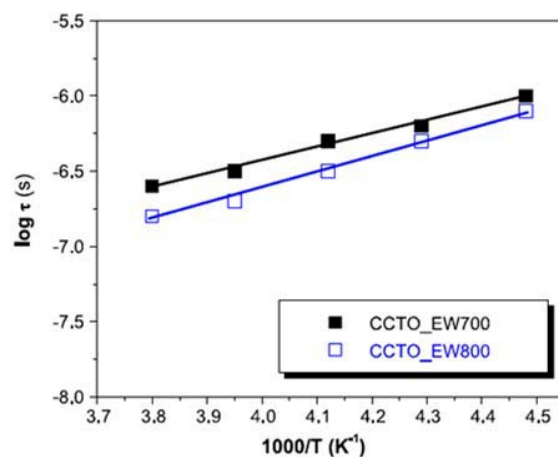
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และ ϵ'' ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.17 พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลมีลักษณะที่คล้ายกับวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน ค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่น้อยมากในช่วง 100 Hz – 100 kHz พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่สูงมีลักษณะที่คล้ายกับที่พบในวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA และ พอลิเมอร์เชิงซ้อน การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคของ ϵ'' มีการเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการวัด ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C สามารถคำนวณได้จากพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังภาพที่ 4.18 พบว่า มีค่า 0.175 eV และ 0.210 eV ตามลำดับ โดยค่าพลังงานดังกล่าวนี้ มีค่าสูงกว่าในวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมจากทั้งสองวิธีที่ผ่านมา ค่าที่ต่างกันอาจเกิดจากสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้มีความแตกต่างกันเนื่องจากกระบวนการเตรียมที่ต่างกัน หรืออาจเกิดจากความบกพร่องต่างๆ ที่เกิดขึ้นภายในเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO การใช้พอลิเมอร์ตัวกลางที่ต่างกันอาจจะส่งผลต่อการเติบโตของเกรนในลักษณะที่ต่างกัน

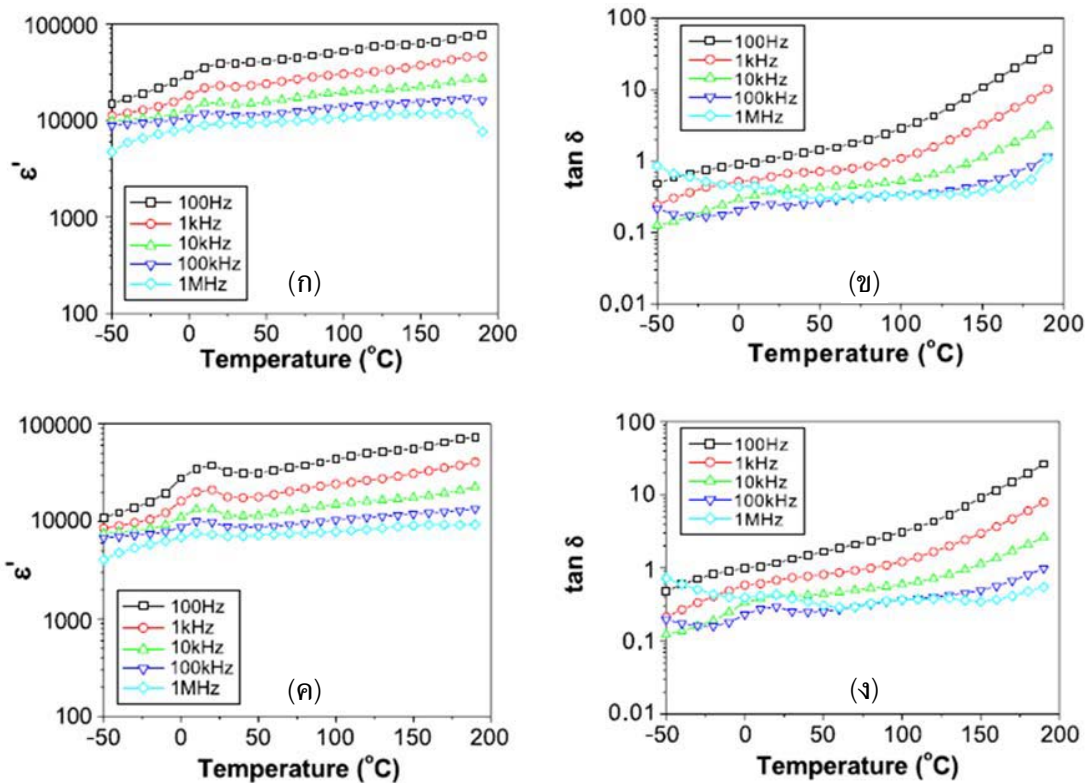
การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ แสดงดังภาพที่ 4.19 พบว่าทั้งค่า ϵ' และ $\tan\delta$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ค่า $\tan\delta$ (ที่ 30 °C และ 1 kHz) ของวัสดุเซรามิก CCTO ทั้งสองตัวอย่างมีค่าที่มากกว่า 0.05 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ ดังนั้น วัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง และเป็นส่วนที่สำคัญเป็นอย่างยิ่งและจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องศึกษาต่อไป



ภาพที่ 4.17 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และ ϵ'' ที่อุณหภูมิต่างๆ ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก)-(ข) 700 °C และ (ค)-(ง) 800 °C



ภาพที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) ตามกฎของ Arrhenius



ภาพที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ ในช่วงความถี่ต่างๆ ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก)-(ข) 700 °C และ (ค)-(ง) 800 °C

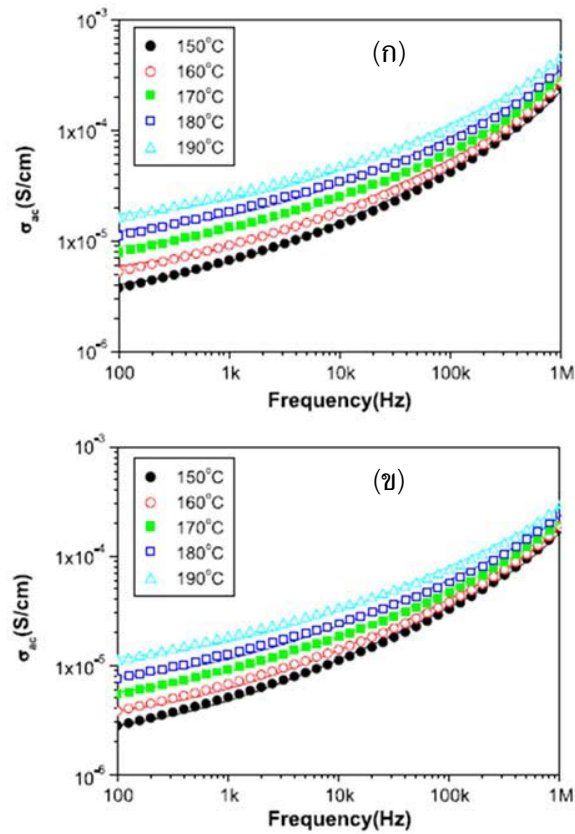
งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CCTO ศึกษาสภาพนำไฟฟ้ากระแสสลับ (σ_{ac}) ที่ความถี่และอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.20 ค่า σ_{ac} ในช่วงอุณหภูมิ 150-200 °C มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองการนำไฟฟ้ากระแสสลับ ดังสมการ

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + Af^n \quad (4.8)$$

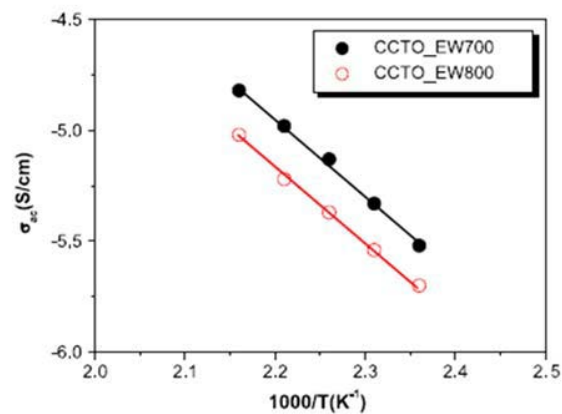
$$\sigma_{ac} = \sigma_{gb} + \alpha f^t + \alpha f^2 \quad (4.9)$$

เมื่อ σ_{gb} สภาพนำไฟฟ้าของขอบเกรน A, n, a, t และ α คือ ค่าคงที่ที่ปรับค่าได้ จากการปรับเทียบแบบจำลองดังสมการที่ 4.8 และ 4.9 กับผลการทดลองตามภาพที่ 4.20 ค่า σ_{gb} และ σ_{gb} สามารถทราบได้จากการปรับเทียบดังกล่าวนี้นี้ และพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังแสดงในภาพที่

4.21 ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้ากระแสตรง ที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 4.4 โดยมีค่าประมาณ 0.680 eV และ 0.650 eV สำหรับวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 700 °C และ 800 °C ตามลำดับ



ภาพที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าสภาพนำไฟฟ้ากระแสสลับ (σ_{ac}) ที่อุณหภูมิต่างๆ ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °C และ (ข) 800 °C



ภาพที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรง เป็นไปตามกฎของ Arrhenius

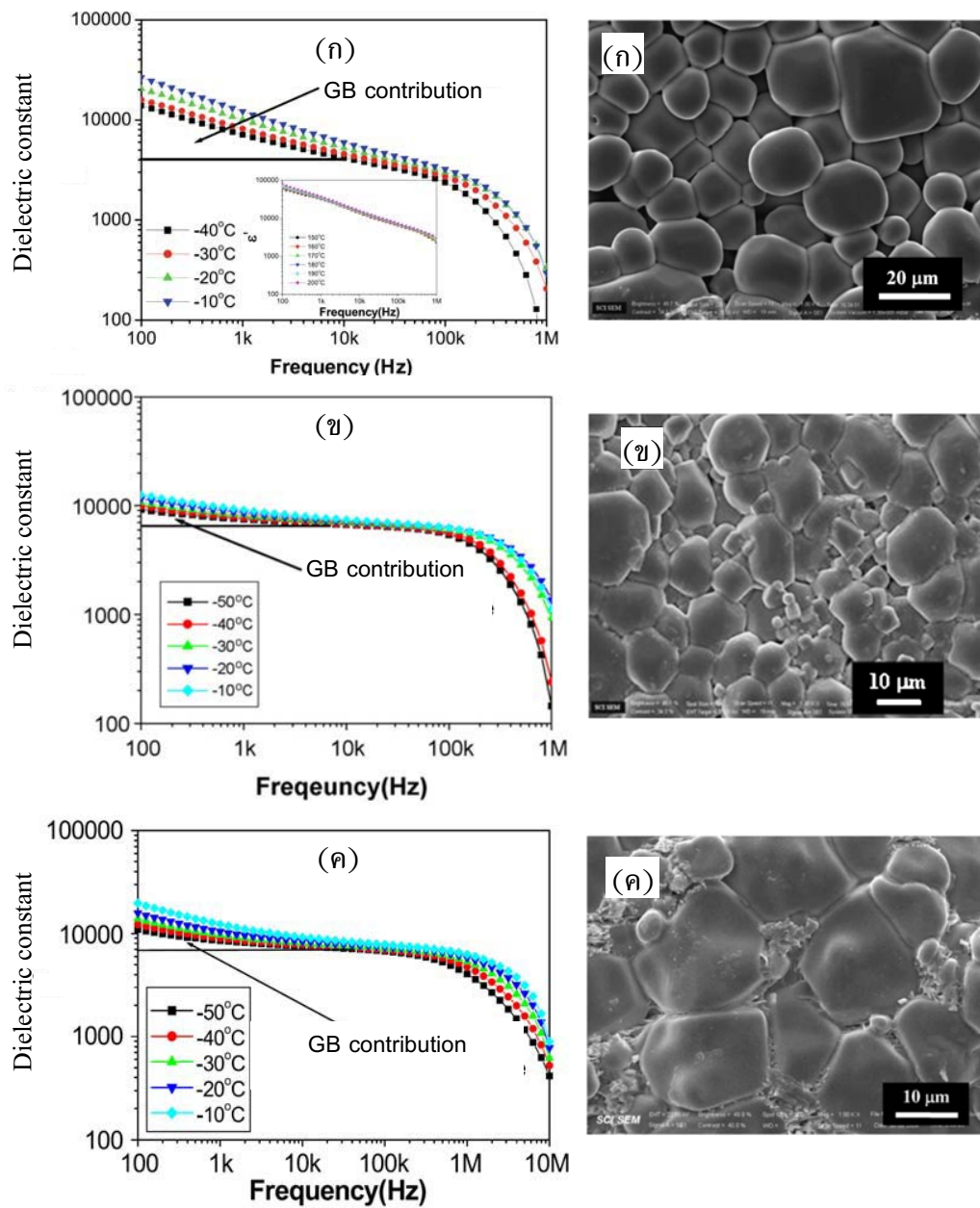
4.1.4 เปรียบเทียบผลของการเตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO

แม้ว่าวัสดุเซรามิก CCTO จะเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากและเป็นค่าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยเมื่อเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (ในช่วงอุณหภูมิคูรี) ส่งผลให้วัสดุเซรามิก CCTO เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตาม สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO มีการเปลี่ยนแปลงกับปัจจัยภายนอกและภายในต่าง ๆ มากมาย สำหรับปัจจัยที่มีความสำคัญมากอีกปัจจัยหนึ่งที่พบในงานวิจัยนี้ที่ไม่เพียงมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO เท่านั้น แต่ยังมีผลกับคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเซรามิกเกือบทุกชนิด คือผลของกระบวนการเตรียม โดยปัจจัยดังกล่าวนี้จะส่งผลถึงคุณสมบัติต่าง ๆ โดยตรง แต่จะส่งผลผ่านลักษณะโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาค รวมทั้งความบริสุทธิ์ของวัสดุ ภาพที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่าง ๆ กับโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีการทางเคมีต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 4.1.1–4.1.3 ลักษณะทางโครงสร้างทางจุลภาคโดยรวมของวัสดุเซรามิกทั้งสามสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้ คือ

(1) วัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน และ ไข่ขาว มีลักษณะรูปร่างของเกรนที่คล้ายกันโดยส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม ในขณะที่วัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA มีลักษณะค่อนข้างกลมแต่ยังคงรูปหกเหลี่ยม ลักษณะที่ค่อนข้างกลมดังกล่าวนี้ส่งผลต่อการอัดตัวของเกรนที่ไม่แนบชิด และทำให้เกิดการรุกราน (การขีดขอบของเกรนเกิดได้ยาก) ในขณะที่เกรนรูปหกเหลี่ยมมีการอัดแน่นตัวที่ดีกว่า

(2) ขนาดของเกรนวัสดุตัวอย่าง PVA พอลิเมอร์เชิงซ้อน และ ไข่ขาว มีขนาดประมาณ 13.5 10.8 และ 15.5 ไมโครเมตร ตามลำดับ

(3) ลักษณะที่ขอบเกรนของวัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีไข่ขาวมีกระจุ๊กของกลุ่มอนุภาคหรือเกรนขนาดเล็กซึ่งสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน โดยอาจเป็นเฟสของ CuO ที่ตรวจพบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยทั่วไปเฟสของ CuO มักเกิดที่ขอบเกรนหรือที่มุมของกลุ่มเกรนที่ชิดกัน (Fang et al., 2006) ขอบเกรนของวัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนไม่สามารถสังเกตเห็นอนุภาคอื่นๆ สอดคล้องกับผล XRD ที่ไม่มีเฟสเจือปน ในขณะที่ขอบเกรนของวัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA มีการเกิดคอเกรน (necking) บ่งชี้โดยตรงถึงความไม่สมบูรณ์ของการเผาผลาญ ผลของ XRD ตรวจพบเฟสเจือปนของ CaTiO_3 เล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากการขาดหายไปของ Cu (พิจารณาจากส่วนผสมทางเคมีของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) ลักษณะโดยทั่วไปของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA คล้ายกับวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีสัดส่วนทางเคมี คือ $\text{CaCu}_{2.9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ภาพที่ 3.34 ของ Shao et al., 2007) ดังนั้นการเกิดเฟส CaTiO_3 และการเกิดคอเกรนอาจจะเกิดจากการขาดหายไปของ Cu เล็กน้อยในระหว่างการเตรียม



ภาพที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่างๆ กับโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีการทางเคมีต่างกัน (ก) PVA (ข) พอลิเมอร์เชิงซ้อน และ (ค) ไขขาว ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

ผลของโครงสร้างทางจุลภาคที่ต่างกัน (เป็นผลมาจากการเตรียมแบบต่าง ๆ) ที่มีต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สรุปได้ดังนี้

(4) ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนและโซ่ยาวมีค่าที่ใกล้เคียงกันตลอดช่วงความถี่ของการวัด และมีค่าใกล้เคียงกันทั้งส่วนที่เกิดจากขอบเกรน (ค่าที่มากกว่าเส้นทึบสีดำแนวนอน) และส่วนที่เกิดจากผลภายใน (ค่าที่น้อยกว่าเส้นทึบแนวนอน) ซึ่งมีค่าประมาณ 6000–7000 เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA ค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำจะมีค่าที่สูงกว่า ในขณะที่ส่วนที่เกิดจากผลภายในมีค่าประมาณ 4000 ค่าที่ต่ำกว่าดังกล่าวนี้คล้ายกับผลที่เกิดกับวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ถูกลดปริมาณของ Cu (ภาพที่ 4.22)

(5) การเท่ากันของค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนและโซ่ยาวอาจเกิดขึ้นเนื่องจากขนาดเกรนที่โตกว่าของวัสดุ CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซ่ยาวที่ถูกขัดเซยโดยการขยายขนาดของขอบเกรนเนื่องจากการสะสมของ CuO ดังนั้นอัตราส่วนของขนาดเกรนต่อความหนาขอบเกรนในวัสดุทั้งสองจึงมีค่าใกล้เคียงกัน

จากข้อ (1) และ (2) ค่า ϵ' ในส่วนที่เกิดจากผลภายในอาจมีความสัมพันธ์กับกลไกของการโพลาไรเซชันที่ขอบเกรนมาก (เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างทางจุลภาค) ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ต่ำที่สุดของส่วนที่เกิดจากภายใน (4000) ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA เนื่องจากการเกิดคอเกรนได้ส่งผลให้พื้นที่ของขอบเกรนต่อปริมาตรลดลง (Li et al., 2009) ซึ่งจะส่งผลต่อเนื่องให้อัตราส่วนของการโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตรลดลง ค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำของวัสดุดังกล่าวนี้จึงมีค่าสูงที่สุดอาจเกิดจากผลของอิเล็กโทรด โดยทั่วไปแล้วการเกิดขอตักไดโอดที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวอย่าง และอิเล็กโทรดจะมีปัจจัยหลักเนื่องจากความแตกต่างกันระหว่างฟังก์ชันงาน (work function) ของโลหะและผิวตัวอย่าง ความต้านทานภายในเกรนของวัสดุเซรามิก CCTO จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Cu ในวัสดุเซรามิกลดลง (Shao et al., 2007) ผลดังกล่าวนี้จะส่งผลให้ฟังก์ชันงานของผิวของเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA ลดลง เนื่องจากบริเวณส่วนใหญ่ของผิวหน้าคือส่วนของเกรน (หลังจากการขัดผิวหน้า) ดังนั้นความแตกต่างของฟังก์ชันงานจึงเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเกิดขึ้นขวางกั้นของขอตัก

4.2 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO โดยทั่วไปแล้ว NiO มีค่า ϵ' ประมาณ 40 ที่อุณหภูมิห้อง และมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนที่ดีมาก อย่างไรก็ตามความเป็นฉนวนของ NiO สามารถเปลี่ยนสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำได้โดยการเจือด้วย Li^+ ไอออนในปริมาณที่น้อย และสมบัติทางไดอิเล็กตริกสามารถสร้างได้โดยการเจือ Ti^{4+} ไอออนในวัสดุทั้งตัวนำของ Li เจือใน NiO เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ $(\text{Li}, \text{Ti})\text{NiO}$ ที่มีค่า ϵ' ที่สูงมาก ในงานวิจัยดังกล่าวนี้ ได้เตรียมวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO โดยทำการเจือด้วยไอออนชนิดต่างๆ คือ (Li, Ti) , (Li, Fe) , (Li, V) , และ (Li, Al) ในปริมาณต่างๆ โดยใช้วิธีการเตรียมด้วยกัน 3 วิธี คือวิธีพอร์ลิเมอร์ไพโรไลซิส วิธี PVA-โซเจล และวิธีการสลายตัวทางความร้อน

4.2.1 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีพอร์ลิเมอร์ไพโรไลซิส

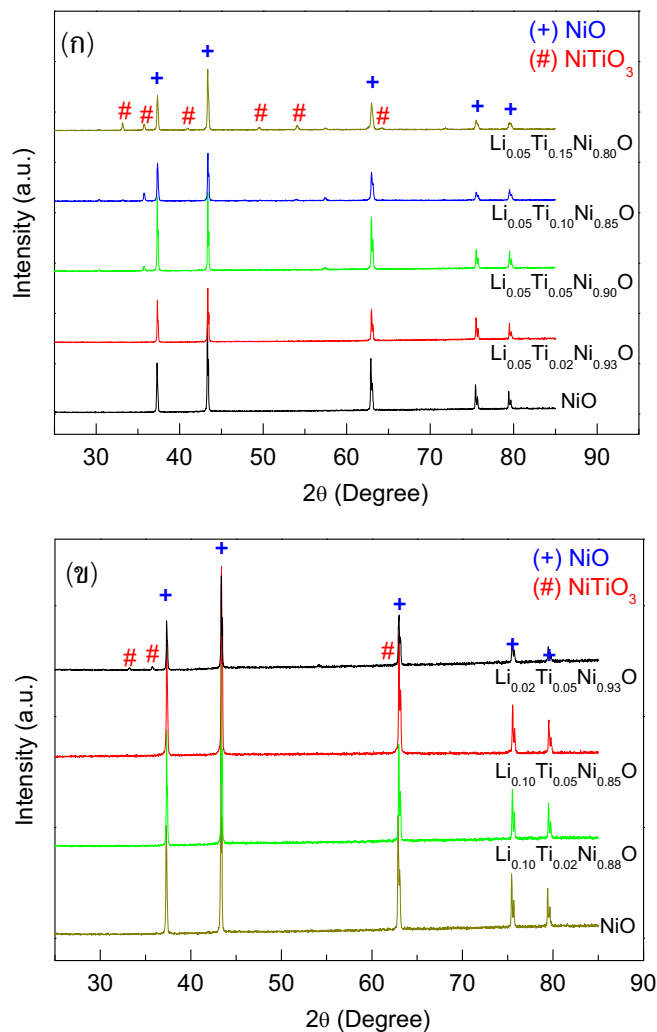
4.2.1.1 (Li, Ti) โดป NiO (LTNO)

วัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) จัดได้ว่าเป็นวัสดุต้นแบบของวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิกกลุ่ม NiO โดยมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่น่าสนใจ คือ มีค่า ϵ' ที่สูงมาก ประมาณ 10^4 – 10^5 ที่ความถี่ต่ำกว่า 1 MHz อีกทั้งสมบัติทางไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ Ti และ Li ที่ใช้โดป หลังจากการค้นพบสมบัติไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิก LTNO ยังไม่มีงานวิจัยที่ได้ศึกษาวัสดุเซรามิก LTNO อย่างเป็นระบบ รวมทั้งผลของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกยังมีค่าที่สูงมาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO อย่างเป็นระบบ โดยได้ศึกษาผลของโครงสร้างทางจุลภาค ผลของชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก และผลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ที่เจือด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่างๆ

A. โครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LTNO

โครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของวัสดุเซรามิก LTNO ถูกศึกษาโดยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.23 พบว่าวัสดุเซรามิก LTNO ทุกสารตัวอย่างมีชุดรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ NiO อย่างไรก็ตาม เฟสเจือปนของ NiTiO_3 ยังสามารถสังเกตได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในบางสารตัวอย่าง ดังแสดงในภาพที่ 4.23(ก) เฟสเจือปนของ NiTiO_3 ไม่เกิดในวัสดุเซรามิก NiO และ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Ti ที่ใช้โดปในปริมาณ 5 % โดยโมล ($\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$) ในวัสดุเซรามิก LTNO พบว่าเฟสเจือปนดังกล่าวนี้ได้เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ (Lin et al., 2006; Wu et al., 2003) และความเข้มของพีคที่สอดคล้องกับเฟสเจือปนของ NiTiO_3 มีความเข้มที่สูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของ Ti ที่ใช้โดป ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า Ti ส่วนใหญ่ที่ใช้โดปมักจะรวมตัวกับ Ni เกิดเป็นเฟสเจือปนดังกล่าวนี้ จากการศึกษาโครงสร้างผลึกในวัสดุเซรามิก LTNO ในภาพที่ 4.23(ข) ได้พบข้อมูลที่น่าสนใจ กล่าวคือ การแทนที่ของ Ti ในโครงสร้างผลึกของ NiO สามารถกระตุ้นได้โดยการเพิ่มปริมาณการโดปของ Li นั่นคือ เฟสเจือปนของ NiTiO_3 สามารถสังเกตได้ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Li ที่ใช้โดปเป็น 10 % โดยโมล ($\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$) เฟสเจือปนดังกล่าวนี้ไม่สามารถสังเกตได้ใน

วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงความสำคัญของไอออนของ Li ที่มีต่อการแทนที่ของ Ti ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก LTNO เหล่านี้ ค่าคงที่ผลึกสามารถคำนวณได้ โดยแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าค่าคงที่ผลึกมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ผลดังกล่าวนี้อาจเกิดจากความใกล้เคียงของรัศมีไอออนระหว่าง Li^+ (0.60 Å), Ti^{4+} (0.68 Å) และ Ni^{2+} (0.69 Å) (Lin et al., 2005)



ภาพที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก LTNO ที่โดปด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่าง ๆ

โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LTNO แสดงดังภาพที่ 4.24 และ 4.25 ขนาดของเกรนเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 4.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างทางจุลภาคและลักษณะพื้นฐานของวัสดุเซรามิกกับปริมาณของ Li และ Ti ที่ใช้โดป จากภาพถ่าย SEM พบว่าปริมาณของ Li และ Ti มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก จากภาพที่ 4.24(ก) พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของ NiO มีลักษณะที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรนอย่างชัดเจน เมื่อผสม Ti ในปริมาณ 2 % โดยโมลลงไปในโครงสร้าง พบว่า Ti ส่วนใหญ่ได้รวมตัวกับ NiO เกิดเป็นเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ดังที่ได้ตรวจพบจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD และ EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.26 อะตอมของ Ti สามารถตรวจพบได้ที่อนุภาคขนาดเล็กที่สะสมที่จุดเชื่อมต่อของเกรน (จุดที่ 1) แต่ไม่สามารถตรวจพบได้จากสเปกตรัมของ EDS ที่จุดที่ 2 ดังนั้นอนุภาคดังกล่าวนี้ คือ อนุภาคของ NiTiO_3 ซึ่งส่วนมากจะปรากฏในโครงสร้างตามมุมของขอบเกรน และบางส่วนเกิดในบริเวณเกรน โดยมีขนาดประมาณ 1 μm บ่งชี้โดยสัญลักษณ์รูปลูกศร ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ข)

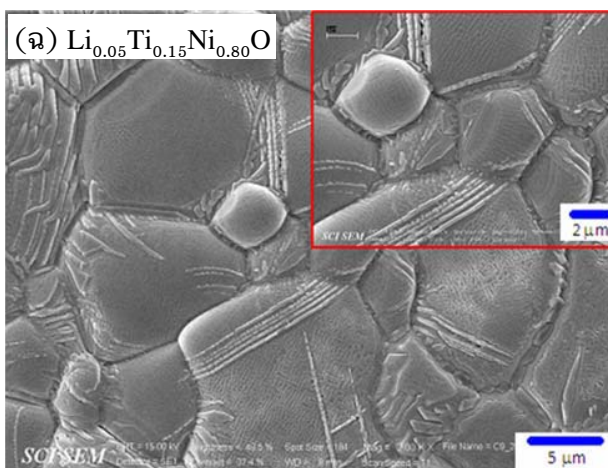
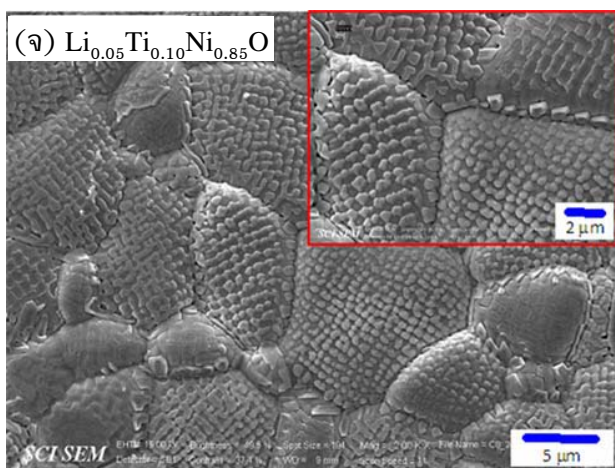
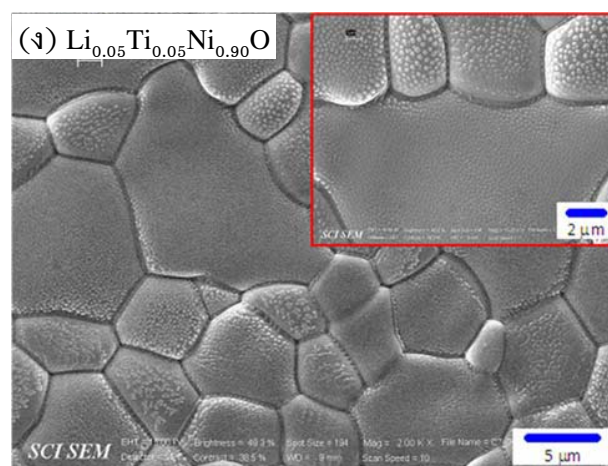
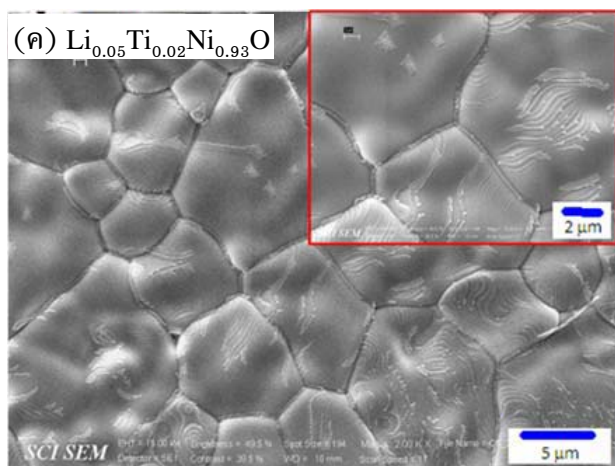
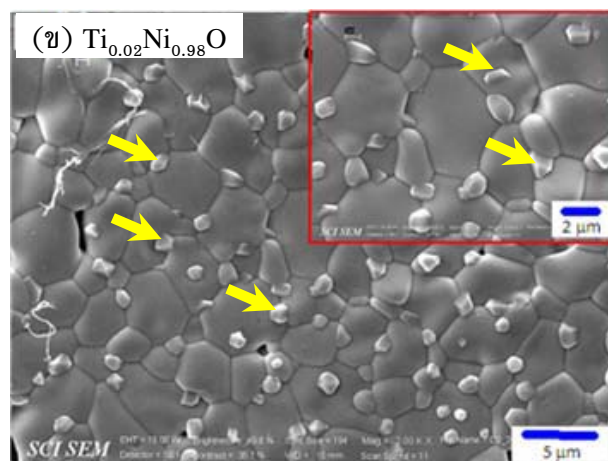
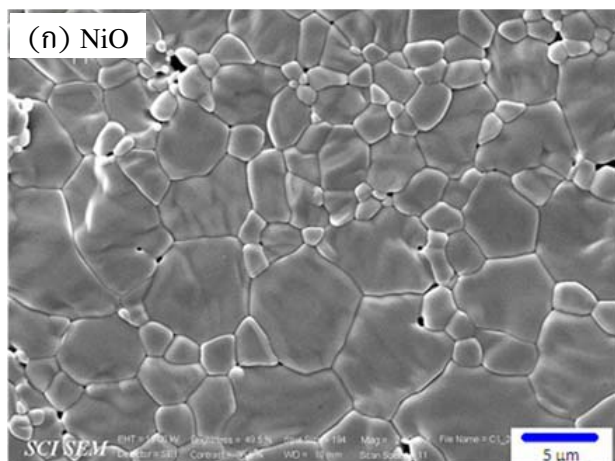
เมื่อโดป 5 mol % Li เข้าไปในวัสดุ $\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ เกิดเป็นสารประกอบ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ค) อนุภาคของ NiTiO_3 ที่เคยปรากฏในโครงสร้างไม่สามารถสังเกตเห็นได้ และขนาดของเกรนจะโตขึ้นประมาณ 2 เท่า (จาก 5.5–97 μm) ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า Li ที่ใช้โดปเข้าไปใน NiO ร่วมกับ Ti นั้นได้ส่งผลกระทบอย่างมากต่อการกระจายตัวของอนุภาคเฟสเจือปนของ NiTiO_3 และอาจจะมีผลต่อการแทนที่ของ Ti ไอออนที่ใช้โดปด้วย เนื่องจากเฟสของ NiTiO_3 สามารถพบได้ในวัสดุเซรามิก $\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ เท่านั้น แต่ไม่เกิดในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$

เมื่อเพิ่มปริมาณของ Ti จาก 2 เป็น 5 mol % (ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ง)) พบว่าอนุภาคของ NiTiO_3 จะปรากฏอีกครั้งและมีขนาดอนุภาคที่เล็กประมาณ 0.1–0.3 μm และมีการกระจายตัวด้วยความสม่ำเสมอบนพื้นผิวของเกรนและเรียงตัวตามขอบเกรน และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Ti เป็น 10 mol % (ดังแสดงในภาพที่ 4.24(จ)) ขนาดของอนุภาคของ NiTiO_3 ที่ปรากฏในโครงสร้างจะมีขนาดโตขึ้นประมาณ 0.5 μm และมีการเรียงตัวที่ชิดติดกันมากขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Ti เป็น 15 mol % (ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ฉ)) อนุภาคของ NiTiO_3 ได้เรียงตัวชิดติดกันอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นแผ่นปกคลุมทั่วพื้นผิวของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$

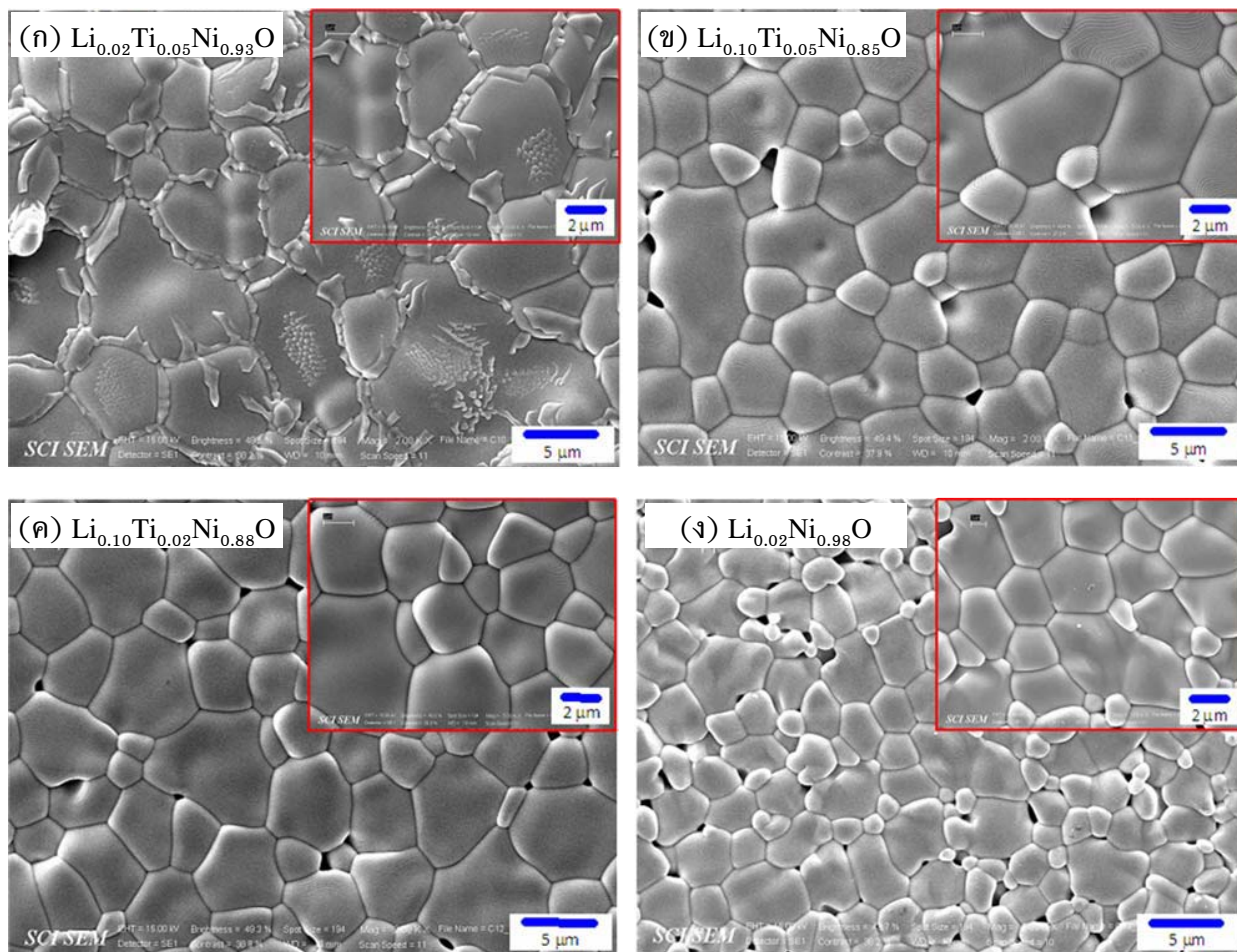
เมื่อพิจารณาผลของ Li ที่มีต่อการกระจายตัวของเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ดังแสดงในภาพที่ 4.25(ก) สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ พบว่า NiTiO_3 มีการกระจายตัวตามขอบเกรนทำให้ขอบเกรนมีความหนาประมาณ 0.5–1.0 μm เมื่อเพิ่มปริมาณของ Li จาก 2–5 mol % (ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ง) สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$) อนุภาคของ NiTiO_3 ที่สะสมตามขอบเกรนจะมีการลดขนาดและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอตามขอบเกรนและบนพื้นผิวของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้ยืนยันถึงอิทธิพลของ Li ที่มีต่อการกระจายตัวของอนุภาคของ NiTiO_3 ซึ่งการกระจายตัวดังกล่าวนี้อาจจะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ผลการทดลองที่สำคัญที่ได้พบในงานวิจัยนี้ได้แสดงดังภาพที่ 4.25(ข) โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Li เป็น 10 mol % อนุภาคของ NiTiO_3 ที่เคยปรากฏในโครงสร้างทางจุลภาคจะไม่สามารถสังเกตเห็นได้ โดยลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีลักษณะที่เรียบ ผลการศึกษา

โครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสโดยเทคนิค XRD สอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย SEM ดังกล่าวนี้นี้ กล่าวคือ เฟสเจือปนของ NiTiO_3 เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ แต่ไม่สามารถตรวจพบได้ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของ Li จนมีปริมาณที่มากพอ ไอออนของ Ti^{4+} ที่ใช้เจือจะสามารถแทนที่ตำแหน่งของ Ni^{2+} ในโครงสร้างผลึกได้จริง ดังนั้นเฟสเจือปนของ NiTiO_3 จึงไม่เกิดขึ้น

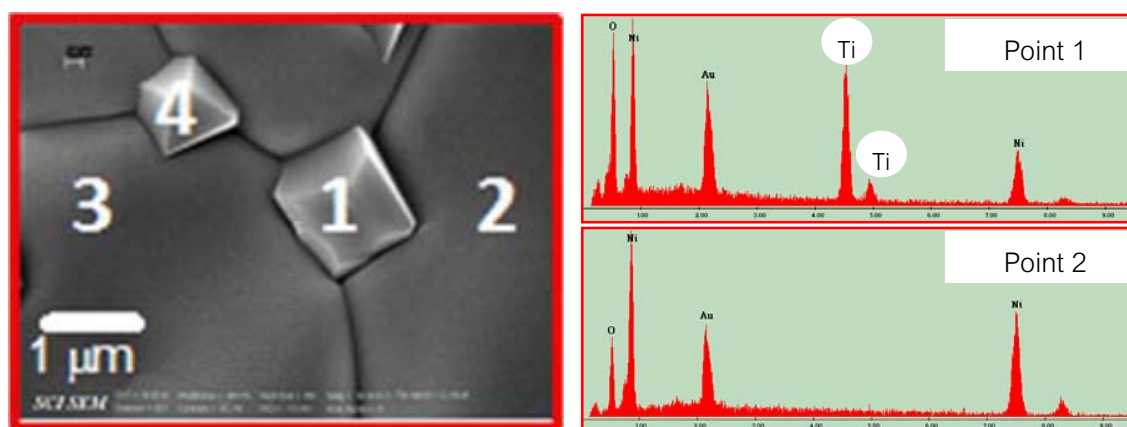
สำหรับการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางจุลภากดังกล่าวนี้นี้สามารถอธิบายได้โดยการเผาผนึกแบบเฟสของเหลว (Liquid-phase sintering) ซึ่งเป็นกระบวนการเผาผนึกที่ทำให้วัสดุมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีอัตราการเผาผนึกเพิ่มมากขึ้น การเกิดของเหลวในโครงสร้างทางจุลภาคจะส่งผลโดยตรงต่อการแพร่ของไอออนต่าง ๆ ในวัสดุ ซึ่งการแพร่ของไอออนจะส่งผลต่อเนื่องถึงอัตราการเผาผนึกของวัสดุ ในกระบวนการเผาผนึกวัสดุเซรามิก LTNO ในงานวิจัยนี้ ในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน หรือระหว่างกระบวนการเผาผนึก Li อาจจะอยู่ในสถานะของเหลว และของเหลวดังกล่าวนี้จะสามารถออกแรงผลักให้อนุภาคของ NiTiO_3 ให้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างทางจุลภาค ดังนั้นการกระจายตัวและการจัดเรียงตัวของอนุภาค NiTiO_3 จะขึ้นอยู่กับปริมาณของของเหลวซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณการโด๊ปของ Li ตัวอย่างเช่น ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ปริมาณของ Li มีน้อยกว่า Ti ดังนั้น ของเหลวมีปริมาณที่น้อยและไม่เพียงพอที่จะออกแรงผลักให้อนุภาคของ NiTiO_3 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ในกรณีของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ของเหลวมีปริมาณที่มากพอที่จะสามารถกระจายอนุภาคของ NiTiO_3 ให้ทั่วโครงสร้างผลึกสำหรับผลของ Li ที่มีต่อการแทนที่ของ Ti ในโครงสร้างผลึกยังไม่สามารถที่จะอธิบายได้อย่างแน่ชัด แต่อาจเกิดจากของเหลวของ Li ในระหว่างกระบวนการเผาผนึกอาจจะมีส่วนช่วยในการเพิ่มการแพร่ของ Ti ไอออน



ภาพที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LTNO ที่โด๊ปด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LTNO ที่โด๊ปด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 4.26 ภาพถ่าย SEM และ EDS สเปกตรัมทดสอบที่จุดต่างๆ ในวัสดุเซรามิก $\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ผลึกและขนาดเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO

ตัวอย่าง	คงที่ผลึก (Lattice parameter) (Å)	ขนาดเกรน (μm)
NiO	4.178 ± 0.001	5.57
$\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$	4.178 ± 0.002	~5.55
$\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$	4.179 ± 0.002	~3.21
$\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	4.178 ± 0.001	~2.75
$\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.178 ± 0.001	~3.03
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.176 ± 0.001	9.72
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	4.175 ± 0.001	9.93
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.175 ± 0.001	10.47
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$	4.176 ± 0.001	10.68
$\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$	4.175 ± 0.001	5.85
$\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.173 ± 0.001	6.90
$\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.177 ± 0.002	8.98

B. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO

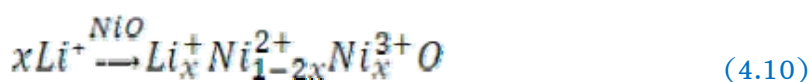
จากการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค XRD, SEM และ EDS ผลการทดลองพบว่าการแทนที่ของ Ti ในโครงสร้างผลึกสามารถเพิ่มขีดความสามารถได้โดยการเพิ่มปริมาณของ Li ที่ใช้โดป ดังนั้น Ti ทั้งส่วนที่แทนที่จริงในโครงสร้างผลึก และส่วนที่รวมตัวกับ NiO เกิดเป็นเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ควรส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO แม้ว่า การตรวจวัดปริมาณของ Ti ในส่วนที่ได้แทนที่จริงนั้นยังไม่สามารถทำได้ในงานวิจัยนี้ แต่ผลการศึกษาในงานวิจัยดังกล่าวนี้มีคุณค่าต่อการอธิบายการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก LTNO ซึ่งเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง (Lin et al., 2006; Tohngbai et al., 2008; Cheng et al., 2009; Manna et al., 2010)

ดังแสดงในภาพที่ 4.27 ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO พบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้มีค่าที่สูงมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วง $10^3 - 10^5$ ขึ้นอยู่กับปริมาณของ Li และ Ti ที่ใช้โดป และจะเห็นได้ว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่การเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของตัวโดปทั้งสองนี้ ดังแสดงในภาพที่ 4.27(ก) ที่ความถี่สูงกว่า 10^4 Hz, ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LTNO ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีค่าลดลงตามปริมาณการเจือ Ti ที่เพิ่มมากขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวนี้คล้ายกับงานวิจัยที่ได้รายงานจากกลุ่มของ J Wu และคณะ (Wu et al., 2002) โดยในรายงานวิจัยของกลุ่มดังกล่าวนี้ ได้รายงานค่า ϵ' ที่ความถี่ 1 kHz และอธิบายการลดลงของค่า ϵ' ตามการเพิ่มของ Ti ว่าเกิดจากการเพิ่มของความหนาของขอบเกรน เนื่องจากการสะสมที่ขอบเกรนของ Ti ที่ใช้โดปใน LTNO โดยอาศัยแบบจำลองโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกัน (IBLC) ($\epsilon' \sim \epsilon_{gb} A / t_{gb}$ เมื่อ A คือขนาดของเกรน และ t_{gb} คือความหนาของขอบเกรน) สามารถอธิบายได้ว่า ค่า ϵ' จะมีค่าลดลงเมื่อความหนาของขอบเกรนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาผลการทดลองในงานวิจัยนี้ที่ความถี่ดังกล่าวนี้ พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$ มีค่าที่เท่ากัน หรืออาจกล่าวได้ว่า ค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำกว่า 10 kHz มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงกับปริมาณของ Ti ที่โดปเพิ่มขึ้นจาก 5-15 mol % ผลการทดลองดังกล่าวนี้จึงแตกต่างจากรายงานวิจัยกลุ่มแรกที่ได้รายงานมาก่อนหน้านี้ ผลการทดลองในงานวิจัยนี้อาจเกิดจากการเกิดพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ต่ำในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$ ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.27(ก) การลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' จะเกิดขึ้นในสองช่วงความถี่ คือที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่สูง ทิศทางตามแนวของลูกศรทั้งสองคือทิศทางการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ จากการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและความถี่ของค่า ϵ' ดังกล่าวนี้ พบว่าทั้งการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่สูงมีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ บ่งชี้ถึงกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่สามารถกระตุ้นด้วยความร้อน

จากรายงานวิจัยโดย J Wu และคณะ (Wu et al., 2002) พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LTNO มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อโดป Li เพิ่มมากขึ้น (โดยกำหนด Ti ในปริมาณ 2 mol %) ผลการทดลองดังกล่าวนี้ได้อธิบายโดยอาศัยแบบจำลองการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner หรือที่เรียกว่า

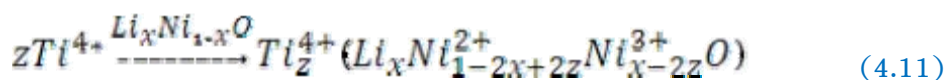
การโพลาริเซชันแบบ interfacial คือเมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุจะทำให้ประจุไฟฟ้ามีการสะสมที่ขอบเกรน เกิดเป็นการโพลาริเซชันแบบดังกล่าวนี้ และส่งผลโดยตรงต่อการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก LTNO ด้วยเหตุดังกล่าวนี้ เมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Li ลงไปในวัสดุเซรามิก LTNO ประจุอิสระภายในเกรน ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของ Li จะมีค่าปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นหรือมีการนำไฟฟ้าภายในเกรนได้ดีขึ้น ดังนั้นประจุที่จะไปสะสมที่ขอบเกรนจึงมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ Li ที่ใช้โดป ผลดังกล่าวนี้ส่งผลให้ความเข้มของการโพลาริเซชันเพิ่มขึ้น ดังนั้น ค่า ϵ' จึงเพิ่มตามปริมาณของ Li ที่ใช้โดปเพิ่มมากขึ้น จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.27(ข) ซึ่งแสดงผลของปริมาณการโดป Li ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO (โดยกำหนด Ti ในปริมาณ 5 mol %) ผลการทดลองพบว่า เพิ่มปริมาณของ Li จาก 2-5 mol % ค่า ϵ' ที่ความถี่ 10^5 Hz จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อยซึ่งเป็นการทดลองที่ตรงกับรายงานการวิจัยต่างๆ (Wu et al., 2002; Thongbai et al., 2008) และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Li ต่อเนื่องจาก 5-10 mol % ค่า ϵ' มีค่าลดลงอย่างมาก ผลการทดลองดังกล่าวนี้แตกต่างจากรายงานวิจัยของกลุ่มอื่นอย่างสิ้นเชิง และไม่สามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองการโพลาริเซชันแบบ Maxwell-Wagner นอกจากนี้แล้ว ในงานวิจัยนี้ยังได้จัดเงื่อนไขการทดลองตามรายงานของ J Wu และคณะ (โดยกำหนด Ti ในปริมาณ 2 mol % และเปลี่ยนแปลงปริมาณการโดปของ Li) ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.27(ข) พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LTNO มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อโดป Li เพิ่มขึ้นจาก 2-10 mol % ซึ่งเป็นผลการทดลองที่ตรงกับรายงานวิจัยโดย J Wu และคณะ

จากแบบจำลองการโพลาริเซชันแบบ Maxwell-Wagner ที่ได้เสนอโดย J Wu และคณะ มีสมมติฐานว่า Li ที่ใช้โดปจะอยู่ภายในเกรนและเปลี่ยนสมบัติทางไฟฟ้าของเกรนของ NiO จากฉนวนเป็นสารกึ่งตัวนำ ในขณะที่เดียวกัน Ti ที่ใช้โดปจะต้องสะสมที่ขอบเกรนโดยอยู่ในรูปของเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ดังนั้นการลดลงของค่า ϵ' เมื่อเพิ่มปริมาณของ Li ที่พบในงานวิจัยนี้อาจมีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลของ Ti ในส่วนที่สามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ni ได้ในโครงสร้างผลึก ดังที่ได้วิเคราะห์จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD และ SEM ซึ่งพบว่าการแทนที่ของ Ti สามารถเพิ่มได้โดยเพิ่มปริมาณการโดปของ Li ดังนั้นปริมาณของ Ti ในส่วนที่สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกของวัสดุ $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ จึงมีปริมาณที่มากกว่าในวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ด้วยเหตุดังกล่าวนี้สมบัติสภาพการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ อาจจะต่ำกว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ นั้นหมายความว่า ปริมาณประจุอิสระภายในเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีน้อยกว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ การมีประจุอิสระที่น้อยกว่าจะทำให้ความเข้มของการโพลาริเซชันทางไฟฟ้าต่ำกว่า ดังนั้นค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ จึงมีค่าน้อยกว่าในวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ การเพิ่มขึ้นและลดลงของสภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากอิทธิพลของการแทนที่ของ Li และ Ti สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้



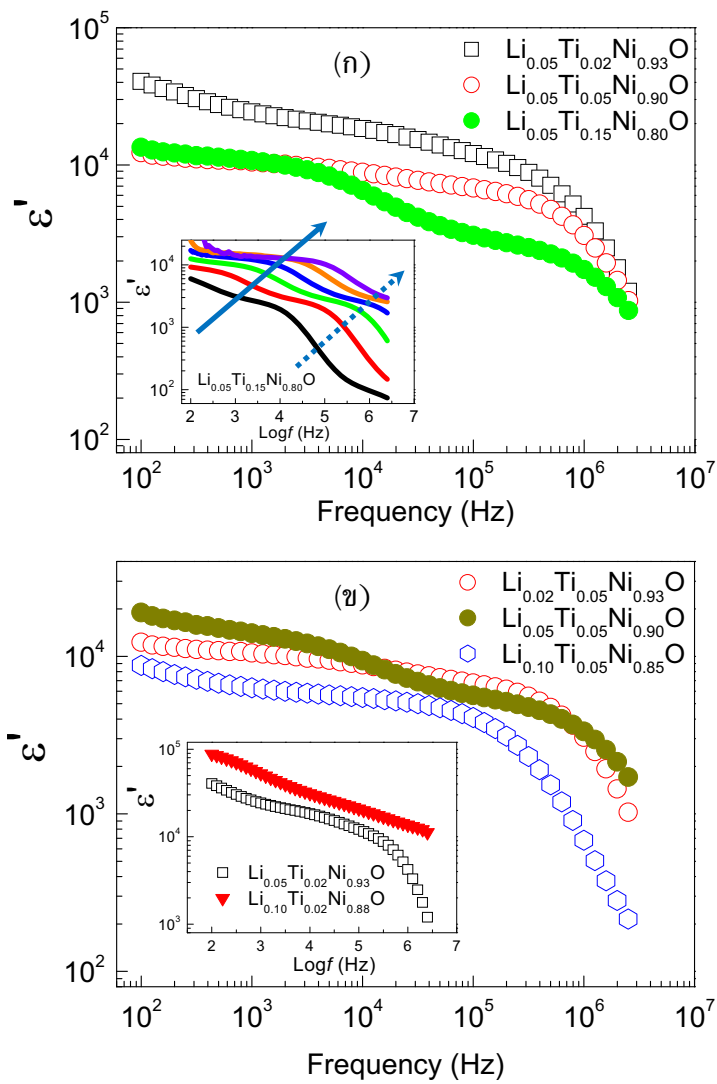
จากสมการ การโดป Li^+ 1 ไอออน จะเหนี่ยวนำให้ Ni^{2+} 1 ไอออน กลายเป็น Ni^{3+} 1 ไอออน ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวนี้ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ อิเล็กตรอนจะสามารถกระโดดไป-มาระหว่างตำแหน่งของ

$\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ ส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าของ NiO มีค่าสูงขึ้น การนำไฟฟ้างี้เรียกว่าการนำไฟฟ้าแบบโพลารอน (polaron conduction) (Moulson and Herbert, 2004) โดยสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ni^{3+} จากสมการที่ 4.10 ปริมาณของ Ni^{3+} จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Li ที่ใช้โดป ด้วยเหตุนี้ สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO จึงขึ้นอยู่กับปริมาณของ Li ที่ใช้โดป เมื่อโดป Ti เข้าไปในวัสดุ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ สภาพนำไฟฟ้าจะลดลง ดังสมการ



จากการสมการที่ 4.11 ปริมาณของ Ni^{3+} จะลดลงถึง 2 ไอออนเมื่อ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ถูกโดปด้วย Ti^{4+} 1 ไอออน ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก LTNO จึงลดลงเมื่อจำนวนของ Ti ที่สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกได้จริงมีปริมาณที่เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าประจุอิสระมีปริมาณลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ Ti ไอออนในโครงสร้างผลึก ด้วยเหตุนี้ ค่า ε' จึงมีค่าน้อยลงเมื่อ Ti เข้าไปอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่มากขึ้น

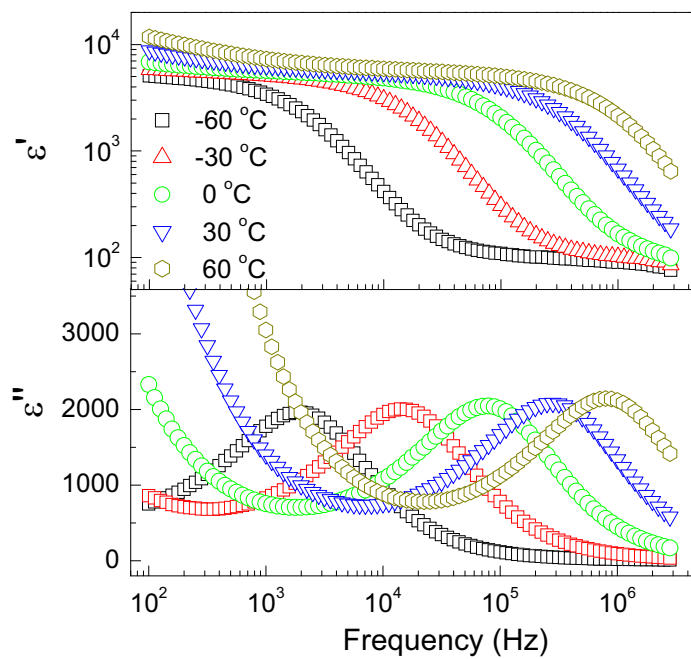
ในการงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ดังแสดงในภาพที่ 4.28 แสดงการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ทั้งช่วงการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ε' และพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ε'' มีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ผลดังกล่าวนี้จัดเป็นพฤติกรรมที่สามารถกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิใดๆ ค่า ε' ที่ความถี่ต่ำจะมีค่าที่สูงซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการตอบสนองทางไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ หรือไดโพลไฟฟ้ามีเวลามากพอที่จะสามารถตอบสนองทางไฟฟ้าได้ ดังนั้นไดโพลไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนทิศทางตามสนามไฟฟ้ากระแสสลับได้ แต่เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สนามไฟฟ้ากระแสสลับมีการกลับทิศก่อนที่จะมีการเกิดตอบสนองทางไดอิเล็กตริก ดังนั้น ค่า ε' จึงมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบซึ่งเปรียบเสมือนการให้พลังงานแก่ไดโพลไฟฟ้า ดังนั้นไดโพลไฟฟ้าสามารถจึงสามารถตอบสนองทางไดอิเล็กตริกได้ที่มีความถี่สูงขึ้น ในช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ε' ความถี่เชิงมุมของสนามไฟฟ้าในช่วงนี้จะมีค่าใกล้เคียงกับความถี่ธรรมชาติของไดโพล ดังนั้นปรากฏการณ์คล้ายการสั่นพ้องของคลื่นจึงเกิดขึ้นในระบบ ส่งผลให้เกิดการดูดกลืนพลังงานอย่างมาก ด้วยเหตุนี้ พลังงานของระบบจึงลดลงอย่างรวดเร็วหรือมีการสูญเสียพลังงานอย่างต่อเนื่องส่งผลให้เกิดพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ε'' จากพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LTNO ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้โดยอาศัยสมการที่ 4.1 และ 4.2 และสรุปดังตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.27 ผลของปริมาณการโดป (ก) Ti และ (ข) Li ที่มีต่อค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LTNO ที่อุณหภูมิห้อง และที่ความถี่ต่างๆ

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO

Sample	Sintered at 1280 °C	
	E_a (eV)	τ_0 (s)
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	0.299	1.91×10^{-12}
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	0.298	2.38×10^{-12}
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	–	–
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$	0.268	5.49×10^{-12}
$\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$	–	–
$\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	0.315	3.23×10^{-12}
$\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	0.267	4.02×10^{-12}



ภาพที่ 4.28 พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ โดยการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน

C. สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก LTNO

จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าที่สูงมากโดยเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยของกลุ่มอื่นๆ ที่เตรียมวัสดุเซรามิก LTNO โดยวิธีอื่นๆ (Wu et al., 2002; Lin et al., 2006) สมบัติทางใจแอนต์ไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นนี้ถูกอธิบายโดยใช้แบบจำลองการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner โดยวัสดุเซรามิก LTNO ต้องมีโครงสร้างแบบชั้นฉนวนภายใน ประกอบด้วย ส่วนของเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ (เนื่องจากการเจือ NiO ด้วย Li) และส่วนของขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน (เนื่องจากการสะสมของ Ti ที่ขอบเกรน) อย่างไรก็ตาม การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนโดยตรงนั้นเป็นไปได้ยากมาก และโดยทั่วไปจะศึกษาโดยใช้เทคนิค อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี (impedance spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรนโดยทางอ้อม (Sinclair et al., 2002) โดยกำหนดให้โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุที่มีโครงสร้างดังกล่าวนี้ แบบจำลองโครงสร้างทางไฟฟ้าสามารถสร้างขึ้นได้ โดยประกอบด้วยวงจรไฟฟ้าของ R และ C ที่ต่อกันแบบขนาน 2 วงจร และทั้งสองวงจรนี้ต่อกันแบบอนุกรม โดยแต่ละวงจรแทนส่วนของการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรน อิมพีแดนซ์รวม (Z^*) ของวงจรสามารถแสดงได้ดังนี้

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{R_g^{-1} + j\omega C_g} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + j\omega C_{gb}} \quad (4.12)$$

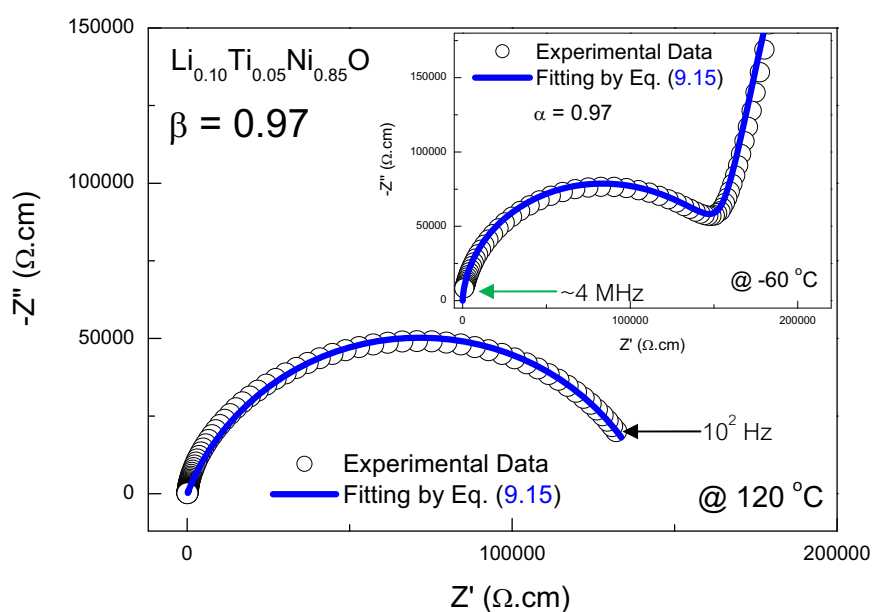
$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (4.13)$$

$$Z'' = R_g \left[\frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right] + R_{gb} \left[\frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right] \quad (4.14)$$

เมื่อ g และ gb คือสัญลักษณ์แทนส่วนของเกรน (grain) และขอบเกรน (grain boundary) ตามลำดับ สมการที่ 4.12-4.14 เป็นสมการที่ใช้ในการอธิบายวัสดุในอุดมคติและโดยทั่วไปไม่สามารถใช้ในการอธิบายผลการทดลองจริง เมื่อปรับปรุงแบบจำลองตามสมการ 4.14 เราจะได้สมการที่มีความเหมาะสมและสามารถใช้ในการอธิบายผลการทดลองได้ ดังสมการ

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{R_g^{-1} + (j\omega C_g)^\alpha} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + (j\omega C_{gb})^\beta}, \quad (4.15)$$

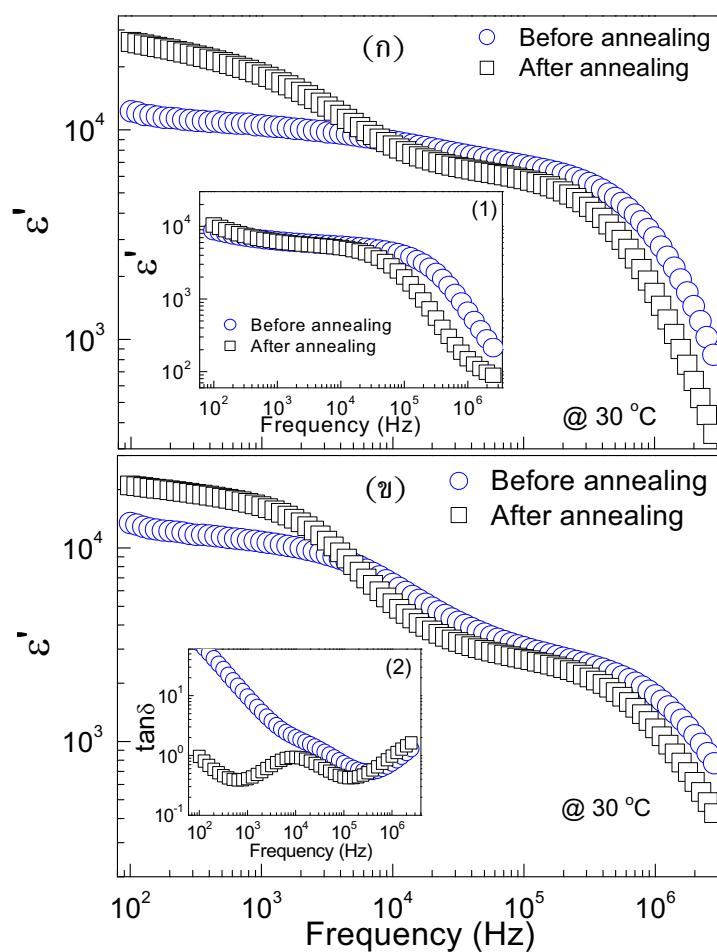
เมื่อ α และ β คือค่าคงที่โดยมีค่าอยู่ในช่วง $0 < \alpha, \beta \leq 1$ แบบจำลองการตอบสนองทางไฟฟ้าในวัสดุที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรนตามสมการที่ 4.15 สามารถอธิบายผลการทดลองได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในภาพที่ 4.29 นั่นคือแบบจำลองสามารถปรับเทียบให้ตรงกับค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนจากการทดลองได้เป็นอย่างดี ดังนั้นโครงสร้างทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก LTNO ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้จึงสามารถอธิบายได้โดยประกอบด้วยส่วนของการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรน ครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์เกิดได้ทั้งในช่วงอุณหภูมิสูงและในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งแทนการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนและส่วนเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ ตามลำดับ จากผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก LTNO ดังกล่าวนี้ สามารถเชื่อมโยงถึงพฤติกรรมการมีค่าคงที่ไดโพลีทริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก LTNO ได้ ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าแบบ Maxwell-Wagner กล่าวคือ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิก LTNO ซึ่งเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ IBLC ประจุอิสระจะเกิดการสะสมที่ขอบเกรน เกิดเป็นการดพลาไรเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรนและขอบเกรน หรือที่เรียกว่า การโพลาไรเซชันแบบ interfacial ซึ่งส่งผลโดยตรงให้วัสดุเซรามิก LTNO เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดโพลีทริกที่สูงมาก



ภาพที่ 4.29 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภาพแทรกคืออิมพีแดนซ์เชิงซ้อนที่อุณหภูมิ $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยสัญลักษณ์คือผลการทดลองและเส้นที่บสีน้ำเงินคือผลของการปรับเทียบข้อมูลจากการทดลองกับแบบจำลองตามสมการที่ 4.15

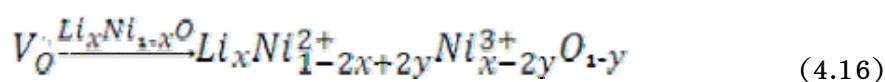
D. ผลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก และสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก LTNO

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก LTNO ที่เตรียมได้ โดยทำการอบวัสดุเซรามิก LTNO ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การศึกษาในส่วนนี้ได้มุ่งที่จะศึกษาผลของปริมาณช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกในกลุ่ม LTNO ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.30



ภาพที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' ที่อุณหภูมิ 30 °C ของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$ ทั้งก่อนและหลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ภาพแทรกด้านบนแสดงการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ก่อนและหลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ภาพแทรกด้านล่างแสดงการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ก่อนและหลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

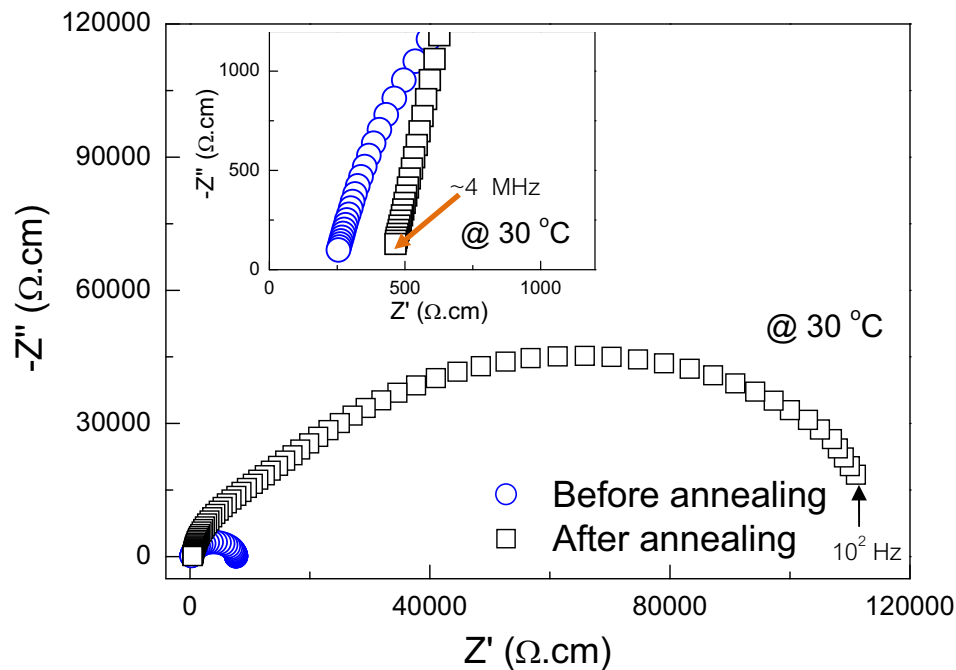
จากผลการทดลองพบว่า การอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก ผลการทดลองพบสิ่งที่น่าสนใจคือ ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงความถี่ต่ำ (10^2 – 10^4 Hz) มีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากอบวัสดุในบรรยากาศอาร์กอน หรืออาจกล่าวได้ว่า ค่า ϵ' มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในวัสดุถูกทำให้เพิ่มมากขึ้น ผลการทดลองในลักษณะดังกล่าวนี้คล้ายกับที่พบในวัสดุเซรามิก CCTO (Wang and Zhang, 2006; Bender and Pan, 2005) ในขณะที่ในช่วงความถี่เดียวกันนี้ ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีค่าที่ไม่เปลี่ยนแปลงกับการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน จากภาพที่ 4.30(ก) พบว่าพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นได้โดยการอบให้ความร้อน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้โดยการเกิดโพลาริเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างรอยต่อของผิวหน้าชั้นนอกสุดกับส่วนของเซรามิกที่อยู่ภายใน บริเวณผิวหน้าชั้นนอกสุดของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ซึ่งปกติมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำจะสามารถถูกเปลี่ยนกลับให้มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนได้โดยกระบวนการชดเชยของประจุเนื่องจากการขาดหายไปของออกซิเจนดังต่อไปนี้



จากสมการที่ 4.10 ประจุอิสระจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของการโด๊ป Li เพิ่มขึ้นซึ่งจะส่งผลให้ Ni^{3+} มีปริมาณที่เพิ่มขึ้น จากสมการที่ 4.16 เมื่อปริมาณของออกซิเจนในวัสดุเซรามิก LTNO ลดลง (หรือมีการเหนี่ยวนำให้ปริมาณของช่องว่างออกซิเจน () เพิ่มขึ้น) ปริมาณของ Ni^{3+} จะลดลงด้วยเพื่อรักษาสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้าของระบบโดยรวม ดังนั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ จึงเปลี่ยนสภาพกลายเป็นฉนวนหรือมีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการลดลงของปริมาณ Ni^{3+} เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิกทั้งสองนี้ ประจุอิสระที่อยู่ใกล้บริเวณผิวหน้าจะถูกขวางกั้นการเคลื่อนที่โดยชั้นฉนวนของผิวหน้าซึ่งถูกเหนี่ยวนำขึ้นโดยการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ด้วยเหตุดังกล่าวนี้นี้ ค่า ϵ' ในช่วงความถี่ต่ำจึงมีค่าเพิ่มมากขึ้น

ในทางตรงกันข้ามกับที่ความถี่ต่ำ หลังจากการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ค่า ϵ' ในช่วงความถี่สูงกว่า 10^4 Hz ของวัสดุเซรามิก LTNO ทุกเงื่อนไขการโด๊ปมีค่าที่ลดลงเพียงเล็กน้อย และช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' มีการเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของความถี่ที่ต่ำลง ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างได้มีผลต่อพฤติกรรมของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ด้วย ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.31 พบว่า หลังจากการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ค่าความต้านทานรวมของวัสดุเซรามิกจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็นอย่างมาก และค่าความต้านทานภายในเกรนยังมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ผลการทดลองดังกล่าวนี้ได้สนับสนุนผลการทดลองในส่วนของการผ่อนคลายไดอิเล็กตริกดังที่ได้อธิบายมาก่อนหน้านี้ ในวัสดุเซรามิก LTNO ค่าความต้านทานรวมและความต้านทานไฟฟ้า

ภายในเกรนจะมีค่าเพิ่มขึ้น (สภาพนำไฟฟ้าลดลง) เมื่อเพิ่มปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้าง ซึ่งเกิดจากกระบวนการชดเชยของประจุไฟฟ้าเพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าภายในวัสดุเซรามิก

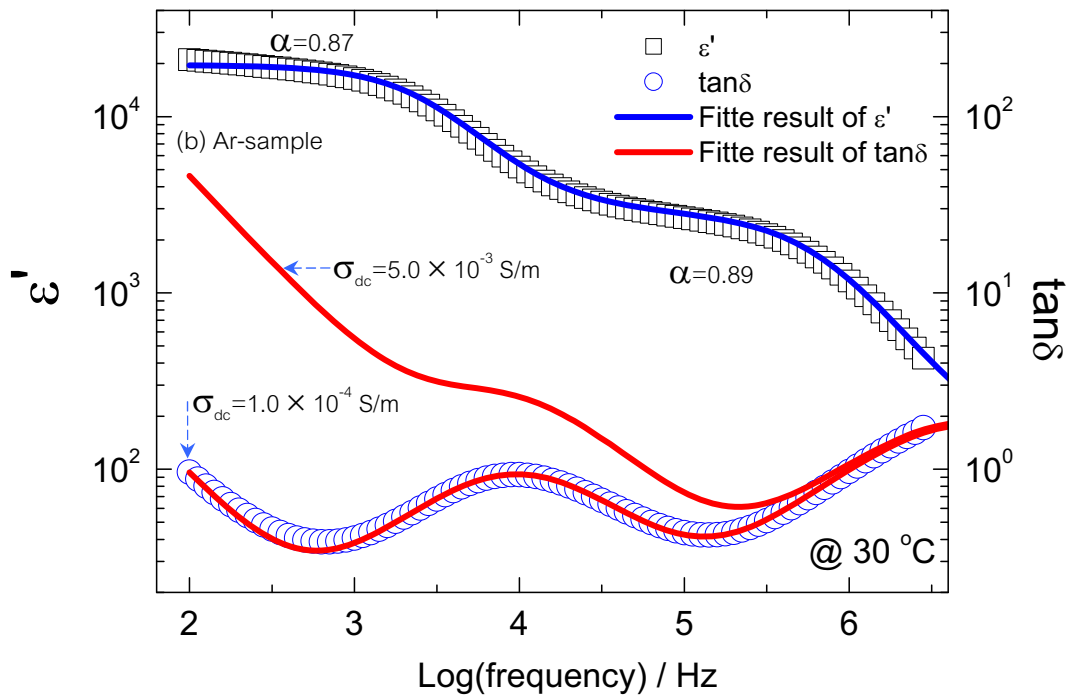


ภาพที่ 4.31 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ที่อุณหภูมิห้อง ภาพแทรกแสดงอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนในช่วงความถี่สูงซึ่งบ่งชี้ถึงสภาพต้านทานไฟฟ้าภายในเกรน

จากภาพแทรกของภาพที่ 4.30(ข) พบว่าหลังจากการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน พิกของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก $\tan\delta$ จะปรากฏขึ้นที่ความถี่ประมาณ 10^4 Hz ผลดังกล่าวนี้ มีสาเหตุเนื่องจากค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมของระบบมีค่าเพิ่มมากขึ้น เป็นผลมาจากการที่ผิวหน้าของวัสดุ เซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$ เปลี่ยนสภาพเป็นชั้นฉนวน ในความเป็นจริงแล้วพิกดังกล่าวนี้ได้เกิดขึ้นในผลการทดลองของวัสดุเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน แต่ที่ไม่สามารถสังเกตได้ เนื่องจากวัสดุมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกในส่วนที่เกิดจากการนำไฟฟ้ากระแสตรง (การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำซึ่งมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อลดความถี่ของสนามไฟฟ้ากระแสสลับ หรือเพิ่มอุณหภูมิ) ที่มากเกินไป ผลการนำไฟฟ้ากระแสตรงต่อการรบกวนกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกสามารถแสดงให้เห็นได้โดยใช้แบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole-Cole ร่วมกับแบบจำลองของการนำไฟฟ้ากระแสตรง (σ_{dc}) ดังสมการ

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\left(\varepsilon'' + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0}\right) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau^\alpha} - j\frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.17)$$

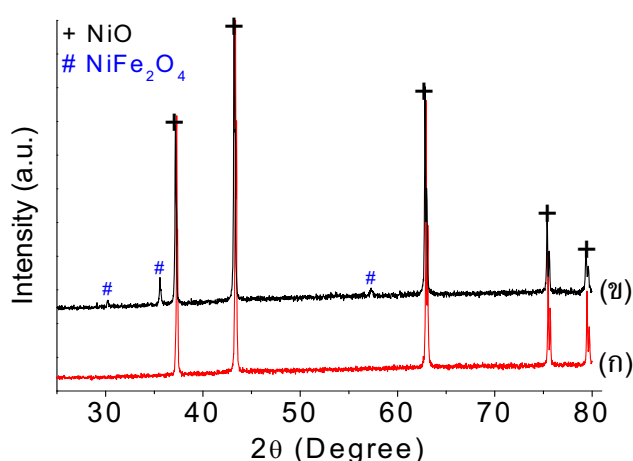
เมื่อ ε'_s และ ε'_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่สูง ตามลำดับ จากภาพที่ 4.32 จะเห็นได้ว่า สภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงสามารถส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ผลการเปรียบเทียบแบบจำลองตามสมการที่ 4.17 กับผลการทดลอง พบว่า ค่า σ_{dc} มีค่าเท่ากับ 1.0×10^{-4} S/m และพีคของ $\tan\delta$ สามารถสังเกตได้จากผลการทดลองจริง เมื่อปรับค่า σ_{dc} ในแบบจำลองเพิ่มเป็น 5.0×10^{-3} S/m ผลที่ปรากฏคือ พีคของ $\tan\delta$ มีแนวโน้มที่จะหายไป



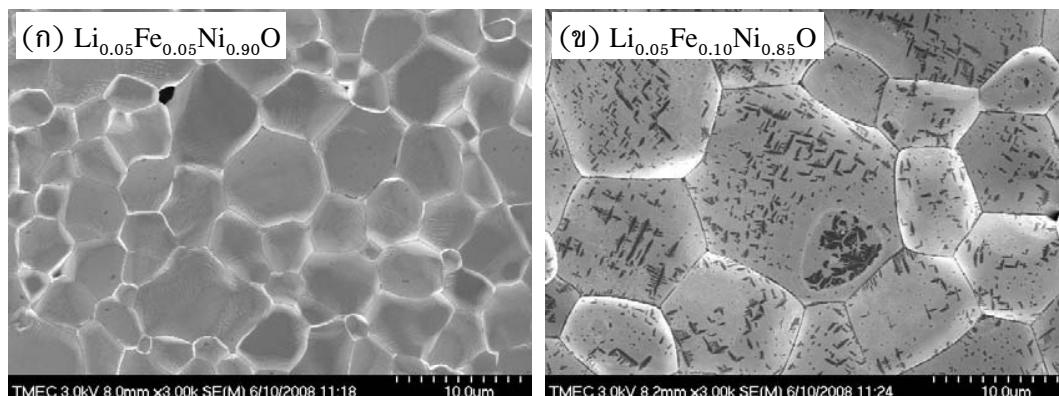
ภาพที่ 4.32 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' และค่า $\tan\delta$ ที่อุณหภูมิ 30 °C ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เส้นทึบสีแดงและสีน้ำเงิน ได้จากการปรับเทียบจากสมการ 4.17

4.2.1.2 (Li, Fe) โด๊ป NiO (LFNO)

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสังเคราะห์และศึกษาอิทธิพลของชั้นฉนวนต่าง ๆ (Insulating layers) ที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก (Li, Fe)NiO (LFNO) ที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO โดยทำการสังเคราะห์ 2 เจือปน คือ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ วัสดุเซรามิกทั้งสองนี้ได้เตรียมจากวัสดุผงที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส วัสดุผงตามเจือปนของ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วัสดุผงทั้งสองชนิดนี้ได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD จากนั้นวัสดุผงเหล่านี้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดในรูปทรงของแผ่นกลม และเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LTNO โดยใช้เทคนิค XRD และ SEM(EDS) ตามลำดับ และได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกตัวอย่างทั้งก่อน (as-sample) และหลังขัดผิวหน้า (polished-sample) ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.33 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ผลการทดลองยืนยันได้ว่า NiO คือเฟสหลักของวัสดุเซรามิก LFNO ที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองพบว่า เฟสเจือปนของ NiFe_2O_4 สามารถตรวจพบได้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้เกิดจากไอออนของ Fe ที่โด๊ปใน NiO มีปริมาณที่มากกว่าขอบเขตของการแทนที่ในระบบ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ในขณะที่วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ไม่มีเฟสเจือปนของ NiFe_2O_4 เมื่อเทียบกับผลการทดลองในส่วนของวัสดุเซรามิก LTNO ตามจำนวนโมลเดียวกันนี้ ($\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$) สามารถสรุปได้ว่า Fe มีแนวโน้มที่จะแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ NiO ได้ดีกว่า Ti เนื่องจากเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ยังสามารถพบได้ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$

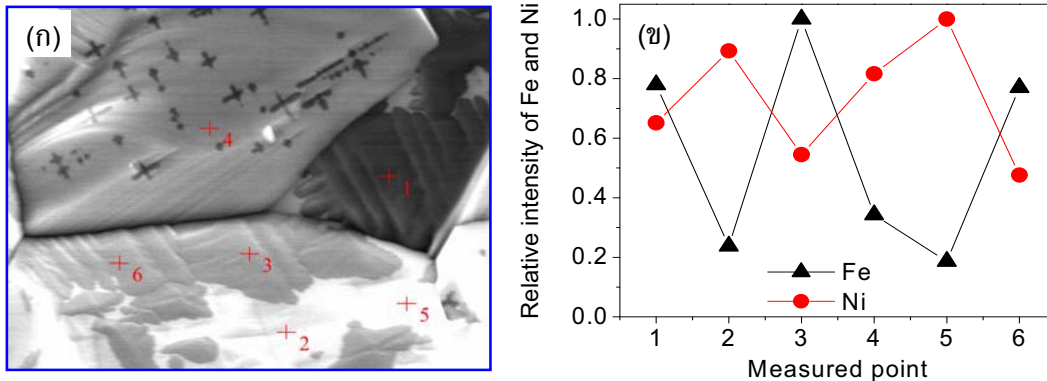


ภาพที่ 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$



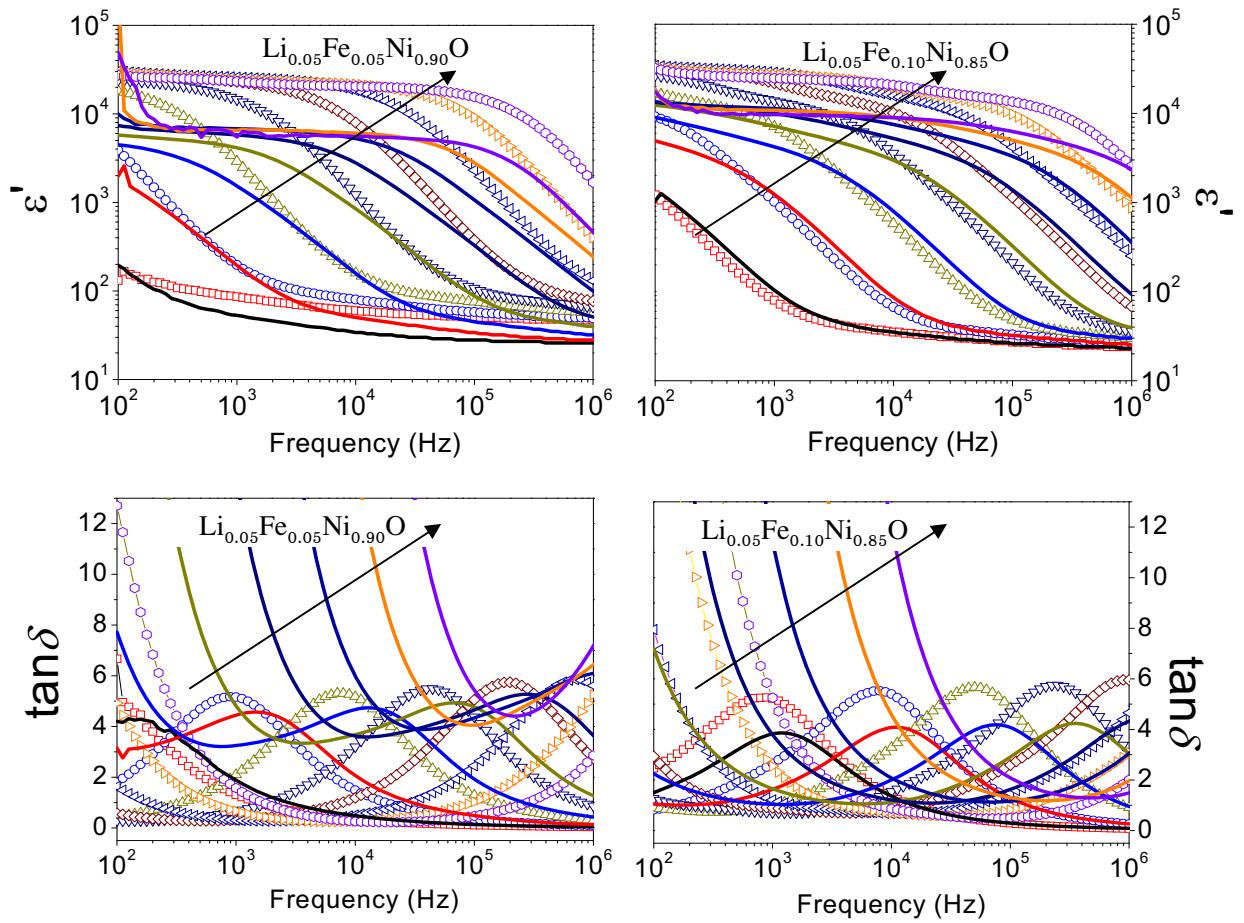
ภาพที่ 4.34 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$

จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ โดยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.34 พบว่าวัสดุเซรามิกทั้งสองมีโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน ขนาดของเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการโด๊ป Fe จากผลการศึกษาขององค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิค SEM-EDS ในส่วนต่างๆ ของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.35 พบว่า ปริมาณสัมพัทธ์ของ Ti มีปริมาณที่มากในบริเวณพื้นที่ที่มีลักษณะสีเข้ม (จุดที่ 1, 3 และ 6) แต่มีปริมาณที่น้อยในบริเวณพื้นที่สีขาว (จุดที่ 2 และ 5) ในทางตรงกันข้าม อะตอมของ Ni สามารถตรวจพบได้มากที่จุด 2 และ 5 และมีปริมาณค่อนข้างน้อยที่จุดบริเวณสีเข้ม จากการรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เฟสเจือปนคือ NiFe_2O_4 ได้เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ ดังนั้นจากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาค รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ สามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างของวัสดุตัวอย่างทั้งสองนี้ประกอบสองส่วนคือ ส่วนของเกรนซึ่งเป็นบริเวณที่คาดว่ามีความเข้มข้นของ Li ที่ใช้เจือปน และส่วนของขอบเกรน ซึ่งเป็นส่วนที่มีสีเข้มดังแสดงในภาพถ่าย SEM ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการสะสมของ Fe ในปริมาณที่มากและอยู่ในรูปของเฟสเจือปน NiFe_2O_4 เมื่อพิจารณาจากผล XRD และผลการศึกษาด้วยเทคนิค SEM-EDS ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.34(ข) บริเวณผิวหน้าของวัสดุเซรามิกมีบางส่วนที่มีสีเข้มซึ่งคาดว่าเป็นส่วนที่เป็นเฟสเจือปนของ NiFe_2O_4 ซึ่งเฟสดังกล่าวนี้มีการสะสมที่ขอบเกรนและที่ผิวหน้าในปริมาณที่มาก



ภาพที่ 4.35 (ก) ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวรอยหักในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (ข) ปริมาณสัมพัทธ์ของ Fe ที่ใช้โด๊ปใน NiO และ Ni ที่จุดต่างๆ ทดสอบโดยเทคนิค EDS

เพื่อศึกษาอิทธิพลของชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ที่เตรียมได้ งานวิจัยนี้ได้ทำการวัดสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกทั้งก่อน (as-sample) และหลังการขัดผิวหน้า (polished-sample) จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.36 พบว่า ค่า ϵ' วัสดุเซรามิก as-sample มีค่ามากกว่าวัสดุเซรามิก polished-sample นอกจากนี้ยังพบว่าค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก polished-sample มีการสูญเสียที่มากกว่าวัสดุเซรามิก as-sample ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า ชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ซึ่งโดยทั่วไปการลดลงของค่า ϵ' มีผลเนื่องจากการลดลงของความเข้มของการโพลาไรเซชัน ซึ่งการโพลาไรเซชันที่เกิดในวัสดุเซรามิกกลุ่มนี้คือ การโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner หรือ space charge การโพลาไรเซชันประเภทนี้จะเกิดได้ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างชั้นฉนวนของผิวหน้าและส่วนที่นำไฟฟ้าที่อยู่ลึกลงไปภายในวัสดุเซรามิก ดังนั้นการลดลงของความเข้มของการโพลาไรเซชันซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของค่า ϵ' ในวัสดุเซรามิก polished-sample อาจเกิดขึ้นเนื่องจากจากชั้นฉนวนบางชั้นได้สูญเสียไปหรือถูกกำจัดออกไป จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.34 พบว่าเฟสเจือปนที่เกิดขึ้นบางส่วนมีการสะสมที่ผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LFNO ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าผิวหน้าของวัสดุเซรามิก as-sample มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน

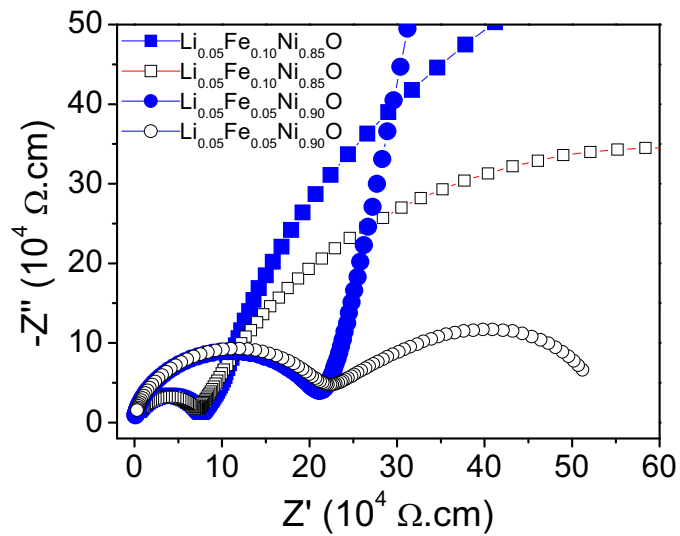


ภาพที่ 4.36 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ที่ไม่ผ่านการขัดผิวหน้า (สัญลักษณ์ต่างๆ) และผ่านการขัดผิวหน้า (เส้นทึบสีต่างๆ) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ช่วงการลดลงของค่า ϵ' และพีคของ $\tan\delta$ เคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (ตามแนวทิศทางของลูกศร)

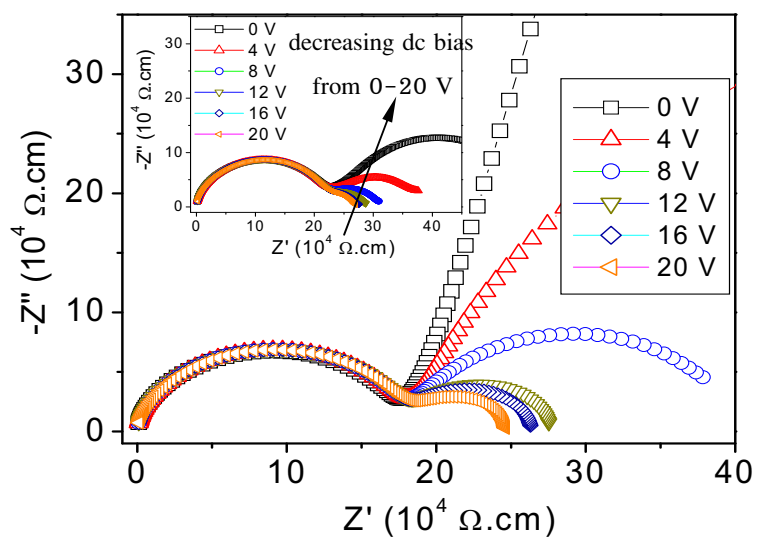
เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ งานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Impedance spectroscopy) ในการศึกษาสมบัติดังกล่าวนี้ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.37 ซึ่งแสดงอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก as-sample และ polished-sample ที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองสังเกตได้อย่างชัดเจนว่า รัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์เล็ก (ในช่วงความถี่สูง) ของวัสดุเซรามิก as-sample และ polished-sample ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาด แต่รัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ใหญ่มีขนาดเล็กลงอย่างชัดเจนภายหลังจากการขัดผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LFNO จากผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายโดยอาศัยพื้นฐานการวิเคราะห์ทางแบบจำลองของวงจรไฟฟ้า (Sinclair et al., 2002) โดยทั่วไปแล้ววงกลมอิมพีแดนซ์เล็กที่ความถี่สูงเกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วน

ของเกรนซึ่งมีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า และวงกลมอิมพีแดนซ์ใหญ่เกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรนและส่วนของอิเล็กโทรด หรือชั้นฉนวนอื่น ๆ จากผลการทดลองได้พบสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง กล่าวคือ ครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ขนาดใหญ่ในอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ เป็นการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรนและชั้นฉนวนผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LFNO ดังนั้นจากสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก LFNO หลังการขัดผิวหน้าสามารถพิจารณาได้ว่าครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ขนาดใหญ่ที่มีความถี่ต่ำ คือผลของการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรนเท่านั้น ผลงานวิจัยในส่วนนี้ได้พบว่า อิทธิพลของชั้นฉนวนของผิวหน้าและชั้นฉนวนของขอบเกรนสามารถจำแนกให้เห็นได้อย่างชัดเจน โดยการขัดผิวหน้าของวัสดุเซรามิกตัวอย่าง

จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.36 และ 4.37 สามารถอธิบายการลดลงของค่า ϵ' ภายหลังจากการขัดผิวหน้า โดยพิจารณาผลการทดลองว่าเป็นผลเนื่องจากชั้นฉนวนของผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LFNO กล่าวคือ การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกในส่วนขอบเกรนที่เพิ่มขึ้นระหว่างวัสดุเซรามิก LFNO ก่อนและหลังการขัด เกิดจากการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างหน้าของวัสดุเซรามิกกับเนื้อสารภายใน ภายหลังจากการขัดผิวหน้าของวัสดุออก ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LFNO ลดลง ผลที่เกิดขึ้นมีสาเหตุเนื่องจากการโพลาไรเซชันที่เกิดที่ผิวสัมผัสระหว่างชั้นฉนวนผิวหน้ากับเนื้อสารด้านในไม่สามารถตอบสนองได้ เนื่องจากประจุอิสระไม่สามารถเก็บสะสมได้ในบริเวณดังกล่าวนี้ ดังนั้นการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner จะเกิดได้เฉพาะที่บริเวณขอบเกรนเท่านั้น ส่งผลให้การโพลาไรเซชันรวมในวัสดุเซรามิก LFNO มีขนาดขาดลดลง การเพิ่มขึ้นของค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก polished-sample สามารถอธิบายได้ดังนี้ ประจุที่สามารถสะสมได้ที่บริเวณชั้นฉนวนผิวหน้าของวัสดุเซรามิก LFNO ไม่สามารถถูกขัดขวางการเคลื่อนที่ได้ ประจุเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่ให้ ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของประจุอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ได้โดยไม่มีชั้นฉนวนขวางกั้นสามารถเพิ่มค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก polished-sample ได้ ความเป็นฉนวนของชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ อาจเกิดจากการสะสมของเฟสเจือปน NiFe_2O_4 ที่บริเวณผิวหน้าของวัสดุเซรามิก และอาจเกิดจากปริมาณของออกซิเจนที่ต่างกันระหว่างผิวหน้าและส่วนของเนื้อในของวัสดุเซรามิก LFNO ที่สังเคราะห์ได้

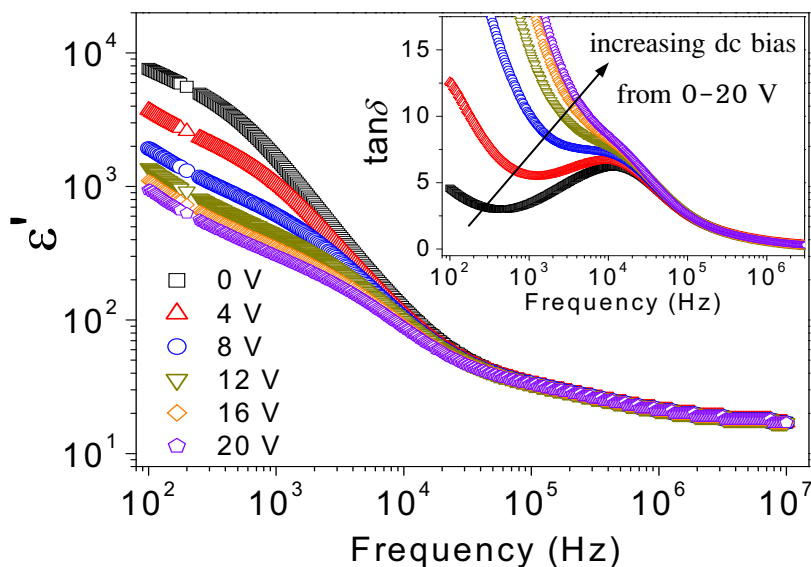


ภาพที่ 4.37 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุตัวอย่าง as-sample และ polished-sample ที่อุณหภูมิห้อง สัญลักษณ์ที่บ่งชี้สีน้ำเงินและสัญลักษณ์โปร่งสีขาวแทนวัสดุเซรามิก LFNO ก่อนและหลังขัดผิวหน้าตามลำดับ



ภาพที่ 4.38 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ก่อนขัดผิวหน้าภายใต้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงในช่วง 0-20 V และภาพแทรกแสดงสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ หลังขัดผิวหน้า

งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ดังแสดงในภาพที่ 4.38 และ 4.38 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง รัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ที่เกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วน of ชั้นฉนวนมีขนาดเล็กลง บ่งชี้ได้อย่างชัดเจนถึงการลดลงของความต้านทานไฟฟ้าของขอบเกรนและชั้นผิวหน้าวัสดุเซรามิก LFNO อย่างไรก็ตามแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดรัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์เล็ก (ใกล้จุดกำเนิด) ซึ่งเกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้แสดงได้ว่าความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LFNO $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ไม่เปลี่ยนแปลงกับแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ให้ระหว่างการวัดเซรามิกอิมพีแดนซ์ จากการศึกษาอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 4.38 พบว่าค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำกว่า 10^4 Hz ของวัสดุเซรามิก LFNO มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มขนาดของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง และจากภาพแทรกของภาพที่ 4.38 พบว่าค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำกว่าพิกของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ผลการทดลองทั้งสองนี้สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงกับวัสดุเซรามิก LFNO ประจุที่มีการสะสมที่ขอบเกรนบางส่วนสามารถเคลื่อนที่ข้ามกำแพงศักย์ที่ขอบเกรนได้ ดังนั้นประจุที่สะสมที่บริเวณขอบเกรนจะมีจำนวนลดน้อยลง ส่งผลให้ขนาดของการโพลาไรเซชันลดลงซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของค่า ϵ' เมื่อพิจารณาประจุในส่วนที่มีพลังงานมากพอที่จะสามารถข้ามกำแพงศักย์ของขอบเกรนได้ ประจุอิสระเหล่านี้จะมีผลทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยรวมของวัสดุ เซรามิก LFNO เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของสภาพนำไฟฟ้างานี้ได้ส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก

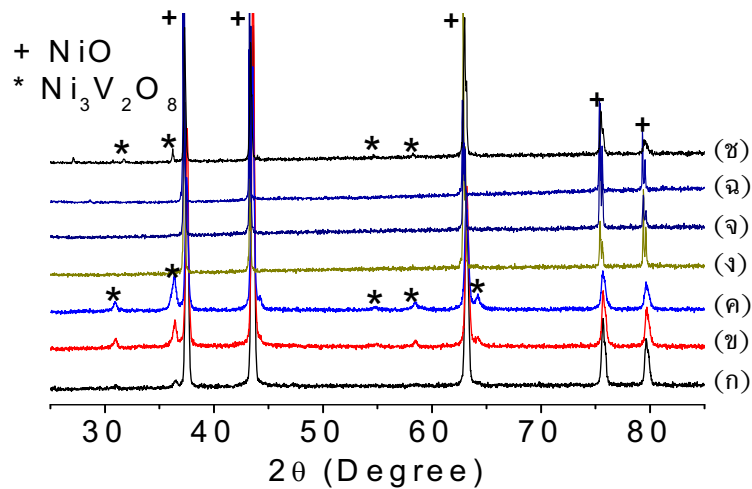


ภาพที่ 4.39 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ หลังขัดผิวหน้า

4.2.1.3 (Li, V) โดป NiO (LVNO)

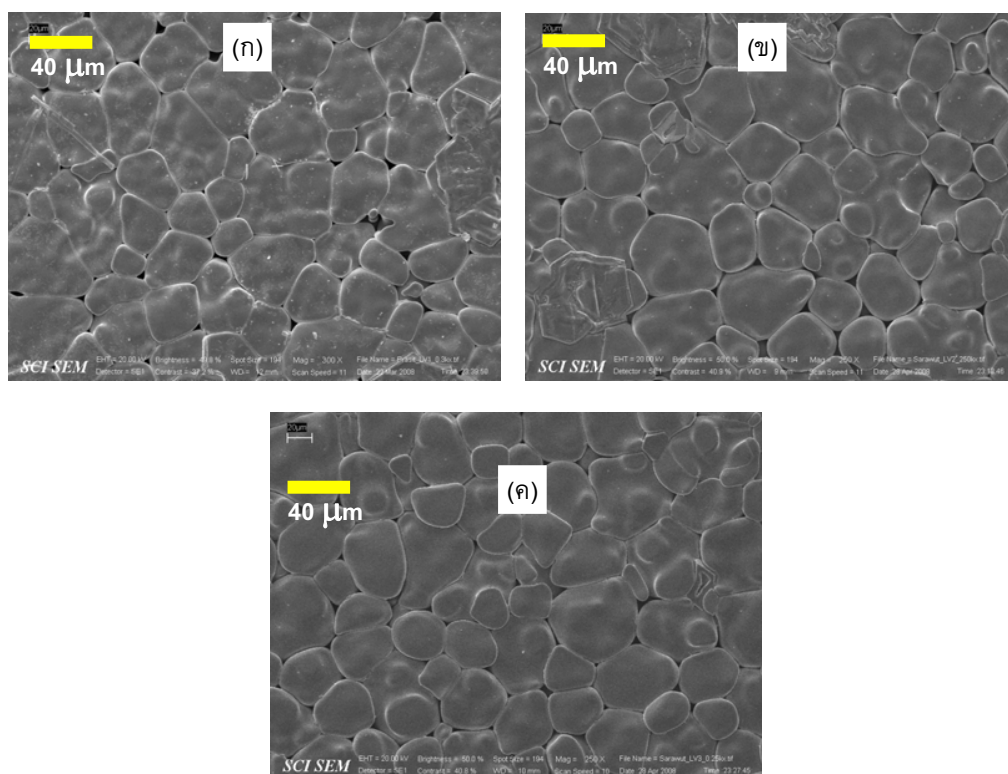
นอกเหนือจากวัสดุเซรามิกกลุ่ม (Li, Ti)NiO และ (Li, Fe)NiO ที่แสดงสมบัติทางโจอันต์ไดอิเล็กตริกแล้ว งานวิจัยนี้ได้พบว่าวัสดุเซรามิกกลุ่ม (Li, V)NiO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่า ϵ' ที่สูงมาก เช่นเดียวกันกับวัสดุเซรามิกทั้งสองกลุ่มที่ได้กล่าวมาในสองหัวข้อที่ผ่านมา งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติทางทางไดอิเล็กตริก รวมทั้งสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ (เมื่อ $x=0.02, 0.05$ และ 0.10) วัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ถูกเตรียมโดยวิธีพอร์ลิเมอร์ไพโรไลซิสได้จากการเผาแคลไซน์ผงผสมของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ที่ได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD จากนั้นวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดด้วยแรงดันแบบแกนเดียวและเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD และ SEM-EDS ตามลำดับ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.40 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ผลการทดลองนี้ยืนยันได้ว่า NiO ยังคงเป็นเฟสหลักของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ทั้งหมดทุกเงื่อนไขที่เตรียมได้ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผงพบว่า เฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ ได้เกิดขึ้นในกลุ่มวัสดุเซรามิกที่โดปด้วย V ในปริมาณที่มาก คือ วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (ภาพที่ 4.40(ข) และ 4.40(ค)) แต่เฟสเจือปนดังกล่าวนี้ ไม่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึก ดังแสดงในภาพที่ 4.40(ง) และ 4.40(จ) เมื่อขัดผิวหน้าของวัสดุเซรามิกออกและศึกษาเฟสของวัสดุภายใน งานวิจัยนี้ได้พบผลการทดลองที่น่าสนใจ คือเฟสเจือปน $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ สามารถพบได้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (ภาพที่ 4.40(ข)) ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิก LVNO ที่มีการโดป V ในปริมาณที่มากที่สุด ในขณะที่วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ทั้งที่ผ่านการขัดผิวหน้าและไม่ผ่านการขัดจะไม่สามารถตรวจพบเฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ ได้เลย ผลการทดลองดังกล่าวนี้นี้แสดงว่าเฟสของ $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ มีกระแสมที่ผิวหน้าในปริมาณที่น้อยมาก โดยปริมาณของเฟสเจือปนที่สามารถเกิดขึ้นได้ส่วนใหญ่ได้สะสมที่ภายในเนื้อสารวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้นี้คล้ายกับผลการทดลองที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกคอมโพสิตเซรามิกของ $\text{Ag}/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Wang et al., 2006)



ภาพที่ 4.40 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน (ก)-(ค) วัสดุผง และ (ง)-(ฉ) วัสดุเซรามิกของ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ตามลำดับ (ช) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ หลังจากขัดผิวหน้า

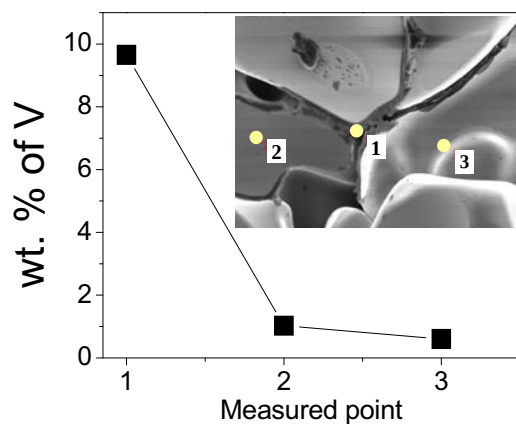
จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ พบว่าวัสดุเซรามิกมีโครงสร้างในลักษณะของเกรนและขอบเกรน ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.14 ขนาดโดยเฉลี่ยของเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ที่ขนาดประมาณ 46 ± 14 , 52 ± 16 และ 49 ± 12 ตามลำดับ ขนาดของเกรนเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ V ที่ใช้โดยเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคกับ LTNO และ LFNO พบว่า วัสดุเซรามิก LVNO มีขนาดของเกรนที่โตกว่าวัสดุเซรามิกทั้งสองกลุ่มนี้มาก โดยโตกว่าประมาณ 10 เท่า การเติบโตของเกรนในวัสดุเซรามิก LVNO ดังกล่าวนี้อาจเกิดจากกระบวนการเผาผนึกแบบเฟสของของเหลวที่อาจเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LVNO โดยทั้ง Li และ V อาจเปลี่ยนสภาพกลายเป็นของเหลวในระหว่างกระบวนการต่างๆ ของเผาผนึก เฟสของเหลวที่เกิดขึ้นสามารถที่จะช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาคผงให้มีการอัดแน่นตัวมากขึ้น และช่วยส่งเสริมให้การขนส่งของไอออนต่างๆ เช่น การแพร่ (diffusion) ภายในเซรามิกได้ดีขึ้น ดังนั้นอัตราการเติบโตของเกรนซึ่งโดยทั่วไปเป็นปริมาณที่สัมพันธ์โดยตรงกับการขนส่งของไอออนต่างๆ จะสามารถเพิ่มมากขึ้นได้ เนื่องจากการเกิดเฟสของของเหลวในวัสดุเซรามิกในขณะกระบวนการเผาผนึก อย่างไรก็ตาม การขยายขนาดของเกรนที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LVNO ดังกล่าวนี้อาจจะส่งผลเสียต่อสมบัติเชิงกล เช่น ทำให้วัสดุเซรามิกขาดความแข็งแรง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง



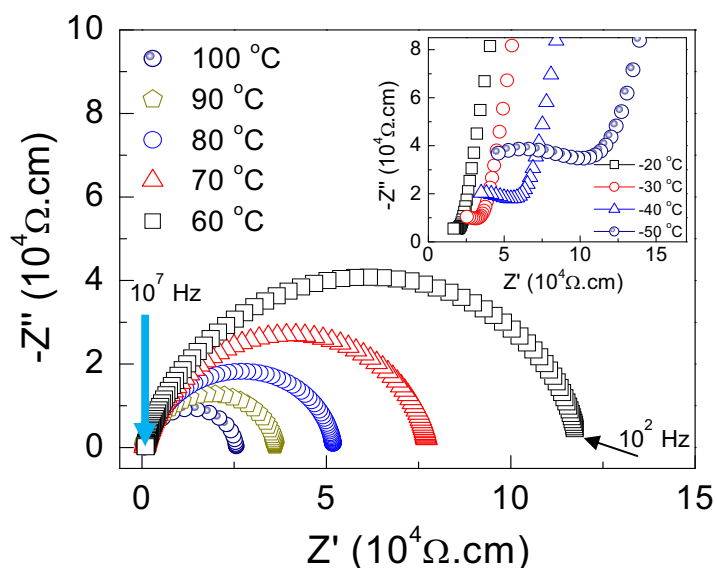
ภาพที่ 4.41 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ค) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$

ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในส่วนของเกรนและขอบเกรนโดยใช้เทคนิค EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.42 พบว่า สารตัวโดปของ V มีการสะสมในปริมาณที่มากที่บริเวณขอบเกรนเมื่อเทียบกับปริมาณที่ตรวจพบที่บริเวณภายในเกรน โดย V จะอยู่ในรูปของเฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้แสดงว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ อาจเกิดเป็นโครงสร้างแบบ “core/shell” โดยเปลือกของเกรนคือเฟสที่ประกอบไปด้วย V ฝังอยู่ในรูปของเฟสเจือปน $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ โดยเปลือกดังกล่าวได้หุ้มส่วนของแกนกลางที่เป็นเฟสของ Li โดป NiO ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) โดยโครงสร้างในลักษณะดังกล่าวนี้ได้เกิดขึ้นในวัสดุไอออนต์ไดอิเล็กตริกเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ เช่น (Li, Fe)NiO ดังแสดงในหัวข้อวิจัยที่ผ่านมา และ (Li, Si)NiO (Lin et al., 2005) และ (Li, Al)NiO (Lin et al., 2004) จากผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ดังแสดงภาพที่ 4.43 พบว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ และวัสดุเซรามิก LVNO อื่นๆ เป็นวัสดุเซรามิกที่มีองค์ประกอบต่างๆ ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าแตกต่างกัน เนื่องจากอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก LVNO ประกอบด้วยสองส่วนที่มีการตอบสนองทางไฟฟ้าในช่วงความถี่ที่ต่างกัน และแสดงปรากฏในช่วงความถี่ของการทดลอง ในช่วงอุณหภูมิที่ต่างกัน ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.43 องค์ประกอบทั้งสองส่วนนี้คือการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ และขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน เป็นที่ทราบกันดีโดยทั่วไปว่า $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ มีสมบัติทาง

ไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า เฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$ ที่สะสมที่ขอบเกรนมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน และทำหน้าที่เป็นชั้นฉนวนขวางกั้นการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน โดยโครงสร้างทางไฟฟ้าดังกล่าวนี้จะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ การเคลื่อนที่ของประจุอิสระภายในอนุภาคเกรนของ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะถูกขวางกั้นโดยชั้นฉนวนที่ขอบเกรนและประจุดังกล่าวนี้จะสะสมที่ขอบเกรนซึ่งมีการสะสมของเฟสเจือปน $\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_8$



ภาพที่ 4.42 ปริมาณสัมพัทธ์ของ V ที่บริเวณเกรน (จุดที่ 2 และ 3) และขอบเกรน (จุดที่ 1) ทดสอบโดยใช้เทคนิค EDS



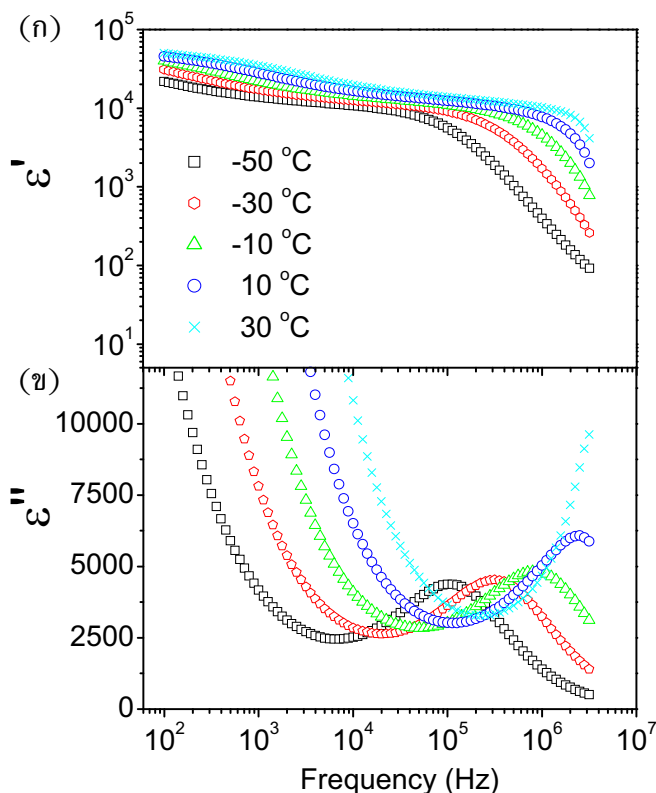
ภาพที่ 4.43 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ 60–100 °C และภาพแทรกแสดงอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 – -20 °C

จากผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่า ϵ' ที่สูงมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4 ถึง 10^5 นอกจากนี้แล้วยังพบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกเหล่านี้เปลี่ยนแปลงตามความถี่และอุณหภูมิค่อนข้างน้อย ผลการทดลองพบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของสารเจือสาร V เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ผลการทดลองดังกล่าวคล้ายกับผลการทดลองในระบบของ $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Wu et al., 2002) โดยค่า ϵ' ของวัสดุดังกล่าวนี้ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเพิ่มการโด๊ป Ti นอกจากนี้แล้วยังพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (E_a) และพลังงานกระตุ้นสำหรับการนำไฟฟ้าภายในเกรน (E_g) มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการโด๊ปของ V ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดจากไอออนของ V บางส่วนสามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ni^{2+} ไอออน ในโครงสร้างผลึกของ NiO ผลที่ตามมาคือเกิดจุดบกพร่อง (defect) ภายในเกรน ซึ่งจุดบกพร่องดังกล่าวนี้จะมีผลต่อกระบวนการขนส่งทางไฟฟ้า (electrical transport) ของประจุภายในเกรน โดยอาจจะจะต้องใช้พลังงานความร้อนมากกว่าปกติในการขับเคลื่อนประจุให้เคลื่อนที่ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการนำไฟฟ้าภายในเกรนเพิ่มขึ้น เนื่องจากกระบวนการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกของวัสดุกลุ่ม NiO มีความสัมพันธ์กับกระบวนการนำไฟฟ้าในวัสดุ (Lin et al., 2006) ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าภายในเกรนย่อมส่งผลกระทบต่อกระบวนการการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก นั่นคือกระทบต่ออัตราการเกิดโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหภูมิ ผลดังกล่าวนี้จะทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นของกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้แล้วยังพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (E_{gb}) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยอาจมีสาเหตุเนื่องจากเฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ มีผลทำให้ความหนาของขอบเกรนเปลี่ยนแปลงเท่านั้น โดยที่ไม่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของขอบเกรน ดังนั้น การลดลงของค่า ϵ' ส่วนหนึ่งอาจเกิดจากการเพิ่มของความหนาของขอบเกรน (Wu et al., 2002)

ตารางที่ 4.4 ค่า ϵ' และ พลังงานกระตุ้นของกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้า สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ที่โด๊ปด้วยสาร V ในปริมาณต่าง ๆ

วัสดุเซรามิก	ϵ' (30 °C and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
$\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	61,907	0.211	0.202	0.323
$\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	34,854	0.250	0.246	0.414
$\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	30,503	0.261	0.274	0.413

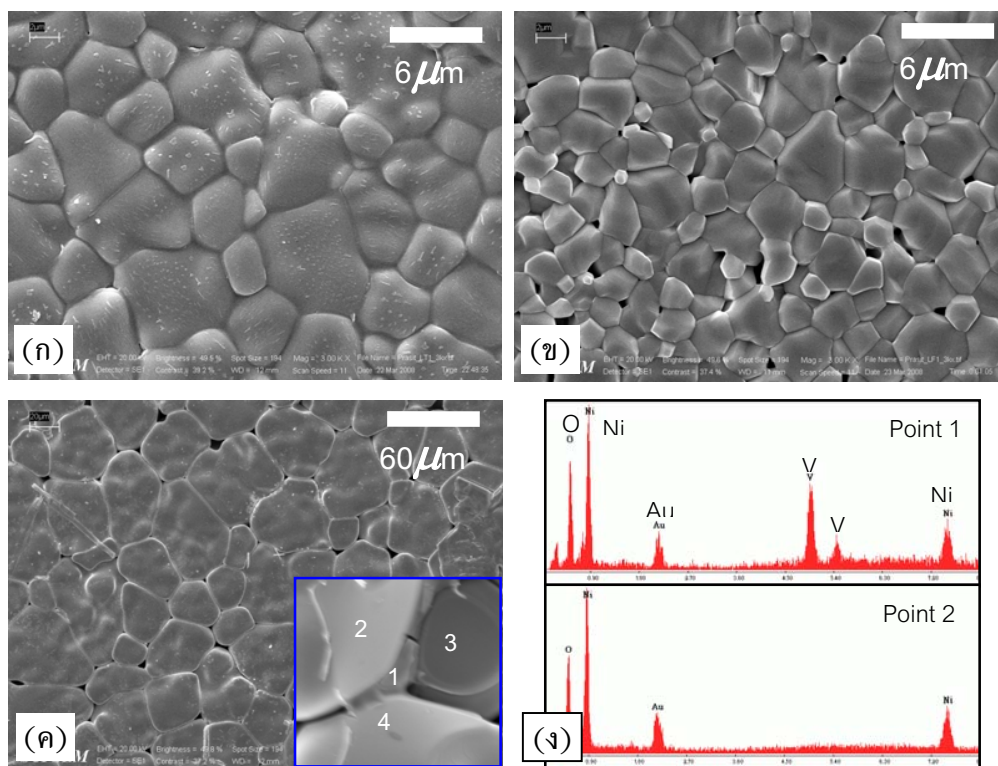
จากผลการศึกษาพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีพอร์ลิเมอร์ ไพโรไลซิส ดังแสดงในภาพที่ 4.44 พบว่า ค่า ϵ' ในช่วงความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz ที่ค่าเปลี่ยนแปลงกับความถี่น้อยมาก และช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และพีคของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจากภาพที่ 4.44(ข) พบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz มีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามการเพิ่มของอุณหภูมิ ผลการทดลองดังกล่าวนี้เกิดจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงผ่านเนื้อวัสดุเซรามิก การมีค่า ϵ' คงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ สามารถอธิบายได้โดยการพิจารณาว่าวัสดุดังกล่าวนี้เป็นวัสดุที่ไม่มีความสม่ำเสมอทางไฟฟ้า กล่าวคือส่วนของเกรนและขอบเกรนซึ่งประกอบกันเป็นวัสดุเซรามิกนั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกัน ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำเนื่องจากการโด๊ป Li ใน NiO และการนำไฟฟ้าระหว่างเกรนเหล่านี้จะถูกขวางกั้นโดยด้วยเปลือกหรือชั้นนอกของเกรนซึ่งมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน เนื่องจากการสะสมของ V ในรูปของเฟสเจือปน $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ด้วยโครงสร้างทางจุลภาคแบบพิเศษดังกล่าวนี้ เมื่อวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้ากระแสสลับจากภายนอก การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกจะสามารถเกิดขึ้นได้โดยการสะสมของประจุอิสระที่ขอบเกรน ซึ่งเป็นฉนวนและทำหน้าที่ขวางกั้นการเคลื่อนที่ของประจุอิสระเหล่านี้ เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าจากภายนอกเพิ่มมากขึ้น การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกสุทธิในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ จะลดลง และมีค่าลดลงอย่างฉับพลันเมื่อความถี่เชิงมุมของสนามไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกับความถี่ธรรมชาติของการสั่น (การเคลื่อนที่แบบ กลับไป-มา ตามทิศของสนามไฟฟ้ากระแสสลับ) ของประจุที่อยู่ภายในเกรน ผลดังกล่าวนี้ก่อให้เกิดพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูงๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น พลังงานจากความร้อนจะกระตุ้นให้อัตราการสั่นของประจุภายในเกรนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกสามารถเกิดได้ที่ความถี่สูงขึ้น กระบวนการดังกล่าวนี้เรียกว่า การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่กระตุ้นด้วยความร้อน (thermally activated mechanism)



ภาพที่ 4.44 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่า ϵ' และ (ข) ค่าสภาพการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'') ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 30°C

4.2.1.4 อิทธิพลของการโดป NiO ด้วยไอออนต่างๆ ที่มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดต่างกัน

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก NiO สามกลุ่ม ประกอบด้วย $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ โดยพิจารณาในระดับของโครงสร้างผลึกในเรื่องของการแทนที่เนื่องจากการโดป และโครงสร้างทางจุลภาคต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและทางไฟฟ้า วัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดสังเคราะห์จากวัสดุผงที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส วัสดุผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ผงผสมของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทั้งสามชนิดนี้ได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD จากนั้นวัสดุผงเหล่านี้ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดเป็นแผ่นกลมด้วยแรงดันแบบแกนเดียว และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD และ SEM-EDS ตามลำดับ ในงานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 150°C และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz



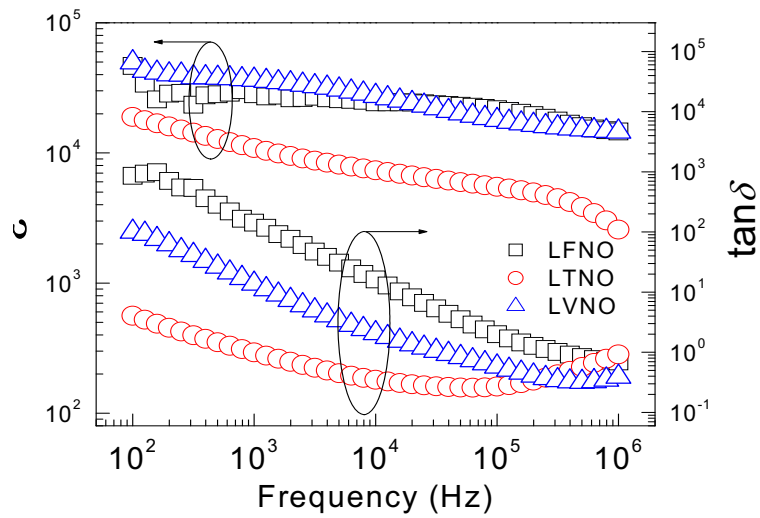
ภาพที่ 4.45 (ก) (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ตามลำดับ และ (ง) แสดงสเปกตรัมของ EDS ที่ทดสอบที่บริเวณเกรนและขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ดังแสดงในภาพแทรกในภาพ 4.45(ค)

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD ดังแสดงในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุผงและวัสดุเซรามิกตัวอย่างทั้งสามชนิดมีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ยืนยันได้ว่า NiO คือเฟสหลักของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และไม่พบเฟสเจือปนจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดนี้ จากผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดโดยเทคนิค SEM พบว่าวัสดุเซรามิกมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนและขอบเกรน ดังแสดงในภาพที่ 4.45(ก)– 4.43(ค) โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีการเกิดรูพรุนในปริมาณเล็กน้อยตามจุดเชื่อมต่อของเกรน ส่วนวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ เป็นวัสดุที่มีความแน่นตัวมากที่สุดและไม่พบรูพรุนในโครงสร้าง จากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ โดยมีค่าประมาณ 4.8, 3.3 และ 46 μm ตามลำดับ ขนาดของเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีขนาดใหญ่กว่า

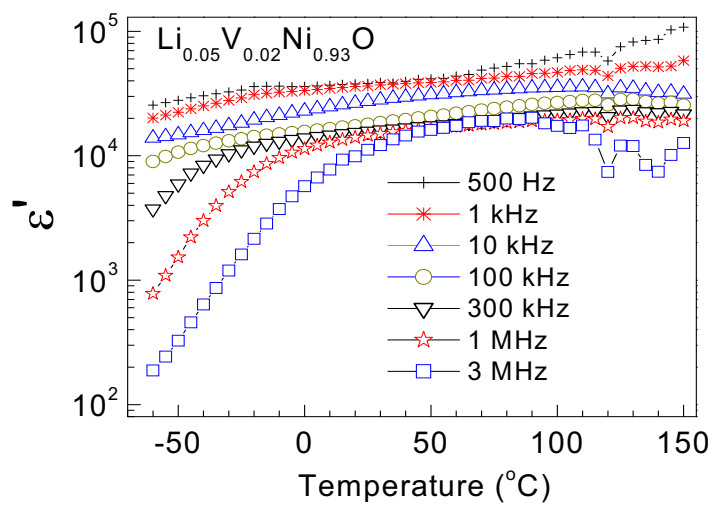
วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ประมาณ 10 เท่า จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ สามารถสรุปได้ว่าการโด๊ปไอออนต่างๆ ของ Ti^{4+} , Fe^{3+} และ V^{5+} ใน NiO ได้ส่งผลอย่างมากต่อลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกโพลีคริสตัลไลน์กลุ่ม NiO โดยการเจือไอออนของ V^{5+} ใน NiO จะทำให้ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ที่สุด โดยคาดว่าเป็นผลเนื่องจากการเกิดเฟสของเหลวในเม็ทวิสระหว่างกระบวนการเผาผนึก ซึ่งเฟสของเหลวดังกล่าวนี้จะมีผลต่อการเติบโตของเกรนโดยทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมต่อระหว่างเกรนที่อยู่ข้างเคียงกัน ผลการศึกษาของคัพประกอบทางเคมีในส่วนของการและขอบเกรนโดยใช้เทคนิค EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.43(ง) พบว่าสเปกตรัมของ EDS ที่บ่งชี้ถึงอะตอมของ V จะปรากฏเฉพาะในบริเวณของขอบเกรนเท่านั้น โดยสเปกตรัมที่ทดสอบที่บริเวณภายในเกรนจะไม่สามารถตรวจพบอะตอมของ V ได้ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าไอออนของ V^{5+} ที่ใช้โด๊ปมีการสะสมที่ขอบเกรนในปริมาณที่มากเมื่อเทียบกับการสะสมที่บริเวณเกรน

ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.46 พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดนี้มีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่ค่อนข้างน้อย และที่ค่า ϵ' ที่สูงมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4 – 10^5 ผลการทดลองพบสิ่งที่น่าสนใจมาก คือ การเจือไอออนของ Ti, Fe และ V ใน NiO ร่วมกับไอออนของ Li ได้ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกเหล่านี้ จากผลการทดลองของการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิและความถี่ 1 kHz พบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่ามากที่สุด และค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าน้อยที่สุด ดังสรุปในตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกตลอดช่วงความถี่ของการวัดสำหรับวัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดนี้ พบว่า วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่า ϵ' มากที่สุด กลับมีค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกน้อยกว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ตลอดช่วงความถี่ของการทดลอง โดยทั่วไปแล้ว ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO จะขึ้นอยู่กับปริมาณของประจุอิสระภายในเซรามิก ดังนั้นค่า ϵ' ที่สูงมักจะส่งผลให้ค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นโครงสร้างที่ต่างกันของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ อาจส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกเหล่านี้

ภาพที่ 4.47 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ในช่วงความถี่ 500 Hz ถึง 3 MHz จากผลการทดลองดังกล่าว พบว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิของการทดลองและในช่วงความถี่ต่ำกว่า 100 kHz เช่นเดียวกันกับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ อย่างไรก็ตาม เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้ากระแสสลับเพิ่มขึ้น ค่า ϵ' ที่อุณหภูมิต่ำมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการดึงดูดของไดโพลไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำๆ โดยการลดอุณหภูมิลงจะมีผลทำให้เกิดอัตราการเกิดโพลาริเซชันลดลง พลังงานที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ สรุปดังตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ไม่สามารถคำนวณได้ เนื่องจากช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' และพีคของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกได้เกิดขึ้นนอกขอบเขตของช่วงอุณหภูมิและความถี่ในการทดลอง



ภาพที่ 4.46 เปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่อุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 4.47 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ในช่วงความถี่ 500 Hz ถึง 3 MHz

ตารางที่ 4.5 ขนาดเกรนเฉลี่ย ค่า ϵ' และพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้า สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$

อุณหภูมิเผาผนึก ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดเกรน (μm)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.8 ± 2.0	10,900	0.287	0.293	0.453
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	3.3 ± 0.9	28,213	–	0.190	0.240
$\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	46 ± 14	36,418	0.224	0.216	0.304

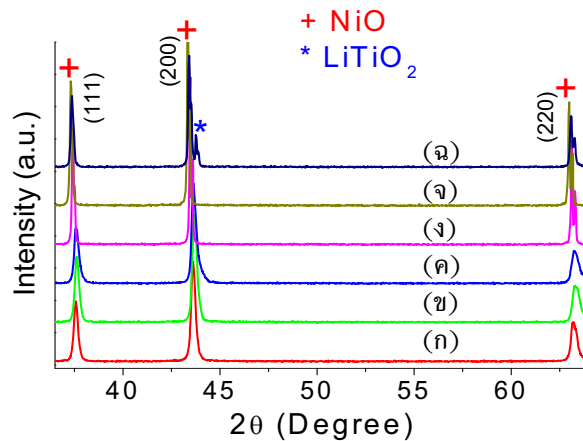
ผลการทดลองที่สำคัญสรุปได้ดังตารางที่ 4.5 การโด๊ปไอออนของ Ti, Fe และ V ร่วมกับ Li ใน NiO ได้มีผลอย่างมากต่อโครงสร้างทางจุลภาค ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO จากตารางที่ 4.5 พบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าต่ำที่สุด โดยสอดคล้องกับการที่วัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้มีค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนมากที่สุด เนื่องจากวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิกกลุ่ม NiO เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติการนำไฟฟ้าภายในเกรน (Lin et al., 2006) โดยค่า ϵ' ขึ้นกับสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนของ NiO ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการเจือด้วย Li ดังนั้น ค่า ϵ' จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของปริมาณ Li ที่โด๊ปในวัสดุกลุ่มนี้ อย่างไรก็ตาม วัสดุเซรามิกทั้งสามชนิดนี้ได้ถูกโด๊ปด้วย Li ในปริมาณที่เท่ากัน ดังนั้นค่า ϵ' ที่ต่างกันจึงเกิดจากผลของการโด๊ปด้วยไอออนของ Ti, Fe และ V ที่ได้ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิกทั้งสาม ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนที่มากที่สุดของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ หมายความว่า การนำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้จะต้องใช้พลังงานที่มากที่สุด ดังนั้นการสะสมของประจุที่ขอบเกรนของวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ จึงมีปริมาณที่น้อยที่สุด ซึ่งส่งผลให้ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าต่ำที่สุดในกรณีของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่มีค่า ϵ' มากที่สุด ผลดังกล่าวนี้อาจเกิดจากผลของโครงสร้างทางจุลภาค นั่นคือวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ เป็นวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่มีขนาดของเกรนที่ใหญ่ที่สุด โดยทั่วไปแล้ว ภายในเกรนที่มีขนาดใหญ่จะประกอบไปด้วยเกรนย่อยขนาดเล็ก (sub-grain) อยู่ภายใน (Feng et al., 2005) การมีเกรนขนาดเล็กจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของชั้นฉนวนภายในวัสดุเซรามิก และส่งผลให้พื้นที่ของการโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุดังกล่าวขนาดของการโพลาไรเซชันของวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ จึงมีความเข้มที่มากที่สุด ซึ่งส่งผลให้วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่า ϵ' มากที่สุด นอกจากนี้แล้ว เราพบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ยังมีค่าน้อยกว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ อีกด้วย ผลการทดลองดังกล่าวนี้เกิดจากการเพิ่มขึ้นของชั้นฉนวนของเกรนย่อยในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ไม่เพียงแต่จะส่งผลให้ความเข้มของการโพลาไรเซชันเท่านั้น แต่ยังส่งผลให้ความ

ต้านทานรวมของเซรามิกเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นการเคลื่อนที่ของประจุอิสระภายในเกรนจึงถูกขวางกั้นโดยชั้นฉนวนที่ขอบเกรนและชั้นฉนวนของขอบเกรนย่อยที่เกิดขึ้นในเกรนขนาดใหญ่ นอกจากนี้แล้ว จากผลการทดลองยังพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นกระบวนการพ่นเคลือบทางไดอิเล็กตริกและพลังงานการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิกทั้งสามมีค่าใกล้เคียงกันมาก ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองจากรายงานการวิจัยของ YH Lin และคณะ (Lin et al., 2005, 2006) โดยผลการทดลองดังกล่าวนี้ บ่งชี้ถึงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกและการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิกไอออนต์ไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO

4.2.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ

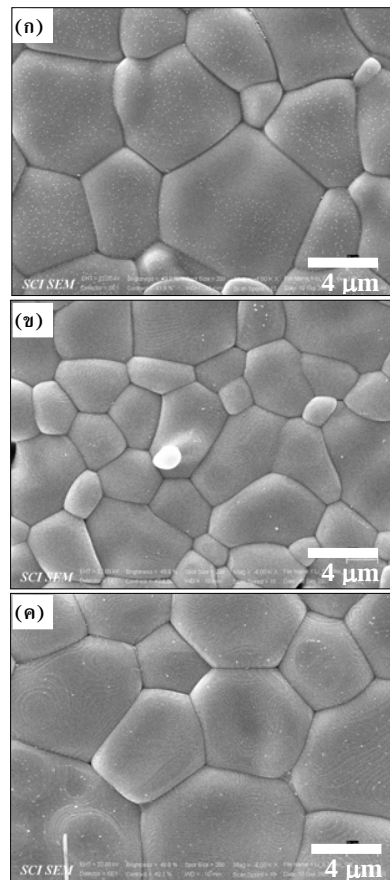
4.2.1.1 (Li, Ti) โดป NiO (LTNO)

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุผง $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ (LTNO) เมื่อ $x=0.05, 0.10$ และ 0.20 โดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ สารละลายของ polyvinyl alcohol (PVA) ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางเพื่อสร้างโครงข่ายพอลิเมอร์ เจลของสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะ Ni, Ti, และ Li ได้ถูกนำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดสารประกอบออกไซด์ LTNO ตามสัดส่วนที่ต้องการ วัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ถูกนำมาศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการศึกษาพบว่า วัสดุผงออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามตัวอย่างที่มีสัดส่วนทางเคมีที่ต่างกันมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยไม่พบเฟสเจือปนอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.48(ก)–4.48(ค) วัสดุผง LTNO ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดโดยให้แรงดันแบบแกนเดียวและเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วัสดุเซรามิกที่ได้ถูกนำมาศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค XRD และ SEM-EDS ตามลำดับ ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.48(ง)–4.48(จ) พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ ทั้งสามตัวอย่างนี้มีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้ยืนยันได้ว่า NiO คือเฟสหลักของวัสดุเซรามิกทั้งสามตัวอย่าง และสามารถบ่งชี้ได้ว่า ทั้ง Li และ Ti ไอออนที่ใช้โดยมีแนวโน้มที่จะสามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ NiO ได้จริงโดยไม่พบการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึก อย่างไรก็ตาม จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่มีปริมาณการเจือ Li มากที่สุด พบว่าเฟสเจือปนของ LiTiO_2 (JCPDS no. 74-2257) ถูกตรวจพบได้ในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ ซึ่งเฟสเจือปนดังกล่าวนี้อาจมีสาเหตุเนื่องจากปริมาณของ Li ที่มากเกินไปขัดจำกัดของการแทนที่ในตำแหน่งของไอออนของ Ni^{2+} ในโครงสร้างผลึก NiO และได้รวมตัวกับ Ti บางส่วนเกิดเป็นเฟสเจือปนในโครงสร้างทางจุลภาค

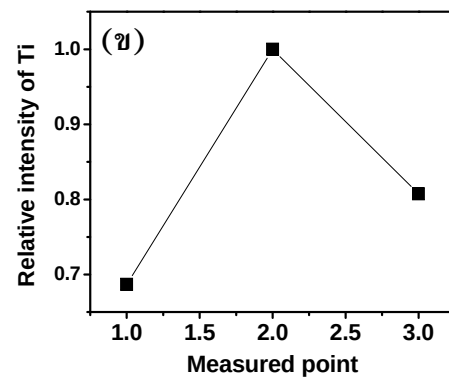
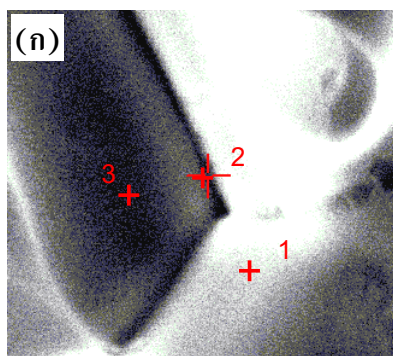


ภาพที่ 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (ก)–(ค) วัสดุผง และ (ง)–(ฉ) วัสดุเซรามิก สำหรับวัสดุตัวอย่าง $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ ตามลำดับ

ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค SEM ของวัสดุเซรามิก LTNO ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ ดังแสดงในภาพที่ 4.49 พบว่าโครงสร้างประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน โดยวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ ทั้งสามตัวอย่างนี้มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 6.29, 4.80 และ 6.99 μm ตามลำดับ จากภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ในภาพที่ 4.48(ก) พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LTNO ที่มีสัดส่วนการโดปดังกล่าวนี้มีความแตกต่างกับวัสดุเซรามิก LTNO ที่เตรียมได้จากวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ค) โดยวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้จากวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอจะมีโครงสร้างทางจุลภาคที่มีผิวหน้าของเกรนและที่ขอบเกรนที่มีความเรียบสม่ำเสมอ ในขณะที่วัสดุเซรามิกที่เตรียมจากวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิสจะมีผิวหน้าของเกรนบางส่วนที่เป็นผิวหยาบรวมทั้งที่บริเวณของเกรนขอบเกรนด้วย จากงานวิจัยนี้สามารถสังเกตได้ว่าทั้งวัสดุเซรามิก CCTO และ LTNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ มีโครงสร้างทางจุลภาคของเกรนและขอบเกรนที่มีความเรียบและสม่ำเสมอ ซึ่งต่างจากวิธีการเตรียมโดยวิธีอื่นๆ ดังนั้น การเตรียมวัสดุเซรามิกออกไซด์ของวัสดุไอออนต์ได้อิเล็กทริกโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอจึงเป็นวิธีที่น่าสนใจ และอาจเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเตรียมวัสดุไอออนต์ได้อิเล็กทริกในรูปแบบของฟิล์มบาง



ภาพที่ 4.49 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (ข) $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ (ค) $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$

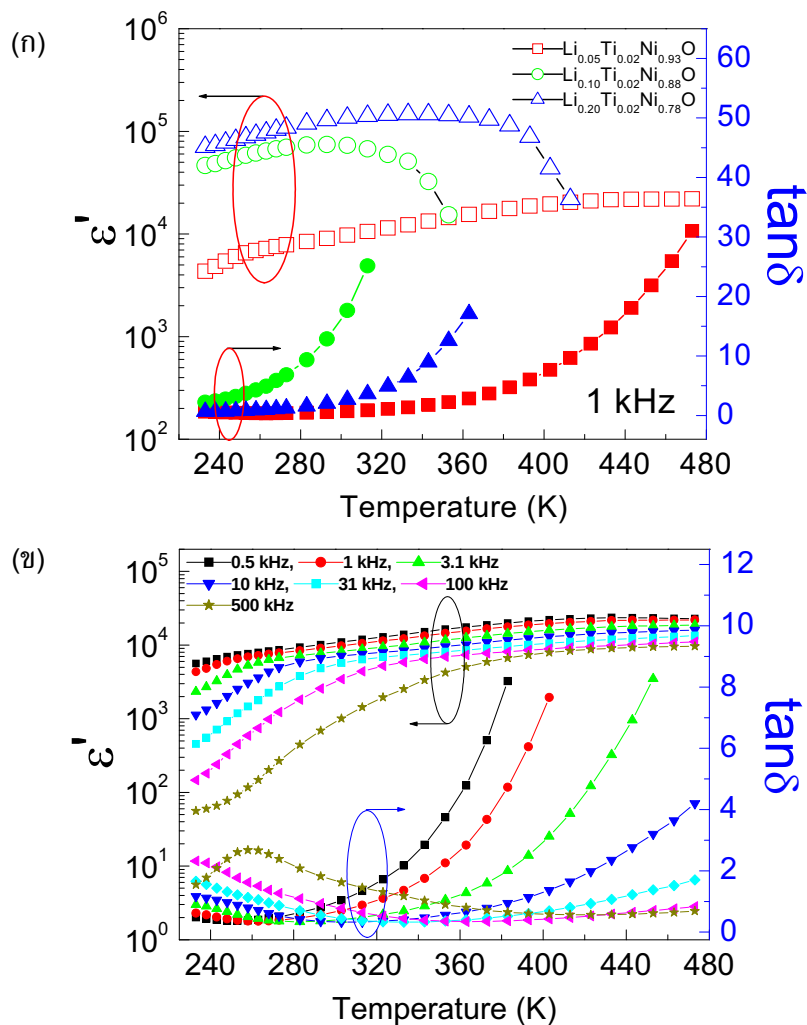


ภาพที่ 4.50 (ก) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวรอยหักของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ (ข) แสดงปริมาณของ สัมพัทธ์ Ti ที่บริเวณเกรนและขอบเกรน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่บริเวณเกรนและขอบเกรนโดยใช้เทคนิค EDS ผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.50 จากผลการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า ปริมาณของ Ti ที่ใช้โคปร่วมกับ Li ใน NiO สามารถตรวจพบได้มากที่สุดที่บริเวณขอบเกรน (จุดที่ 2) และมีปริมาณน้อยกว่าที่บริเวณภายในเกรน (จุดที่ 1 และ 3) ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ YH Lin และคณะ (Lin et al., 2006) ซึ่งงานการวิจัยดังกล่าวนี้ได้เสนอว่า การสะสมของสารเจือ Ti ที่บริเวณขอบเกรนมีผลทำให้ขอบเกรนมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน ส่วนภายในเกรนมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นผลเนื่องจากการโดปของ Li ใน NiO ดังนั้นโครงสร้างทางจุลภาคจึงประกอบไปด้วยชั้นฉนวนของขอบเกรนที่หุ้มเม็ดเกรนซึ่งเป็นการกึ่งตัวนำ และเรียกโครงสร้างทางจุลภาคดังกล่าวนี้ว่า โครงสร้างแบบ “core-shell”

วัสดุเซรามิกทั้งสามตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคือโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างผลึก ถูกนำมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้าน และนำมาทำขั้วไฟฟ้าโดยทาการเงิน (Silver paint) ที่ผิวหน้าทั้งสองด้านเพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 233 ถึง 473 K และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณสารเจือ Li ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยกำหนดให้ปริมาณของ Ti คงที่คือ 2 mol % ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.51(ก) พบว่า ค่า ϵ' มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของสารเจือ Li ที่เพิ่มขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ (Wu et al., 2002; Lin et al., 2006) โดยงานวิจัยเหล่านี้ได้เสนอว่า ปริมาณของประจุอิสระภายในเกรนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการโดป Li ดังนั้น ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้กับวัสดุเซรามิก LTNO ประจุอิสระเหล่านี้จะสะสมที่บริเวณขอบเกรน (มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวนเมื่อเทียบกับส่วนที่อยู่ภายในเกรน) การสะสมของประจุดังกล่าวส่งผลให้เกิดการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าแบบผิวสัมผัสภายใน (interfacial) หรือที่เรียกว่า “space charge” หรือที่เรียกว่า “Maxwell-Wagner” เนื่องจากค่า ϵ' เป็นปริมาณที่ขึ้นกับความเข้มข้นของการโพลาไรเซชัน ดังนั้นเมื่อประจุอิสระเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการโดป Li ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ความเข้มข้นของการโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นตามด้วย และส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่า ϵ' ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ จากภาพที่ 4.51(ก) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิค่าหนึ่ง ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ มีการลดลงอย่างฉับพลัน ผลการทดลองนี้มีสาเหตุเนื่องจากวัสดุเซรามิกทั้งสองตัวอย่างนี้เปลี่ยนสภาพจากไดอิเล็กตริก (ฉนวน) เป็นสารตัวนำ หรือค่าการสูญเสียเนื่องจากการนำไฟฟ้าของประจุมีค่ามากเกินไป ในขณะที่วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ยังคงแสดงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกตลอดช่วงอุณหภูมิของการทดลอง เมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ พบว่า ค่า ϵ' ในช่วงความถี่ต่ำกว่า 3 kHz มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ น้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด เมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น ค่า ϵ' จะมีค่าลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิต่ำ โดยสอดคล้องกับการเกิดพีคของค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก นอกจากนี้ยังพบว่าพีคของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้มีแนวโน้มที่จะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของการอุณหภูมิที่ลดลงเมื่อลดความถี่ลง การลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' มีสาเหตุเนื่องจากการตรึงตัวของไดโพลไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง ซึ่งไดโพลไฟฟ้าง่ายๆดังกล่าวนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุตามทิศทางของสนามไฟฟ้ากระแสสลับ การตรึงตัวของ

ไดโพลไฟฟ้าจะส่งผลโดยตรงต่อการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ LTNO เมื่อพิจารณาสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ พบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างฉับพลัน สอดคล้องกับการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' ที่อุณหภูมิสูง ผลดังกล่าวนี้มีสาเหตุเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพการนำไฟฟ้ากระแสตรง (dc conductivity) พลังงานความร้อนที่ให้อาจจะทำให้กระตุ้นให้ประจุบางส่วนสามารถเคลื่อนที่ข้ามกำแพงศักย์ไฟฟ้าที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO ได้ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมที่ผิวของขอบเกรนทั้งสองด้านจะลดลงอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 4.51 (ก) ผลของปริมาณการโดปไอออนของ Li ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ และ (ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan \delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ (การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' ที่อุณหภูมิต่าง ๆ) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ เพื่ออธิบายกลไกของการมีค่า ε' ที่สูงมาก ดังแสดงในภาพที่ 4.52 โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole-Cole ตามสมการที่ 4.17 ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกโดยไม่พิจารณาผลของสภาพนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในไดอิเล็กตริก พิจารณาเฉพาะกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดจากการสั่นของไดโพลไฟฟ้าเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้า

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (4.18)$$

และ

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.19)$$

เมื่อ ε_s และ ε_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ (static frequency limits of dielectric permittivity) และความถี่สูง (high frequency limits of dielectric permittivity) ตามลำดับ τ คือเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และ α คือค่าคงที่และมีค่าระหว่าง 0 กับ 1 ตามแบบจำลองของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกในอุดมคติตามแบบจำลองของเดบาย (Debye relaxation) α จะมีค่าเป็นศูนย์ นั่นคือไดโพลไฟฟ้าทุกตัวในไดอิเล็กตริกมีเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเท่ากันหมดทุกตัว ถ้า $\alpha > 0$ แสดงว่าไดโพลแต่ละตัวมีเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่ต่างกัน ส่งผลให้ฐานพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีความกว้างมากขึ้น เมื่อวัสดุไดอิเล็กตริกมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่มากขึ้น สภาพนำไฟฟ้าจะมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ นั้นๆ ดังนั้นสมการที่ 4.18 สามารถปรับเปลี่ยนใหม่เพื่อให้สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุดโดยการเพิ่มพจน์ของสภาพนำไฟฟ้า ดังสมการ (Abdelkafi et al., 2006)

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} + j \frac{\sigma^*}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (4.20)$$

เมื่อ σ^* ($\sigma^* = \sigma_1 + j\sigma_2$) คือสภาพนำไฟฟ้าเชิงซ้อน (complex conductivity) โดยที่ σ_1 คือ สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากประจุอิสระ (dc conductivity) และ σ_2 สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากการเปลี่ยนตำแหน่งของประจุ (localized charges) และ s คือค่าคงที่ ($0 < s < 1$) สมการเชิงซ้อนที่ 4.20 สามารถแยกเป็นสมการที่แสดงเฉพาะส่วนจริงและส่วนจินตภาพ ได้ดังนี้

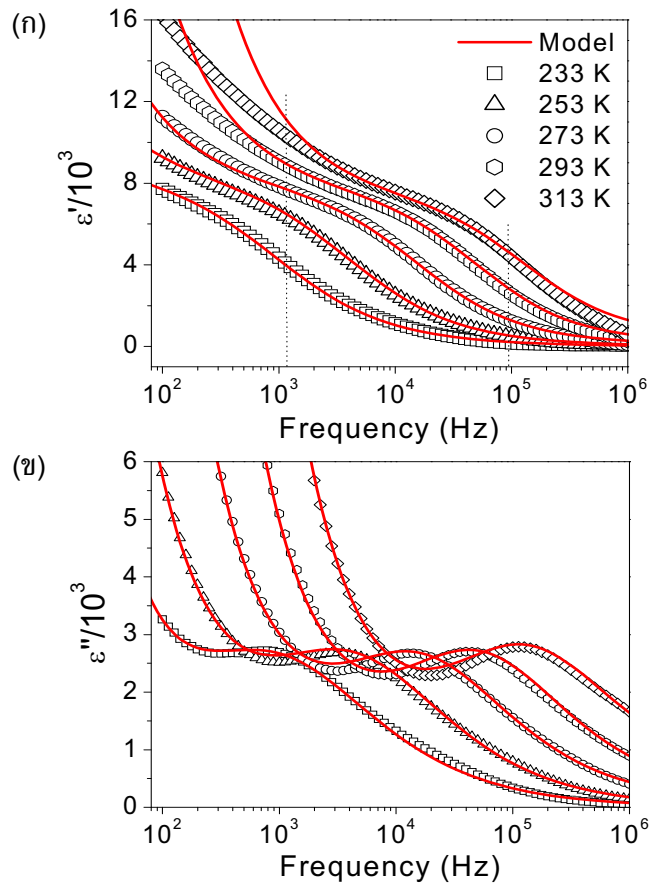
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)\}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} + \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (4.21)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} + \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0\omega^s} \quad (4.22)$$

จากสมการที่ 4.21 และ 4.22 พบว่าสภาพนำไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กตริกมีอิทธิพลต่อการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก (ε') และมีผลต่อการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ (ε'') เทอมแรกของสมการที่ 4.22 คือส่วนของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่สัมพันธ์กับการหมุนของไดโพลไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ส่วนเทอมที่สองแทนส่วนของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเนื่องจากการนำไฟฟ้ากระแสตรง และจากสมการที่ 4.21 สามารถพิจารณาได้ว่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากการเปลี่ยนตำแหน่งของประจุในแลตทิซตามทิศทางของสนามไฟฟ้าจะมีผลต่อการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกของวัสดุด้วย

ตารางที่ 4.6 ตัวแปรต่างๆ ที่ได้จากการปรับเทียบแบบจำลองกับข้อมูลการทดลอง

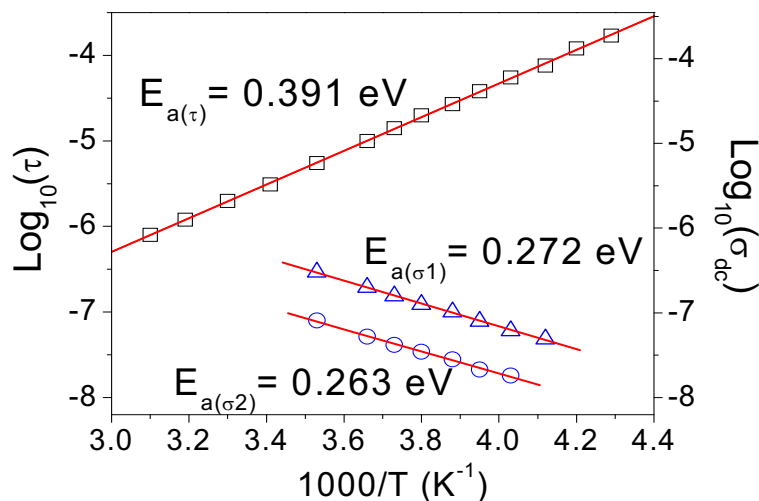
T (K)	$\Delta\varepsilon=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$	α	s	τ (μs)	σ_1 (10^{-4} Sm^{-1})	σ_2 (10^{-4} Sm^{-1})
233	8700	0.340	–	170	–	–
253	8250	0.320	0.8	38	0.080	0.021
273	7800	0.300	0.8	10	0.210	0.053
293	7500	0.280	0.8	3.1	0.460	0.180
313	7000	0.275	0.85	1.2	1.350	0.640



ภาพที่ 4.52 การเปรียบเทียบ (ก) ค่า ϵ' และ (ข) ค่า ϵ'' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ จากผลการทดลองกับผลการคำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 4.21 และ 4.22 เส้นที่สีแดงคือผลจากการคำนวณตามแบบจำลอง และสัญลักษณ์ต่างๆ คือผลของการทดลอง

จากผลการเปรียบเทียบข้อมูลจากการทดลองกับแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกตามสมการที่ 4.21 และ 4.22 ดังแสดงในภาพที่ 4.52 พบว่าสมการของแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สามารถสามารถเปรียบเทียบให้ตรงกับข้อมูลจากการทดลองได้อย่างเหมาะสม โดยผลการเปรียบเทียบได้ซ้อนทับกับผลการทดลองทั้งค่า ϵ' และ ϵ'' ดังนั้นงานวิจัยดังกล่าวนี้สามารถสรุปได้ว่าพฤติกรรมของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก หรือตอบสนองทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO มีผลเนื่องจากทั้งไดโพลไฟฟ้าและสภาพนำไฟฟ้าภายในวัสดุ ตัวแปรต่างๆ ที่ได้จากการเปรียบเทียบข้อมูลแสดงในตารางที่ 4.6 จากตาราง พบว่าเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ผลดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้มีสาเหตุเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้าและการโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นด้วยอัตราเร็วที่สูง นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลาย

ทางไดอิเล็กตริกได้เป็นไปตามกฎของ Arrhenius (สมการที่ 4.2) ดังแสดงในภาพที่ 4.52 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}_{10}(\tau)$ กับ $1000/T$ ค่าพลังงานกระตุ้นในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟ โดยพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าประมาณ 0.391 eV ค่าพลังงานที่คำนวณได้ดังกล่าวนี้มีค่าที่สูงกว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิสซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.299 eV ผลการทดลองดังกล่าวนี้ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างทางจุลภาคดังที่ได้อภิปรายมาในหัวข้อที่ผ่านมา หรืออาจเกิดจากความบริสุทธิ์ของวัสดุผง LTNO ที่เตรียมได้ รวมทั้งปริมาณของ Ti ไอออนที่สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึก NiO ได้จริง ซึ่งปริมาณของ Ti ที่สามารถแทนที่ตำแหน่งของ Ni^{2+} ในโครงสร้างผลึก NiO ได้ส่งผลกระทบท่อสมบัติทางไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก ดังที่ได้อภิปรายในหัวข้อ 4.2.1.1



ภาพที่ 4.53 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้า (σ) และเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) ที่ได้จากการเปรียบเทียบผลการทดลองกับสมการที่ 4.21 และ 4.22

นอกจากจากการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกจะเป็นไปตามกฎของ Arrhenius แล้ว งานวิจัยนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ σ_1 และ σ_2 ที่ได้จากเปรียบเทียบข้อมูล (ดังแสดงในตารางที่ 4.6) ยังมีแนวโน้มที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius สำหรับการนำไฟฟ้าอีกด้วย ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (4.23)$$

เมื่อ σ_0 คือ ค่าคงที่ และ E คือพลังงานกระตุ้นสำหรับการนำไฟฟ้า (Conduction activation energy) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\sigma)$ กับ $1000/T$ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ซึ่งเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นในส่วนของการนำไฟฟ้าของ σ_1 และ σ_2 ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าประมาณ 0.272 และ 0.263 eV ตามลำดับ ค่าพลังงานที่คำนวณได้ดังกล่าวนี้มีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกอาจมีความสัมพันธ์กับพฤติกรรมอื่นๆ นอกเหนือจากกระบวนการนำไฟฟ้าภายในเกรน เช่น อาจเกิดจากการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่มาจากส่วนของไดโพลไฟฟ้าที่เกิดจากจุกพร่องภายในผลึก

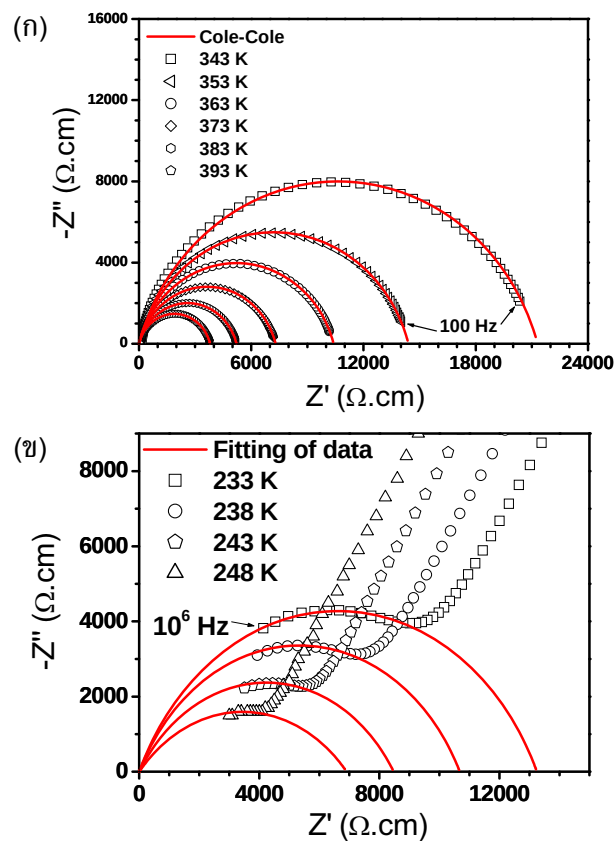
ในการงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรน (Sinclair et al., 2002) อิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ของวัสดุตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (4.24)$$

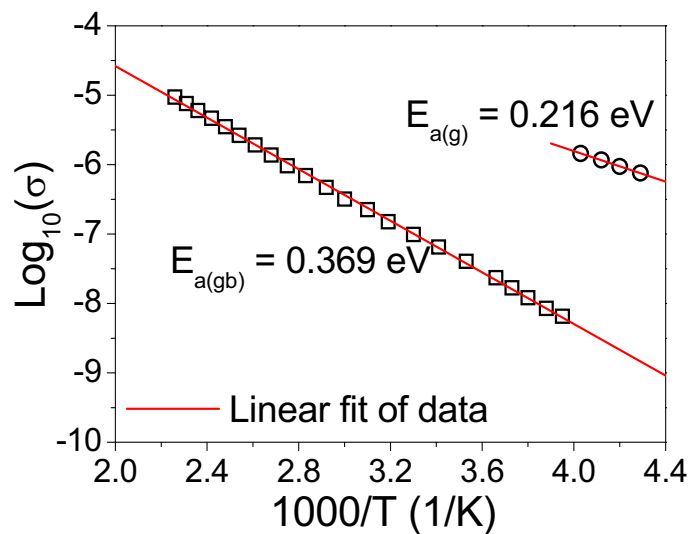
เมื่อ ε' และ ε'' คือส่วนจริงและส่วนจินตภาพของเพอร์มิทิวิตีที่เชิงซ้อน (ε^*) และ ω คือความถี่เชิงมุม ($\omega = 2\pi f$) เมื่อ $j = \sqrt{-1}$ โดยที่ $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ คือตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนานที่กั้นด้วยอากาศ (empty cell capacitance) S คือ พื้นที่ของวัสดุตัวอย่าง และ d คือความหนาของวัสดุตัวอย่าง

ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิสูงและอุณหภูมิต่ำแสดงดังภาพที่ 4.54 (ก) และ 4.52(ข) ตามลำดับ พบว่าสเปกตรัมของอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนมีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลม ผลการทดลองดังกล่าวนี้มีลักษณะที่คล้ายกับวัสดุเซรามิก LTNO ที่เตรียมได้จากวิธีอื่นๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา และครึ่งวงกลมของอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนสามารถสังเกตได้สองช่วงอุณหภูมิ สเปกตรัมที่อุณหภูมิต่ำบ่งชี้ถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน และที่อุณหภูมิสูงแสดงการตอบสนองทางไฟฟ้าของขอบเกรน (Sinclair et al., 2002) ผลการศึกษาโดยใช้เทคนิคดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้ว่าวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ เป็นวัสดุที่สมบัติทางไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งวัสดุ ประกอบด้วยเกรนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ และขอบเกรนซึ่งมีสมบัติเป็นฉนวน จากผลการศึกษาเราสามารถหาค่าความต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบ

เกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนั้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิสามารถคำนวณได้จากสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อน และการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าในส่วน of เกรนและขอบเกรนพบว่าเป็นไปตามกฎของ Arrhenius ตามสมการที่ 4.22 ดังแสดงในภาพที่ 4.55 พลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าในส่วน of เกรนและขอบเกรนมีค่าประมาณ 0.216 และ 0.369 eV ตามลำดับ ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าที่ต่างกันของเกรนและขอบเกรนแสดงถึงสมบัติของการนำไฟฟ้าที่ต่างกัน (Lin et al., 2006)



ภาพที่ 4.54 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ (ก) 343 ถึง 393 K และ (ข) 233 ถึง 248 K เส้นที่สีแดงคือการประมาณหาความต้านทานในส่วน of เกรนและขอบเกรน โดยใช้สมการ $Z^* = R / (1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})$ และ $\tau = RC$ เมื่อ R คือ ค่าความต้านทานในส่วน of เกรนและขอบเกรน และ C คือค่าความจุไฟฟ้าในส่วน of เกรนและขอบเกรน และ α คือ ค่าคงที่ โดยมีค่าระหว่าง 0 กับ 1



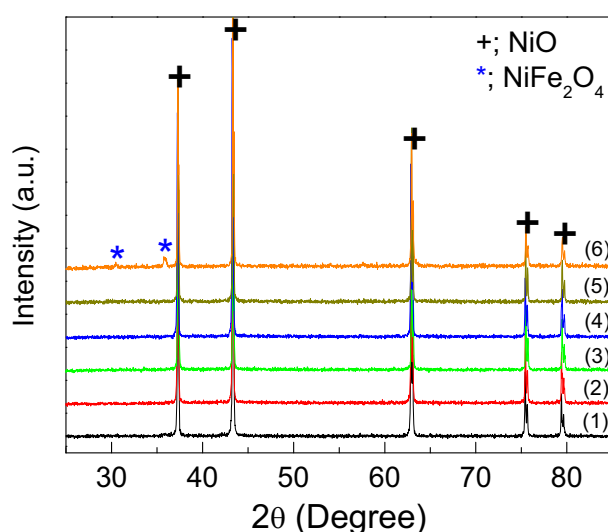
ภาพที่ 4.55 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนและบริเวณขอบเกรน

4.2.1.2 (Li, Fe) โดป NiO (LFNO)

จากหัวข้อ 4.2.2.1 และ 4.2.1.1 ที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมวัสดุเซรามิก LTNO ด้วยวิธีที่ต่างกันจะส่งผลต่อทั้งโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าภายในเกรน ดังนั้นในงานวิจัยในส่วนนี้จึงได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ โดยใช้ Li และ Ti โดปใน NiO ด้วยปริมาณต่างๆ คือ $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$, และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ ดังแสดงในภาพที่ 4.56 พบว่า วัสดุเซรามิก LFNO มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์และมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับ NiO ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะโดปทั่วไปคล้ายกับวัสดุเซรามิก LTNO, LVNO, และ LFNO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส (ดังแสดงในภาพที่ 4.33) โดยเฟสเจือปนของ NiFe_2O_4 ได้เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LFNO ที่มีปริมาณการโดปของ Fe เท่ากับ 10 mol % ($\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$) ผลการทดลองนี้ตรงกันกับผลการศึกษาการเกิดเฟสในวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิสในหัวข้อ 4.2.1.2 ค่าคงที่ผลึก (a) ที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก LFNO แสดงดังตารางที่ 4.7 ค่าคงที่ผลึกมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยตามปริมาณการโดปของ Li และ Fe ที่น้อยมาก หรือขนาดของเซลล์ NiO มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ Li และ Fe น้อยมาก

จากภาพที่ 4.57 พบว่า โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซเจลแบบพีวีเอมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ Li และ Fe ที่ใช้ไปเป็นอย่างมาก โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Li ที่ใช้โดป ผลของปริมาณการโดปของ Li ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคในวัสดุเซรามิก LFNO มีลักษณะคล้ายกับที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LTNO โครงสร้างทาง

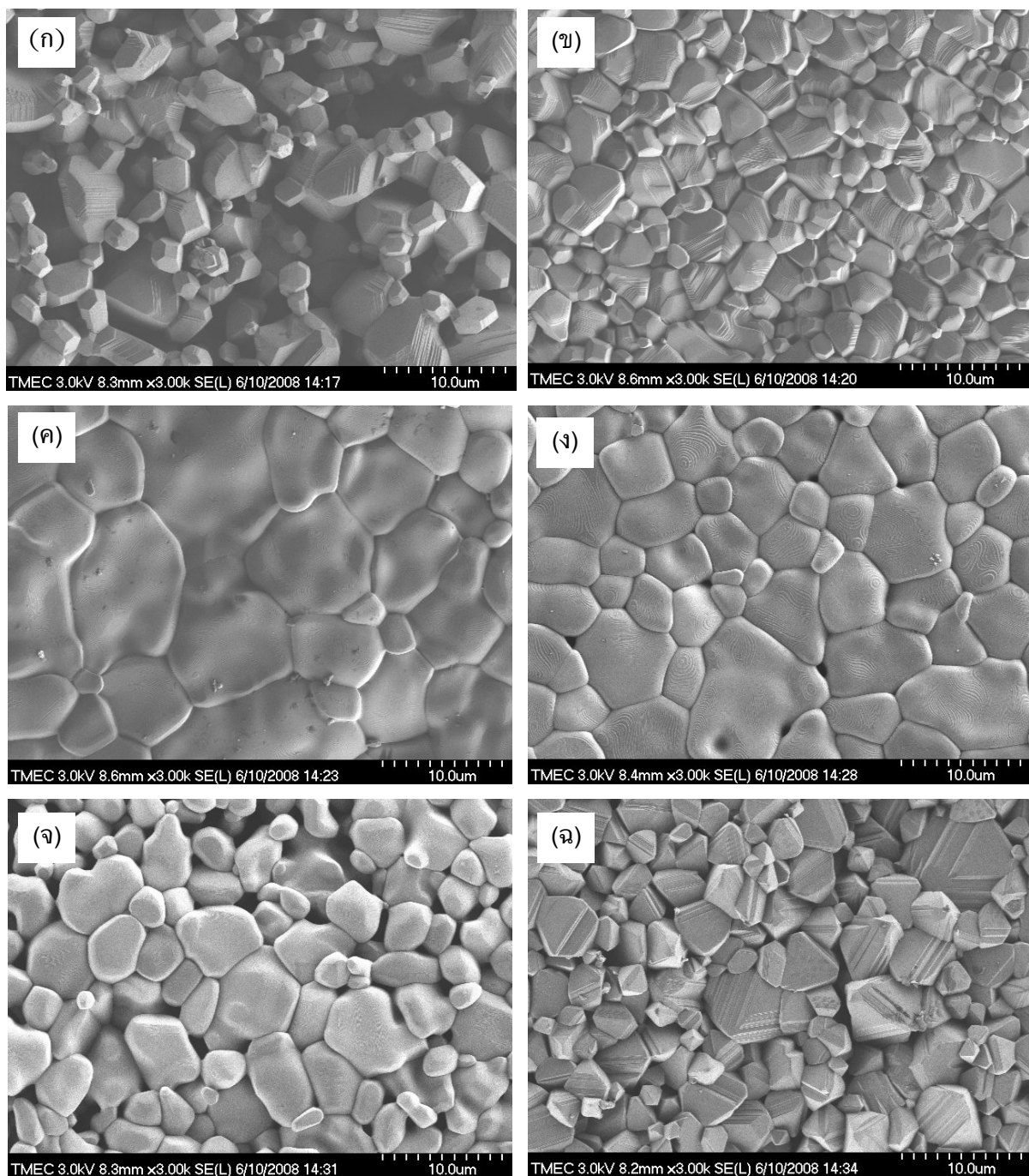
จุลภาคมีความแน่นตัวเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของ Li ที่ใช้โด๊ปเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณของ Fe ที่ใช้โด๊ป ผลการทดลองพบว่า โครงสร้างทางจุลภาคมีรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้าง การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ ดังแสดงในภาพ 4.57(ง)–4.57(จ) เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอกับวัสดุเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่เตรียมได้จากสองวิธีนี้มีลักษณะที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้พบว่าการเตรียมวัสดุเซรามิก ไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO ด้วยวิธีที่ต่างกัน จะส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคมีความแตกต่างกันด้วย



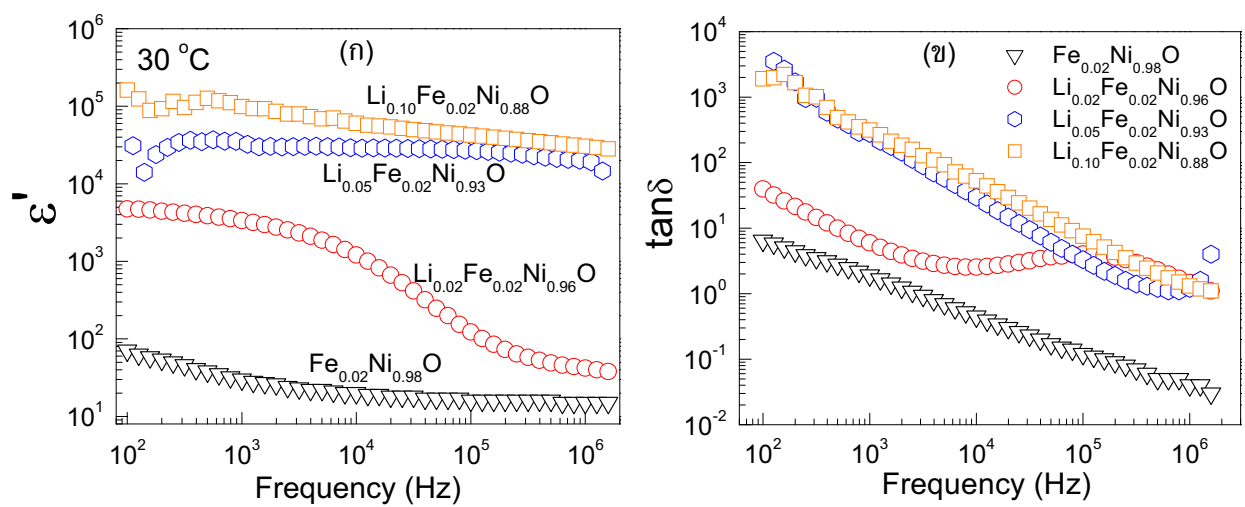
ภาพที่ 4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซเจลแบบพีวีเอ (1) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (2) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (3) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (4) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, (5) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (6) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่ผลึก (a) และ ค่าพลังงานกระตุ้นในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ

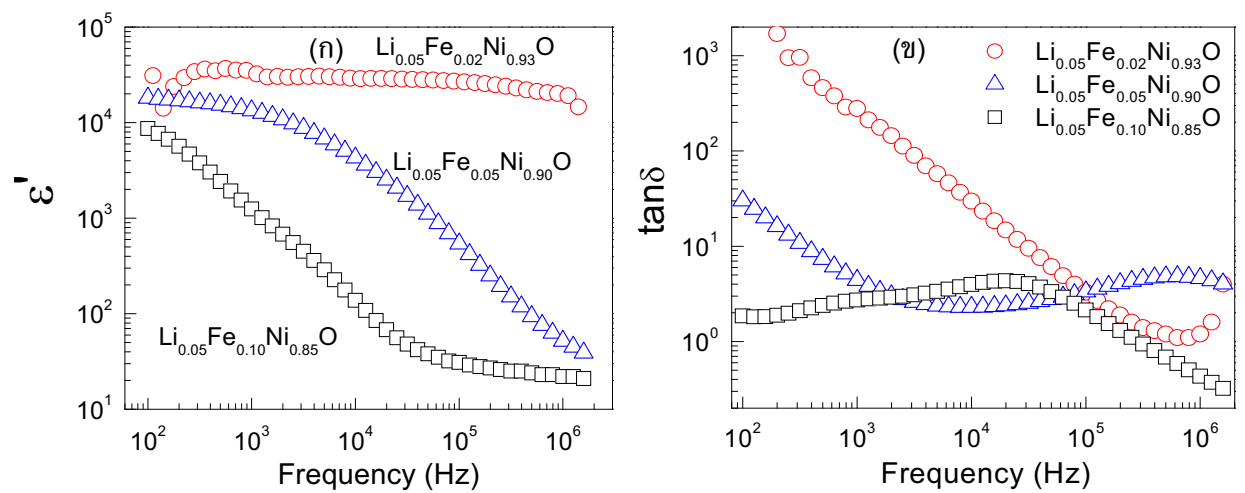
Sample	a (Å)	E_a (eV)	E_g (eV)
$\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$	4.176	0.855	0.643
$\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$	4.176	0.425	0.418
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.172	–	–
$\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$	4.177	–	–
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	4.173	0.353	0.357
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.172	(HFR) 0.448	–
		(LFR) 0.574	0.455



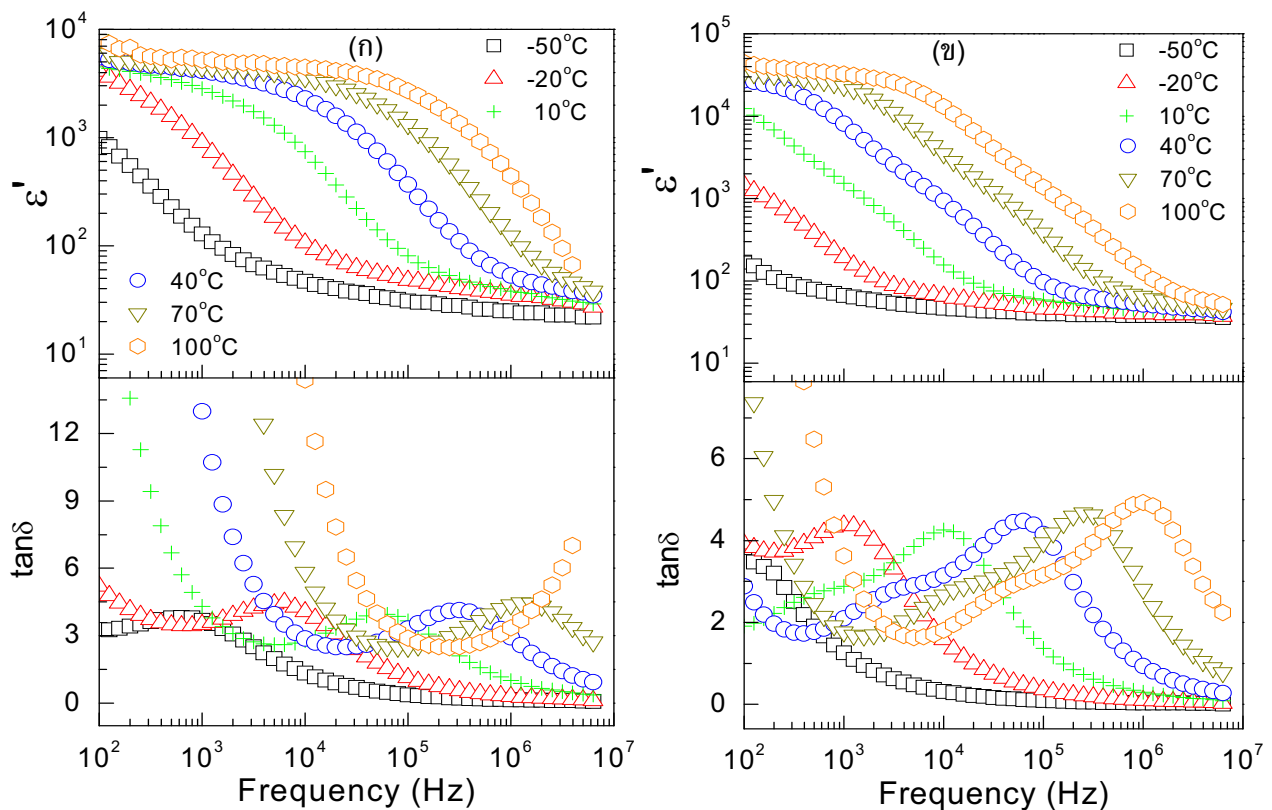
ภาพที่ 4.57 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบพีวีเอ ที่โดปด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่างๆ คือ (ก) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (ข) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (ค) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (ง) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, (จ) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ฉ) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$



ภาพที่ 4.58 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก LFNO ที่โดปด้วย Li ไอออน ในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 4.59 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก LFNO ที่โดปด้วยไอออนของ Fe ในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 4.60 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของวัสดุเซรามิก LFNO ที่อุณหภูมิต่างๆ ของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$

ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซเจลแบบพีวีเอ แสดงดังภาพที่ 4.58 และ 4.59 พบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก LFNO มีค่าสูงมาก โดยปริมาณการเจือของ Li และ Fe มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกเป็นอย่างมาก โดยมีแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงคล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุเซรามิก LTNO (Wu et al., 2002; Lin et al., 2006) กล่าวคือ ค่า ϵ' มีค่าที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Li ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของปริมาณการโด๊ป Fe จะส่งผลให้ค่า ϵ' มีค่าที่ลดลง ตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด นอกจากนี้แล้วยังพบว่า ช่วงของการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มที่จะเกิดในช่วงความถี่ที่ต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณการโด๊ปของ Fe ดังแสดงในภาพที่ 4.59(ก) จากการศึกษาพฤติกรรม การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่มดังกล่าวนี้ ดังแสดงในภาพที่ 4.60 พบว่า พฤติกรรม การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะที่คล้ายกับวัสดุเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ เช่น LTNO และ LVNO กล่าวคือ กระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีการเลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ สรุปดังตารางที่ 4.7 พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก

มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของปริมาณ Fe ที่ใช้โดป และมีค่าลดลงตามการเพิ่มของปริมาณ Li นอกจากนี้แล้วยังพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการพ่นเคลือบทางไดอิเล็กตริกมีค่าที่ใกล้เคียงกับพลังงานที่ใช้ในการนำไฟฟ้าภายในเกรน ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจจะเป็นสิ่งที่ยืนยันได้ว่ากระบวนการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกและการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO เป็นพฤติกรรมที่มีความสัมพันธ์กัน และสาเหตุของการค่า ϵ' ที่สูงมากในวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริกกลุ่มนี้อาจจะอธิบายได้จากกลไกการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO

4.2.3 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน

4.2.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาผนึกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ

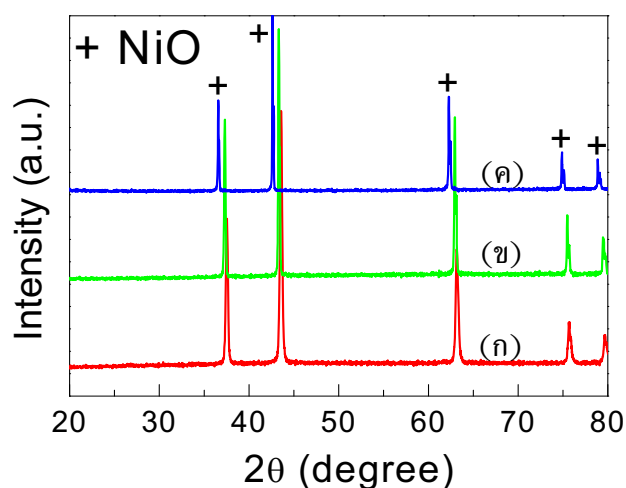
เซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาผนึกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ที่มีสัดส่วนของการเจือคือ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และได้ทำการเตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนการเตรียมสารได้เริ่มต้นด้วยการผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนจำนวนโมลดังกล่าวนี้ลงในน้ำบริสุทธิ์ จากนั้นนำสารละลายของสารผสมตั้งต้นไปเคลือบที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง วัสดุผงตามสัดส่วนการโดปของ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD จากนั้นวัสดุผง $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ถูกนำไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดเป็นแผ่นกลมด้วยแรงดันแบบแกนเดียว และนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ได้ถูกนำไปศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 130 °C และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz

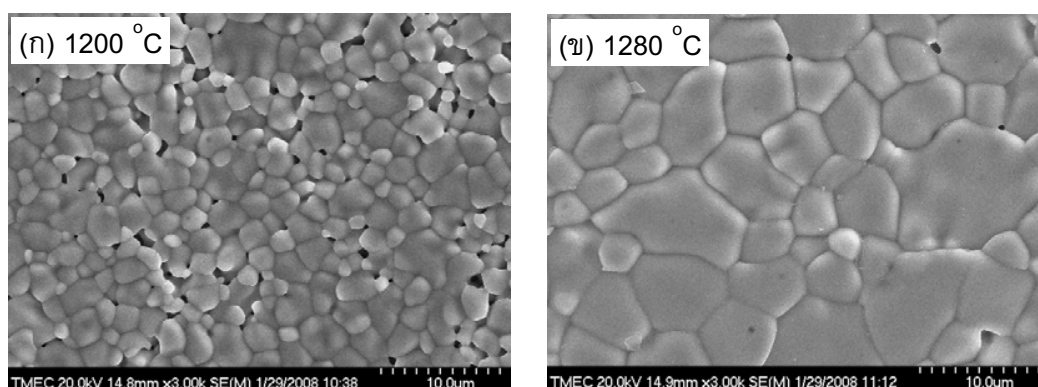
ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C โดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.61 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ และ NiO คือเฟสหลักของวัสดุเซรามิกทั้งสอง เฟสเจือปนที่อาจเกิดขึ้นได้ระหว่างกระบวนการเผาผนึกไม่ถูกตรวจพบในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทั้งวัสดุผงและวัสดุเซรามิก จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณหาขนาดของค่าคงที่ผลึกได้โดยมีค่าประมาณ 4.173 Å และ 4.175 Å สำหรับวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C ตามลำดับ ผลการศึกษายังพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์ พีคหลักที่สอดคล้องกับเฟสของ NiO จะเคลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของมุม 2θ ที่น้อยลง

ลักษณะพื้นฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C ที่ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM ได้แสดงดังภาพที่ 4.62 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยส่วนของเกรนและขอบเกรน ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C มีขนาดประมาณ 2.67 และ 6.02 μm

ตามลำดับ ซึ่งขนาดของเกรนมีขนาดที่โตขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาไหม้ โดยความแตกต่างของขนาดของเกรนที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้อาจส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการเผาไหม้จาก 1200 °C เป็น 1280 °C โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ จะมีความแน่นตัวมากขึ้น โดยรูพรุนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างมีปริมาณที่ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการเผาไหม้

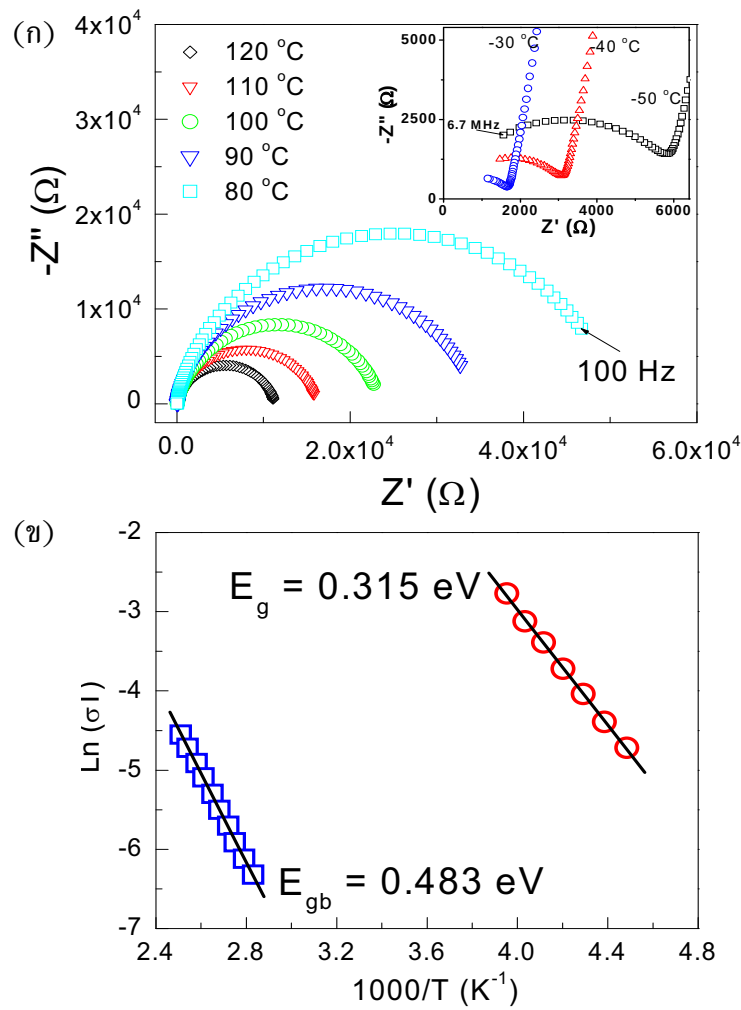


ภาพที่ 4.61 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ (ข) 1200 °C และ (ค) 1280 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.62 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C

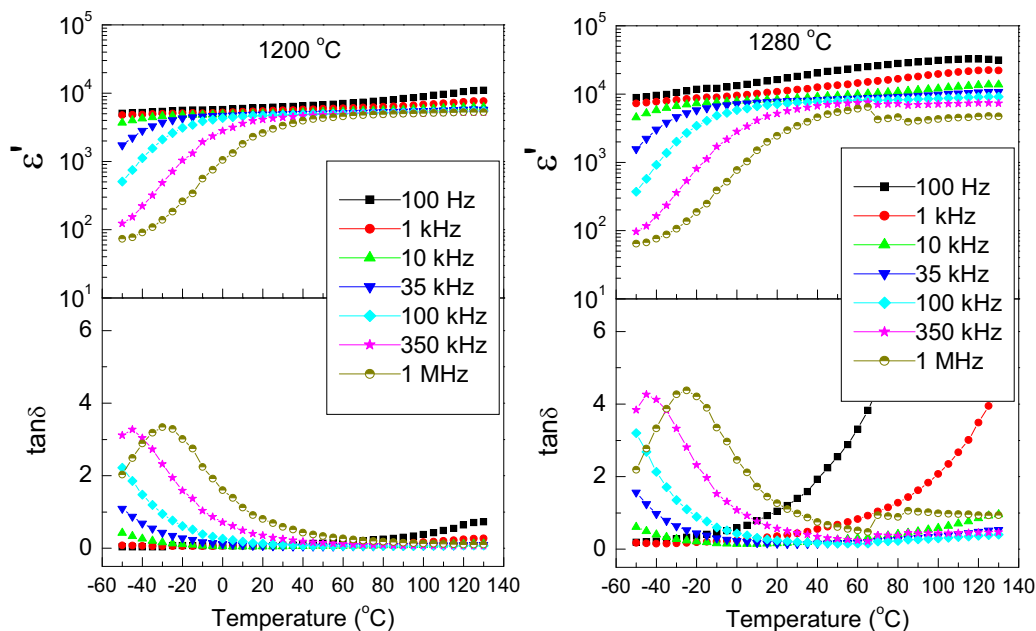
วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการศึกษาคอร์สร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ดังแสดงในภาพที่ 4.63 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลม โดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิจาก $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ บ่งชี้ถึงการเพิ่มขึ้นของความต้านทานไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (Sinclair et al., 2002) จากผลการศึกษาที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าเมื่อลดอุณหภูมิลงถึง $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนรูปครึ่งวงกลมจะสามารถสังเกตเห็นได้ในช่วงความถี่สูง (สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีลักษณะเหมือนกับผลการทดลองในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้) ผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่า วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เตรียมจากวัสดุผงโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าในเนื้อไม่สม่ำเสมอทั่ววัสดุ โดยประกอบด้วยส่วนที่มีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงและต่ำ ซึ่งสามารถพิจารณาได้ว่าเป็นส่วนของการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรน ตามลำดับ จากผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ ค่าความต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพนำไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถที่จะประมาณได้ โดยคำนวณจากเส้นผ่านศูนย์กลางของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนในช่วงอุณหภูมิที่เกิดเป็นรูปครึ่งวงกลม ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าทั้งในส่วนของเกรนและขอบเกรนที่ได้ยังถูกพบว่าการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังแสดงในภาพที่ 4.63(ข) ดังนั้น ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิทั้งสองนี้สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟ ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.8 จากผลการศึกษาพบว่า พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนและที่ขอบเกรนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการเผาผนึก



ภาพที่ 4.63 (ก) สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภาพแทรกแสดงสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนในช่วงอุณหภูมิ -30 ถึง $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$
 (ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนและบริเวณขอบเกรนตามกฎของ Arrhenius

ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่ผลึก ขนาดเกรนเฉลี่ย ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และการนำไฟฟ้า สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C

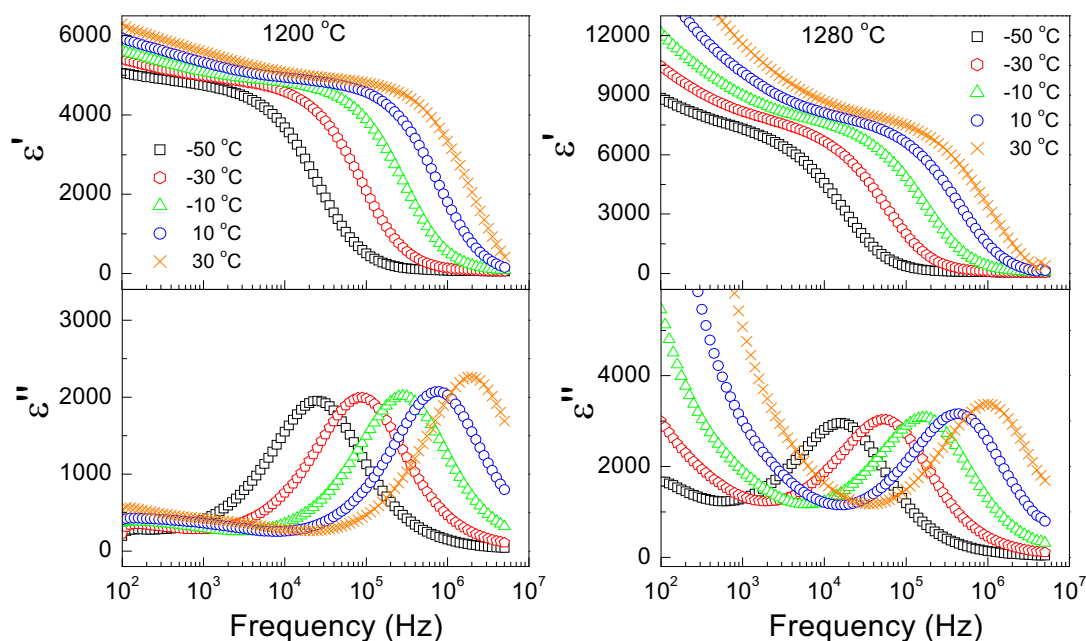
อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	ค่าคงที่ผลึก (Å)	ขนาดเกรน (μm)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
1200	4.173	2.67 ± 0.75	5534	0.320	0.324	0.562
1280	4.175	6.02 ± 2.38	11187	0.303	0.315	0.483



ภาพที่ 4.64 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C ในช่วงความถี่ 10^2 – 10^6 Hz

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.64 โดยแสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C ในช่วงความถี่ 10^2 – 10^6 Hz ผลการทดลองพบว่า ที่ความถี่ต่ำกว่า 35 kHz ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกทั้งสองตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิของการวัด อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่ความถี่สูงและ

อุณหภูมิต่ำ พบว่าค่า ε' มีค่าลดลงอย่างฉับพลัน โดยสอดคล้องกับการเกิดพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดยพีคดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นในช่วงของอุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มความถี่ของสนามไฟฟ้า พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนดังกล่าวนี้มีพฤติกรรมที่คล้ายกับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ และวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส ดังที่ได้กล่าวมาในหัวข้อที่ผ่านมา นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280°C ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความถี่ต่ำลง โดยเป็นผลเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรง แต่พฤติกรรมการนำไฟฟ้ากระแสตรงดังกล่าวนี้ไม่เกิดในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C บ่งชี้ว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการเผาผนึกด้วย



ภาพที่ 4.65 แสดงพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C และ 1280°C ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 30°C

จากผลการศึกษาพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ดังแสดงในภาพที่ 4.65 พบว่าช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ε' และพีคของ $\tan\delta$ ของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการกระตุ้นด้วยความร้อนของสมบัติทางไดอิเล็กตริก ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้สำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้

โดยใช้กฎของ Arrhenius ตามสมการที่ 4.2 ผลการคำนวณพบว่า พลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C มีค่าประมาณ 0.320 และ 0.303 eV ตามลำดับ ผลการทดลองในงานวิจัยส่วนนี้พบว่าทั้งค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและพลังงานกระตุ้นสำหรับการนำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าลดลงเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเพิ่มขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวนี้ส่งผลให้ค่า ε' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280 °C มีค่าสูงกว่าวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.66 ผลการทดลองที่น่าสนใจดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ สำหรับกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกใด ๆ วัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าจะมีโอกาสเกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ในโครงสร้างผลึกได้มากกว่า ดังนั้นประจุอิสระในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280 °C จึงมีปริมาณที่มากกว่า ซึ่งอาจส่งผลให้ค่า ε' ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280 °C มีค่าสูงกว่า เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ปริมาณของประจุอิสระที่เกิดการสะสมที่ขอบเกรนในวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้จะมีปริมาณที่มากกว่า ส่งผลให้ความเข้มของการโพลาริเซชันทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การมีปริมาณประจุอิสระที่มากกว่านี้จะส่งผลเสียต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก โดยจะทำให้ค่าของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าที่เพิ่มขึ้นด้วย กล่าวคือ การมีประจุอิสระที่มากขึ้นจะส่งผลให้มีความน่าจะเป็นที่ประจุอิสระมีโอกาที่จะสามารถเคลื่อนที่ผ่านเนื้อสารมากขึ้น โดยการเคลื่อนที่ดังกล่าวนี้จะมีผลโดยตรงต่อการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ จากตารางที่ 4.8 พบว่าค่า ε' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามขนาดของเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีสมบัติทางไฟฟ้าดัง

จากผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์ ได้พบว่า เกรน (grain) และขอบเกรน (grain boundary) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกัน โดยค่าสภาพนำไฟฟ้าทั้งสองส่วนนี้กำหนดให้เป็น σ_g และ σ_{gb} ตามลำดับ และทั้งสองส่วนนี้มีค่า ε' ที่ต่างกันด้วย โดยกำหนดให้เป็น ε'_g และ ε'_{gb} ตามลำดับ ดังนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนในส่วนของเกรนและขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ สามารถเขียนได้เป็น (Raevski et al., 2003)

$$\varepsilon_g^* = \varepsilon_g - j\sigma_g / \omega \quad (4.25)$$

$$\varepsilon_{gb}^* = \varepsilon_{gb} - j\sigma_{gb} / \omega \quad (4.26)$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนรวม (ε^*) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\varepsilon^* = L \left(\frac{t_g}{\varepsilon_g^*} + \frac{t_{gb}}{\varepsilon_{gb}^*} \right)^{-1}, \quad (4.27)$$

เมื่อ t_g คือ ขนาดของเกรน t_{gb} คือความหนาของขอบเกรน และ $L = t_g + t_{gb}$ เมื่อพิจารณาว่า $L \gg t_{gb}$ และ $\sigma_g \gg \sigma_{gb}$ ดังนั้นสมการที่ 4.27 สามารถจัดให้อยู่ในรูปอย่างง่ายได้ดังนี้

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_g}{a} + \left(\frac{\varepsilon_{gb}}{a\delta} \right) \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right), \quad (4.28)$$

เมื่อกำหนดให้ $a = 1 + \delta\varepsilon_g / \varepsilon_{gb}$, $\tau = a\varepsilon_{gb} / \delta\sigma_g$, $\delta = t_{gb} / L$.

ที่ความถี่เป็นศูนย์หรือที่ความถี่ต่ำมากๆ สมการที่ 4.28 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปอย่างง่าย ดังนี้

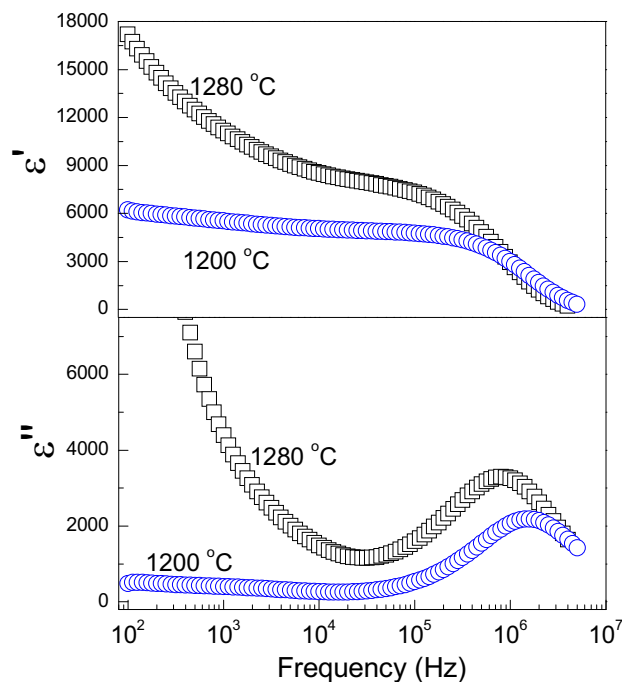
$$\varepsilon' = \frac{L\varepsilon_{gb}}{t_{gb}}. \quad (4.29)$$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ทั้งสองตัวอย่างบนพื้นฐานของการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเกรนและขอบเกรนโดยเทคนิค EDS สามารถประมาณได้ว่า ความหนาของขอบเกรน (t_{gb}) ของวัสดุทั้งสองมีขนาดเท่ากัน เนื่องจากปริมาณของ Ti ที่ใช้โดปมีปริมาณที่เท่ากันในวัสดุทั้งสอง ดังนั้นจากสมการที่ 4.29 สามารถสรุปได้ว่า ความแตกต่างของค่า ε' มีสาเหตุเนื่องจากการที่วัสดุตัวอย่างทั้งสองนี้มีขนาดเกรนที่ต่างกัน นอกจากนี้แล้ว ค่า ε' ที่ต่ำกว่าของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C สาเหตุส่วนหนึ่งมาจากรูพรุนที่ปรากฏในโครงสร้างทางจุลภาค ดังแสดงในภาพถ่าย SEM

จากผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนของค่า ε' (ที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่ 1 kHz) ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C มีค่าประมาณ 2.02 ($\varepsilon'_{1280} / \varepsilon'_{1200} = 11187/5534 = 2.02$) จากสมการที่ 4.29 เมื่อพิจารณาว่า ทั้ง t_{gb} และ ε'_{gb} ของวัสดุเซรามิกทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจากสมการที่ 4.29 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของอัตราส่วนของค่า ε' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ทั้งสองตัวอย่างได้ดังนี้

$$\frac{\varepsilon'_{1280}}{\varepsilon'_{1200}} = \frac{L_{1280}}{L_{1200}} \quad (4.30)$$

โดยการแทนค่าขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ทั้งสองตัวอย่าง พบว่าอัตราส่วนดังกล่าวมีค่าประมาณ 2.25 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนของค่า ε' ที่ได้จากการทดลองคือ 2.02 ผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยในส่วนนี้บ่งชี้ได้ว่า สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีพฤติกรรมแบบตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกันภายใน (internal barrier layer capacitor; IBLC)



ภาพที่ 4.66 เปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C และ 1280 °C

4.2.1.2 (Li, Al) โดป NiO (LANO)

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนการเตรียมสารเริ่มต้นด้วยการผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนจำนวนโมลที่ต้องการลงในน้ำบริสุทธิ์ จากนั้นนำสารผสมตั้งต้นไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง วัสดุผงที่มีสัดส่วนจำนวนโมลตามสูตรทางเคมีต่างๆ ตามที่ต้องการได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสในวัสดุผงโดยใช้เทคนิค XRD จากนั้นนำวัสดุผง $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดเป็นรูปทรงแผ่นกลมด้วยการให้แรงดันแบบแกนเดียว และนำเม็ดแผ่นกลมดังกล่าวไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและการเกิดเฟส รวมทั้งโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ที่ได้จากการเผาผนึกเหล่านี้ถูกนำไปศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกทั้งสามตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 130 °C และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^7 Hz

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสต่าง ๆ ในวัสดุผงและวัสดุเซรามิกโดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.67 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ทุกเงื่อนไขการโดปมีเฟสตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน NiO (JCPDS no. 78-0429) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ และ NiO คือเฟสหลักของวัสดุผงและวัสดุเซรามิกเหล่านี้ เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุผง $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ พบว่า เฟสเจือปนของ Ni สามารถตรวจพบได้ในทุก ๆ เงื่อนไขการโดป ดังแสดงในภาพที่ 4.67(ก) และความสูงของพีคที่บ่งชี้ถึงเฟสเจือปนของ Ni มีขนาดสูงขึ้นตามปริมาณการเจือของ Al ผลการทดลองดังกล่าวนี้แสดงว่า Al ที่ใช้ในการโดปพร้อมกับ Li ใน NiO ทำหน้าที่ในการขัดขวางการเกิดเฟสของ NiO และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.67(ข) พบว่า เฟสเจือปนของ Ni ไม่ปรากฏในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีเพียงเฟสเจือปนของ NiAl_2O_4 เท่านั้นที่ถูกตรวจพบได้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ เฟสเจือปนดังกล่าวนี้อาจเกิดจากปริมาณของ Al ไอออนที่ใช้โดปใน NiO มีปริมาณที่เกินขอบเขตของการแทนที่ในระบบของ $\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

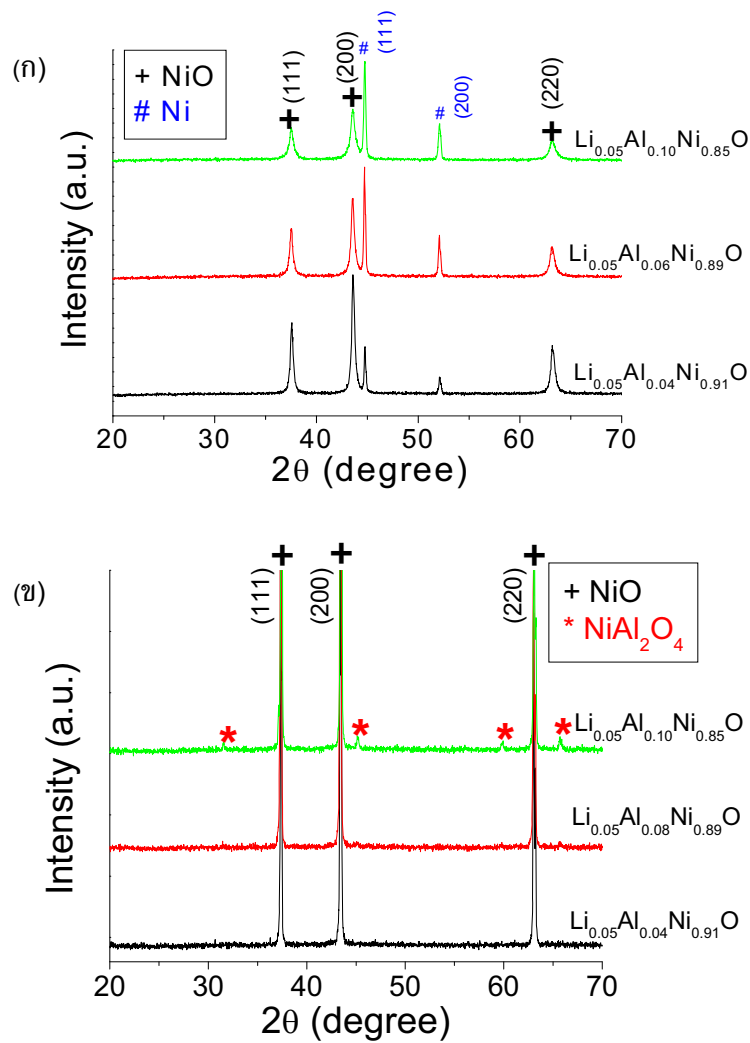
จากการตรวจพบเฟสเจือปนของ NiAl_2O_4 ดังกล่าวนี้ ปริมาณสัมพัทธ์ของ NiAl_2O_4 ที่เทียบกับปริมาณของเฟสหลัก NiO สามารถคำนวณได้โดยการประมาณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ โดยอาศัยความสัมพันธ์ ดังสมการ (Hsiao et al., 2007)

$$\text{NiAl}_2\text{O}_4 \text{ phase}(\%) = \frac{I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}(311)}{I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}(311) + I_{\text{NiO}}(200)} \times 100 \quad (4.31)$$

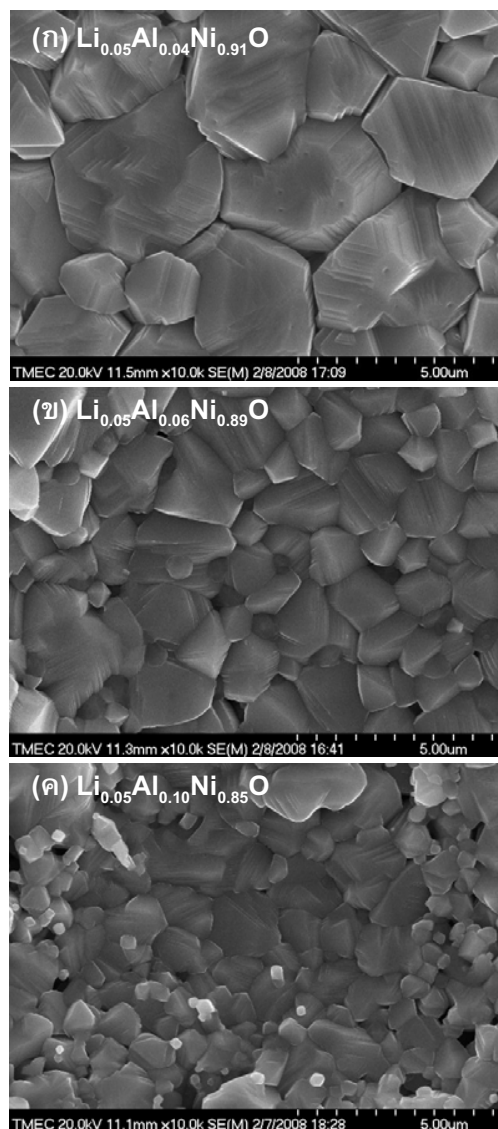
เมื่อ $I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}(311)$ และ $I_{\text{NiO}}(200)$ คือความเข้ม (intensity) ของพีคหลักสำหรับเฟสของ NiAl_2O_4 (311) และ NiO (200) ตามลำดับ จากผลการคำนวณพบว่าปริมาณสัมพัทธ์ของเฟสเจือปน NiAl_2O_4 ที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีประมาณ 7.1 ผลการประมาณค่าดังกล่าวนี้สามารถพิจารณาได้ว่าไอออนของ Al ที่ใช้โดปทั้งหมดสามารถแทนที่ไอออนของ Ni ได้เพียง 2.9 % เท่านั้น สำหรับเฟสเจือปน NiAl_2O_4 ที่ไม่สามารถพบได้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{Ni}_{0.89}\text{O}$ อาจมีผลเนื่องมาจากเฟสเจือปนดังกล่าวนี้มีปริมาณที่น้อยมากจนไม่สามารถตรวจพบได้โดยจากการใช้เทคนิค XRD

ลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1280°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.68 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคมีลักษณะที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน โดยเกรนมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม จากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีขนาดลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของ Al ที่ใช้โดป ผลการทดลองดังกล่าวนี้แสดงว่าไอออนของ Al ที่ใช้โดปพร้อมกับ Li ใน NiO มีส่วนช่วยในการยับยั้งการเติบโตของเกรนในวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิกกลุ่ม $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาการเกิดเฟสโดยใช้เทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.67 กล่าวคือ ไอออนของ Al ที่ใช้โดปใน NiO จะมีส่วนช่วยในการยับยั้งการเกิดเฟสของ NiO ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่าการเติบโตของเกรนถูกยับยั้งโดยเฟสของ Ni ที่เจือปนอยู่ในวัสดุผง โดยปริมาณของเฟสเจือปนดังกล่าวนี้เกิดจาก

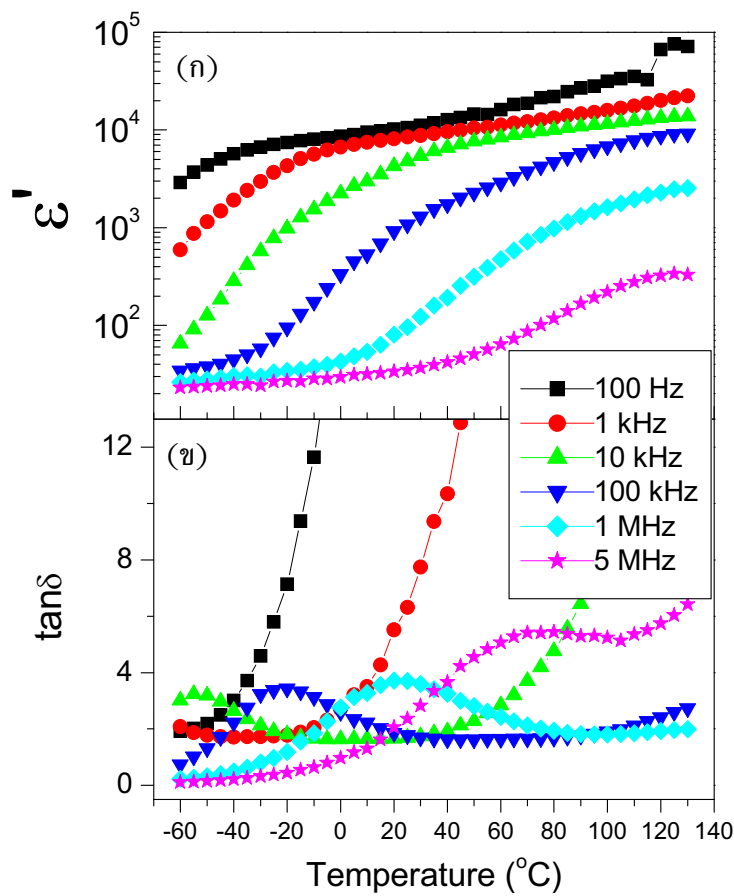
การยับยั้งการเกิดออกไซด์ของ NiO โดย Al ที่ใช้โด๊ป



ภาพที่ 4.67 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผง และ (ข) วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$



ภาพที่ 4.68 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$



ภาพที่ 4.69 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 5 MHz

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก) ดังแสดงในภาพที่ 4.69 พบว่าค่า ϵ' ที่ความถี่ 10^2 – 10^3 Hz มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมาก อย่างไรก็ตามเมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าภายนอกเพิ่มมากขึ้น ค่า ϵ' ที่อุณหภูมิต่ำจะมีการลดลงอย่างรวดเร็ว และสอดคล้องกับการเกิดพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 4.69(ข) พบว่าค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าที่สูงมากและมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่เพิ่มมากขึ้นดังกล่าวนี้เกิดจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงในวัสดุเซรามิก นอกจากนี้แล้วยังพบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีการกระจายตัวตามความถี่ค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับวัสดุไอออนิกไดอิเล็กตริกเซรามิกของ NiO กลุ่มอื่นๆ แต่พฤติกรรมโดยรวมยังคงมีส่วนคล้ายกับวัสดุกลุ่ม NiO อื่นๆ

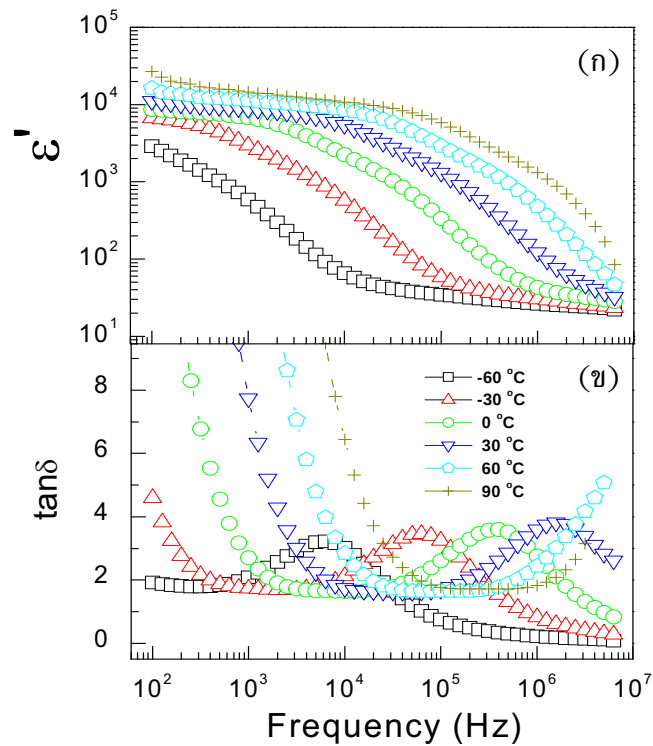
จากผลการศึกษาพฤติกรรมการณ์การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.70 พบว่าทั้งช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' และพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีการเลื่อนตำแหน่งไปสู่ช่วงความถี่ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ได้ว่าเป็นผลเนื่องจากการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนซึ่งคล้ายกับพฤติกรรมการณ์การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุไดอิเล็กตริกเซรามิก NiO กลุ่มอื่นๆ จากพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิ เวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมินั้นๆ สามารถคำนวณได้โดยใช้ความสัมพันธ์ ดังสมการ

$$\omega\tau = \sqrt{\epsilon_s / \epsilon_\infty} \quad (4.32)$$

เมื่อ ϵ_s และ ϵ_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ (static frequency limits of dielectric permittivity) และความถี่สูง (high frequency limits of dielectric permittivity) ตามลำดับ และ $\omega = 2\pi f_p$ โดยที่ f_p คือความถี่ ณ ตำแหน่งพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ดังนั้นสมการที่ 4.32 สามารถเขียนได้ในรูป

$$\ln(2\pi f_p) = -E_a / k_B T + \ln(\sqrt{\epsilon_s / \epsilon_\infty} / \tau_0) \quad (4.33)$$

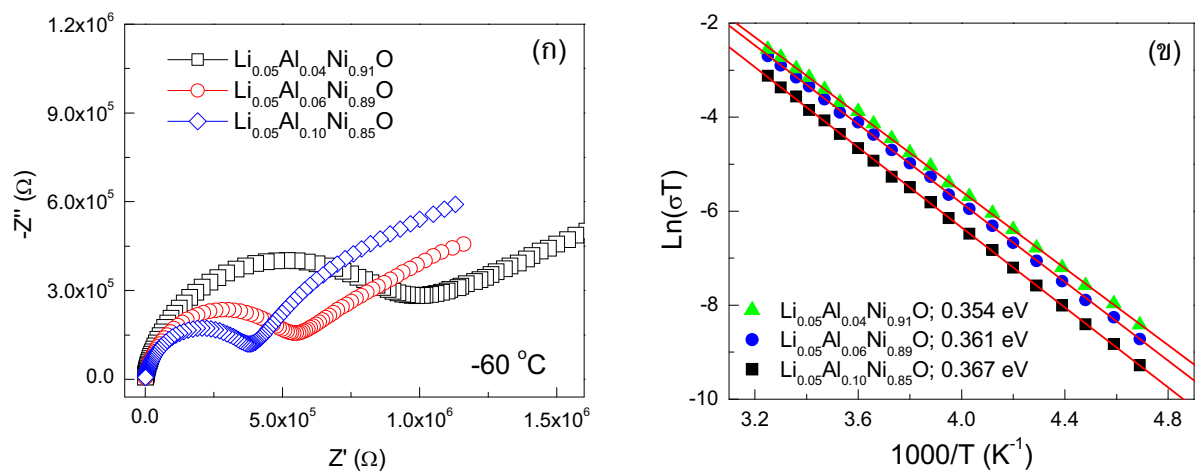
จากผลการคำนวณโดยอาศัยสมการที่ 4.33 ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการขับเคลื่อนกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (E_a) สามารถคำนวณได้ สำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ค่าพลังงานกระตุ้นของวัสดุเซรามิกทั้งสามตัวอย่างนี้แสดงดังตารางที่ 4.9 ผลการคำนวณพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณของ Al ที่ใช้โคปเพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 4.70 พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 90 °C

ตารางที่ 4.9 ค่าคงที่ผลึก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และการนำไฟฟ้า สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{Ni}_{0.89}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$

$\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$	ค่าคงที่ผลึก (Å)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
$\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$	4.167	8,468	0.340	0.354	0.369
$\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{Ni}_{0.89}\text{O}$	4.168	7,396	0.354	0.362	0.374
$\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.162	6,566	0.373	0.367	0.377



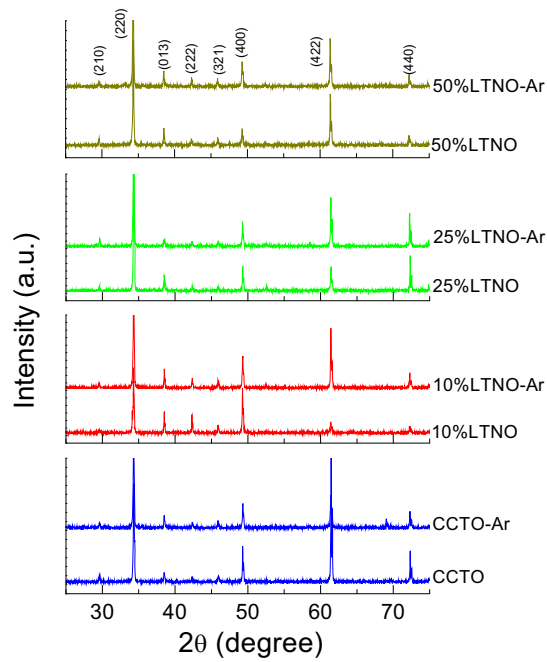
ภาพที่ 4.71 (ก) สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ที่อุณหภูมิ $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรน

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรน โดยทั่วไปแล้วได้พบว่าการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนจะมีการตอบสนองที่ความถี่สูงและการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของขอบเกรน (Sinclair et al., 2002) จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.71(ก) พบว่า สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ทั้งสามตัวอย่างมีลักษณะที่เป็นเส้นโค้งรูปครึ่งวงกลมสองวง ผลการทดลองดังกล่าวนี้คล้ายกับที่พบในวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริก NiO กลุ่มอื่นๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้โดยตรงว่า วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ เป็นวัสดุที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ต่างกัน โดยความไม่สม่ำเสมอทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ดังกล่าวนี้นี้จะประกอบด้วยส่วนที่มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำและสูง ส่วนของเส้นโค้งที่ปรากฏที่ความถี่ต่ำ (รูปครึ่งวงกลมทางด้านขวามือของภาพ) แสดงถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของขอบเกรน และสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนเส้นโค้งรูปครึ่งวงกลมเล็กที่ปรากฏเต็มวงที่ความถี่สูงแทนการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรน จากผลการทดลองยังพบว่า รัศมีของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนเส้นโค้งรูปครึ่งวงกลมมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ผลการทดลองนี้บ่งชี้ได้ว่าความต้านทานไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าของความต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิต่างๆ ในวัสดุเซรามิกสามารถประมาณได้จากอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิกเหล่านี้ และการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนและที่ขอบเกรนได้เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังแสดงในภาพที่ 4.71(ข) ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรน (E_g) และขอบเกรน (E_{gb}) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟดังแสดงในภาพที่ 4.71(ข) ผลการคำนวณของค่าพลังงานกระตุ้น

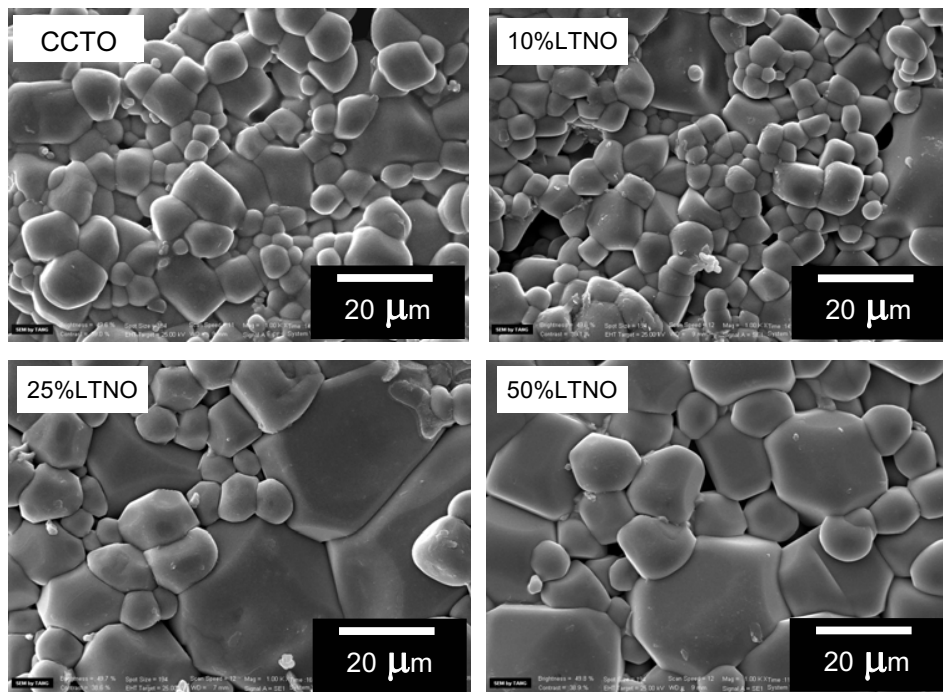
ดังกล่าวนี้แสดงดังตารางที่ 4.9 จากผลการคำนวณดังกล่าวนี้ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าทั้งในส่วนของเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ตัวอย่างทั้งสามนี้มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยตามปริมาณของ Al ที่เจือใช้เข้าไปใน NiO ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณไอออนของ Al ที่สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ NiO ในแต่ละวัสดุ $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ตัวอย่างนี้มีปริมาณที่ต่างกันเพียงเล็กน้อย ดังนั้นองค์ประกอบทางเคมีของเกรนที่เหมือนกันของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ทั้งสามตัวอย่างนี้ย่อมมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมือนกัน ซึ่งส่งผลให้พลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุทั้งสามมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย

4.3 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมโพสิต $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li}, \text{Ti})$ โดป NiO (CCTO/LTNO)

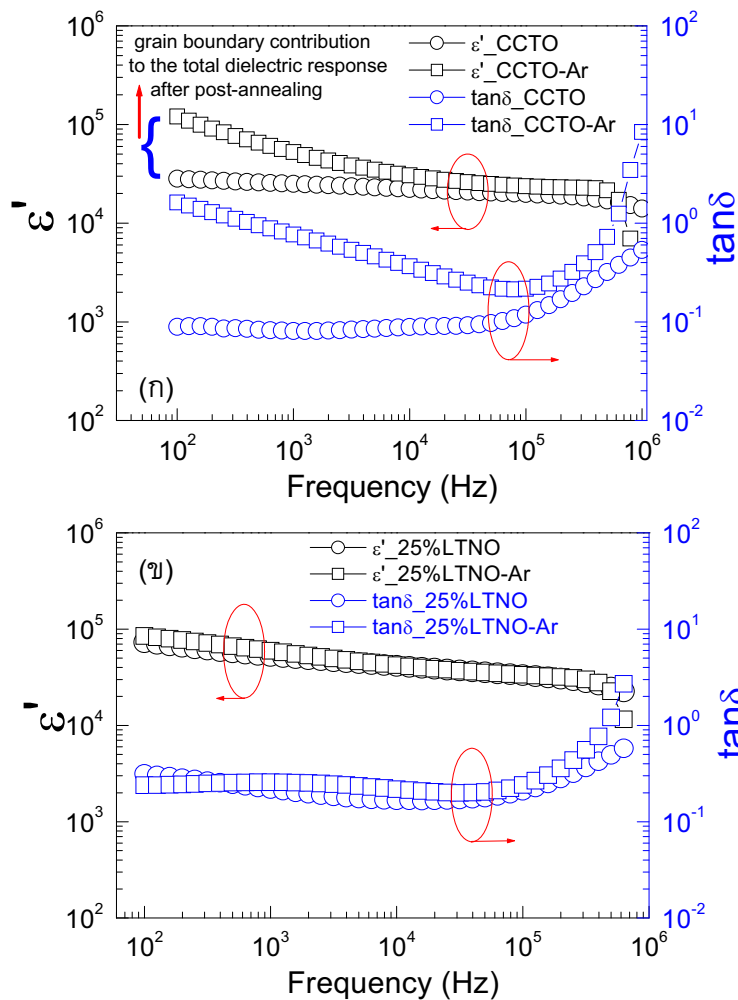
ในงานวิจัยในส่วนนี้ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิตของ $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ในช่วงความถี่ 10^2-10^6 Hz และในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C โดยใช้วัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) โดยผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 860 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในขณะที่วัสดุผง $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ งานวิจัยนี้ได้นำวัสดุผงทั้งสองชนิดนี้มาผสมกันโดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรต่างๆ โดย $x = 0, 0.10, 0.25$ และ 0.50 วัสดุคอมโพสิตที่มีอัตราส่วนดังกล่าวนี้ถูกแทนด้วย CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO และ 50%LTNO ตามลำดับ วัสดุผงคอมโพสิตถูกนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมและแผ่นนิกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนที่อาจส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสในวัสดุเซรามิกทั้งก่อนและหลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนโดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.72 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิกคอมโพสิตทั้งก่อนและหลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนไม่มีการเปลี่ยนแปลง และทุกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิกคอมโพสิตดังกล่าวนี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยไม่สามารถพบเฟสของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดจากที่บริเวณผิวหน้าของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ มีเฉพาะเฟสของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เท่านั้น และส่วนของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ อาจจะมีการสะสมมากที่บริเวณภายในวัสดุเซรามิก งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.73 พบว่าเกรนมีขนาดที่โตขึ้นเมื่อ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่ใช้คอมโพสิตมีปริมาณเพิ่มขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดจาก Ni บางส่วนของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และส่งผลให้เกรนของวัสดุเซรามิกคอมโพสิตมีขนาดที่โตขึ้น



ภาพที่ 4.72 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ก่อนและหลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน



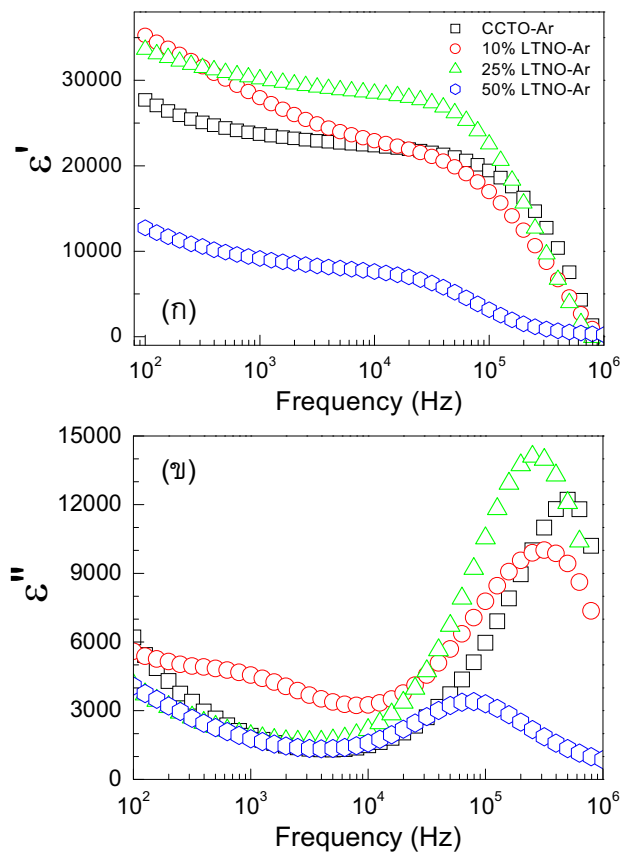
ภาพที่ 4.73 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ก่อนการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน



ภาพที่ 4.74 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง สำหรับวัสดุเซรามิก (ก) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ (ข) วัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ก่อนและหลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน

ในงานวิจัยส่วนนี้ได้ศึกษาผลของการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ โดยศึกษาผลของปริมาณของช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.74(ก) พบว่าการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนได้ส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ทั้งค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำกว่า 10^4 Hz ในขณะที่สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนไม่มีการเปลี่ยนแปลงดังแสดงใน

ภาพที่ 4.74(ข) ผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่า สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากตามปริมาณของช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง แต่ไม่มีผลต่อวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดจากการสะสมของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ตามขอบเกรน โดยทั่วไปแล้ว ในกระบวนการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนออกซิเจนบางส่วนจะสูญเสียไปจากโครงสร้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่บริเวณขอบเกรน การเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไดอิเล็กตริกในวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เนื่องจากกระบวนการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนอาจเกิดจากการสูญเสียออกซิเจนบางส่วนที่บริเวณขอบเกรน และเป็นที่ทราบกันดีว่า สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จะขึ้นกับสมบัติทางไฟฟ้าของขอบเกรนเป็นอย่างมาก (Adams et al., 2002; Chung et al., 2004) ดังนั้น องค์ประกอบทางเคมีของขอบเกรนที่เปลี่ยนไปย่อมส่งผลถึงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ส่วนผลการทดลองที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ สามารถอธิบายได้ว่า การอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนได้ส่งผลต่อวัสดุ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่มีการสะสมที่ขอบเกรนเท่านั้น ดังนั้นสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุดังกล่าวนี้จึงเปลี่ยนแปลงกับกระบวนการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนน้อยมาก ในปัจจุบัน วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จัดเป็นวัสดุไอออนต์ไดอิเล็กตริกที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากความเสถียรทางความร้อนซึ่งเป็นอีกคุณสมบัติที่โดดเด่นมากของวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้ อย่างไรก็ตาม จากรายงานวิจัยของกลุ่มอื่นๆ ได้พบว่า สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากในบรรยากาศอาร์กอน (Bender, Pan, 2005) และ ไนโตรเจน (Wang et al., 2006) ซึ่งผลดังกล่าวนี้ได้ทำลายจุดเด่นของความเสถียรทางความร้อนของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไป อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ได้ค้นพบวิธีการรักษาความเสถียรทางความร้อนของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยการคอมโพสิตด้วยวัสดุ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ดังนั้นวัสดุเซรามิกคอมโพสิตของ $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ จึงเป็นวัสดุเซรามิกที่สามารถใช้งานได้หลากหลายเงื่อนไขของสภาวะแวดล้อม



ภาพที่ 4.75 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า (ก) ϵ' และ (ข) ϵ'' ที่อุณหภูมิ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน

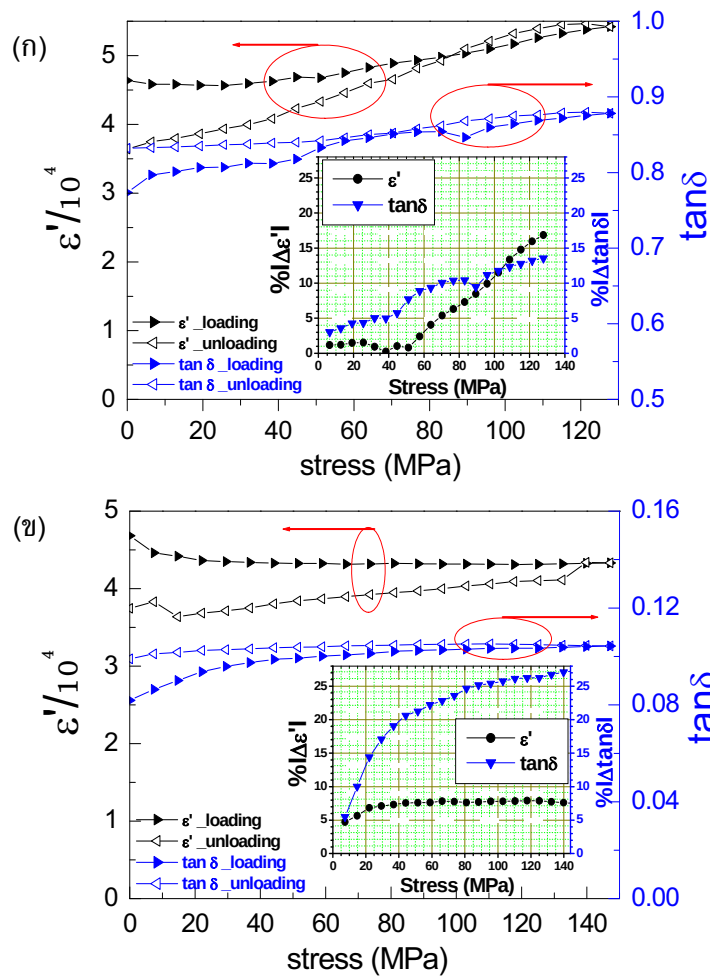
สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ แสดงดังภาพที่ 4.75 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และ ϵ'' หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน ผลการทดลองพบว่าค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงกับปริมาณของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่ใช้คอมโพสิต โดยค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อคอมโพสิตด้วย $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ในปริมาณ 10% และ 25% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ เป็น 50% ค่า ϵ' ได้มีการลดลงอย่างมาก อีกทั้งช่วงความถี่ของการเกิดการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกได้เกิดในช่วงความถี่ที่ต่ำลง

เป็นที่ทราบกันดีว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุใด ๆ มักจะไม่คงที่ แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงกับปัจจัยภายนอกต่าง ๆ มากมาย เช่น ความถี่และความเข้มของสนามไฟฟ้า อุณหภูมิ ความชื้น อิเล็กโทรด ความเค้น และอื่น ๆ (Hence, West, 1990; Moulson, Herbert, 2003) โดยทั่วไปความเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compressive stress) จะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุ โดยสามารถทำให้โครงสร้างทางจุลของวัสดุมีการ

เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เป็นที่น่าสนใจว่าความเค้นยังสามารถส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกอีกด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4.76(ก) และ 4.76 (ข) การเปลี่ยนแปลงกับความเค้นของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่ผ่านการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

จากภาพที่ 4.76(ก) พบว่าค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนมีการเปลี่ยนแปลงตามความเค้นที่ให้ โดยมีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น (ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.76(ก)) ในขณะที่สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิตของ $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่ผ่านการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ในช่วงความเค้นต่ำกว่า 40 MPa ค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียมีค่าค่อนข้างคงที่ แต่เมื่อเพิ่มความเค้นสูงกว่า 40 MPa ทั้งค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ของการสูญเสียมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากปริมาณของประจุพาหะภายในเกรนที่มากซึ่งรวมถึงช่องว่างของออกซิเจน (สถานะผู้รับ (acceptor state)) ที่เกิดในโครงสร้างด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ขอบเกรน ดังนั้นการมีปริมาณของสถานะผู้รับที่ขอบเกรนที่มากจะส่งผลให้เกิดทั้งกลไกของการเสื่อมตามเวลาเนื่องจากการเหนี่ยวนำของความเค้น และกลไกการคืนตัวแบบยืดหยุ่น (elastic deformation mechanism) ในช่วงเริ่มต้นของการให้ความเค้นกับวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ การเสื่อมตามเวลาเนื่องจากการเหนี่ยวนำของความเค้นจะเกิดขึ้นอย่างเด่นชัดมากกว่า นั่นคือสถานะผู้รับยังคงอยู่ที่ขอบเกรนและมีความเสถียรที่สูงมากต่ออิทธิพลของความเค้น ส่งผลให้สมบัติทางไดอิเล็กตริกไม่เปลี่ยนแปลงกับความเค้น (Yimnirun et al., 2006) เมื่อความเค้นที่ให้เพิ่มมากขึ้น มีความเป็นไปได้ว่าความหนาของขอบเกรนอาจจะถูกบีบให้มีขนาดลดลง เนื่องจากค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นปริมาณที่แปรผกผันกับความหนาของขอบเกรน ซึ่งเป็นไปตามแบบจำลองของ IBLC (Wu et al., 2002) ดังนั้นค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อความหนาของขอบเกรนลดลงเนื่องจากการอิทธิพลของแรงเค้น

สำหรับวัสดุเซรามิกคอมโพสิตของ $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ที่ผ่านการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน พบว่าสมบัติทางไดอิเล็กตริกมีการเปลี่ยนแปลงตามแรงเค้นน้อยมากดังแสดงในภาพที่ 4.76(ข) การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในช่วงความเค้นเริ่มต้นที่ให้เท่านั้น ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ได้พบว่าวัสดุเซรามิกดังกล่าวนี้เป็นวัสดุไอออนต์ไดอิเล็กตริกที่มีความเสถียรภายใต้บรรยากาศอาร์กอน (ภาพที่ 4.74(ข)) และภายใต้แรงเค้นแบบแกนเดียว ความเสถียรต่อความเค้นดังกล่าวนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการเสริมวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ซึ่งอาจส่งผลให้ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีความเสถียรต่อบรรยากาศต่าง ๆ และความเค้นแบบแกนเดียว

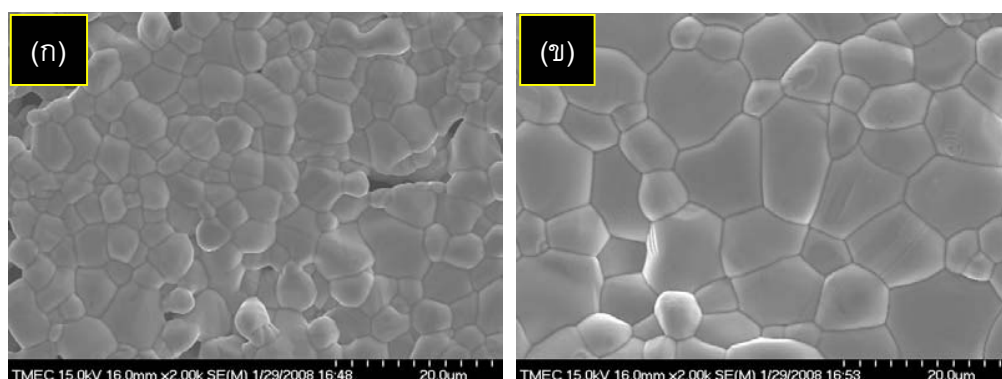


ภาพที่ 4.76 การเปลี่ยนแปลงกับความเค้นแบบแกนเดียวของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ที่อุณหภูมิห้อง ของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ (ข) วัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน ภาพแทรกแสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$

4.4 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO

4.4.1 การศึกษาผลของเกรน ขอบเกรน และผลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO

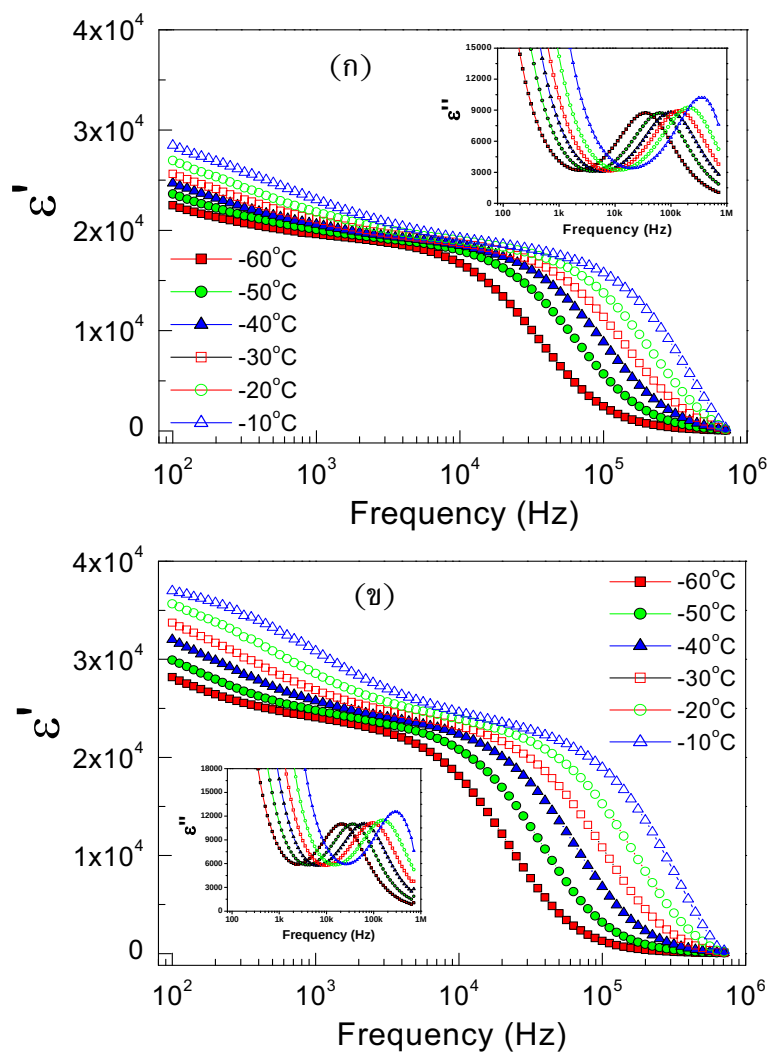
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO โดยได้ศึกษาผลของการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรนเกรนและที่ขอบเกรน รวมทั้งผลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริก งานวิจัยในส่วนนี้ได้สังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO จากวัสดุผง CuO (99.999%) โดยนำวัสดุผงไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว เม็ดแผ่นกลมที่ได้ถูกนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 และ 980 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ลักษณะพื้นฐานของโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างของผลึกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกถูกศึกษาโดยเทคนิค SEM และ XRD ตามลำดับ วัสดุเซรามิกที่ผ่านการศึกษาคือโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างผลึกได้ถูกนำมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้านเพื่อทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินเป็นวัสดุเพื่อประดิษฐ์เป็นขั้วอิเล็กโทรด การศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 100 °C และในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^6 Hz และใช้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงในช่วง 0-3 โวลต์



ภาพที่ 4.77 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 920 °C และ (ข) 980 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก CuO โดยใช้เทคนิค SEM แสดงดังในภาพที่ 4.77 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคมีลักษณะประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน วัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C มีรูพรุนในโครงสร้างเพียงเล็กน้อย แต่วัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C โครงสร้างมีลักษณะที่มีการอัดตัวของเกรนที่แน่นและไม่พบรูพรุนในโครงสร้าง ขนาดเกรนเฉลี่ยโดยประมาณของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C และ 980 °C มีขนาดประมาณ 4.57 และ 9.57 μm ตามลำดับ โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก CuO ของงานวิจัยนี้มีลักษณะที่แตกต่างจากงานวิจัยที่รายงานโดยกลุ่มวิจัยของ S Sarkar และคณะ (Sarkar et al., 2008) โดยวัสดุเซรามิกที่ได้

จากงานวิจัยนี้มีการอัดแน่นตัวมากกว่าและมีรูพรุนน้อยมาก ในขณะที่วัสดุเซรามิก CuO ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยของ S Sarkar และคณะ มีรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างทางจุลภาคเป็นจำนวนมากและมีขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยประมาณ $1.4\ \mu\text{m}$ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าวัสดุเซรามิก CuO ที่ได้จากงานวิจัยนี้



ภาพที่ 4.78 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 920 °C และ (ข) 980 °C

ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'')) ของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C และ 980 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.78(ก) และ 4.78(ข) ตามลำดับ พบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก CuO มีค่าที่สูงมากโดยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4 – 10^5 ประเด็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่พบในงานวิจัยนี้คือ การมีค่า ϵ' ที่สูงมากดังกล่าวนี้สามารถเกิดขึ้นโดยธรรมชาติภายในตัวของวัสดุเอง ซึ่งไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการโดปด้วยไอออนของธาตุอื่นๆ หรือผ่านกระบวนการเผาผนึกโดยการควบคุมความดันบรรยากาศแบบพิเศษ ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงด้านการประยุกต์ใช้งานในอนาคตแล้ว วัสดุเซรามิก CuO จึงเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากเป็นวัสดุออกไซด์ที่มีราคาต่ำ อีกทั้งยังสามารถเตรียมได้ในปริมาณมากทั้งในรูปของฟิล์มบางและเซรามิก จากภาพที่ 4.78 (ก) และ 4.78(ข) พบว่าวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริกของ CuO มีพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ ค่า ϵ' ที่อุณหภูมิต่ำคล้ายกับวัสดุเซรามิก CCTO และมีลักษณะที่คล้ายกับพฤติกรรมที่พบในวัสดุไดอิเล็กตริกกลุ่มของ NiO ดังที่ได้รายงานมาแล้วในตอนต้น กล่าวคือ ค่า ϵ' มีค่าที่สูงมากที่ความถี่ต่ำ และเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นค่า ϵ' มีค่าที่ลดลงอย่างฉับพลันและสอดคล้องกับการเกิดพีคของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดยพีคดังกล่าวนี้จะเลื่อนตำแหน่งไปในช่วงความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง ดังแสดงดังในภาพแทรกของ ภาพที่ 4.78(ก) และ 4.78(ข) ซึ่งบ่งชี้ถึงกลไกของการกระตุ้นด้วยความร้อน

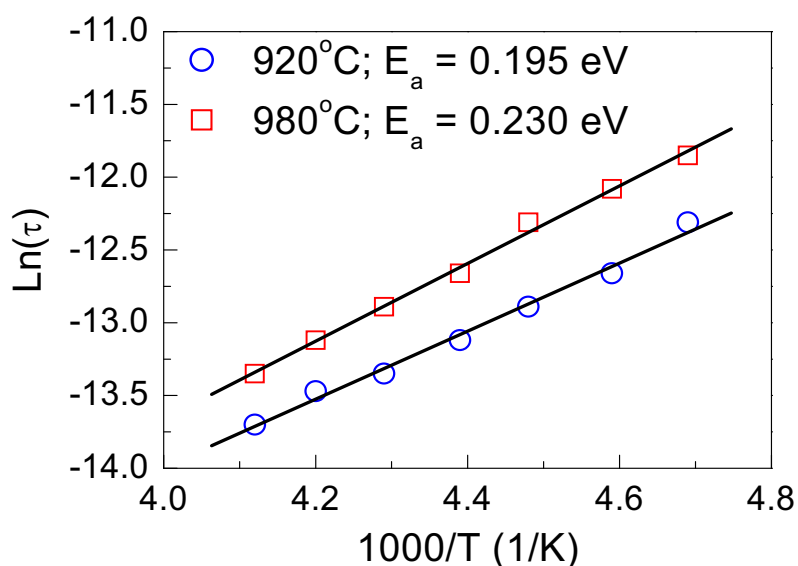
จากผลการทดลองพบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C มีค่ามากกว่าวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางจุลภาค กล่าวคือขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C อาจจะส่งผลให้ค่า ϵ' มีค่าเพิ่มมากขึ้น จากรายงานการวิจัยของ Sarkar และคณะ (Sarkar et al., 2008) ได้เสนอว่าค่า ϵ' ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CuO เกิดขึ้นเนื่องจากการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner ที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรนและขอบเกรน โดยเป็นผลเนื่องจากค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างเกรนและขอบเกรน โดยเกรนมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงกว่าส่วนขอบเกรน สภาพนำไฟฟ้าที่สูงของเกรนอาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีไอออนของ Cu^{3+} เกิดขึ้นภายในเกรน ส่วนที่บริเวณขอบเกรนมีเฉพาะไอออนของ Cu^{2+} เท่านั้น ดังนั้นค่า ϵ' ที่ต่างกันของวัสดุเซรามิก CuO ทั้งสองอาจเกิดจากการมีจำนวนของ Cu^{3+} ที่ต่างกันภายในเกรน และอาจมีสาเหตุเนื่องจากการมีปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่ต่างกัน โครงสร้างซึ่งมีสาเหตุเนื่องจากอุณหภูมิของการเผาผนึกที่ต่างกัน หรืออาจเกิดจากการเกิดโดเมนในเกรนที่มีขนาดใหญ่ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C

จากภาพแทรกของภาพที่ 4.78(ก) และ 4.78(ข) เวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังสมการ

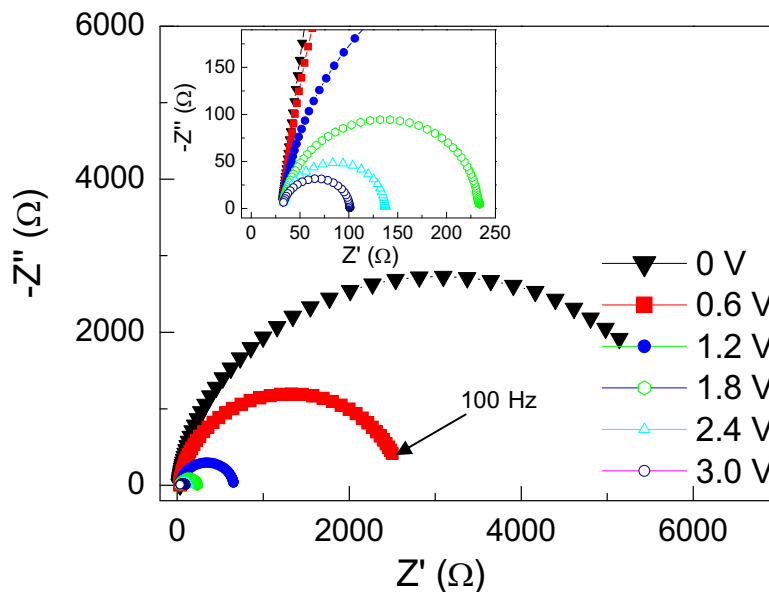
$$\omega\tau = 1 \quad (4.34)$$

เมื่อ $\omega = 2\pi f_p$ โดยที่ f_p คือความถี่ ณ ตำแหน่งพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'') และพบว่าการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของ Arrhenius

ดังแสดงในภาพที่ 4.79 จากความชันของเส้นกราฟ พลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C และ 980 °C สามารถคำนวณได้ โดยมีค่าประมาณ 0.195 eV และ 0.230 eV ตามลำดับ ผลการคำนวณพบข้อมูลที่น่าสนใจคือ ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C มีค่ามากกว่าวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดจากการที่วัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C มีเกรนที่มีขนาดที่ใหญ่กว่า ซึ่งส่งผลให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้าง โดนอาจเกิดเป็นความบกพร่องของผลึกแบบเชิงเส้น หรือเกิดเป็นโดเมนขนาดเล็กภายในเกรน ผลที่อาจจะเกิดขึ้นดังกล่าวนี้สามารถส่งผลให้สมบัติทางการนำไฟฟ้าลดลง ซึ่งการลดลงดังกล่าวนี้อาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO และนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของพลังงานการกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก



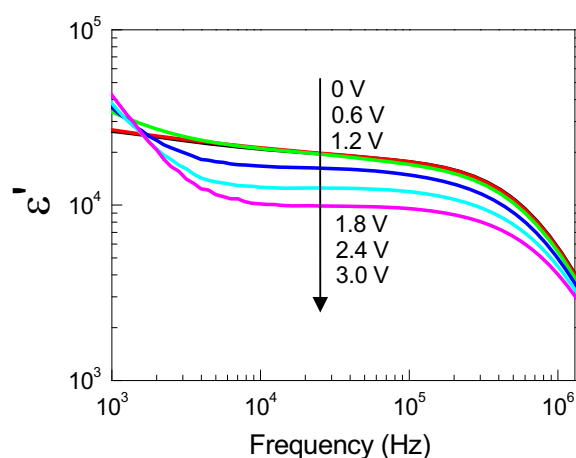
ภาพที่ 4.79 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C และ 980 °C



ภาพที่ 4.80 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนที่อุณหภูมิ 30 °C ของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C ภายใต้อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงในช่วง 0-3 โวลต์ ภาพแทรกแสดงภาพขยายขนาดสเกลใกล้จุดกำเนิด

งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก CuO จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.80 พบว่าขนาดของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนรูปครึ่งวงกลมมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (dc bias) จาก 0 ถึง 3 โวลต์ ผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ถึงการลดลงของความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงมากกว่า 3 โวลต์ จะเกิดการรั่ววงจรในชุดอุปกรณ์ของการทดลอง ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงปริมาณของกระแสที่เกิดขึ้นในวงจรไฟฟ้าของชุดการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่มากเกินไป ดังนั้นการลดลงของความต้านทานไฟฟ้าเนื่องจากการเพิ่มของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงอาจมีสาเหตุเนื่องจากการสูญเสียประจุภายในเซรามิก จากภาพแทรกของภาพที่ 4.80 ซึ่งแสดงสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนใกล้จุดกำเนิด พบว่าที่ปลายสุดของจุดกำเนิดของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ให้ ผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้ถึงการไม่เปลี่ยนแปลงกับแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงของสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนในวัสดุเซรามิก CuO ซึ่งคล้ายกับพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงทางไดอิเล็กตริกและทางไฟฟ้าที่ของวัสดุเซรามิก CCTO เกิดขึ้นเนื่องจากการให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงจากภายนอก (Guo et al., 2006) นอกจากนี้แล้วยังพบว่าแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ไม่มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ความถี่ต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.81 ค่า ϵ' มีค่าลดลงเมื่อแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ให้มีขนาดเพิ่มขึ้น การลดลงของค่า ϵ' ดังกล่าวนี้น่าจะบ่งชี้โดยตรงถึงการลดลงของการ

โพลาริเซชันเนื่องจากผลของการให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ดังนั้นการให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงในวัสดุเซรามิก CuO สามารถส่งผลโดยตรงต่อการเก็บประจุภายในวัสดุ การให้แรงดันไฟฟ้าต่อวัสดุเซรามิกไดอิเล็กตริก CuO อาจจะมีผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของกำแพงศักย์ที่เกิดขึ้นที่ขอบเกรน ซึ่งมีผลให้ความสูงของศักย์ไฟฟ้าขวางกั้นที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรนและขอบเกรนมีความสูงลดลง ดังนั้นประจุอิสระจึงสามารถข้ามกำแพงศักย์ที่ขอบเกรนได้มากขึ้น และส่งผลให้การสะสมของประจุเหล่านี้ที่ผิวของขอบเกรนลดลง ดังนั้นขนาดของการโพลาริเซชันจึงลดลงและส่งผลให้ค่า ε' ลดลง



ภาพที่ 4.81 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' ของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

4.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับการมีค่าที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของวัสดุเซรามิก CuO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับการมีค่า ε' ที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CuO โดยศึกษาผ่านแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ต่างๆ ภาพที่ 4.82 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' ที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลการทดลองพบว่าการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' มีพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกคล้ายแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของเดบาย “Dabye-like relaxation” ค่า ε' มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วที่ความถี่สูงและช่วงของการลดลงอย่างรวดเร็วจะเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งที่ความถี่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ค่า ε' มีค่าที่สูงมากที่ความถี่ต่ำแสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่การลดอย่างฉับพลันของค่า ε' ที่ความถี่สูงเป็นผลเนื่องจากการกลับทิศของสนามไฟฟ้าที่เร็วมาก ส่งผลให้การตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านกระบวนการโพลาริเซชันไม่สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

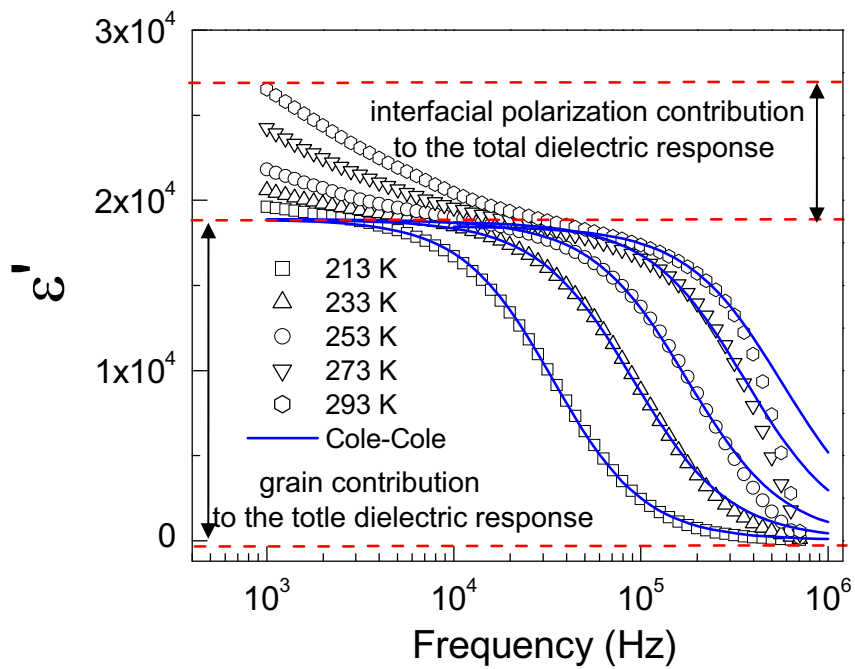
อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โพลาริเซชันมีอัตราการตอบสนองที่เร็วขึ้น ดังนั้นการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกอย่างสมบูรณ์จึงเกิดได้ที่ความถี่ที่สูงขึ้น

โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกสามารถอธิบายผ่านแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole–Cole ดังสมการที่ 4.16 จากการปรับเทียบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ตามแบบจำลองกับข้อมูลของค่า ϵ' ที่ได้จากการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.82 พบว่าเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วจาก $4.70 \mu\text{s}$ เป็น $0.22 \mu\text{s}$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 213 ถึง 293 K ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ถึงการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของโพลีไฟฟ้าและอัตราการเกิดโพลาริเซชันที่เร็วขึ้น (Wu et al., 2002) จากผลการปรับเทียบข้อมูลจากการทดลองกับแบบจำลอง พบว่ากระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก CuO มีความใกล้เคียงกับพฤติกรรมการณ์รีแลกเซชันตามแบบจำลองในอุดมคติของเดบาย ข้อมูลของค่า ϵ' จากผลการทดลองที่เบี่ยงเบนออกจากแบบจำลองเป็นผลเนื่องมาจากผลการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนขอบเกรน (Bueno et al., 2006; Sarkar et al., 2008)

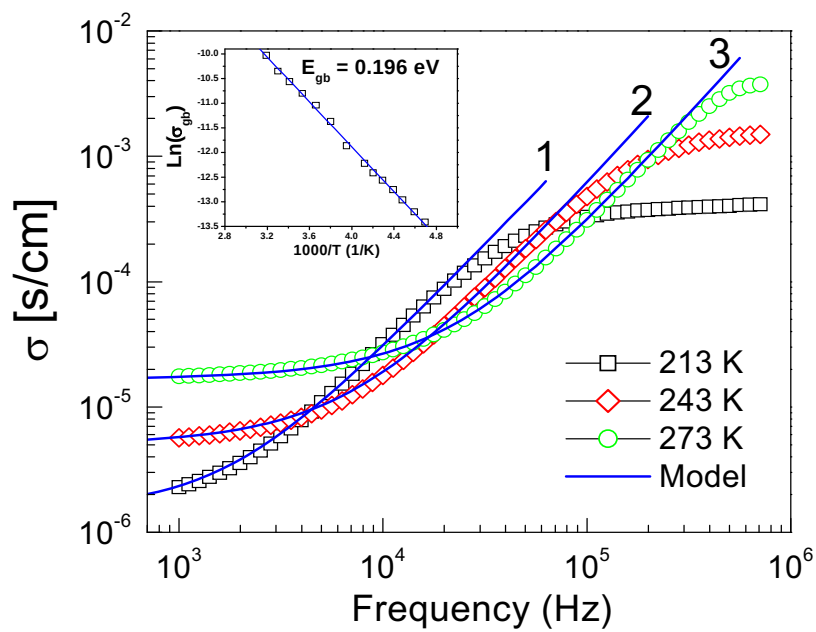
เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมการณ์นำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก CuO งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO โดยศึกษาสภาพการนำไฟฟ้าแบบกระแสสลับ (ac conductivity) ดังแสดงในภาพที่ 4.93 พบว่าเส้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นราบตามแนวแกนนอนสองบริเวณคือที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่สูง และส่วนของเส้นกราฟที่มีลักษณะชัน โดยที่เส้นกราฟราบตามแนวนอนมีการเลื่อนตำแหน่งไปสู่ความถี่ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น พฤติกรรมการณ์นำไฟฟ้างี้สามารถอธิบายโดยใช้แบบจำลอง ดังสมการ

$$\sigma = \sigma_{gb} + A_1 f^p + A_2 f^q \quad (4.35)$$

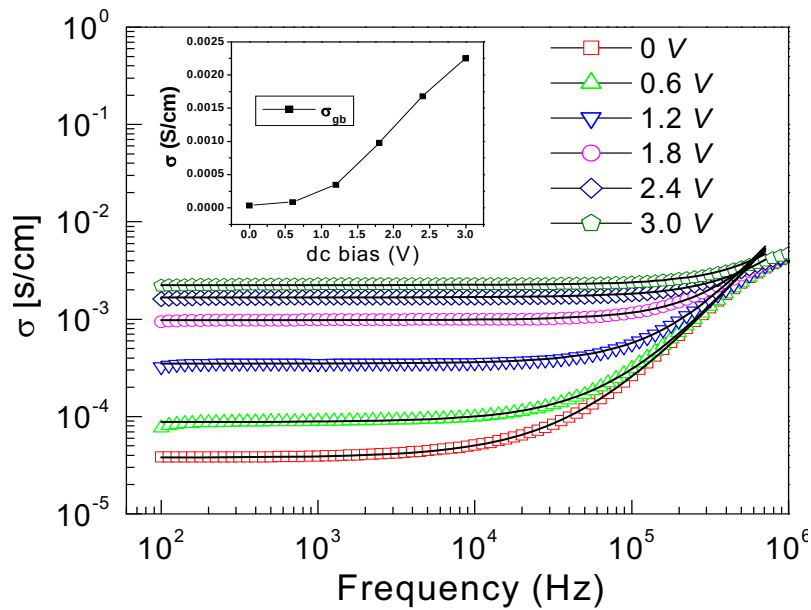
เมื่อ σ_{gb} คือสภาพนำไฟฟ้าของขอบเกรน (grain boundary conductivity) และตัวแปร A_1 , A_2 , p , and q คือค่าคงที่ ในสมการ 4.35 นี้ พจน์ของ $\sigma_{gb} + A_1 f^p$ เป็นพจน์ที่อธิบายถึงการผ่อนคลายทางไฟฟ้าของขอบเกรน (grain-boundary conductivity relaxation) เมื่อ f เพิ่มขึ้น กลไกของสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกใน CuO ได้เปลี่ยนจากการการผ่อนคลายทางไฟฟ้าของขอบเกรนเป็นการการผ่อนคลายทางไฟฟ้าของเกรน (bulk conductivity relaxation) เมื่อเส้นทึบหมายเลข 1–3 ที่แสดงในภาพที่ 4.83 คือผลการปรับเทียบข้อมูลจากการทดลองกับสมการที่ 4.35 จากผลการทดลองพบว่าค่าของตัวแปร p และ q จากการปรับเทียบมีการเปลี่ยนแปลงค่าจาก 0.85 เป็น 0.94 และจาก 1.69 เป็น 2 ตามลำดับ ค่าของ A_1 เพิ่มขึ้นจาก 7.8×10^{-10} เป็น $2.5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ ส่วนค่าของตัวแปร A_2 มีค่าลดลงจาก 4.8×10^{-12} เป็น 1.5×10^{-14} เมื่ออุณหภูมิลดลงจาก 213 ถึง 323 K นอกจากนี้แล้วยังพบว่า σ_{gb} มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ซึ่งผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าในส่วนขอบเกรนพบว่ามีความประมาณ 0.196 eV โดยค่าพลังงานที่คำนวณได้นี้มีค่าสูงกว่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกคือมีค่า 0.184 eV



ภาพที่ 4.82 ผลการเปรียบเทียบค่า ϵ'' ของวัสดุเซรามิก CuO จากผลการทดลองกับแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole-Cole



ภาพที่ 4.83 ผลการเปรียบเทียบค่าสภาพการนำไฟฟ้ากระแสสลับของวัสดุเซรามิก CuO จากผลการทดลองกับแบบจำลองตามสมการที่ 4.35 ภาพแทรกแสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน



ภาพที่ 4.84 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงของวัสดุเซรามิก CuO

อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO แสดงได้ดังภาพที่ 4.84 เส้นทึบสีดำคือผลจากการปรับเทียบข้อมูลสภาพนำไฟฟ้ากระแสสลับกับสมการที่ 4.34 ค่าของ σ_{gb} ที่ได้จากการปรับเทียบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.80×10^{-5} เป็น 2.25×10^{-3} S/cm เมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงจาก 0-3 โวลต์ ผลการทดลองนี้แสดงบ่งชี้ว่าแรงดันไฟฟ้าแบบกระแสตรงมีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของขอบเกรน เมื่อพิจารณาถึงความสัมพันธ์ระหว่างการมีค่า ϵ' ที่สูงมากกับสมบัติการนำไฟฟ้าแบบกระแสสลับ พบว่าทั้งเกรนและขอบเกรนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของการตอบสนองทางไฟฟ้าและทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO โดยการตอบสนองทางไฟฟ้าเนื่องจากขอบเกรนจะมีการตอบสนองที่ความถี่ต่ำ ในขณะที่การตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนจะเป็นไปตามแบบจำลองการรีแลกเซชันของเดบายและมีการตอบสนองทางไฟฟ้าในช่วงความถี่ที่สูงกว่าส่วนของขอบเกรน

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO, CCTO-LTNO นาโนคอมโพสิต และ CuO ซึ่งเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก (10^3-10^5) และมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอย่างมาก ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริง รวมทั้งได้ศึกษาเพื่อหาจุดเริ่มต้นหรือสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุเหล่านี้ ผลการวิจัยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

5.1 วัสดุเซรามิก CCTO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีการเตรียมทางเคมี 3 วิธี คือวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ วิธีโซลเจลแบบไฮดรอกไซด์ และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน วัสดุผงที่เตรียมได้จากวิธีทั้งสามนี้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคผงที่ได้จากการเตรียมทั้งสามวิธีนี้มีขนาดประมาณ 97.6, 84.9 และ 85.3 nm ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคดังกล่าวนี้มีขนาดที่ต่างกันเพียงเล็กน้อย วัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้จากวัสดุผงทั้งสามชนิดนี้มีความแน่นตัวสูงและปราศจากรูพรุน โครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO (ที่ความถี่ 1 kHz) ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมทั้งสามวิธีนี้มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 10000-20000 วัสดุเซรามิกที่เตรียมจากวิธีโซลเจลและวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่เล็กน้อย ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมจากวิธีโซลเจลแบบพีวีเอมีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่เป็นอย่างมาก ผลการศึกษาพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมจากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 800 °C บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่คล้ายกับแบบจำลองของเดบาย และพบว่าเป็นไปตามแบบจำลองการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner โดยใช้พลังงานในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกประมาณ 0.122, 0.210 และ 0.116 eV สำหรับวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ วิธีโซลเจลแบบไฮดรอกไซด์ และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน ตามลำดับ ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่ากระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับกลไกการนำไฟฟ้าภายในวัสดุเซรามิก CCTO ดังนั้นการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากกระบวนการตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านกระบวนการโพลาไรเซชันที่ซับซ้อนภายในวัสดุ เช่น ที่ขอบเกรนและผนังโดเมน (grain boundary and domain barriers layer capacitance effect) หรือที่ชั้นฉนวนที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตัวอย่างกับอิเล็กโทรด (surface barrier layer capacitance effect)

5.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุกลุ่มนี้สามารถเพิ่มได้โดยการเจือด้วยไอออนต่างๆ เช่น Ti, Al, Fe และ V ร่วมกับการเจือของ Li โดยเตรียมจากวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส วิธีการสลายตัวทางความร้อน และวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ ผลการวิจัยสามารถสรุปได้ตามวิธีการเตรียมดังต่อไปนี้

5.2.1 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$ และ $y = 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ พบว่าปริมาณการเจือของ Li และ Ti ได้ส่งผลอย่างมากต่อการเกิดเฟสต่างๆ และโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ LTNO ทุกเงื่อนไขที่สังเคราะห์ได้ โดยเฟสหลักของวัสดุ LTNO ทุกตัวอย่างคือเฟสของ NiO ในขณะที่เฟสเจือปนของ NiTiO_3 ถูกพบว่าได้เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LTNO ที่มีปริมาณการโดป Ti มากกว่า 5 mol % และเฟสเจือปนมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ti ที่ใช้โดป ซึ่งมีสาเหตุเนื่องจากไอออนของ Ti ที่ใช้โดปมีปริมาณเกินขีดจำกัดของการแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ NiO อย่างไร ก็ตาม Ti สามารถแทนที่ในโครงสร้างได้เพิ่มขึ้นโดยเพิ่มปริมาณการโดปของ Li ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LTNO ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน นอกจากนี้ยังพบว่า ได้มีอนุภาคนาขนาดเล็กของ NiTiO_3 ขนาดประมาณ 0.1–0.3 μm เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของวัสดุ LTNO ที่มีปริมาณการโดป Ti มากกว่า Li และเมื่อเพิ่มการโดปของ Li จนมีปริมาณมากกว่า Ti อนุภาคนาขนาดเล็กดังกล่าวนี้จะไม่เกิดในโครงสร้าง ผลการศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริก พบว่าวัสดุเซรามิก LTNO ทุกเงื่อนไขมีค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดยอยู่ในช่วง (10^3 – 10^5) พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางจุลภาค โดยการผ่อนคลายที่ความถี่สูงได้เกิดขึ้นในทุกตัวอย่าง ในขณะที่การผ่อนคลายทาง ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำสามารถเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LTNO ที่มีปริมาณการโดปของ Ti มากกว่า Li ซึ่งเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีผิวหน้าขรุขระเนื่องจากถูกปกคลุมด้วยเกรนขนาดเล็กของ NiTiO_3 พฤติกรรมการผ่อนคลายที่ความถี่ต่ำเกิดจากผลของชั้นฉนวนที่ผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง โดยความเป็นฉนวนมีสาเหตุเนื่องจากจากอนุภาคของ NiTiO_3 ที่ปกคลุมผิวหน้าและสมบัติทางเคมีที่บริเวณชั้นผิวหน้าของวัสดุ LTNO ซึ่งยืนยันได้จากผลการศึกษาการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอนที่มีต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ ($<10^4$ Hz) มีค่าสูงขึ้นหลังจากการอบให้ความร้อน ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูงมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย ผลการอบให้ความร้อนได้ส่งผลต่อพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ LTNO ทั้งในช่วงความถี่ต่ำและสูง และได้ส่งผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงซึ่งเกิดจากการลดลงของสภาพนำไฟฟ้า กระแสตรงในวัสดุ ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยพฤติกรรมการชดเชยของประจุ Ni^{2+} และ Ni^{3+} พฤติกรรมผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและการนำไฟฟ้าแบบกระแสตรงสามารถอธิบายได้โดยการประยุกต์ใช้แบบจำลองของ Cole-Cole ร่วมกับสมการของการนำไฟฟ้ากระแสตรง

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LFNO) ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของชั้นฉนวนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างทางจุลภาคที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก พบว่าชั้นฉนวนที่ผิวหน้าของวัสดุได้ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อขัดชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกออก ในทางตรงกันข้ามค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำมีค่าเพิ่มมากขึ้น ความเป็นฉนวนของชั้นผิวหน้าเกิดขึ้นเนื่องจากการสะสมของเฟสเจือปนของ NiFe_2O_4 ที่ปกคลุมชั้นผิวหน้าของวัสดุ LFNO ซึ่งยืนยันได้โดยจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS ผลการศึกษาอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ในขณะที่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำมีค่าเพิ่มมากขึ้น ผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่า ศักย์ไฟฟ้าขวางกั้นที่ขอบเกรนมีความขนาดต่ำลงหลังจากการให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ส่งผลให้ความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรนมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ในขณะที่การนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุ LFNO ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ผลการทดลองทั้งหมดบ่งชี้ว่าวัสดุ LFNO เป็นวัสดุที่ไม่มีความสม่ำเสมอทางไฟฟ้า ประกอบด้วยชั้นฉนวนของขอบเกรนและผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง และส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ LFNO จึงสามารถอธิบายได้โดยอาศัยพื้นฐานของการโพลาไรเซชันที่ผิวสัมผัสของเกรน-ขอบเกรน และที่ผิวสัมผัสของชั้นนอกสุดของผิวหน้า-ส่วนของสารกึ่งตัวนำที่อยู่ภายใน

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_y\text{Ni}_{0.95-y}\text{O}$ (LVNO) งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LVNO พบว่าเฟสเจือปนของ $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างมีการสะสมที่ขอบเกรนและได้ส่งผลให้ขนาดเกรนของวัสดุ LVNO มีขนาดที่โตมากซึ่งสามารถอธิบายได้โดยกลไกของการเผาผนึกแบบเฟสของของเหลวที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก LVNO ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ LVNO มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการโด๊ปของ V โดยมีค่าประมาณ (ที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง) 6.2×10^4 , 3.5×10^4 , and 3.1×10^4 สำหรับวัสดุเซรามิกที่มีเงื่อนไขการโด๊ปคือ $y=0.02$, 0.05 และ 0.10 ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้เกิดจากการสะสมของ $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ที่ขอบเกรนในปริมาณที่มากขึ้นซึ่งส่งผลให้ขอบเกรนมีความหนาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ของวัสดุ LVNO ดังนั้นโดยอาศัยพื้นฐานของกลไกการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner สามารถพิสูจน์ได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LVNO จะมีค่าลดลงเมื่อความหนาของขอบเกรนเพิ่มมากขึ้น

ผลของการศึกษาอิทธิพลของไอออนต่างๆ ที่มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดต่างกัน (Fe^{3+} , Ti^{4+} และ V^{5+}) ที่โด๊ปร่วมกับ Li ใน NiO ที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริก พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุไดอิเล็กตริกกลุ่ม NiO มีการเปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนเหล่านี้ การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาค และสามารถอธิบายได้โดยอาศัยพื้นฐานของการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell-Wagner ที่เกิดขึ้นในชั้นฉนวนภายในวัสดุ

5.2.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน

สำหรับวัสดุเซรามิก LTNO งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิในการเผาผนึกได้ส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ LTNO ทั้งขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิในการเผาผนึก ในทางตรงกันข้าม ทั้งค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO มีค่าลดลงเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยอาศัยแบบจำลองการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบชั้นฉนวนขวางกั้นภายใน (IBLC) การลดลงของพลังงานกระตุ้นอาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดช่องว่างออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นสำหรับวัสดุ LTNO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่า

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_y\text{Ni}_{0.95-y}\text{O}$ (LANO) เมื่อ $y = 0.04, 0.06, 0.10$ งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนของวัสดุ LANO ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าไอออนของ Al^{3+} ที่ใช้โด๊ปขัดขวางการเกิดเฟสหลักของ NiO รวมทั้งขวางกั้นการเติบโตของเกรน โดยขนาดเกรนของวัสดุ LANO มีขนาดลดลงเมื่อเพื่อปริมาณการโด๊ปไอออนของ Al^{3+} ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุ LANO สามารถสรุปได้ว่าเกิดจากการมีโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ และส่วนของขอบเกรนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน ส่งผลให้เกิดการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่สูงมากในวัสดุ LANO ผ่านกระบวนการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าแบบ Maxwell-Wagner ที่ขอบเกรน

5.2.3 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LFNO) เมื่อ $x = 0.02, 0.05, 0.10$ และ $y = 0.02, 0.05, 0.10$ ในงานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณการโด๊ป Li และ Ti ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Li ที่เพิ่มขึ้น และมีค่าลดลงเพื่อเพิ่มปริมาณการโด๊ป Fe ผลการทดลองที่พบในวัสดุเซรามิก LFNO มีพฤติกรรมที่คล้ายกับวัสดุ LTNO การเปลี่ยนแปลงปริมาณการโด๊ปของ Li และ Ti ยังได้ส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ LFNO อีกด้วย พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO สามารถอธิบายได้จากกลไกการโพลาไรเซชันแบบชั้นขวางกั้นภายใน หรือที่เรียกว่า Maxwell-Wagner polarization และกลไกการนำไฟฟ้าแบบโพลาไรซอนของอิเล็กตรอนระหว่างแลตทิซของ $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$

สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ (LTNO) เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20$ งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณการโด๊ป Li ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ LTNO ผลการศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าปริมาณการโด๊ปของ Li มีผลน้อยมากต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาค เฟสเจือปนเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก LTNO ที่มีเงื่อนไขการโด๊ป $x = 0.20$ ผลดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่าไอออนของ Li ที่ใช้โด๊ปสามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ NiO ได้มากกว่าไอออนของโลหะชนิดอื่นๆ เช่น Ti, Fe, V และ Al ผลการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริก พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Li ที่โด๊ปเพิ่มขึ้น พฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ เท่านั้น และสามารถอธิบาย

ได้โดยแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole–Cole ซึ่งการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากเกิดจากการโพลาริเซชันแบบ Maxwell–Wagner และการตอบสนองของไดโพลไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากจุดบกพร่องในผลึก

5.3 วัสดุเซรามิกนาโนคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนและผลของความเค้นแบบแกนเดียวที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ (CCTO-LTNO) เมื่อ $x = 0.10, 0.25$ และ 0.50 พบว่าการอบให้ความร้อนดังกล่าวนี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของวัสดุคอมโพสิต CCTO-LTNO การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีภายในวัสดุ (การเกิดช่องว่างของออกซิเจน) เนื่องจากการอบให้ความร้อนได้ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุนาโนคอมโพสิต CCTO-LTNO และพบว่าทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ CCTO มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อให้แรงเค้นแบบแกนเดียว ในขณะที่การให้ความเค้นกับวัสดุนาโนคอมโพสิต CCTO-LTNO จะไม่สามารถส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกได้เลย ผลการทดลองดังกล่าวนี้สรุปได้ว่า สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO สามารถปรับปรุงให้มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและเสถียรต่อความเค้นจากภายนอกได้โดยการทำคอมโพสิตกับอนุภาคนาโนของ LTNO การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้จากพื้นฐานของการโพลาริเซชันที่ขอบเกรน

5.4 วัสดุเซรามิก CuO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่เตรียมจากอนุภาคผงที่มีความบริสุทธิ์สูง พบว่าวัสดุเซรามิก CuO มีการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ในช่วง 10^4-10^5 ที่ความถี่ต่ำ และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมของวัสดุเซรามิกแบบชั้นฉนวนขวางกันภายใน (IBLC) พฤติกรรมของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุ CuO สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองของ Cole–Cole โดยมีพฤติกรรมที่มีความใกล้เคียงกับแบบจำลองในอุดมคติของเดบายมาก การศึกษาผลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรน ส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงภายในวัสดุ CuO มีค่าเพิ่ม จากข้อมูลของผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CuO อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการโพลาริเซชันที่ขอบเกรนภายในวัสดุ CuO

5.5 ข้อเสนอแนะของโครงการวิจัย

5.5.1 แม้ว่าในงานวิจัยนี้จะสามารถเตรียมวัสดุผง CCTO ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวค่อนข้างดี รวมทั้งวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์ได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก แต่วัสดุผงและวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้โดยวิธีต่างๆ ยังไม่มีเฟสเจือปนเกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก CCTO ดังนั้นควรมีการศึกษาวิธีการเตรียมอื่นวัสดุ CCTO โดยวิธีอื่นๆ หรือปรับปรุงวิธีการเตรียมแบบเดิม เพื่อให้สามารถสังเคราะห์วัสดุอนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและได้เฟสที่มีความบริสุทธิ์ โดยคาดว่าจะสามารถสังเคราะห์วัสดุเซรามิก CCTO ที่มีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีขึ้น

5.5.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังคงมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่สูงกว่าค่าที่จะนำไปใช้งานได้จริง ดังนั้นควรมีการศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ต่อเนื่องจากงานวิจัยนี้ โดยอาจจะมีการเตรียมสารแบบใหม่หรือการโด๊ปด้วยไอออนต่างๆ ที่ยังไม่เคยมีรายงาน เช่น Cu, Zn, Cr, Mo, Nb และอื่นๆ

5.5.3 เนื่องจากวัสดุเซรามิก CuO เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกที่น่าสนใจมาก เนื่องจากเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิในกระบวนการเตรียมที่ต่ำกว่าวัสดุ CCTO และวัสดุกลุ่ม NiO อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่สังเคราะห์จากวัสดุสารตั้งต้นที่มีราคาต่ำและสามารถเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุของ CuO ยังคงมีค่าที่สูงมากกว่าค่ามาตรฐานสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ ดังนั้นการศึกษาในเรื่องของการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริกเพื่อลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกและยังคงค่าไดอิเล็กตริกที่สูงไว้จึงเป็นหัวข้อวิจัยที่น่าสนใจและควรทำการวิจัยต่อไป โดยวิธีที่คาดว่าจะสามารถลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกได้คือ การทำคอมโพสิตกับวัสดุที่มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำเพื่อใช้เป็นตัวขวางกั้นการนำไฟฟ้ากระแสตรงผ่านวัสดุ รวมทั้งเป็นวัสดุที่ใช้เสริมต้องเป็นที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องจากจะทำให้สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของวัสดุ CuO มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่นทำให้โครงสร้างทางจุลภาคมีความแน่นตัวสูงและทนต่อแรงเค้นที่เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อน ตัวอย่างของวัสดุเสริม เช่น Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO และอื่นๆ

5.5.4 งานวิจัยที่น่าสนใจที่ควรดำเนินการในอนาคต คือ การสร้างฟิล์มบางวัสดุ CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO และ CuO

5.5.5 เนื่องจากในปัจจุบันนี้ จุดเริ่มต้นหรือสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CCTO, LTNO และ CuO นี้ยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนและยังคงเป็นหัวข้อวิจัยที่ได้รับการศึกษาและวิจัยอย่างกว้างขวาง ดังนั้นการศึกษาพื้นฐานทางด้านวิทยาศาสตร์จึงเป็นสิ่งที่ควรดำเนินการควบคู่ไปกับการศึกษาเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กตริก การใช้เทคนิคในการวิเคราะห์โครงสร้างที่มีประสิทธิภาพสูงและมีความน่าเชื่อถือมากจึงเป็นงานที่สำคัญและเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาวิจัยเพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ ด้วยเหตุดังกล่าวนี้ การใช้เครื่องมือที่มีความทันสมัยและมีสมรรถภาพสูงคาดว่าจะสามารถถ่วงน้ำหนักข้อมูลที่สำคัญภายในวัสดุเซรามิกเหล่านี้ได้ โดยเครื่องมือดังกล่าวนี้คือเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน

เอกสารอ้างอิง

- Abdelkafi Z, Abdelmoula N, Khemakhem H, Bidault O, Maglione M. Dielectric relaxation in $\text{BaTi}_{0.85}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.15}\text{O}_3$ perovskite ceramic. **J. Appl. Phys.** 2006; 100: 114111.
- Adams TB, Sinclair DC, West AR. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Adv. Mater.** 2002; 14: 1321–1323.
- Adams TB, Sinclair DC, West AR. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{aCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Phys. Rev. B** 2006; 73: 094124.
- Bender BA, Pan MJ. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Mater. Sci. Eng. B** 2005; 117: 339–347.
- Brize V, Gruener G, Wolfman J, Fatyeyeva K, Tabellout M, Gervais M, et al. Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Mater. Sci. Eng. B** 2006; 129: 135–138.
- Bueno PR, Ramírez MA, Varela JA, Longo E. Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems. **Appl. Phys. Lett.** 2006; 89: 191117.
- Capsoni D, Bini M, Massarotti V, Chiodelli G, Mozzatic MC, Azzoni CB. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Solid State Chem.** 2004; 177: 4494–4500.
- Chiodelli G, Massarotti V, Capsoni D, Bini M, Azzoni CB, Mozzati MC, et al. Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials. **Solid State Commun.** 2004; 132: 241–246.
- Chen GJ, Hsiao YJ, Chang YS, Chai YL. Structure and high dielectric permittivity of $\text{Li}_{0.01}\text{M}_{0.05}\text{Ni}_{0.94}\text{O}$ ($\text{M}=\text{V}$ and W) ceramics. **J. Alloys Comp.** 2009; 474: 237–240.
- Cheng B, Lin YH, Mei A, Cai JN, Nan CW, He J. Effects of grain modification on the dielectric properties of $\text{A}_{0.03}\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.87}\text{O}$ ($\text{A}=\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{3+}$) ceramics. **Appl. Phys. Lett.** 2008; 92: 142903.
- Chung SY, Kim ID, Kang SJL. Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite–derivative calcium copper titanate. **Nat. Mater.** 2004; 3: 774.
- Dakhel AA. Giant dielectric permittivity in Li and Pr co-doped NiO ceramics. **J. Alloys Comp.** 2009; 488: 31–340.
- Fang TT, Liu CP. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Chem. Mater.** 2005; 17: 5167–5171.
- Fang TT, Mei LT, Ho HF. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Acta Mat.** 2006; 54: 2867–2875.

- Grubbs RK, Venturini EL, Clem PG, Richardson JJ, Tuttle BA, GA Samara. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Phys. Rev. B** 2005; 72: 104111.
- Guo M, Wu T, Liu T, Wang SX, Zhao XZ. Characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistor-capacitor ceramics by impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.** 2006; 99: 124113.
- Hence LL, West JK. **Principles of Electronic Ceramics**. New York: Wiley; 1990.
- Homes CC, Vogt T, Shapiro SM, Wakimoto S, Ramirez AP. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science** 2001; 293: 673.
- Hsiao YJ, Change YS, Fang TH, Chai TL, Chung CY, Chang YH. High dielectric permittivity of Li and Ta codoped NiO ceramics. **J. Phys D: Appl. Phys.** 2007; 40: 863–868.
- Jana PK, Sarkar S, Chaudhuri BK. Low loss giant dielectric and electrical transport behavior of $\text{K}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ system. **Appl. Phys. Lett.** 2006; 88: 182901.
- Jana PK, Sarkar S, Sakata H, Watanabe T, Chaudhuri BK. Microstructure and dielectric properties of $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ($x = 0.05\text{--}0.30$, $y = 0.02$). **J. Phys D: Appl Phys.** 2008; 41: 065403.
- Jha P, Arora P, Ganguli AK. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Mater. Lett.** 2003; 57: 2443–2446.
- Kobayashi W, Terasaki I. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants. **Appl. Phys. Lett.** 2005; 87: 032902.
- Kolev N, Bontchev RP, AJ Jacobson, Popov VN, Hadjiev VG, Litvinchuk AP, et al. Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Phys. Rev. B** 2002; 66: 132102.
- Kwon S, Huang CC, Subramanian MA, Cann DP. Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Alloys Comp.** 2009; 473: 433–436.
- Krohns S, Lunkenheimer P, Ebbinghaus SG, Loidl A. Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy. **J. Appl. Phys.** 2008; 103: 2084107.
- Li M, Feteira A, Sinclair DC. Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: A case study of CuO ceramics. **J. Appl. Phys.** 2009; 105: 114109.
- Lin YH, Wang J, Jiang L, Chen Y, Nan CW. High permittivity Li and Al doped NiO ceramics. **Appl. Phys. Lett.** 2004; 85: 5664–5666.
- Lin YH, Jiang L, Zhao R, Nan CW. High-permittivity core/shell structured NiO-based ceramics and their dielectric response mechanism. **Phys. Rev. B** 2005a; 72: 014103.
- Lin YH, Zhao R, Wang J, Cai J, Nan CW, Wang Y, et al. Polarization of high-permittivity dielectric NiO-based ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** 2005b; 88: 1808–1811.

- Lin Y, Jiang L, Zhao R, Nan CW. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Phys. Rev. B** 2005; 72: 134104.
- Lin YH, Li M, Nan CW, Li J, Wu J, He J. Grain and grain boundary effects in high-permittivity dielectric NiO-based ceramics. **Appl. Phys. Lett.** 2006; 89: 032907.
- Liu J, Sui Y, Duan C, Mei WN, Smith RW, Hardy JR. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-Temperature Synthesis by Pyrolysis of an Organic Solution. **Chem. Mater.** 2006; 18: 3878–3882.
- Liu J, Smith RW, Mei WN. Synthesis of the Giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by wet-chemistry methods. **Chem. Mater.** 2007; 19: 6020–6024.
- Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebbinghaus SG, Loidl A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Phys. Rev. B** 2004; 70: 172102.
- Manna S, De SK. Giant dielectric permittivity observed in Li and Zr co-doped NiO High. **Solid State Commun.** 2010; 150: 399–404.
- Moulson AJ, Herbert JM. **Electroceramics**. 2nd ed. New York: Wiley; 2003.
- Patterson EA, Kwon S, Huang CC, Cann DP. Effects of ZrO_2 additions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Appl. Phys. Lett.** 2005; 87: 182911.
- Raevski IP, Prosandeev SA, Bogatin AS, Malitskaya MA, Jastrabik L. High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb). **J. Appl. Phys.** 2003; 93: 4130.
- Ramirez AP, Subramanian MA, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt T, et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Commun.** 2000; 115: 217.
- Sarkar S, Jana PK, Chaudhuri BK, Sakata H. Copper (II) oxide as a giant dielectric material. **Appl. Phys. Lett.** 2006; 69: 212905.
- Sarkar S, Jana PK, Chaudhuri. Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (II) oxide. **Appl. Phys. Lett.** 2008; 92: 022905.
- Shao SF, Zhang JL, Zheng P, Zhong WL, Wang CL. Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **J. Appl. Phys.** 2006; 99: 084106.
- Shao SF, Zhang JL, Zheng P, Wang CL. Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid State Commun.** 2007a; 142: 281–286.
- Shao SF, Zhang JL, Zheng P, Wang CL, Li JC, Zhao ML. High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Appl. Phys. Letts.** 2007b; 91: 042905.
- Sinclair DC, Adams TB, Morrison FD, West AR. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Appl. Phys. Lett.** 2002; 80: 2153–2155.

- Subramanian MA, Li D, Duan N, Reisner BA, Sleight AW. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **J. Solid State Chem.** 2000; 151: 323.
- Subramanian MA, Sleight AW. $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sci.** 2002; 4: 347.
- Sun DL, Wu AY, Yin ST. Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol–gel process. **J. Am. Ceram. Soc.** 2008; 91: 169–173.
- Thongbai P, Masingboon C, Maensiri S, Yamwong T, Wongsanmai S, Yimnirun R. Giant dielectric behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ subjected to post-sintering annealing and uniaxial stress. **J. Phys: Condens Matter.** 2007; 19: 236208.
- Thongbai P, Tangwanchaoen S, Yamwong T, Maensiri S. Dielectric relaxation and dielectric response mechanism in (Li, Ti)–doped NiO ceramics. **J Phys.: Condens. Matter** 2008; 20: 395227.
- Wu JB, Nan CW, Lin YH, Deng Y. Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO. **Phys. Rev. Lett.** 2002; 89: 217601.
- Wu JB, Nan J, Nan CW, Lin YH, Deng Y, Zhao S. Analysis of AC electrical properties of (Li and Ti)–doped NiO. **Mater. Sci. Eng. B** 2003; B99: 294–297.
- Wang CC, Yan YJ, Zhang LW, Cui MY, Xie GL, Cao BS. Maxwell–Wagner relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composites. **Scripta Mater.** 2006; 54: 1501–1504.
- Wang CC, Zhang LW. Oxygen–vacancy–related dielectric anomaly in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Post-sintering annealing studies. **Phys. Rev. B** 2006; 74: 042106.
- Yang J, Shen M, Fang L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. **Mater. Lett.** 2005; 59: 2990–3993.
- Yimnirun R, Ananta S, Ngamjarurojana A, Wongsanmai S. Effect of uniaxial stress on dielectric properties of ferroelectric ceramics **Curr. Appl. Phys.** 2006; 6: 520.
- Zang G, Zhang J, Zheng P, Wang J, Wang C. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **J. Phys D: Appl Phys.** 2005; 38: 1824–1827.
- Zhang JL, Zheng P, Wang CL, Zhao ML, Li JC, Wang JF. Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. **Appl. Phys. Lett.** 2005; 87: 142901.
- Zhang JL, Zheng P, Wang CL, Zhao ML, Li JC, Wang JF. Polaron relaxation related to localized charge carriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Appl. Phys. Lett.** 2007; 90: 142905.

Output ที่ได้จากโครงการ

1. การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

1.1 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li}, \text{Ti})$ -doped NiO nanocomposites subjected to post-sintering and uniaxial stress. **The 2nd International Workshop on Smart Materials and Structures**; August 2007, Kiel, Germany. (Oral presentation)

1.2 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. High Dielectric response in (Li, Ti)-doped NiO Ceramics Prepared by a Simple Decomposition Method. **Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanotechnology (Smartmat-'08 & IWORM-2)**; 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand. (Oral presentation)

1.3 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Fe doped NiO. **The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6)**; 22-24 October 2008, Tsukuba, Japan. (Oral presentation)

1.4 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Effects of insulating layers and dc bias on dielectric relaxation behavior of $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ polycrystalline ceramics. **Siam Physics Congress 2009**; 19-21 March 2009, Phetchaburi, Thailand. (Oral presentation)

1.5 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Effect of Ti doping on The Electrical and High Dielectric Properties of (Li, Ti)-doped NiO Ceramics Prepared by a Simple PVA sol-gel Method. **The 2nd International Conference on Science and Technology for Sustainable Development of the Greater Mekong Sub-region**; 2-3 October 2008, Hanoi, Vietnam. (Poster presentation)

1.6 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Magnetic and Giant Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ Composites. **Asian Magnetic Conference 2008**; 10-13 December 2008, Busan, Korea. (Poster presentation)

1.7 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Effect of nanocrystalline film exhibiting on surface of (Li, Ti)-doped NiO ceramics on their dielectric properties. **4th International Conference on Surface, Coating, and Nanostructure materials**; 19–22 October 2009, Rome, Italy. (Oral presentation)

1.8 Thongbai P, Tanachat Eknapakul, Yamwong T, Maensiri S. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ powder and its bulk giant dielectric properties. **IEEE International Nanoelectronics Conference**; 3–8 January 2010, City University of Hong Kong, Hong Kong. (Poster presentation)

1.9 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Giant dielectric behavior of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics. *Siam Physics Congress 2010*; 25–27 March 2010, Kanchanaburi, Thailand. (Oral presentation)

1.10 Eknapakul T, Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Effects of Ti and Li doping on synthesis of nanocrystalline (Li, Ti)-doped NiO powders. **IEEE International Nanoelectronics Conference**; 3–8 January 2010, City University of Hong Kong, Hong Kong. (Poster presentation)

1.11 Putjuso T, Manyum P, Yimnirun R, Yamwong T, Maensiri S. Fabrication of nanocrystalline CuO powder and giant dielectric properties of its ceramics. **IEEE International Nanoelectronics Conference**; 3–8 January 2010, City University of Hong Kong, Hong Kong. (Poster presentation)

1.12 Pongha S, Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Giant Dielectric response in (Li, V)-doped NiO ceramics prepared by a polymer pyrolysis method. **The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6)**; 22–24 October 2008, Tsukuba, Japan. (Poster presentation)

2. ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

2.1 Thongbai P, Pongha S, Yamwong T, Meansiri S. Effects of Fe, Ti, and V doping on the microstructure and electrical properties of grain and grain boundary of giant dielectric NiO-based ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 022908. [IF2009 = 3.554]

2.2 Thongbai P, Yamwong T, Meansiri S. Electrical responses in high permittivity dielectric (Li, Fe)-doped NiO ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 152905. [IF2009 = 3.554]

2.3 Thongbai P, Maensiri S, Yamwong T, Yimnirun R. Giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li,Ti})$ -doped NiO composites subjected to postsintering annealing and compressive stress. **J. Appl. Phys.** 2008; 103: 114107. [IF2009 = 2.027]

2.4 Thongbai P, Maensiri S, Yamwong T. Effects of grain, grain boundary, and dc electric field on giant dielectric response in high purity CuO ceramics. **J. Appl. Phys.** 2008; 104: 036107. [IF2009 = 2.027]

2.5 Thongbai P, Yamwong T, Meansiri S. The sintering temperature effects on the electrical and dielectric properties of $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ceramics prepared by a direct thermal decomposition method. **J. Appl. Phys.** 2008; 104: 074109. [IF2009 = 2.027]

2.6 Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Correlation between giant dielectric response and electrical conductivity of CuO ceramic. **Solid State Commun.** 2008; 147: 385–387. [IF2009 = 1.837]

2.7 Thongbai P, Tangwanchaoen S, Yamwong T, Maensiri S. Dielectric relaxation and dielectric response mechanism in (Li, Ti)-doped NiO ceramics. **J Phys.: Condens. Matter** 2008; 20: 395227. [IF2009 = 1.964]

2.8 Thongbai P, Yamwong T, Meansiri S. Effects of Li and Fe doping on dielectric relaxation behavior in (Li, Fe)-doped NiO ceramics. **Mater. Chem. Phys.** 2010; 123: 56–61. [IF2009 = 2.015]

2.9 Tangwanchaoen S, Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Dielectric and electrical properties of giant dielectric (Li, Al)-doped NiO ceramics. **Mater. Chem. Phys.** 2009; 115: 585. [IF2009 = 2.015]

2.10 Pongha S, Thongbai P, Yamwong T, Maensiri S. Giant dielectric response and polarization relaxation mechanism in (Li, V)-doped NiO ceramics. **Scripta Mater.** 2009; 60: 870–873. [IF2009 = 2.949]

2.11 Masingboon C, Maensiri S, Yamwong T, Anderson A, Seraphin S. Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders prepared by egg white solution route: synthesis, characterization and its giant dielectric properties. **Appl. Phys. A** 2008; 91: 87–95. [IF2009 = 1.595]

2.12 Masingboon C, Thongbai P, Maensiri S, Yamwong T. Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powder by PVA sol–gel route: synthesis, characterization and its giant dielectric constant. **Appl. Phys. A** 2009; 96: 595–602. [IF2009 = 1.595]

2.13 Masingboon C, Thongbai P, Maensiri S, Yamwong T. Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method. **Mater. Chem. Phys.** 2008; 109: 262–270. [IF2009 = 2.015]

3. การผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่สาขาฟิสิกส์ เน้นด้านฟิสิกส์เชิงวัสดุ

3.1 ระดับปริญญาตรี

3.1.1 นายสุวัฒน์ ตั้งวันเจริญ (สำเร็จการศึกษาเมื่อ มีนาคม 2550 / หัวข้อโครงการพิเศษ: สมบัติทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก (Li,Al) doped NiO)

*3.1.2 นายศราวุธ ป้องหา (สำเร็จการศึกษาเมื่อ มีนาคม 2551 / หัวข้อโครงการพิเศษ: สมบัติทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก (Li,V) doped NiO)

3.2 ระดับปริญญาเอก

3.1.1 ดร. ชิวาลย์รัตน์ มาสิงบุญ (สำเร็จการศึกษาเมื่อ มีนาคม 2551 / หัวข้อดุษฎีนิพนธ์: **Giant Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Solution-Growth Method)

***3.1.2 ดร. ประสิทธิ์ ทองใบ (สำเร็จการศึกษาเมื่อ เมษายน 2553 / หัวข้อดุษฎีนิพนธ์: **Dielectric Properties of NiO-based Ceramics**)

หมายเหตุ

*ได้รับรางวัลชนะเลิศโครงการประกวดโครงงานค้นคว้าอิสระระดับปริญญาตรีสาขาฟิสิกส์ ครั้งที่ 3 ประจำปีการศึกษา 2552 จัดโดย สมาคมฟิสิกส์ไทย ร่วมกับสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) และสาขาฟิสิกส์ สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

**ได้รับรางวัลวิทยานิพนธ์ดี ระดับปริญญาเอก จากมหาวิทยาลัยขอนแก่น ประจำปีการศึกษา 2552 ในวันที่ 12 กุมภาพันธ์ 2553

*** ได้รับรางวัลนักศึกษาที่มีผลงานวิจัยดีเด่น ระดับปริญญาเอก จากโครงการ TGIST สวทช. ประจำปี 2552

ภาคผนวก

(ก) Reprint/Manuscript

(ข) Abstract ที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

Effects of grain, grain boundary, and dc electric field on giant dielectric response in high purity CuO ceramics

Prasit Thongbai,¹ Santi Maensiri,^{1,a)} and Teerapon Yamwong²

¹*Small and Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand*

²*National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand*

(Received 13 May 2008; accepted 17 May 2008; published online 15 August 2008)

Giant dielectric constant ϵ' of $\sim(2.8-3.7) \times 10^4$ was observed in high purity CuO (99.999%) ceramics with grain sizes of 4.57 ± 1.71 and 9.57 ± 3.01 μm . The ϵ' and E_a increase with an increase in grain size due to the different electrical properties in the grains. The high dielectric response observed in the CuO ceramics can be described by the internal barrier layer capacitance model. The resistance of grain boundaries (R_{gb}) and the dielectric constant of the CuO samples decrease with increasing dc bias due to the decrease in grain boundaries capacitance, whereas the resistance of grains (R_g) remains constant. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2957063]

Giant dielectric ceramics with good thermal stability and Ba/Pb-free have recently attracted much attention due to their potential applications in microelectronics such as capacitors and memory devices. Recently, there has been considerable interest in giant ϵ' materials because they might offer the opportunity to increase the performance and/or decrease the dimensional size of these devices. These materials include $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO),¹⁻³ $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ and $\text{B} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}$),⁴⁻⁷ (M, N)-doped NiO ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ and $N = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ta}$),⁸⁻¹⁴ and CuO.^{15,16} Unlike a complex multistage synthesized (Ba, Sr) TiO_3 , all of these materials can be fabricated to form an internal barrier layer capacitance (IBLC) structure by one-step processing.¹⁷ Among them, CuO is of great interest because it is a simple compound which is low-cost, lead-free, environmental friendly, easy to prepare in the pure form, and available commercially in large scale.¹⁶ So far, only a few studies have reported on the dielectric properties of CuO ceramics,^{15,16} and it still has to pass through an extensive compatibility test before it becomes available for commercial applications in devices. In the work reported by Sarkar *et al.*,¹⁵ the purity of starting CuO powder for fabrication of CuO ceramic is 99%, and so 1% of impurities would possibly affect the giant dielectric response in the CuO ceramic. It has been reported that only 2.5 at. % Mn doping ($\text{CaCu}_3\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{3.9}\text{O}_{12}$) can suppress the dielectric constant in CCTO by up to two orders of magnitude, and the nonlinear varistor characteristics disappear completely.^{18,19} Therefore, it is important to prepare the CuO ceramics using high purity CuO powder. This will rule out the impurity effects on the high dielectric constant in this CuO system, and thus the origin of giant dielectric response can be proposed.

In this paper, we report the dielectric behavior in high purity CuO (99.999%) ceramics with two different grain sizes of 4.57 ± 1.701 and 9.57 ± 3.01 μm . Interestingly, the activation energy and ϵ' were found to increase with an in-

crease in grain size. The high dielectric response in the CuO ceramics arises from the IBLC effect. It was also observed that the resistance of grain boundaries (GBs) (R_{gb}) and dielectric constant of the CuO samples decrease with increasing dc bias due to the decrease in capacitance of GBs, whereas the resistance of grains (R_g) remains constant.

High purity CuO (99.999%, Cerac) powder was used to fabricate the CuO polycrystalline ceramics. The CuO powder was pressed into disks and then sintered at 1193 and 1253 K for 10 h to obtain bulk CuO ceramics with different grain sizes, hereafter referred to as CuO-1 and CuO-2, respectively. The sintered ceramics were characterized by x-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-4700, Japan). XRD patterns (not shown) confirm a single phase of CuO in both samples. The ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shaped samples. They were allowed to dry overnight. The dielectric response of the samples was measured using a Hewlett-Packard 4194A impedance gain phase analyzer over a frequency ranging from 1 kHz to 1 MHz and an oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over a temperature ranging from 213 to 353 K using an inbuilt cooling-heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K.

Figure 1 reveals the surface morphologies of the sintered CuO ceramics. As can be seen, the morphologies change with the sintering temperature, and the grain size increases with increasing sintering temperature. The mean grain sizes of CuO-1 and CuO-2 are 4.57 ± 1.71 and 9.57 ± 3.01 μm , respectively.

The frequency dependence of ϵ' for CuO-1 at various temperatures was demonstrated in Fig. 2. It is clear from Fig. 2 that both samples exhibit the giant ϵ' of $\sim 2.8 \times 10^4$ for CuO-1 and $\sim 3.7 \times 10^4$ for CuO-2 [inset (1) of Fig. 2] at low frequencies and at 263 K. Each sample exhibits similar dielectric behavior where ϵ' displays a step decrease at high frequency and shifts to higher frequency at higher temperature, accompanied by the appearance of corresponding peaks

^{a)}Electronic addresses: sanmae@kku.ac.th and santimaensiri@gmail.com.

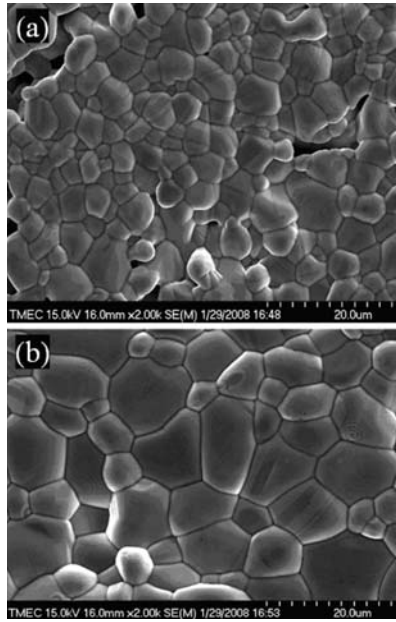


FIG. 1. SEM micrographs of the CuO ceramics. (a) CuO-1 sintered at 1193 K and (b) CuO-2 sintered at 1253 K.

in the imaginary parts of the dielectric spectra. This overall dielectric response observed in our CuO ceramics is similar to those observed in CCTO (Refs. 1–3 and 20–23) and $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$.⁸ It is worth noting that the giant ϵ' response in high purity CuO ceramic in this study does not arise from the effects of any impurities, as observed in the case of CuO ceramic prepared using a 99% CuO starting powder reported in Ref. 15.

Sarkar *et al.*¹⁵ reported the detection of the microscopic amount of Cu^{3+} in CuO polycrystalline ceramics by using x-ray photoelectron and transmission electron microscopies. They also proposed that the concentration of Cu^{3+} is lower in GBs than in grains.¹⁶ Therefore, the conduction mechanism in CuO is mainly governed by hole hopping between Cu^{2+} and Cu^{3+} , which produces a *p*-type semiconducting grain. Since the GBs consist of only Cu^{2+} , it behaves as an insulat-

ing wall.¹⁵ From these results, an array of boundaries and grains is formed and high ϵ' is achieved for CuO ceramics. Therefore, the authors concluded that the giant dielectric response in CuO ceramics is attributed to the IBLC effect.¹⁶ From our experimental results, we found that ϵ' increases with an increase in the grain size. This implies that the high dielectric response in our CuO ceramics has a close relation to the IBLC mechanism. According to the simple series layer model for the IBLC, the dielectric constant of ceramics can simply be expressed as $\epsilon' \approx \epsilon_{\text{gb}}d/t$, where ϵ_{gb} is the dielectric constant of the boundary layer, d is the grain size, and t is the boundary layer thickness. Hence, the dielectric constant of the ceramics would increase with an increase in the grain size, which is in good agreement with our results observed in the CuO ceramics.

Generally, the dielectric relaxation can be represented by a Debye relaxation relation, and the dielectric relaxation time τ can be obtained by the relations $\omega\tau=1$ and $\omega=2\pi f_p$, where f_p is a characteristic frequency corresponding to the peak of ϵ'' , and τ should follow²⁴

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

where E_a is the activation energy required for relaxation, τ_0 represents the pre-exponential factor, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. The activation energy (E_a) of the relaxation processes of CuO-1 and CuO-2 can be calculated from the fitted curves following Eq. (1) (not shown). The results reveal that E_a increases from 0.195 to 0.230 eV with an increase in grain size from 4.57 ± 1.71 to $9.57 \pm 3.01 \mu\text{m}$. Therefore, the values of the activation energies of CuO-1 and CuO-2 are close to the reported value of 0.248 eV for the CuO (99%) ceramic.¹⁵ The small difference of E_a between our samples and that of Ref. 15 may be due to the difference in the purity of starting CuO powder.

As well known, the giant ϵ' response of materials, which is enhanced by IBLC mechanism, demonstrates the close relationship between dielectric relaxation and the conductivity in the grain interior.^{25,26} Therefore, the variation of grain size will probably result in the change of the amount of defects in the CuO ceramics. This affects the electric conductivities of the bulk and leads to the difference of activation energies. It has been shown by the dielectric spectroscopy analysis that the grain has a major contribution to the giant ϵ' value of CuO at low temperature, whereas GB contribution dominates around room temperature and above.¹⁶ The grain response of CuO to the overall ϵ' value might be due to the presence of defects such as the existence of domain boundaries (DBs) within the grain. The increase in E_a value with increasing grain size observed in our CuO samples may be considered on the basis of DBs within the grain. DBs usually develop inside larger grains and influence the mobility of charge carriers at different frequencies, i.e., the migration of charge carriers is restricted by DBs.²⁷ Hence, the total potential barrier inside the grains is increased by the increase in the grain size causing the increase in E_a . Moreover, the existence of DBs in larger grains might be responsible for the higher ϵ' value in our CuO-2. However, the evidence of the presence of DBs is beyond the scope of our work, and further work is needed to make a more detailed explanation about it.

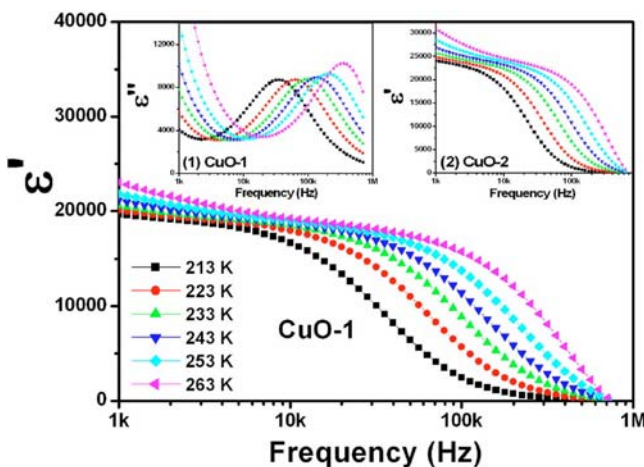


FIG. 2. (Color online) The frequency dependence of ϵ' for CuO-1 at various temperatures; inset (1) shows the frequency dependence of ϵ'' for CuO-1, and inset (2) displays the frequency dependence of ϵ' for CuO-2.

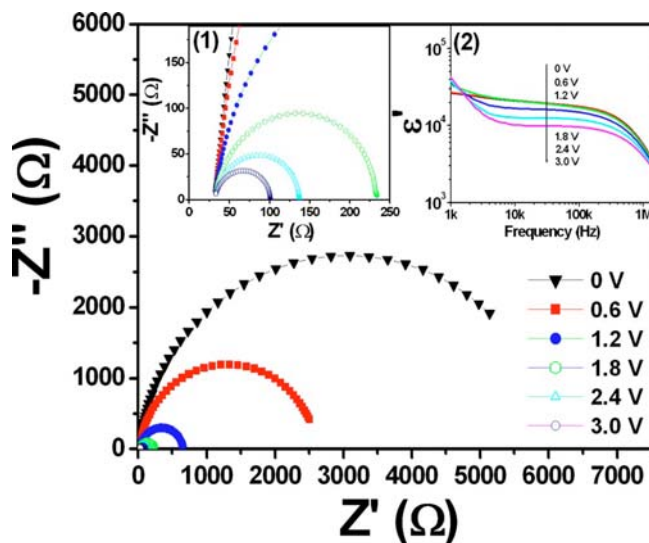


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra as a function of dc bias for CuO-1 at room temperature; inset (1) shows an expanded view of the high frequency data close to the origin, and inset (2) displays the frequency dependence of ϵ' for CuO-1 under 0–3 V dc bias.

Let us now consider the complex impedance spectroscopy, which is a powerful tool in separating the bulk and the GB effects. Data collected from this technique can often be modeled on an ideal equivalent circuit consisting of two parallel RC elements connected in series, one RC element for the bulk and the other for the GB response.²⁸ Figure 3 shows the complex impedance (Z^*) plot containing a large semicircular arc with a nonzero intercept on the Z' axis at high frequencies. Here, we assign the nonzero intercept at high frequencies and semicircle at low frequencies to the charge transport within the grain and GB effects, respectively. As can be seen, with increasing dc bias, the radius of the arc significantly decreases, whereas the high frequency nonintercept does not change [inset (1) of Fig. 3]. According to the above-mentioned equivalent circuit, as the dc bias increases, R_{gb} decreases whereas R_g remains constant. The inset (2) of Fig. 3 shows the effect of the dc bias on the frequency dependence of ϵ' for CuO-1. It is clear that ϵ' of CuO-1 decreases as the applied frequency increases at a frequency range from 1 kHz to 1 MHz. This indicates that the capacitance of GBs decreases with increasing dc bias being accompanied by the decrease in R_{gb} .²⁹ Noted that the dc bias dependence on the electrical property behavior of CuO-2 (not shown) is also found to be similar to that observed in CuO-1.

As previously discussed, the grain contribution plays a major role for the giant ϵ' value in CuO ceramics at below room temperature, whereas GB contribution dominates around room temperature and above. At room temperature, the resistance of GBs and ϵ' decrease with increasing dc bias. Then, the capacitance bridge is not balanced at voltages over 3 V due to the large leakage current. When the dc bias is over the limit balance, the charge carriers can be across the potential well at GBs, thus the free charges accumulated at GBs (interfacial polarization) disappear, and then the total polarization is only contributed by the grains. Note that the decrease in capacity upon application of a dc bias is due to

an extension of a depletion region as observed in CCTO thin films.³⁰ We think that part of the decrement in ϵ' due to the influence of dc bias is contributed by GBs, and the remaining value of ϵ' after the dc bias over limit balance is contributed by grains. Therefore, the dc bias should have effects on the electrical properties of GBs, whereas it has no effect on grains.

In conclusion, the high ϵ' of $\sim(2.8\text{--}3.7) \times 10^4$ has been observed in polycrystalline CuO ceramics fabricated from high purity (99.999%) CuO powder. The high dielectric response observed in the CuO ceramics can be described by the IBLC model. This work demonstrates that the grain size has a strong effect on the electrical properties in the grains of CuO. The ϵ' and E_a were found to increase with an increase in grain size. Under dc bias condition, ϵ' and R_{gb} decrease with the increase in dc bias, whereas R_g remains constant.

The authors would like to thank the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. P.T. would like to thank the TGIST for his Ph.D. scholarship. This work was financially supported by the Thailand Research Fund and The Commission on Higher Education, Thailand.

- ¹M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- ²A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardela, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
- ³C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673 (2001).
- ⁴I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- ⁵Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, O. Bidault, and M. Magli- one, *J. Appl. Phys.* **100**, 114111 (2006).
- ⁶Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
- ⁷Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102905 (2007).
- ⁸J. Wu, C. W. Nan, Y. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).
- ⁹S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Acta Mater.* **55**, 2851 (2007).
- ¹⁰Y. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5664 (2004).
- ¹¹Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao, and C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **72**, 014103 (2005).
- ¹²P. K. Jana, S. Sarkar, and B. K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182901 (2006).
- ¹³P. K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, and B. K. Chaudhuri, *J. Phys. D* **41**, 065403 (2008).
- ¹⁴Y. J. Hsiao, Y. S. Change, T. H. Fang, T. L. Chai, C. Y. Chung, and Y. H. Chang, *J. Phys. D* **40**, 863 (2007).
- ¹⁵S. Sarkar, P. K. Jana, B. K. Chaudhuri, and H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212905 (2006).
- ¹⁶S. Sarkar, P. K. Jana, and B. K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022905 (2008).
- ¹⁷C.-F. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 188 (1997).
- ¹⁸M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232903 (2006).
- ¹⁹J. Cai, Y. Lin, B. Cheng, C. W. Nan, J. He, Y. Wu, and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252905 (2007).
- ²⁰P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, and R. Yimnirun, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236208 (2007).
- ²¹S. Maensiri et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202908 (2007).
- ²²C. Masingboon et al., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **91**, 87 (2008).
- ²³C. Masingboon et al., *Mater. Chem. Phys.* **109**, 262 (2008).
- ²⁴J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1987).
- ²⁵Y. Lin et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032907 (2006).
- ²⁶J. Liu et al., *Phys. Rev. B* **70**, 144106 (2004).
- ²⁷T. T. Fang and C. P. Liu, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).
- ²⁸D. C. Sinclair et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- ²⁹M. Guo et al., *J. Appl. Phys.* **99**, 124113 (2006).
- ³⁰G. Deng, T. Yamada, and P. Murali, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202903 (2007).

The sintering temperature effects on the electrical and dielectric properties of $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ceramics prepared by a direct thermal decomposition method

Prasit Thongbai,¹ Teerapon Yamwong,² and Santi Maensiri^{1,a)}

¹Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

(Received 10 June 2008; accepted 12 August 2008; published online 7 October 2008)

We reported the effects of grain size on high dielectric and related electrical properties of $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO) ceramics, which were prepared by a direct thermal decomposition method. The analysis of complex impedance indicated that these LTNO ceramics were electrically heterogeneous consisting of conducting grains and insulating grain boundaries (GBs). Interestingly, our results revealed that the dielectric permittivity (ϵ') increases with the increase in grain size, which can be well described by Maxwell–Wagner relaxation model. Furthermore, we also found that the activation energy required for relaxation process (E_a) and related activation energy of the conductivity in the grain interior (E_g) decreased with the increase in grain size. These results suggested that the different microstructures resulted in chemical change (e.g., oxygen vacancies) inside the grains, leading to the changes in electrical properties of the LTNO ceramics. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2990768]

I. INTRODUCTION

Dielectric oxide ceramics with high dielectric permittivity (ϵ') have raised considerable research attentions in recent years because these oxides play an important role in microelectronics and have numerous technological applications such as capacitors and memory devices.¹ Generally, high-permittivity dielectric materials are ferroelectric and relaxor oxides. However, both kinds of materials have ϵ' values that strongly depend on temperature and their structures contain lead, which pollutes the environment. Therefore, lead-free materials with high- ϵ' and good thermal stability are becoming increasingly attractive. These promising materials recently reported include $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO),^{1–9} (M,N)-doped NiO systems ($M=\text{Li, Na, K}$ and $N=\text{Ti, Al, Si, Ta}$),^{10–16} and CuO .^{17,18} Most of the researchers attribute such a high apparent ϵ' to Maxwell–Wagner (MW) relaxation as a result of semiconducting properties inside grains and insulating properties at grain boundary (GB) (Ref. 6) or electrode interfaces.⁹

For nonperovskite (M, N)-doped NiO materials, it is now widely accepted that the high- ϵ' at radio frequencies is associated with internal barrier layer capacitance (IBLC) effect arising from core/shell structure, which induces MW polarization (i.e., interfacial polarization) at the interfaces between grains and GBs.¹⁹ The N -dopant is rich on the GBs (indigent within the grains) and forms a second phase, which acts as an insulator enclosing the core of the grain which is semiconductive M -doped NiO particles, and the polarization relaxation is closely related with the conductivity in the grain interior.¹⁹ Moreover, Lin *et al.*²⁰ have found that the huge- ϵ' response of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ system could be also enhanced

by the polarization of defect dipoles such as oxygen vacancies. Normally, such defect is easily induced by processing conditions (e.g., sintering temperature and duration of sintering),^{6,21–24} and the concentration of defect depend on the microstructure of ceramics such as grain size.²⁵ Therefore, the processing conditions should have a strong influence on the polycrystalline ceramics properties (e.g., electric conductivity and optical and dielectric properties). For examples, the ϵ' values of CCTO ceramics increase from 9000 to 280 000 with increasing the sintering time from 3 to 24 h (grain size increases from ~ 5 to ~ 100 μm) at 1100 °C.²⁶ Moreover, Shao *et al.*²⁷ showed that the ϵ' values of CCTO ceramics also increase from 1200 to 60 000 with increasing the sintering temperature from 1000 to 1120 °C for 10 h.

Unfortunately, only a few studies have focused on the effect of sintering conditions on the dielectric properties of NiO-based ceramics. The study of the influence of sintering conditions (effects of grain size) on the electrical properties of (Li, Ti)-doped NiO ceramics have not been reported. Generally, the sintering conditions are often used to tune the microstructure of ceramics, leading to dramatic changes in its electrical properties. Thus, investigation of the effects of sintering conditions may not only be useful to optimize the preparing conditions for the future applications, but also be able to provide the important clues about the underlying mechanism governing the intriguing dielectric behavior of ceramics.

In this paper, we report the effects of grain size on dielectric and electrical properties of high- ϵ' $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO) ceramics synthesized by a simple thermal decomposition method. Our results revealed that high- ϵ' increased with an increase in grain size. Impedance spectroscopy (IS) indicated that our LTNO ceramics had an electrically heterogeneous structure. The high- ϵ' behavior and dielectric relax-

^{a)}Electronic addresses: sanmae@kku.ac.th and santimaensiri@gmail.com.

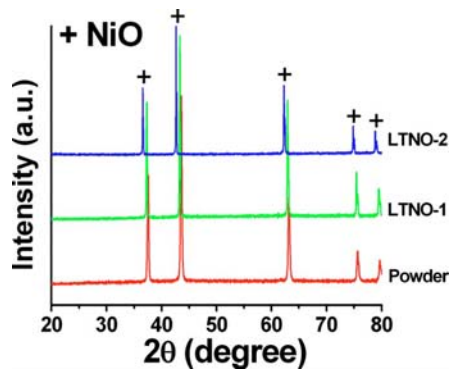


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of the LTNO powder and LTNO ceramics (LTNO-1 and LTNO-2).

ation of the LTNO ceramics were also investigated, and it was suggested that such a high- ϵ' response could be enhanced by the IBLC mechanism through MW relaxation. Interestingly, the activation energy required for relaxation and related conduction activation energy inside the grain decreased with grain size increasing, which was attributed to the effect of oxygen vacancies in ceramics.

II. EXPERIMENTS

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, UNILAB), $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$, Fluka), and titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) 75 wt % in 2-propanol (Ti-solution) (99%, Acros) were employed as starting raw materials. The polycrystalline LTNO ceramic samples were simply prepared by the following procedure. First, stoichiometric amounts of $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and Ti-solution were dissolved in distilled water and mixed in alumina crucible using a magnetic stirrer. Then, the mixed powder was decomposed at a temperature of 650 °C for 10 h. The obtained LTNO powder was pressed into pellets of 9.5 mm in diameter and $\sim 1\text{--}2$ mm in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, these pellets were sintered at 1200 and 1280 °C for 4 h in air. Throughout this paper, we assigned symbols of LTNO-1 and LTNO-2 for the samples sintered at 1200 and 1280 °C, respectively.

The sintered ceramics were characterized by x-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-4700, Japan). The ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shaped samples. They were allowed to dry overnight. The dielectric response of the samples was measured using a Hewlett Packard 4194 A impedance gain phase analyzer over the frequency ranging from 100 Hz to 10 MHz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature

ranging from -50 to 130 °C using an inbuilt cooling-heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 °C.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays the XRD patterns of the prepared LTNO powder and sintered ceramics with different sintering temperatures, confirming a single phase of NiO in the powder and ceramic samples. We have thus produced good LTNO powder at a much lower reaction temperature compared to those prepared by conventional sol-gel route¹⁰ and polymerized complex route.¹¹ All of the main peaks are comparable to that of powder diffraction pattern of NiO in Ref. 32. The values of lattice parameter calculated from XRD spectra are shown in Table I. These values are close to value reported in Ref. 32. Additionally, it is also important to notice that a normal insulating phase NiTiO_3 was not detected in the XRD patterns. This is not surprising given that the typical detection limit of the technique when the Ti content is less than 0.05 and/or it might be attributed to the Ti-dopant content, which is not over the solid solution limitation of Ti–Ni–O system, forming a single solid solution.

The surface morphology of LTNO samples was revealed by SEM, as shown in Figs. 2(a) and 2(b). It is clear that the grain size increases with increasing the sintering temperature. The mean grain sizes are about 2.67 ± 0.75 and 6.02 ± 2.38 μm for LTNO-1 and LTNO-2 samples. Note that large portion of porosity is observed in the microstructure of LTNO-1 sample, but LTNO-2 sample is dense ceramic.

To confirm the existence of electrically inhomogeneous in our LTNO samples, IS, which is a powerful tool in separating out the bulk and the GBs effects,²⁸ was carried out. In general, Fig. 3(a) shows the impedance spectra of LTNO-2 sample as a function of temperature. The impedance semicircles became larger with decreasing temperature. When the temperature was sufficiently low, other impedance semicircles were observed [inset of Fig. 3(a)]. Note that the LTNO-1 sample also shows a similar spectra (not present). The observation of two semicircles suggests that our LTNO ceramics are electrically heterogeneous and the core/shell model could be appropriated for further analysis. These results are similar to the other report in literature.¹⁹ Accordingly, the observed semicircles at high and low temperatures can be assigned to the effect of charge transport within the grain and GB, respectively. The charge transport inside the grain is mainly affected by the addition of Li ions in NiO, leading to an increase of conductivity and some defects can be introduced due to different valences of doped ions (0.69 Å for Ni^{2+} and 0.68 Å for Li^+).¹² For every added Li^+ , one Ni^{2+} is promoted to the Ni^{3+} state, which is the lost

TABLE I. Lattice constant, grain size, ϵ' , and activation energy for LTNO-1 and LTNO-2 samples.

Samples	Lattice parameter (Å)	Grain size (μm)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{GB} (eV)
LTNO-1	4.173	2.67 ± 0.75	5534	0.320	0.324	0.562
LTNO-2	4.175	6.02 ± 2.38	11187	0.303	0.315	0.483

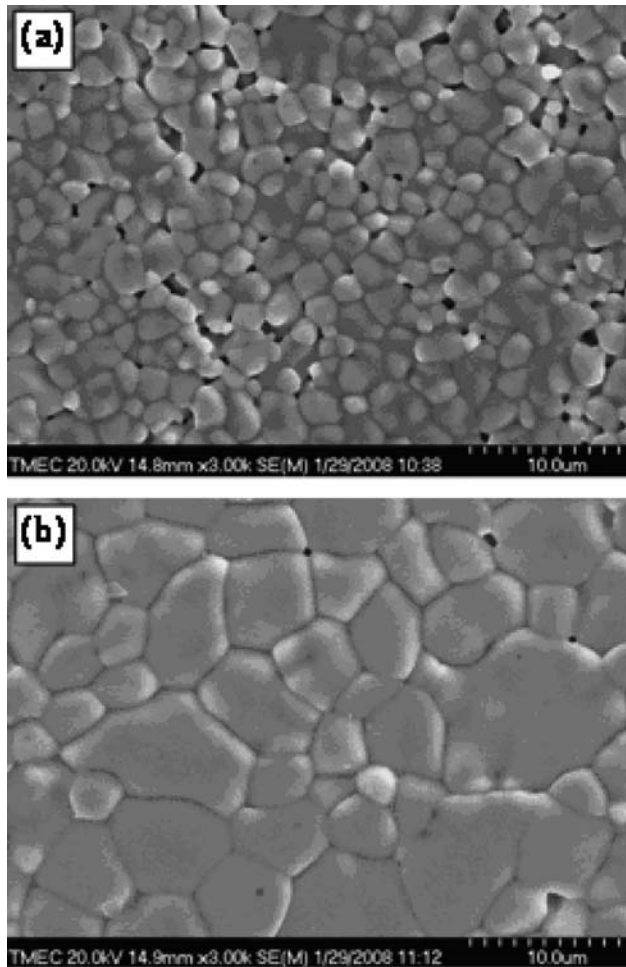


FIG. 2. SEM images of surface morphologies of (a) LTNO-1 and (b) LTNO-2.

electron filling a state in the oxygen $2p$ valence band. The lattice now contains Ni^{2+} and Ni^{3+} ions on equivalent sites and is the model situation for conduction by polaron hopping.²⁹ In polaronic scenario, the temperature dependence of the conductivity is, with a temperature dependence prefactor, ascribed as,¹⁹

$$\sigma \propto T^{-1} \exp(-E/k_B T), \quad (1)$$

where E , k_B , and T are the activation energy, Boltzmann constant, and absolute temperature, respectively. In general, the GB effect on electric conductivity may originate from a GB potential barrier, which should be ascribed by the Ti-rich boundary for (Li, Ti)-doped NiO system.¹⁹ From the intercepts of each semicircular arc with the real axis, the resistance of the grain R_g and the resistance of the GB R_{GB} can be obtained. As a result, conductivity data were obtained for the grain (σ_g) and GB (σ_{GB}) components. We found from Fig. 3(b) that both σ_g and σ_{GB} values at different temperatures follow Eq. (1). Accordingly, in the LTNO-2 sample, the conduction activation energies inside the grain and at the GB were obtained to be $E_g = 0.315$ eV and $E_{GB} = 0.483$ eV, respectively. These results strongly indicate that the grain and GB have different characters of electrical transport, forming an electrically heterogeneous structure. This difference was

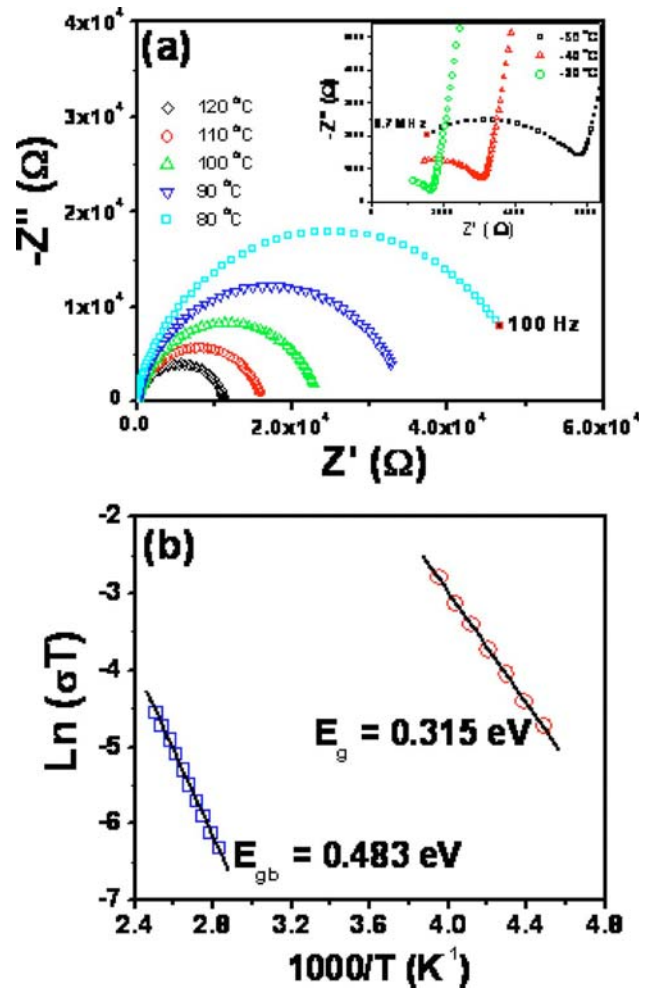


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra as a function of temperature for the LTNO-2 sample. Inset is the impedance spectra at low temperature. (b) The Arrhenius plots of the conductivities of the grain and the GB.

also observed in the LTNO-1 sample. The summary of activation energies and related parameters are also tabulated in Table I. From this point of view, it is appropriate to make the assumption that such the appearance of electrically heterogeneous should be a key factor of affecting the dielectric behavior in our LTNO ceramic samples.

To clarify the assumption above, we have studied the temperature dependence of ϵ' and the dissipation factor ($\tan \delta$) for LTNO samples at various frequencies, as shown in Fig. 4. It is clearly seen from Figs. 4(a) and 4(c) that both samples exhibit high- ϵ' of 5534 for LTNO-1 and 11 187 for LTNO-2 at room temperature and 1 kHz, and each sample has a similar dielectric behavior. Below 10 kHz, the dielectric constant is nearly temperature independent over the measured temperature range. However, with increasing frequency, ϵ' dramatically drops to low values at low temperatures, being accompanied by the appearance of corresponding peaks in the $\tan \delta$ [Figs. 4(b) and 4(d)]. Moreover, the $\tan \delta$ peak moves to a higher temperature range with increasing frequency, which is a suggestion of the thermally excited relaxation process. With decreasing the temperature, the electric dipoles freeze through relaxation process and then the rate of polarization is decreased, resulting

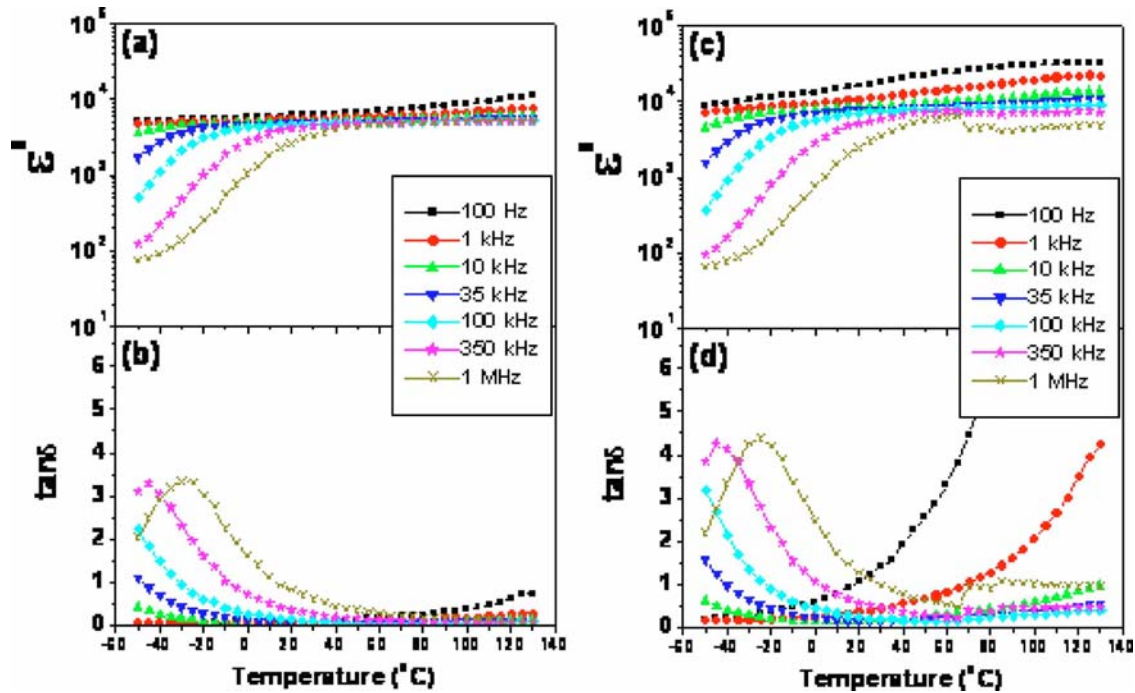


FIG. 4. (Color online) [(a) and (c)] Temperature dependence of ϵ' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. [(b) and (d)] Temperature dependence of $\tan \delta$ for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively.

in the dramatic decrease in ϵ' value. According to the LTNO-2 sample, the increase in $\tan \delta$ at high temperature is mainly due to the effect of dc conductivity.¹⁰ Note that the overall dielectric behavior in the reported samples is similar to that observed in the other prepared LTNO methods,^{10,11} which is in marked contrast to the well-known ferroelectric one, resulting from structure distortion due to a soft-mode

condensation. Therefore, the high dielectric response in our LTNO ceramics might be attributed to the apparent electrically heterogeneous structure in the ceramics.

We have further studied the frequency dependence of the real (ϵ') part and imaginary part (ϵ'') of complex permittivity at various temperatures in order to obtain the underlying mechanism of high- ϵ' response in the LTNO samples, the

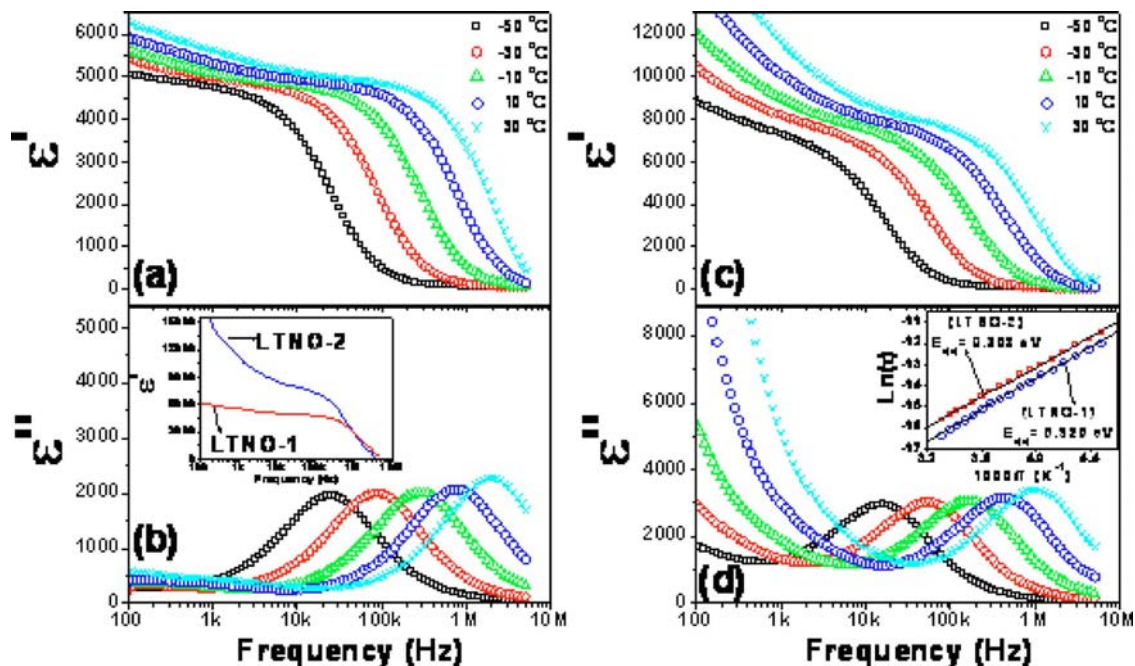


FIG. 5. (Color online) [(a) and (c)] Frequency dependence of ϵ' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. [(b) and (d)] Frequency dependence of ϵ'' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. Inset of (b) shows the comparison of ϵ' at room temperature over the measured frequencies. Inset of (d) demonstrates the Arrhenius plots of the relaxation process.

results are shown in Fig. 5. As demonstrated in Figs. 5(a) and 5(c), the ϵ' shows the high values at low frequencies, and it rapidly decreases if the frequency is sufficiently high. This step decrease shifts to higher frequency with increasing the temperature, corresponding to the movement of the ϵ'' peaks. Such a behavior is typical for the Debye-like relaxation, which for the present work can be attributed to the MW relaxation. The MW relaxation model was usually employed to explain the observed high- ϵ' in electrically inhomogeneous materials.¹⁹ Thus, this may be the most appropriate one to elucidate the origin of high- ϵ' in our LTNO samples due to the different electrical transport between the grain and the GB, as confirmed by the IS study (Fig. 3).

We now turn to see the dielectric relaxation behavior of the LTNO samples, which usually provide important clues for the explanation of the related mechanism.²⁸ The inset of Fig. 5(d) shows the plot of $\ln(\tau)$ versus $1/T$, in which the solid line is the fitted result obeying the Arrhenius law, i.e.,

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (2)$$

where τ_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. τ is calculated from the relations $\omega\tau=1$ and $\omega=2\pi f_p$, where ω is angular frequency and f_p is the characteristic frequency corresponding to the peak of ϵ'' , as displayed in Figs. 5(b) and 5(d). According to the fitted curve in the inset of Fig. 5(d), for the LTNO samples with different grain sizes, the activation energy (E_a) for relaxation process can be obtained. The values of E_a are 0.320 and 0.303 eV for the samples of LTNO-1 and LTNO-2, respectively. From Table I, the activation energies of the conductivity in the grain interiors of the sample of LTNO-1, $E_g \sim 0.324$ and LTNO-2, $E_g \sim 0.315$ eV obtained from Fig. 3(b) are very close to the activation energies required for relaxations. These results imply that the nature of charge carriers responsible for dielectric relaxation peaks and dc conduction belongs to the same category, indicating that the polarization relaxation has a close relation to the conductivity in the grain interior.¹⁹ Consequentially, E_a and E_g are almost the same in value and the polarization process depends on the conductivity of the charge inside the grain. This behavior is consistent with the literature report for LTNO prepared by sol-gel method.¹⁹ According to the IS and dielectric results, here we think that the high- ϵ' response in our LTNO ceramics is mainly due to the MW relaxation caused by the existent of electrically inhomogeneous in microstructure. Such structure is referred to as a core/shell structure, i.e., the LTNO samples consist of semiconducting grains enclosed by insulating boundaries, so the grains and their boundaries give rise to the different electrical response in the impedance formalism.

It is of interest to note that E_a decreases from 0.320 to 0.303 eV with increasing the grain size from 2.67 ± 0.75 to 6.02 ± 2.38 μm , corresponding to the increase in ϵ' , as shown in Table I. As shown in the inset of Fig. 5(b), ϵ' value of LTNO-2 sample is higher than that of LTNO-1 sample over frequency range of 100 Hz–1 MHz. However, ϵ' of both samples is almost the same in value at the frequencies higher than 1 MHz. This is possibly due to the bulk effect.

Obviously, ϵ' increases with the sintering temperature and is accordingly closely related to the polycrystalline microstructure, particularly to the grain size. Thus, the differences in the values of ϵ' and E_a for the LTNO-1 and LTNO-2 samples are strongly affected by their microstructures. All these facts indicate that microstructures play a crucial role in changing the electrical properties and related dielectric behavior. The observed microstructure dependence of dielectric properties is similar to that observed in CCTO ceramics.²⁷

According to the IS results, grain and GB in our LTNO samples have different values of conductivities (σ_g and σ_{GB}) and dielectric permittivities (ϵ'_g and ϵ'_{GB}). Therefore, the complex permittivity in the LTNO system can be described as³⁰

$$\epsilon_g^* = \epsilon_g - j\sigma_g/\omega, \quad (3)$$

$$\epsilon_{gb}^* = \epsilon_{gb} - j\sigma_{gb}/\omega. \quad (4)$$

The total complex permittivity (ϵ^*) can be quantitatively approximated by³⁰

$$\epsilon^* = L \left(\frac{t_g}{\epsilon_g^*} + \frac{t_{gb}}{\epsilon_{gb}^*} \right)^{-1}, \quad (5)$$

where t_g is the particle size of the conducting grain, t_{GB} is the thickness of boundary layer, and $L = t_g + t_{GB}$. Since $L \gg t_{GB}$ and $\sigma_g \gg \sigma_{GB}$, Eq. (5) can be simplified as³⁰

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_g}{a} + \left(\frac{\epsilon_{gb}}{a\delta} \right) \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right), \quad (6)$$

where $a = 1 + \delta\epsilon_g/\epsilon_{gb}$, $\tau = a\epsilon_{gb}/\delta\sigma_g$, and $\delta = t_{gb}/L$.

At zero or very low frequency, the Eq. (6) can be further simplified as

$$\epsilon' = \frac{L\epsilon_{gb}}{t_{gb}}. \quad (7)$$

From the relation in Eq. (7), it is reasonable to propose that the different dielectric permittivity in LTNO-1 and LTNO-2 samples is affected by the grain size. Note that t_{GB} are about the same in value because it depends on the Ti-dopant concentration. It is important to note that the lower in dielectric permittivity in LTNO-1 sample may also be affected by the observed porosity, as shown in the SEM image of Fig. 2(a). However, we believe that the grain size is still the main effect on the dielectric properties of our LTNO ceramics. To support this conclusion, we consider the dielectric permittivity of LTNO-1 ($\epsilon_{\text{LTNO-1}} = 5534$) and LTNO-2 ($\epsilon_{\text{LTNO-2}} = 11187$) at room temperature and 1 kHz and evaluate the ratio of the dielectric permittivity of LTNO-2 and LTNO-1 based on the dimensions of the grain observed in SEM. Since both LTNO-1 and LTNO-2 have the same amount of Ti, the thickness of GB t_{GB} of these two samples may be assumed to be the same. From Eq. (7) and by assuming t_{GB} and ϵ_{GB} to be the same for both the LTNO-1 and LTNO-2, the ratio of the dielectric permittivity of LTNO-2 and LTNO-1 becomes

$$\frac{\varepsilon'_{\text{LTNO-2}}}{\varepsilon'_{\text{LTNO-1}}} = \frac{L_{\text{LTNO-2}}}{L_{\text{LTNO-1}}}. \quad (8)$$

By substituting $L_{\text{LTNO-1}} = 2.67 \pm 0.75 \mu\text{m}$ and $L_{\text{LTNO-2}} = 6.02 \pm 2.38 \mu\text{m}$ into Eq. (8), $\varepsilon'_{\text{LTNO-2}}/\varepsilon'_{\text{LTNO-1}}$ was obtained to be 2.25. This result agrees with the experimental result (i.e., $\varepsilon'_{\text{LTNO-2}}/\varepsilon'_{\text{LTNO-1}} = 11187/5534 = 2.02$).

For the present work, we speculate that high- ε' response in the LTNO samples is attributed to their electrically inhomogeneous structures. When the alternative electric field is applied through the samples, the charge carriers are restricted by the Ti-rich boundary, and thus the opposite charges accumulate at the two edges of the GBs.¹⁹ Consequentially, the polarization formation primarily depends on the accumulation of the charge via conducting in the grain interiors. This provides an extended description for the physical explanation for the underlying polarization. Therefore, the difference in ε' of LTNO samples with different grain size is attributed to the different amount of the accumulated charges at GBs. As well known, these accumulated charges in the LTNO ceramics depend on the concentration of monovalent impurities like Li^+ ions.¹⁰ For both of our samples, however, they have the same chemical composition, but different sintering temperature. Hence, the increase in ε' in the LTNO-2 sample with higher sintering temperature may be attributed to the other free charge carriers but does not related to the affect of the dopant concentration. One may deduce from this assumption that grains made by different sintering conditions could have very different electrical properties. The fact that the higher conduction activation energy of 0.324 eV for the grains in LTNO-1 sample than that of 0.315 eV for LTNO-2 sample may imply that there are lower oxygen vacancies concentration in the grains of LTNO-1 sample than in the grain of LTNO-2 sample. This is reasonable because the LTNO-2 sample was fabricated at the temperature of 1280 °C, which is higher than that of 1200 °C for the LTNO-1. Based on the explanation above, we think that the oxygen vacancies have the influence on the electrical properties of the LTNO ceramics and the contribution to the total dielectric response in a LTNO system. However, the evidence of the presence of oxygen vacancies is beyond the scope of our work, and further work, i.e., the study of heat treatment effects on the oxidizing and/or reducing atmosphere on electrical properties, is needed to make a more detailed explanation for it. It is worth to noting that the lower τ_0 values of the LTNO-1 sample than those of the LTNO-2 sample over the measured temperature is attributed to the shorter distance between the nearest GBs in the LTNO-1 sample compared to the larger grain for the LTNO-2 sample. Thus, the polarization of LTNO-1 sample is fully developed at higher frequency than that of LTNO-2 sample at the same temperature as shown in Fig. 5. This result was also observed in CCTO ceramics.³¹ Additionally, E_{GB} also decreases with increasing the sintering temperature (Table I). This is associated to the ceramic microstructure of LTNO samples. We think that the higher E_{GB} observed in the LTNO-1 sample compared to that of the LTNO-2 sample is attributed to the observed porosity in the LTNO-1 sample. Some of the GB regions are replaced by the porosities (air gaps) in the

LTNO-1 ceramic, and thus the total potential barrier at the GB regions increases. Another possible of such observation is that the defect equilibrium at the GB regions may be modified by the increase of grain size, affecting on the electrical transport at the regions.

IV. CONCLUSION

The high- ε' of LTNO ceramics have been synthesized by a simple thermal decomposition method. The complex impedance spectroscopy indicates that the electrically heterogeneous structures exist in the LTNO ceramics consisting of semiconducting grain and insulating GB. The ε' value of our LTNO ceramics increases with the increase in grain size, and the dielectric response can be well explained by the MW relaxation model. The experimental results indicate that the polarization relaxation has a close relation to the conductivity inside the grain. Our results also reveal that E_a and related E_g and E_{GB} decrease with the increase in grain size. It can be proposed that the different microstructures lead to the chemical change (e.g., oxygen vacancies) inside the grains and at the GBs.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Department of Physics, Ubon Ratchathani University for providing XRD facilities, and the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. P.T. would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) for his PhD scholarship. This work is financially supported by The Thailand Research Fund (TRF) and The Higher Commission Education (HCE), The Ministry of Education, Thailand.

- ¹C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673 (2001).
- ²M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- ³A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
- ⁴C. Masingboon, S. Meansiri, T. Yamwong, P. L. Anderson, and S. Seraphin, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **91**, 87 (2008).
- ⁵S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, and C. L. Wang, *Solid State Commun.* **142**, 281 (2007).
- ⁶D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- ⁷C. Masingboon, P. Thongbai, S. Meansiri, T. Yamwong, and S. Seraphin, *Mater. Chem. Phys.* **109**, 262 (2008).
- ⁸S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202908 (2007).
- ⁹P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **70**, 172102 (2004).
- ¹⁰J. Wu, C. W. Nan, Y. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).
- ¹¹S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Acta Mater.* **55**, 2851 (2007).
- ¹²Y. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5664 (2004).
- ¹³Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao, and C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **72**, 014103 (2005).
- ¹⁴P. K. Jana, S. Sarkar, and B. K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182901 (2006).
- ¹⁵P. K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, and B. K. Chaudhuri, *J. Phys. D* **41**, 065403 (2008).
- ¹⁶Y. J. Hsiao, Y. S. Change, T. H. Fang, T. L. Chai, C. Y. Chung, and Y. H. Chang, *J. Phys. D* **40**, 863 (2007).
- ¹⁷S. Sarkar, P. K. Jana, B. K. Chaudhuri, and H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212905 (2006).

- ¹⁸P. Thongbai, S. Maensiri, and T. Yamwong, *J. Appl. Phys.* **104**, 036107 (2008).
- ¹⁹Y. H. Lin, M. Li, C. W. Nan, J. Li, J. Wu, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032907 (2006).
- ²⁰Y. Lin, R. Zhao, J. Wang, J. Cai, C. W. Nan, Y. Wang, and L. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1808 (2005).
- ²¹T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3129 (2006).
- ²²B. A. Bender and M.-J. Pan, *Mater. Sci. Eng., B* **117**, 339 (2005).
- ²³P. Thongbai, C. Masingboonl, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, and R. Yimnirun, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236208 (2007).
- ²⁴P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, and R. Yimnirun, *J. Appl. Phys.* **103**, 114107 (2008).
- ²⁵T.-T. Fang and C. P. Liu, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).
- ²⁶T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 1321 (2002).
- ²⁷S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **99**, 084106 (2006).
- ²⁸J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1987).
- ²⁹A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* (Wiley, New York, 2003).
- ³⁰I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- ³¹W. Li and R. W. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242906 (2006).
- ³²JCPDS Card No. 78-0429.

Effects of Fe, Ti, and V doping on the microstructure and electrical properties of grain and grain boundary of giant dielectric NiO-based ceramics

Prasit Thongbai,¹ Sarawut Pongha,¹ Teerapon Yamwong,² and Santi Maensiri^{1,a)}

¹Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

(Received 7 September 2008; accepted 23 December 2008; published online 16 January 2009)

We report the giant dielectric response and electrical properties of $\text{Li}_{0.05}\text{B}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ($\text{B}=\text{Fe}$, Ti , and V) ceramics prepared by a polymer pyrolysis route. The giant dielectric response in these materials can be ascribed based on the Maxwell–Wagner polarization and thermally activated mechanisms. It is found that Fe, Ti, and V doping has a strong effect on the microstructure and the conduction of grains and grain boundaries of these NiO-based ceramic systems, which make large contribution to their dielectric properties. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3072356]

Generally, the relationship between the structure of materials and their properties is studied at two different levels of length scale: microscopic and microstructural levels. Thus, the inhomogeneities within macroscopically homogeneous ceramic materials can be classified as microscopic and microstructural inhomogeneities. Lattice defects and the grain growth are possible causes for these two inhomogeneities, respectively.¹

In recent years, high permittivity Bi/Pb-free dielectric materials with good thermal stability particularly attracted ever-increasing attention for their practical applications in microelectronics such as capacitors and memory devices. High-permittivity $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramic system (where $\text{A}=\text{Li}$, Na , and K and $\text{B}=\text{Ti}$, Al , Ta , and Si) is one of the most important high-permittivity materials that has been intensively researched in recent years.^{2–8} It is widely accepted that a high dielectric permittivity (ϵ') of these materials is attributed to the Maxwell–Wagner (MW) polarization mechanism based on the existence of the inhomogeneities of grain, grain boundary (GB), and defects within the materials.^{9–11} Interestingly, the dielectric properties and related electrical response of these NiO-based systems can be tuned by changing the composition of the additives of A and B ,^{2,9} which normally have the effects on the grain and GB properties, respectively. However, it has been reported that the Ti content in the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ system also has a strong effect on the transport properties inside the grain, which should be attributed to the fact that some part of Ti entered into the NiO crystal lattice. Moreover, it was found that the dielectric properties of NiO-based ceramics depended on the sintering temperature¹² and the feature of microstructure.⁷

In this work, we studied the effects of the microstructure, grain, and GB modifications on the giant ϵ' properties of the $\text{Li}_{0.05}\text{B}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ($\text{B}=\text{Fe}$, Ti , and V) ceramics. The results suggested that Fe, Ti, and V dopings had great impact on the microstructure and the electrical transports of the grains and GBs, which are major contributions on the giant ϵ' response in these materials.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, and acrylic acid were employed as

starting raw materials. The polycrystalline $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO) ceramic sample was prepared by a polymer pyrolysis route. First, stoichiometric amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$, and LiNO_3 were dissolved in 10 g of acrylic acid aqueous solution (acrylic acid: $\text{H}_2\text{O}=70:30$ wt %) under constant stirring and heating at 100 °C. Second, a small amount (0.5 g) of 5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ aqueous solution as the initiator was added to the mixed acrylic acid solution to promote the polymerization. Then, the gel precursor was dried at 350 °C for 1 h. The dried gel was ground and later calcined at 700 °C for 5 h in air. The LTNO powder was pressed into pellet of 9.5 mm in diameter and $\sim 1\text{--}2$ mm in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, this pellet was sintered at 1280 °C for 4 h in air. The $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LVNO) and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LFNO) samples were also prepared by the same method, but $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ were used instead of $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ for the preparation of LVNO and LFNO, respectively.

X-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1450VP, UK) with energy dispersive x-ray spectrometer (EDS) were used to characterize the phase composition and microstructure of the NiO-based ceramics. XRD patterns (not presented) confirm a main phase of NiO in all samples with no diffraction peaks of possible impurity phases. The sintered ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shaped samples. The dielectric and electrical responses of the samples were measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over wide range of frequency (100 Hz–10 MHz) and temperature (from -60 to 150 °C) at the oscillation voltage of 1.0 V. Each measuring temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 °C.

Figures 1(a)–1(c) show surface morphologies of the LFNO, LTNO, and LVNO ceramic samples, indicating that Fe, Ti, and V dopings have a remarkable effect on their microstructures. The mean grain sizes of the LFNO, LTNO, and LVNO samples are 3.3 ± 0.9 , 4.8 ± 2.0 , and 46 ± 14 μm , respectively. The observed abnormal grain growth in the LVNO sample is attributed to a typical liquid phase of their microstructure, which usually contribute to form grain-to-grain bridges and to eliminate intergrain pores. The effect of

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: sanmae@kku.ac.th.

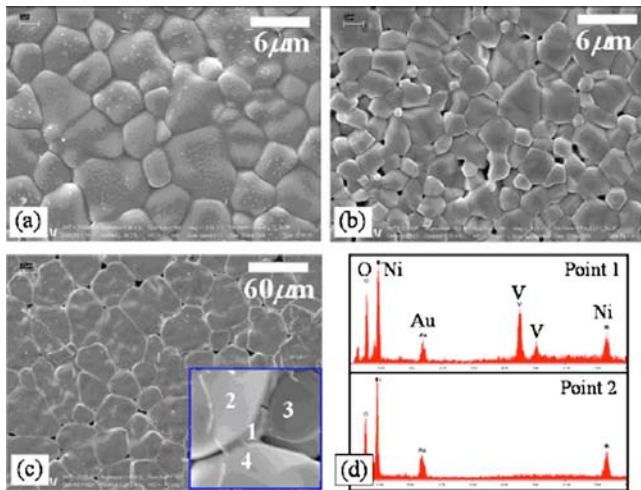


FIG. 1. (Color online) SEM images of the surfaces for the samples of (a) LTNO, (b) LFNO, and (c) LVNO; inset of (c) shows the fractured surface of the LVNO sample. (d) EDS spectra of the grains and GB for the LVNO sample.

V-dopant on the microstructure of ceramics has also been observed in V-doped ZnO system. It was caused by the relatively low melting points of V and the related second phase.^{13,14}

The inset of Fig. 1(c) illustrates the fracture surface of the LVNO sample, showing the obvious grain and GB structures. The EDS measurements of the grain (point 2) and GB (point 1) of the LVNO sample, as shown in Fig. 1(d), reveal the V-rich at the GB but not in the grain. The EDS spectra at points 3 and 4 (not shown) are similar to that detected at point 2, i.e., no corresponding peak of V observed. Therefore, the shells of the grains of these three samples could be regarded as Fe-, Ti-, and V-rich boundaries, while the core of the grains is part of Li-doped NiO particles. Thus, dielectric properties of these ceramics might be ascribed by the MW polarization.

Figure 2(a) demonstrates the frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ of the samples of LFNO, LTNO, and LVNO at room temperature, showing the giant ϵ' (10^4 – 10^5) response in all samples. The LTNO sample has the lowest ϵ' among these three samples over the measured frequency range, corresponding to the observed lowest value of $\tan \delta$. The ϵ' of the LVNO sample is slightly higher than that of the LFNO sample, and interestingly its $\tan \delta$ is lower than that of the LFNO sample at below and above frequency 10^4 Hz. The small step decrease in the LVNO sample at the frequency at about 10^4 Hz might be attributed to the heterogeneous relaxation such as defect-induced polarization.⁷ Figure 2(b) illustrates the temperature dependence of ϵ' of the LVNO sample at the selected frequencies. The temperature independence of ϵ' can be observed at frequency below 100 kHz. However, with increasing frequency, ϵ' drops dramatically to the low values at low temperatures, and such step decrease moves to the higher temperature range with increasing frequency. This is a suggestion of the thermally excited relaxation process. The overall dielectric behavior is similar to those observed in other NiO-based ceramics,^{2,6} which is in marked contrast to the well-known ferroelectric one resulting from the structure distortion due to the soft-mode condensation.

Figures 3(a) and 3(b) display the complex impedance plane plots of the LVNO and LTNO samples, respectively.

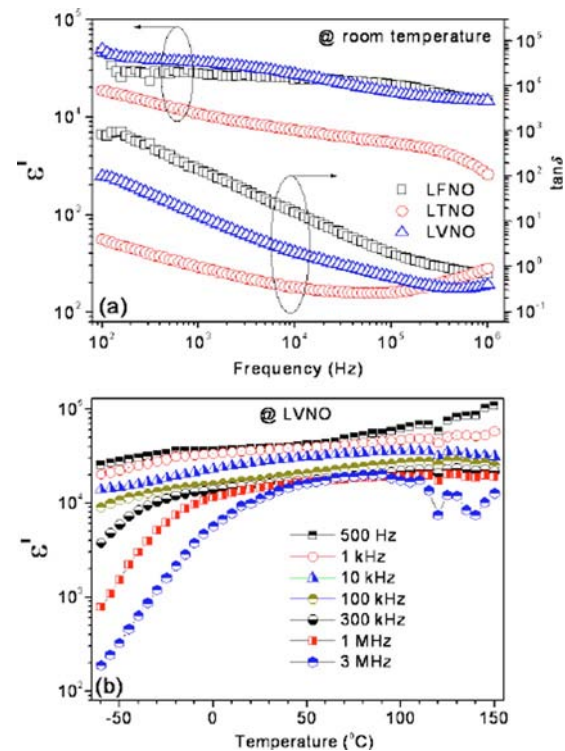


FIG. 2. (Color online) (a) Frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ at room temperature of the LTNO, LFNO, and LVNO samples. (b) The temperature dependence of ϵ' at selected frequencies for the LVNO sample.

The impedance semicircles become larger with the decrease in temperature, and when the temperature is sufficiently low, the other impedance semicircles of the LTNO sample can be observed [inset of Fig. 3(b)]. The observed two semicircles suggest the existence of the electrical inhomogeneities in the LTNO ceramic. Accordingly, the observed semicircles at lower and higher temperatures in the LTNO sample can be assigned to the effects of the charge transport within the grain and GB. Note that the impedance semicircles at low temperature cannot be observed in the LVNO sample and the LFNO sample (not shown). This is because the electrical

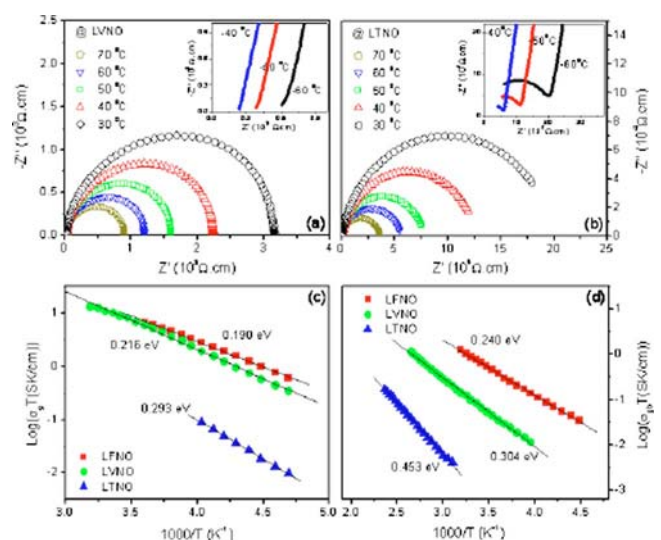


FIG. 3. (Color online) The complex impedance plane plots for the samples of (a) LVNO and (b) LTNO at various temperatures. Insets show the corresponding impedance spectra at low temperatures. (c) and (d) are the Arrhenius plots of the conductivities of the grains and GBs, respectively.

responses of grains in both samples shift out of the measured frequency range. However, we can assign the nonzero intercepts at low temperatures to the effects of the grains.¹⁵ Consequently, the core/shell model is appropriate for further analysis. According to the polaron theory, the temperature dependence of the conductivity (σ) is, with a temperature dependence prefactor, ascribed as^{5,9}

$$\sigma \propto T^{-1} \exp(-E/k_B T), \quad (1)$$

where E is the conduction activation energy and k_B and T are the Boltzmann constant and the absolute temperature, respectively. Generally, the GB effect on electric conductivity may originate from a GB potential barrier,⁹ which should be ascribed by the Fe-, Ti-, and V-rich boundaries for our NiO-based systems. Based on the RC model,¹⁵ the resistances of the grain and GB can be obtained at various measuring temperatures. According to the fitted curves using Eq. (1) for the LFNO, LVNO, and LTNO samples shown in Figs. 3(c) and 3(d), the conduction activation energies inside the grain (E_g) and at the GB (E_{gb}) can be estimated—the values of E_g are 0.190, 0.216, and 0.293 eV, while the values of E_{gb} are 0.240, 0.304, and 0.453 eV for the samples of LFNO, LVNO, and LTNO, respectively. These results indicate that the grain and GB of these materials have different characteristics of electrical transport.

As previously reported,¹⁶ the different valence states of A in the $A_{0.03}\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.87}\text{O}$ ($A=\text{K}^+$, Mg^{2+} , and Y^{3+}) materials had a remarkable effect on the dielectric properties of NiO-based ceramics, which should be mainly attributed to the large variation in E_g values. In the present work, the different observed values of E_g and E_{gb} of these three NiO-based ceramics imply that the Fe, Ti, and V doping have remarkable effects on both grain and GB conductivities. Such various E_g values observed in the LTNO and LFNO samples may be caused by the substitution of some parts of Ti^{4+} (0.68 Å) and Fe^{3+} (0.64 Å) ions into the Ni^{2+} (0.69 Å) ion sites in the NiO crystal lattice, which induces the different defects (i.e., $\text{Fe}_{\text{Ni}}^\bullet$ and $\text{Ti}_{\text{Ni}}^{\bullet\bullet}$) in the grain interiors.^{9,17} The different electrical properties of these two samples can suitably be referred to as the microscopic inhomogeneity effect. On the other hand, the V-doping is most likely to present only at GBs to form a second liquid phase, as clearly seen in Figs. 1(c) and 1(d). Subgrains usually develop inside larger grains and affect the mobility of charge carriers and the dielectric response at different frequencies.¹⁸ This would be responsible for the observed highest low-frequency ϵ' of the LVNO ceramic among these three samples. These results indicate that the microstructural inhomogeneity has a strong effect on the electrical properties of the NiO-based ceramics. Additionally, the relaxation activation energies (E_a) of the LVNO (0.224 eV) and LTNO (0.287 eV) samples are almost the same as their E_g values (data not shown). E_a of the LFNO ceramic with the smallest E_g cannot be obtained because its dielectric relaxation peak shifts out of the measured temperature range. Therefore, it is suggested that the observed lowest ϵ' of the LTNO sample among these three samples and such disappeared relaxation peak of the LFNO sample are due to the fact that the polarization relaxation in these three samples has a close relation to the conductivity inside the grains. Therefore, it is reasonable to suggest that the Fe, Ti, and V dopants have significant effects on both the microstructure and the electrical transports inside the grain and at the GBs,

which leads to the different dielectric responses in these NiO-based ceramics. These different ceramic properties can be ascribed to both microscopic and microstructural inhomogeneities, which should be due to the differences in the valence state and the melting point of the dopants, respectively.

We now turn to see the effects of Fe, Ti, and V doping on the GB conductivity in the NiO-based ceramics. Lin *et al.*¹⁷ reported the positive values of the Seebeck coefficient of Fe-doped NiO samples, indicating that holes are major carriers in these samples. In the case of the LFNO sample, we think that the different concentrations of the holes at the grains and GBs might be attributed to the effects of Li-doped NiO and Fe-doped NiO, respectively. This is responsible for the slight difference between E_g and E_{gb} in the LFNO sample. Thus, the different values of E_{gb} in our NiO-based ceramic samples could be attributed to the difference in the intrinsic properties of the GBs, which are affected by the dopants.

In conclusion, the giant ϵ' permittivity $\text{Li}_{0.05}\text{B}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ($B=\text{Fe}$, Ti , and V) ceramics have been investigated. The giant ϵ' response and related electrical properties of these materials are studied as functions of frequency and temperature. Our results reveal that Fe, Ti, and V dopings have great effects on both microstructure and electrical properties of the grains and GBs, resulting in the giant ϵ' response in these materials. The giant ϵ' behavior of these NiO-based ceramics can be explained based on the MW polarization and thermally activated mechanisms.

P.T. and S.P. would like to thank The National Science and Technology Development Agency for financial support of their studies through the TGIST and YSTP Programs, respectively. This work is financially supported by the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education, Thailand.

¹C.-W. Nan, *Prog. Mater. Sci.* **37**, 1 (1993).

²J. Wu, C.-W. Nan, Y.-H. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).

³S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Acta Mater.* **55**, 2851 (2007).

⁴Y.-H. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5664 (2004).

⁵Y.-H. Lin, L. Jiang, R. Zhao, and C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **72**, 014103 (2005).

⁶P. K. Jana, S. Sarkar, and B. K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182901 (2006).

⁷P. K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, B. K. Chaudhuri, and D. Phys., *Appl. Phys. (Berl.)* **41**, 065403 (2008).

⁸Y. J. Hsiao, Y. S. Change, T. H. Fang, T. L. Chai, C. Y. Chung, and Y. H. Chang, *J. Phys. D* **40**, 863 (2007).

⁹Y.-H. Lin, M. Li, C.-W. Nan, J. Li, J. Wu, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032907 (2006).

¹⁰Y.-H. Lin, R. Zhao, J. Wang, J. Cai, C.-W. Nan, Y. Wang, and L. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1808 (2005).

¹¹P. Thongbai, S. Tangwanchaoen, T. Yamwong, and S. Maensiri, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 395227 (2008).

¹²P. Thongbai, T. Yamwong, and S. Maensiri, *J. Appl. Phys.* **104**, 074109 (2008).

¹³J. K. Tsai and T. B. Wu, *J. Appl. Phys.* **76**, 4817 (1994).

¹⁴Z. He, Y. Ueda, and M. Itoh, *J. Cryst. Growth* **297**, 1 (2006).

¹⁵D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).

¹⁶B. Cheng, Y.-H. Lin, A. Mei, J.-N. Cai, C.-W. Nan, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142903 (2008).

¹⁷Y.-H. Lin, J. Wang, J. Cai, M. Ying, R. Shao, M. Li, and C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **73**, 193308 (2006).

¹⁸T. T. Fang and C. P. Liu, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).

Electrical responses in high permittivity dielectric (Li, Fe)-doped NiO ceramics

Prasit Thongbai,¹ Teerapon Yamwong,² and Santi Maensiri^{1,a)}

¹*Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand*

²*National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand*

(Received 1 March 2009; accepted 25 March 2009; published online 17 April 2009)

Electrical properties of giant-permittivity core/shell structured $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ (LFNO) are studied as functions of frequency, temperature, and dc bias. Three electrical responses of depletion surface (DS), grain boundary (GB), and bulk grain are detected in the LFNO ceramics. The DS and GB effects can be separated by removing the surface samples, whereas the grain effect is extracted by applying dc bias. It is found that the interfacial polarizations at the DSs and GBs are suppressed by applied voltages. Our results suggest that the polarization relaxation in the LFNO ceramics is closely related to the electrical response inside the grains. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3120567]

It is generally believed that the presence of insulating layers in polycrystalline ceramics has remarkable effects on their electrical properties, and they are usually used to design ceramic properties for practical applications. The effects of insulating layers, e.g., depletion surfaces (DSs), grain boundaries (GBs), and internal domains within the bulk grain, on high dielectric properties of materials are often observed. For example, the existence of these three insulating layers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics have an influence on the giant dielectric permittivity (ϵ') of the CCTO.^{1–3} The Maxwell–Wagner (MW) polarization (interfacial polarization) at these insulating layers has, therefore, been used to ascribe the giant ϵ' response in this material. For (A,B)-doped NiO ceramics (A=Li, Na, K and B=Ti, Si, Al, Ta, V, Fe),^{4–9} it is widely accepted that the giant ϵ' response in these ceramics is associated with their heterogeneous microstructure, consisting of semiconducting grains (A-doped NiO) and insulating GBs (B-rich insulating boundaries). It is interesting that the dielectric properties and the related electrical response of these NiO-based systems can be modified by varying the composition via additions of A and B.^{4,10} Most recently, we found that the dielectric properties of (Li, Ti)-doped NiO ceramics system depended on both sintering temperature and grain size.¹¹ The presence of oxygen vacancies and the existence of internal domains might be responsible for these observations. These results imply that both DS and bulk grain effects may have impacts on the electrical and dielectric properties of these NiO-based ceramics. However, the experimental results supported these are still missing.

In this paper, the effects of insulating layers on the electrical properties of high-permittivity $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ (LFNO) ceramics are investigated. The results reveal that the electrical responses in the DSs, GBs, and grains have significant effects on the electrical properties of the LFNO ceramics. The evident DS effect is proved by removing the sample surface layer, while the bulk grain effect is identified by applying dc bias. The close relationship between the relaxation mechanism and the electrical transport inside the grains is observed.

The polycrystalline $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ceramic samples were prepared by a polymer pyrolysis method. Details about the sample preparation were given elsewhere.⁹ The sintered LFNO samples were characterized by x-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands), Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Hitachi S-4700, Japan). XRD patterns (did not show) confirmed a main phase of NiO in both samples. However, the second phase of NiFe_2O_4 could only be observed in the XRD pattern of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample. The dielectric and electrical properties of both as samples (before polished) and polished samples were measured using a Hewlett-Packard 4194A impedance gain phase analyzer over a frequency ranging from 100 Hz to 10 MHz and an oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over a temperature ranging from -50 to 200°C using an inbuilt cooling-heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K. Silver paint was used as the electrodes. Throughout this paper, we assigned symbols of LFNO-1Be and LFNO-2Be for the as-sintered samples of $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ceramics and LFNO-1Af and LFNO-2Af for the sintered samples with surface polishing of $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ceramics.

Figure 1 reveals the fractured surface of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ceramic sample, showing obvious structure consisting of grains and GBs. Interestingly, the EDS analysis, inset of Fig. 1, shows that the lower relative intensity of Fe is detected at the white core regions (points 2 and 5), but it is high at the hilly dark regions (points 1, 3, and 6). According to the XRD and ESD analyses, it is reasonable to suggest the existence of the core/shell structure in the LFNO ceramics, consisting of semiconducting core grains (e.g., Li-doped NiO)¹⁰ and Fe-rich insulating GBs (e.g., NiFe_2O_4). The existent core/shell structure in the NiO-based ceramics was also be observed in the (Li, Si)-, (Li, V)-, and (Li, Ti)-doped NiO ceramic systems.^{6,9,10} It is worth noting that the Fe-dopant is also rich on the outmost sample surfaces, as displayed in the inset (b).

^{a)}Electronic addresses: sanmae@kku.ac.th and santimaensiri@gmail.com.

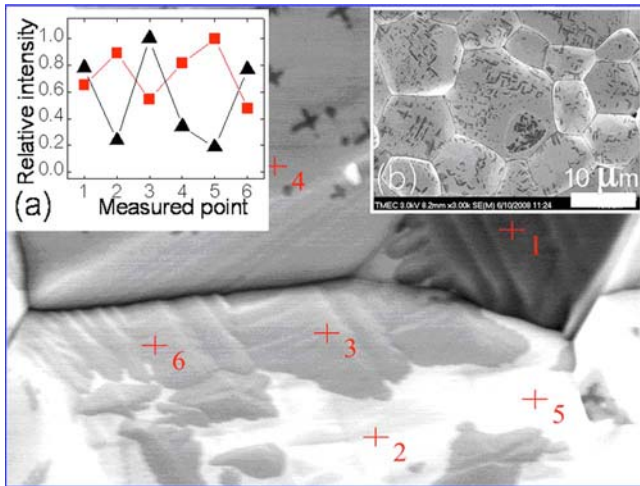


FIG. 1. (Color online) Fractured surface of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample. Inset (a) shows Ni (■) and Fe (▲) element profiles obtained from the EDS spectra at different points. Inset (b) is a SEM image of surface morphology.

It is clearly seen from Fig. 2 that the DS has a significant influence on the high dielectric properties of the LFNO ceramics. As illustrated in Fig. 2, after the LFNO-1Be sample was polished evenly from both sides, the decrease in ϵ' and the exponential increase in the loss tangent ($\tan \delta$) were observed in the polished- LFNO-1Be sample (LFNO-1Af sample). Under an applied electric field, some mobile charges in the inner part of the bulk LFNO ceramics may be blocked by the DS. Thus, the MW polarization is produced by the accumulated charges at the interface between the insulating DS layer and the inner part. After the DSs were removed, these accumulated charges are free and they become mobile charge carriers. Consequently, the polarization at the DS does not response, which causes decrease in the total polarization. On the other hand, the observed exponential increase in $\tan \delta$ is suitably attributed to the dc conductivity effect. It is interesting that the LFNO-1Af sample still exhibits the high ϵ' response, implying that there may be other polarizations contributing to the dielectric responses in the LFNO-1Af sample.

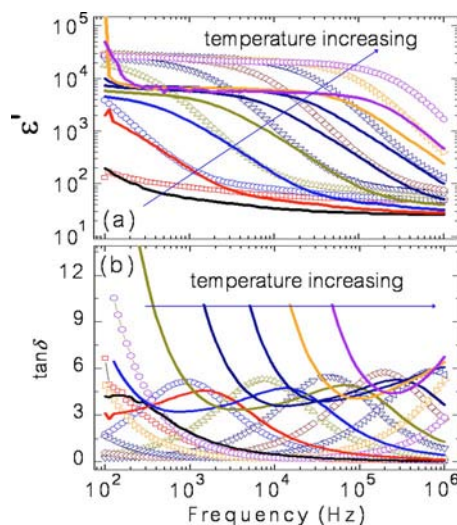


FIG. 2. (Color online) Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) $\tan \delta$ for LFNO-1Be (symbols) and LFNO-1Af (solid lines) samples at various temperatures from -40 to 200 °C with the step increase in temperature is 30 °C.

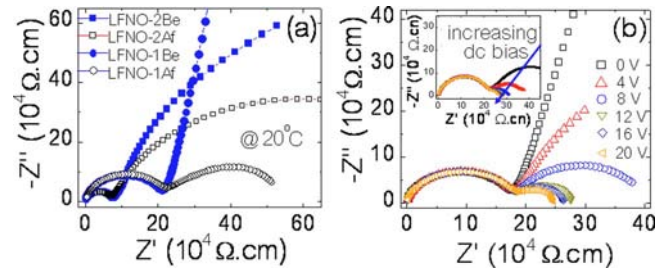


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra of LFNO samples before and after surface polishing at 20 °C. (b) Impedance spectra as a function of dc bias of LFNO-1Be. Inset shows impedance spectra of LFNO-1Af.

Although the DSs were removed, the relaxation $\tan \delta$ peaks still appear and the activation energy for relaxation process (E_a) remains almost constant, i.e., $E_a = 0.483$ eV (0.419 eV) and 0.468 eV (0.411 eV) for the LFNO-1Be (LFNO-2Be) and LFNO-1Af (LFNO-2Af) samples, respectively. Therefore, the E_a values of the LFNO ceramics may actually be affected by the relaxation in the inner part of the LFNO ceramics. This is similar to that observed in the CCTO ceramic,³ which was clearly explained based on the different electrical conductivities between the DS and inner part due to the difference in oxygen concentration between them. This might be responsible for the formation of the insulating DS layer in the LFNO ceramics. Moreover, the DS effect may also be attributed to the fact that the shells of the grains are the NiFe_2O_4 phase, which is rich on the outmost surface layers of the LFNO ceramic samples [inset (b) of Fig. 1].

Figure 3(a) shows the impedance spectra of the as-sintered LFNO and polished-LFNO ceramic samples, proving the DS effect on their electrical properties. It is clear that after the DSs of the as-sintered samples were removed, the arcs of the polished-LFNO samples (LFNO-1Af and LFNO-2Af samples) at lower frequencies decreased, whereas the arcs at higher frequencies remained constant. These results strongly indicate that the enhanced arcs in the low frequency range contain two overlapped arcs, and thus the DS and GB effects are roughly separated. Consequently, it is reasonable to suggest that there are three sets of electrical responses in the LFNO ceramics, i.e., DS, GB, and bulk grain responses. Based on the above analysis, it is clearly proved from Fig. 3(b) that the interfacial polarizations of the DSs and GBs are suppressed by applying dc bias, whereas the bulk polarization is independent of the biases. This suppression of the interfacial polarization is similar to that observed in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayers.¹²

Figure 4 demonstrates the effect of dc bias on the frequency dependence of ϵ' for the LFNO-1Af sample at room temperature. It is found that the ϵ' values below 10^4 Hz decrease with the increase of applied voltage, corresponding to the decrease in the capacitance of GBs,^{12,13} which is being accompanied by the decrease in R_{GB} [inset of Fig. 3(b)]. These results suggest that, with increasing the applied voltage, the accumulated charge carriers are becoming more and more overcome the potential barrier at the GBs, implying that these accumulated charge carriers become mobile charges. Consequently, the intensity of the space charge polarization at this region is decreased by the increase in the applied voltage, while the conductivity increases due to the increase in the mobile charge. This is confirmed by the ob-

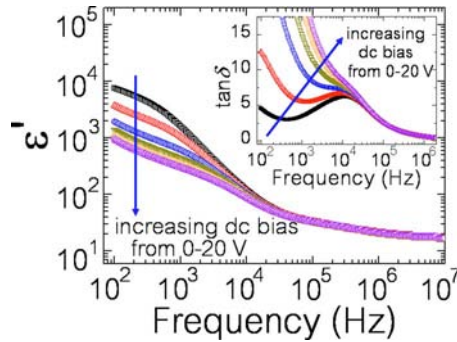


FIG. 4. (Color online) Frequency dependence of ϵ' at various applied voltages at room temperature for LFNO-1Af sample. Inset shows its frequency dependence of $\tan \delta$ at different applied voltages.

served exponential increase in $\tan \delta$ at the highest applied voltage, as shown in the inset of Fig. 4. When the applied voltage increases over 20 V, the dc bias is over limit balance (over 20 V) due to the large leakage current, which results from the large conductivity in the bulk ceramics.

Figure 5 displays the frequency dependence of the imaginary parts Z'' of complex impedance at selected temperatures, in which Z'' plots usually highlight phenomena characterized by the large resistance.¹⁴ Two thermally activated electrical responses are observed at lower and higher frequencies—both shift to higher frequency with increasing the temperature. To identify these electrical responses, the frequency dependence of Z'' has been studied as a function of dc bias. As illustrated in the inset of Fig. 5, both the peak height and frequency of the Z'' peak of the electrical response at the lower frequency are strongly dependent of the applied voltage, but not for the higher-frequency electrical response. As a result, the lower- and higher-frequency electrical responses are suitably identified to the GB and bulk effects, respectively. Moreover, it was found that the plots of $(Z'')_{\max}$ frequency and versus $1000/T$ follow the Arrhenius law, (does not present). The estimated activation energies of the LFNO-1Af (LFNO-2Af) were found to be 0.454 (0.408) and 0.444 (0.506) eV for the bulk grains and GBs, respectively. The two activation energies of the electrical responses in the LFNO-1Af sample are similar to its relaxation activation energy. However, the activation energies of the grain electrical response in the LFNO-2Af and its relaxation are almost the

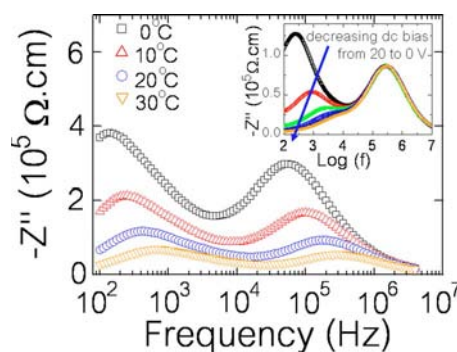


FIG. 5. (Color online) Frequency dependence of Z'' at various temperatures for LFNO-1Af sample. Inset shows the frequency dependence of Z'' at different applied voltages for LFNO-1Af sample.

same in value, while its activation energy of the GB is larger than that of the relaxation activation energy. Therefore, it is appropriate to suggest that the relaxation mechanism in the LFNO ceramics has a close relation to the conductivity inside the grains. Lin *et al.*,¹⁵ reported that the dc conduction activation energy of pure-NiO ceramics could be increased by doping with Fe ions, which was attributed to the effects of Fe_{Ni} defects and the nickel vacancies. This might be responsible for the observed large relaxation activation energy in the LFNO ceramics comparing to the other NiO-based ceramics systems.^{6,9–11} With the larger conduction activation energy, the dielectric relaxation of the LFNO ceramics are hardly activated by thermal. Thus, the polarization should fully be responded at higher temperatures. From these points of view, we think that the relaxation behavior of the NiO-based ceramics can be adjusted by varying the semiconductivity of grains. Note that the increase of GB conduction activation energy of the LFNO-2AF sample might be associated with the accumulation of NiFe_2O_4 phase at the GB, as revealed in Fig. 1.

In conclusion, the high dielectric permittivity LFNO ceramics were investigated as functions of frequency, temperature, and dc bias. Three thermally activated electrical responses were observed at the DSs, GBs, and bulk grains. The effects of the DS and GB were separated by removing the surface samples, whereas the applied dc bias was used to identify the electrical response of the bulk grain. It was found that the interfacial polarizations of the DSs and GBs could be suppressed by the applied voltage, but not for the bulk polarization.

The authors would like to thank the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. P.T. would like to thank the TGIST for his Ph.D. scholarship. This work was financially supported by the Thailand Research Fund and The Commission on Higher Education, Thailand.

¹D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).

²S. Y. Chung, I. L. D. Kim, and S. J. L. Kang, *Nature Mater.* **3**, 774 (2004).

³C. C. Wang and L. W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042906 (2006).

⁴J. Wu, C.-W. Nan, Y.-H. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).

⁵Y.-H. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5664 (2004).

⁶Y.-H. Lin, L. Jiang, R. Zhao, and C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **72**, 014103 (2005).

⁷Y. J. Hsiao, Y. S. Change, T. H. Fang, T. L. Chai, C. Y. Chung, and Y. H. Chang, *J. Phys. D* **40**, 863 (2007).

⁸P. K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, and B. K. Chaudhuri, *J. Phys. D* **41**, 065403 (2008).

⁹P. Thongbai, S. Pongha, T. Yamwong, and S. Maensiri, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 022908 (2009).

¹⁰Y.-H. Lin, M. Li, C.-W. Nan, J. Li, J. Wu, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032907 (2006).

¹¹P. Thongbai, T. Yamwong, and S. Maensiri, *J. Appl. Phys.* **104**, 074109 (2008).

¹²C. C. Wang, M. He, F. Yang, J. Wen, G. Z. Liu, and H. B. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192904 (2007).

¹³M. Guo, T. Wu, T. Liu, S.-X. Wang, and X.-Z. Zhao, *J. Appl. Phys.* **99**, 124113 (2006).

¹⁴W. Li and R. W. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242906 (2006).

¹⁵Y.-H. Lin, J. Wang, J. Cai, M. Ying, R. Zhao, M. Li, and C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **73**, 193308 (2006).

Giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li}, \text{Ti})$ -doped NiO composites subjected to postsintering annealing and compressive stress

Prasit Thongbai,¹ Santi Maensiri,^{1,a)} Teerapon Yamwong,² and Rattikorn Yimnirun³

¹Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

(Received 22 August 2007; accepted 29 March 2008; published online 9 June 2008)

We report the effects of postsintering annealing in argon and compressive prestress on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ composites in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz. After postsintering annealing, all compounds investigated still display a Debye-like relaxation, which can be interpreted based on the Maxwell–Wagner model. The dielectric behavior and the effect of compressive prestress of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ after annealing are closely related to the oxygen vacancies in the grain boundaries. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2937238]

I. INTRODUCTION

Giant dielectric ceramics with good thermal stability and Ba/Pb-free have recently attracted much attention due to their potential applications in microelectronics such as capacitors and memory devices. Giant-permittivity dielectric response with weakly temperature-dependent permittivity has been observed in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ($\epsilon' \sim 10^4$ for polycrystalline ceramics and $\epsilon' \sim 10^5$ for single crystals),^{1–3} NiO-based ceramic ($\epsilon' \sim 10^4\text{--}10^5$),^{4–8} $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ ($\epsilon' \sim 10^4$),⁹ and CuO ($\epsilon' \sim 10^4$).¹⁰ Most recently, our group¹¹ reported the giant values of $\epsilon' \sim 10^5$ observed in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics reinforced with 10 mol % of 39 nm $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ (LTNO) nanoparticles. The dielectric behavior of these composites exhibits Debye-like relaxation, which can be explained based on the Maxwell–Wagner model, and the dielectric dispersions of the composites arise from the internal barrier layer capacitor (IBLC) effect.^{12,13}

Interestingly, the colossal dielectric constant of $\sim 10^6$ at room temperature can also be obtained in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ after annealing in argon at 1000 °C for 6 h, and this enhancement was attributed to the increase in concentration of oxygen vacancies and hence charge carriers.¹⁴ The influence of postsintering annealing on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ was further investigated by Wang and Zhang.^{15,16} They showed that the annealing treatment on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in reducing (nitrogen) and oxidizing (oxygen) atmospheres has strong effects on dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. These results support the results reported in Ref. 14 and strongly suggest that the concentration of oxygen plays an important role in the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. In addition to its interesting dielectric property, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ has remarkably strong nonlinear current-voltage characteristics without the addition of dopants.¹³ These excellent properties render this material particularly attractive for a wide range of applications. However, in some practical applications, dielectric ceramics may be subjected

to mechanical or thermal stresses causing changes on their properties. A prior knowledge of how the material properties change under different load conditions is therefore crucial for proper design of a device and for suitable selection of materials for a specific application. Despite that fact, material constants used in many design calculations are often obtained from a stress-free measuring condition, which in turn may lead to incorrect or inappropriate device designs.

Most recently, we observed that postsintering annealing in argon for 5 h leads to a significant increase in ϵ' for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, which is closely related to the oxygen vacancies.¹⁷ The dielectric properties of the argon-annealed samples were also found to change significantly with the applied compressive stress (the absolute change can reach 25% at a maximum stress of 130 MPa), which could be explained by the stress-induced aging mechanism.¹⁷ The stress dependence of the permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based ceramics has not been thoroughly studied. Herein, we investigate the influences of the postsintering annealing in argon and compressive prestress on the giant dielectric properties of the $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} \cdot x\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ (CCTO-LTNO) composites sintered in air at 1100 °C for 16 h.

II. EXPERIMENT

The sample preparations of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} \cdot x\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ($x=0, 0.1, 0.25$, and 0.5) composites are given in our previous publication.¹¹ The dimensions of the samples were ~ 12 mm in diameter and ~ 3 mm in height. Here, we assign symbols of CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO, and 50%LTNO, for the sintered samples of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} \cdot x\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$, with $x=0, 0.1, 0.25$, and 0.5 , respectively. A postsintering annealing process was carried out in flowing argon (99.999% purity) at 1000 °C for 5 h, and we assign symbols of CCTO-Ar, 10%LTNO-Ar, 25%LTNO-Ar, and 50%LTNO-Ar, for the sintered samples of CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO, and 50%LTNO, after argon annealing. The sintered ceramics were characterized by x-ray diffraction (XRD) (Philips PW3710, The Netherlands)

^{a)}Electronic address: santimaensiri@gmail.com and sanmae@kku.ac.th.

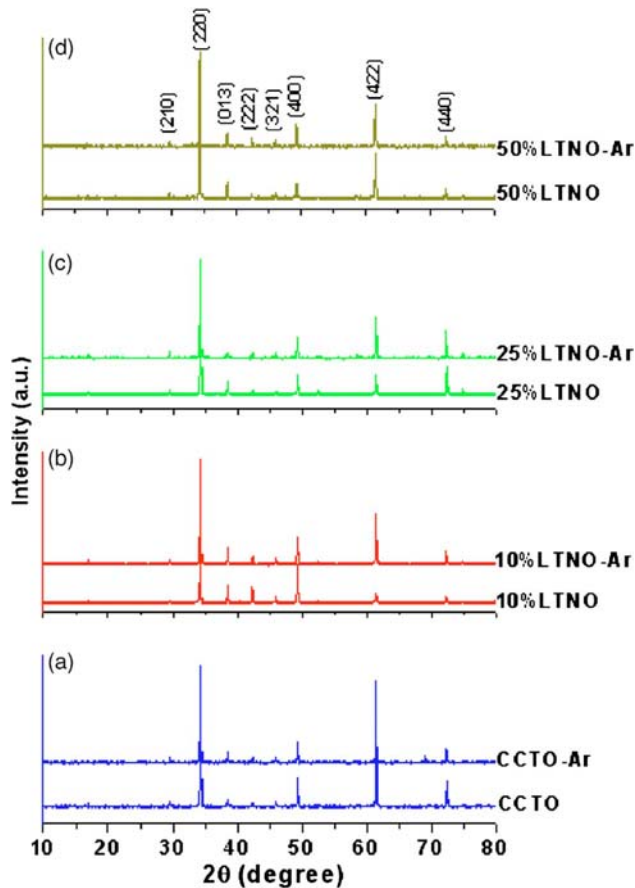


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of the sintered materials of CCTO and CCTO-LTNO before and after annealing at 1000 °C for 5 h under flowing argon. (a) CCTO, (b) 10%LTNO, (c) 25%LTNO, and (d) 50%LTNO.

and scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1450VP, UK). The frequency and temperature dependences of dielectric properties for the as-sintered samples were measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer. Silver paste was used as the electrode, and it was coated on both surfaces of the sample and dried overnight. The dielectric properties of the samples after postsintering annealing were measured under the influence of the compressive stress through spring-loaded pins connected to an inductance capacitance impedance (LCZ) meter (Hewlett Packard 4276A) at the frequency of 100 kHz at room temperature (25 °C). The details of the system are described elsewhere.¹⁸

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows XRD patterns of the sintered ceramics before and after postsintering annealing, confirming only a main phase of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in all the samples with no diffraction peaks of LTNO and other possible impurities such as TiO_2 , CuO , CaTiO_3 , and NiTiO_3 . The values of lattice parameter a calculated from XRD spectra are shown in Table I; these values are close to 0.7391 nm of that reported in literature.¹ Higher concentrations of LTNO did not result in any noticeable shift in lattice parameter, suggesting that the added LTNO is most likely present in the microstructure either in the grain boundaries or as a second phase. Moreover,

TABLE I. Lattice parameter a and activation energies (E_a) for CCTO-LTNO ceramics before and after postannealing sintering.

Materials	Lattice parameter (nm)		Activation energy (eV)	
	Before	After	Before	After
CCTO	0.7385	0.7391	0.112	0.112
10%LTNO	0.7385	0.7391	0.112	0.112
25%LTNO	0.7388	0.7389	0.116	0.112
50%LTNO	0.7387	0.7392	0.116	0.112

the values of lattice parameter of the CCTO-LTNO composites after postsintering annealing also did not result in any noticeable shift in lattice parameter. Their values show little change, which is comparable to the values of samples before postsintering. These results indicate that the postannealing sintering treatments did not change the crystal structure—the structure of all samples remains cubic and centric.

Microstructures of the sintered composites ceramics were revealed by SEM. The samples were fractured in order to observe their composite morphologies. Figures 2(a)–2(d) show SEM micrographs of the sintered samples revealing polycrystalline grains with estimated grain sizes of 9.0 ± 1.9 , 8.8 ± 1.7 , 12.4 ± 2.8 , and 13.4 ± 2.7 μm for CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO, and 50%LTNO, respectively. No change in grain size of the samples before and after annealing was observed. It is important to note that the thickness of grain boundary cannot be accurately measured by SEM technique. However, the thickness of grain boundary was estimated to about 50–200 nm for CCTO ceramic. It is seen from the backscattered electron images of the fracture surfaces of the samples [Figs. 2(e)–2(h)] that a large portion of porosity increases with increasing amount of LTNO, as can be clearly observed in the microstructures of 25%LTNO and 50%LTNO. The LTNO nanoparticles distribute inhomogeneously and form clusters or agglomerates and locate between grain boundaries of CCTO matrix (indicated by arrows). It is noted that no diffraction peaks of LTNO and the other possible layer is impurities were detected by XRD, but the inhomogeneous distribution of LTNO was observed by the backscattered SEM images of the fracture surfaces of the CCTO-LTNO composites. This indicates that the outmost layer of the composites is LTNO and other possible impurity deficient. Similar observation was reported for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composites having the Ag deficient in the outmost layer and Ag rich in the inner part of the composites.¹⁹

Figure 3 shows the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') parts of dielectric dispersion for the Ar-annealed samples, measured at -50 °C over the frequency range of 100 Hz–1 MHz. It is clearly seen from Fig. 3(a) that all of the samples exhibit the giant dielectric constant ($\epsilon' \sim 1 \times 10^4$ – 3.5×10^4) below the relaxation frequency ($f < 100$ kHz). The drastic decrease in the real parts of dielectric spectra of all samples is seen in the frequency range above 20 kHz, accompanied by the appearance of corresponding peaks in the imaginary parts of dielectric spectra, as shown in Fig. 3(b). Moreover, the relaxation peak in all samples shifts to higher frequency at a higher temperature (not shown). The dielectric behavior of all

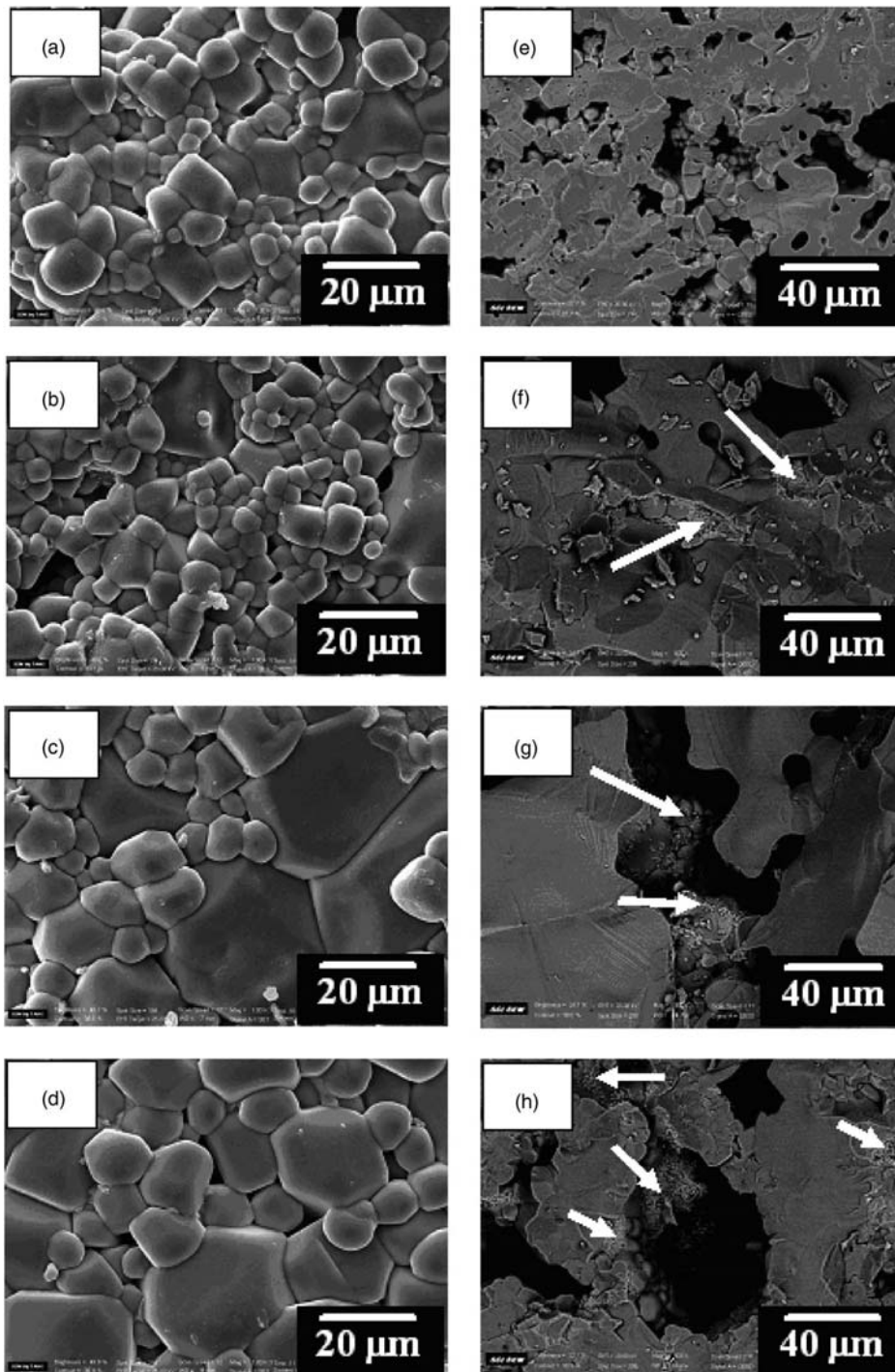


FIG. 2. SEM micrographs of the ceramic samples sintered in air at 1100 °C for 16 h: (a) CCTO, (b) 10%LTNO, (c) 25%LTNO, and (d) 50%LTNO; (e)-(d) show the backscattered SEM micrograph of fracture surface of CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO, and 50%LTNO, respectively.

samples after postsintering annealing still exhibits a Debye-like relaxation similar to that of the as-sintered samples. The dielectric behavior of the nonannealed and annealed samples can be interpreted based on the Maxwell–Wagner model and their dielectric dispersions arise from the IBLC effect.^{11,17} This behavior is also similar to that observed in $\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$ ceramics reported in literatures.^{2,17,20–22}

The E_a values of the low-temperature relaxation determined from the slopes of Arrhenius plot of $\log \tau$ vs $1/T$ [the inset of Fig. 3(b)] were obtained to be ~ 0.112 eV for all of the Ar-annealed samples. Annealing in argon results in a slight decrease in E_a values of the 25%LTNO-Ar and

50%LTNO-Ar, whereas the E_a values of CCTO-Ar and 10%LTNO-Ar do not change with annealing treatment and show the same value of 0.112 eV. This value is comparable to the reported values of 0.067,²³ 0.08,^{12,24} 0.093,²⁵ 0.059–0.076,²⁶ and 0.084–0.132 eV (Refs. 20 and 22) for the grains of $\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$. The E_a values are also tabulated in Table I. Based on the Maxwell–Wagner model, it is seen that the E_a of the dielectric process is approximately equal to that of the grain conduction process.^{17,21} Thus, the postsintering annealing does not change the electrical properties of the part of grains in CCTO matrix.

Figure 4 shows the dielectric constant (ϵ') and loss tan-

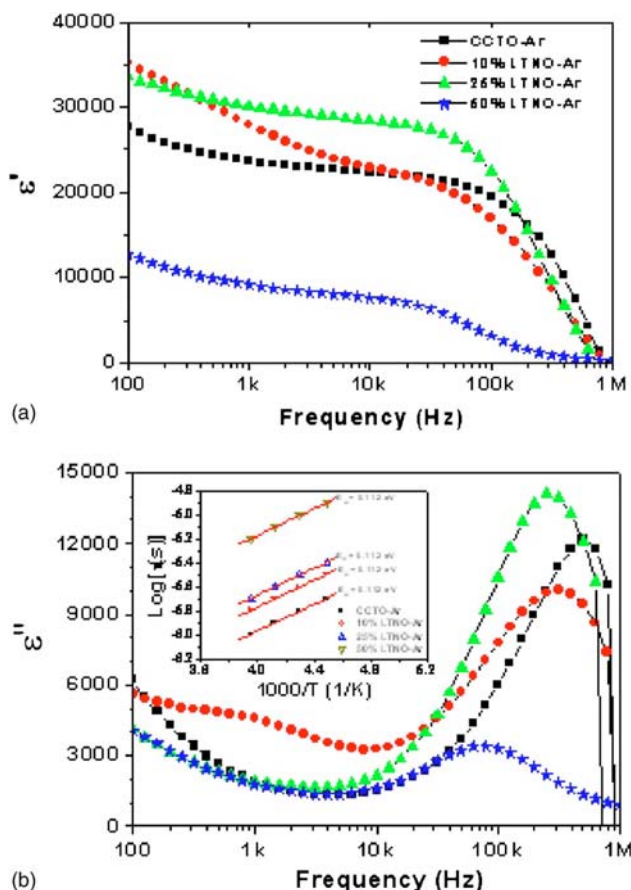


FIG. 3. (Color online) The frequency dependence of dielectric dispersions of CCTO ceramic and CCTO-LTNO composites after postsintering annealing in argon at 1000 °C measured at -50 °C. (a) the real part ϵ' and (b) the imaginary part ϵ'' . The inset displays the Arrhenius plot of $\log \log(\tau)$ vs $1000/T$.

gent ($\tan \delta$) of CCTO and CCTO-Ar, 25%LTNO, and 25%LTNO-Ar. Figure 4(a) shows a significant increase in ϵ' at low frequency for the CCTO after postsintering annealing (CCTO-Ar), accompanied by the increase in $\tan \delta$ at the same frequency range. At high frequency, the ϵ' value of CCTO-Ar gradually decreases to the ϵ' value of CCTO. For the 25%LTNO and 25%LTNO-Ar [Fig. 4(b)], the ϵ' values of these composite samples show a little change after annealing. The dramatic increase in ϵ' for CCTO-Ar is closely related to the oxygen vacancies, as previously reported.¹⁷ Annealing the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sample in argon atmosphere at high temperature would increase the concentration of the oxygen vacancies and thus increase ϵ' values, as obtained in the nitrogen-annealed $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ reported by Wang and Zhang.¹⁶

At present, the extrinsic effect of IBLC is widely accepted as the origin of the giant dielectric response in both (Li, Ti)-doped NiO (Refs. 4 and 5) and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.^{12,13,15–17,20–27} However, many aspects for the origin of semiconducting grains and insulating grain boundary regions for CCTO ceramics remain unclear. Li *et al.*²⁸ proposed that the grain and grain boundary regions in CCTO ceramics may consist of the same phase but with slightly different compositions. Sinclair *et al.*¹² reported that heat

treatment of CCTO pellets in N_2 at 1000 °C caused a significant change in electrical properties at room temperature, in which the resistance of grain boundary (R_{gb}) decreased by two orders of magnitude but the resistance of grain remained unchanged. They proposed a plausible explanation that the semiconductivity of the grains arises from a small but significant loss of oxygen during ceramic processing in air at high temperatures, whereas furnace cooling allows reoxidation to occur along the grain boundary regions, which converts these regions into insulators. From this proposal, it implied that the grain boundary region (the shell of grain) of CCTO ceramic is the nonoxygen vacancy region. Interestingly, the low- R_{gb} value of the sample after heat treatment in N_2 can be reverted to the high- R_{gb} value of the as sample by annealing in oxygen.²⁹ From these results, it is strongly believed that the electrical properties of grain boundary have a close relation to the stoichiometry of oxygen at this region. Therefore, the difference in dielectric properties for our CCTO and CCTO-Ar is greatly affected by the oxygen vacancies at the grain boundary. These indicate that an oxygen at the grain boundary for our CCTO ceramic has been oxidized during annealing treatment in argon, and the reoxidation process during furnace cooling has been limited by annealing in this reducing atmosphere. Hence, the thickness of grain boundary layers for the CCTO-Ar has reduced to a thinner layer compared to CCTO.

In our previous work,¹⁷ the dielectric behavior of CCTO has been interpreted based on the Maxwell–Wagner model. From this model, Liu *et al.*²¹ estimated the dielectric constant of bulk CCTO, i.e., $\epsilon'_s \approx \epsilon_{gb}(d_g + d_{gb})/d_{gb}$, where ϵ_{gb} is the dielectric constant of grain boundary layer, and d_g and d_{gb} are the thicknesses of grain and grain boundary layers, respectively. Therefore, the increase in the dielectric constant of CCTO-Ar is possibly due to the decrease in its d_{gb} . Bueno *et al.*³⁰ used dielectric spectroscopy to examine CCTO to demonstrate that at low frequency, the contribution of the grain boundary can be separated from the total dielectric response. At present, we propose that the increment of ϵ' for CCTO-Ar at low frequency is contributed by grain boundaries, which arise from the loss of oxygen and limited reoxidation during furnace cooling. This suggests that the annealing treatment modifies the defect equilibrium at this region. At high frequency, the ϵ' of CCTO-Ar slightly changes, as compared to the ϵ' of CCTO. This corresponds to the unchanged value of E_a for the grains of the samples before and after postsintering annealing. In contrast, the values of ϵ' and $\tan \delta$ for the 25%LTNO-Ar are unchanged with Ar annealing over the measured frequencies. We think that annealing in argon does not cause a significant change in the total polarization at the grain boundary of the 25%LTNO-Ar because there are LTNO nanoparticles located between grain boundaries of the CCTO matrix.¹¹ This suggests that the LTNO has more contribution on polarization at this region than the grain boundary of CCTO matrix.

Figures 5(a) and 5(b) show the stress dependent dielectric properties of CCTO-Ar and 25%LTNO-Ar, respectively. It is clearly observed that the dielectric properties of both samples change significantly with applied compressive stress. The absolute change of ϵ' can reach 16% and 7% at

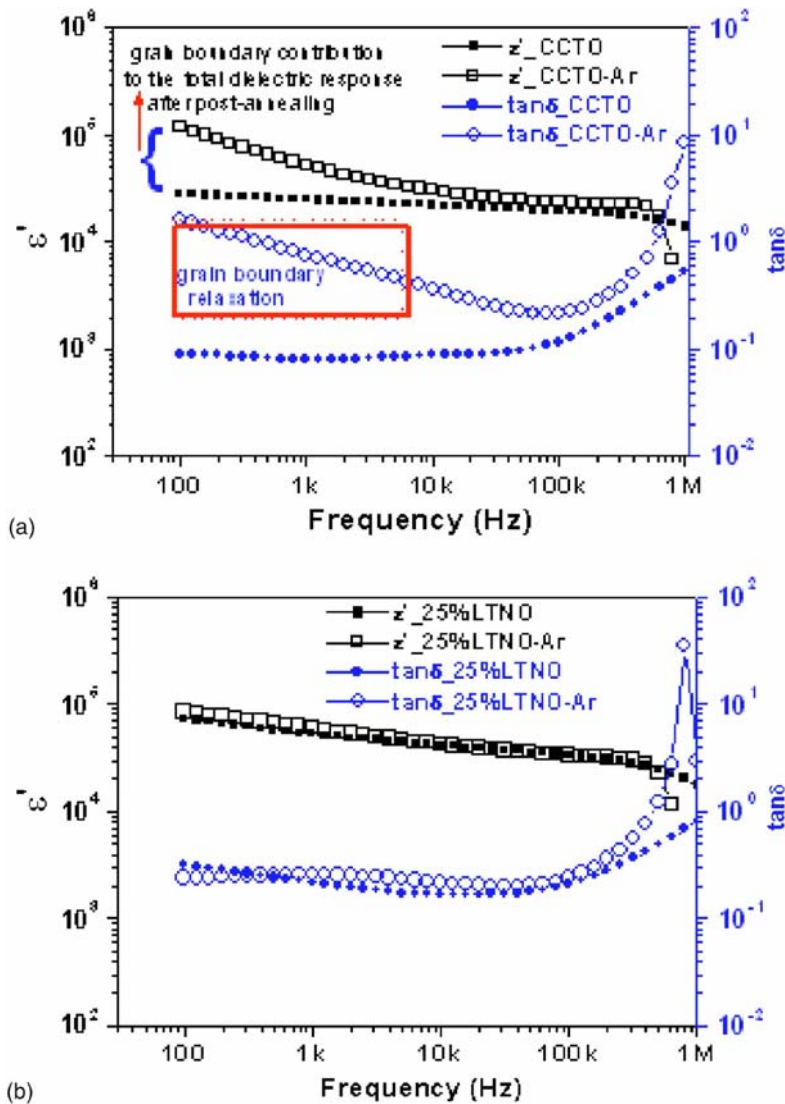


FIG. 4. (Color online) Room temperature ϵ' and $\tan \delta$ of (a) CCTO and (b) 25%LTNO, before and after postsintering annealing.

the maximum stress of 130 MPa for CCTO-Ar and 25%LTNO-Ar, respectively. However, the changes in dielectric properties with the stress in the CCTO-Ar and 25%LTNO-Ar follow opposing trends. For the CCTO-Ar, both ϵ' and $\tan \delta$ increase with increasing stress and interestingly continue to decrease upon the reduction of the applied stress [Fig. 5(a)]. On the other hand, the dielectric properties of the 25%LTNO-Ar sample decrease when the stress is increased in the range of 0–40 MPa, and beyond this range, ϵ' and $\tan \delta$ are almost unchanged with compressive stress [Fig. 5(b)]. As previously discussed,¹⁷ the CCTO-Ar possesses very much higher concentration of the oxygen vacancies in the grain boundaries, as compared to the 25%LTNO-Ar. With lower concentration of oxygen vacancies, 25%LTNO-Ar should contain more mobile dipoles that can easily be activated by the applied stress. Hence, this leads to a stress-induced aging mechanism,^{17,31} which results in the decrease in ϵ' and $\tan \delta$ at the low stress level. In the case of the CCTO-Ar, with very high concentration of the oxygen vacancies, there are competing mechanisms between the stress-induced aging and the elastic deformation. Initially, with the stress-induced aging mechanism still dominat-

ing, most of the oxygen vacancies come to rest at the grain boundaries and stabilize the stress influence, as it is observed that the dielectric properties are rather stable at a lower stress level.^{17,31} A further increase in the compressive stress may result in a slight decrease in the grain boundary thickness. The effective dielectric properties of this ceramic, which can be regarded as the IBLC,¹² therefore increase, and the decrease in the effective dielectric properties follows with the reduction of the stress, as observed in Fig. 5(a). Here, we attribute that the differences in the absolute change of ϵ' under compressive stress are closely related to the concentration of oxygen vacancies in the grain boundary.

IV. CONCLUSION

In conclusion, the giant dielectric behaviors of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ composites subjected to postsintering annealing and compressive stress were investigated. The dielectric behavior of all samples after postsintering annealing still exhibits a Debye-like relaxation. A significant increase in ϵ' was observed for CCTO-Ar at low frequency, whereas an unchange

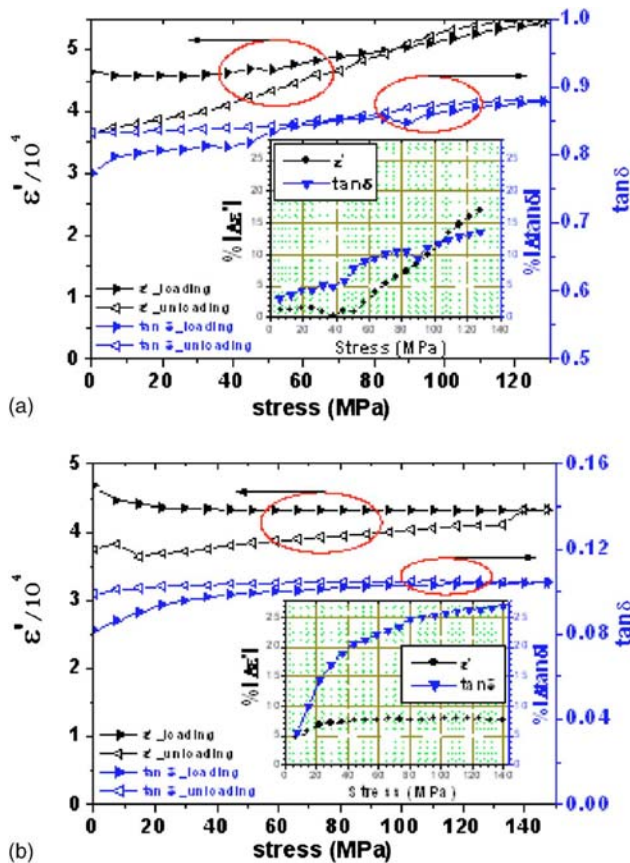


FIG. 5. (Color online) Compressive stress dependence of ϵ' and $\tan \delta$ at a frequency of 100 kHz for the samples of (a) CCTO-Ar and (b) 25% after annealing at 1000 °C for 5 h under flowing argon. The insets of Figs. 5(a) and 5(b) show the absolute change (%) of ϵ' and $\tan \delta$. Here, $\%|\Delta\epsilon'|$ and $\%|\Delta\tan\delta|$ are defined as $[(\epsilon'_\sigma - \epsilon'_0)/\epsilon'_0] \times 100(\%)$ and $[(\tan\delta_\sigma - \tan\delta_0)/\tan\delta_0] \times 100(\%)$, respectively, where $(\epsilon'_\sigma, \epsilon'_0)$, and $(\tan\delta_\sigma, \tan\delta_0)$, are the dielectric constants and dissipation factors with the applied compressive stress and without the applied compressive stress, respectively.

in ϵ' was observed for 25%LTNO-Ar. The dielectric properties of both CCTO-Ar and 25%LTNO-Ar samples change significantly with the applied compressive stress, and this can be explained by the stress-induced aging mechanism. The different bases in dielectric behaviors of the two ceramics can be explained by the level of concentration of oxygen vacancies in the grain boundaries after postsintering annealing.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is financially supported by The Thailand Research Fund (TRF), and The Commission on Higher Educa-

tion (CHE), The Ministry of Education, Thailand. P.T. would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) for his PhD scholarship.

- ¹M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- ²A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardela, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
- ³C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673 (2001).
- ⁴J. Wu, C. W. Nan, Y. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).
- ⁵S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Acta Mater.* **55**, 2851 (2007).
- ⁶Y. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5664 (2004).
- ⁷P. K. Jana, S. Sarkar, and B. K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182901 (2006).
- ⁸Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao, and C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **72**, 014103 (2005).
- ⁹X. Kuang, C. Bridges, M. Allix, J. B. Claridge, H. Hughes, and M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **18**, 5130 (2006).
- ¹⁰S. Sarkar, P. K. Jana, B. K. Chaudhuri, and H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212905 (2006).
- ¹¹S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202908 (2007).
- ¹²D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- ¹³S. Y. Chung, I. L. D. Kim, and S. J. L. Kang, *Nat. Mater.* **3**, 774 (2004).
- ¹⁴B. A. Bender and M. J. Pan, *Mater. Sci. Eng., B* **117**, 339 (2005).
- ¹⁵C. C. Wang and L. W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042906 (2006).
- ¹⁶C. C. Wang and L. W. Zhang, *Phys. Rev. B* **74**, 024106 (2006).
- ¹⁷P. Thongbai, C. Masingboonl, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, and R. Yimnirun, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236208 (2007).
- ¹⁸R. Yimnirun, P. J. Moses, R. J. Mayer, and R. E. Newnham, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3429 (2003).
- ¹⁹C. C. Wang, Y. J. Yan, L. W. Zhang, M. Y. Cui, G. L. Xie, and B. S. Cao, *Scr. Mater.* **54**, 1501 (2006).
- ²⁰S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **99**, 084106 (2006).
- ²¹J. Liu, Y. Sui, C. G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, *Chem. Mater.* **18**, 3878 (2006).
- ²²J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li, and J. F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 142901 (2005).
- ²³L. Zhang and Z. J. Tang, *Phys. Rev. B* **70**, 174306 (2004).
- ²⁴A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, and D. C. Sinclair, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1439 (2004).
- ²⁵G. Chiodelli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, and P. Lupotto, *Solid State Commun.* **132**, 241 (2004).
- ²⁶D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, and C. B. Azzoni, *J. Solid State Chem.* **177**, 4494 (2004).
- ²⁷C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, P. Anderson, and S. Seraphin, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **91**, 87 (2008).
- ²⁸M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232903 (2006).
- ²⁹T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 10 (2006).
- ³⁰P. R. Bueno, M. A. Ramirez, J. A. Varela, and E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 191117 (2006).
- ³¹R. Yimnirun, M. Unruan, Y. Laosiritaworn, and S. Ananta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3097 (2006).



Correlation between giant dielectric response and electrical conductivity of CuO ceramic

Prasit Thongbai^a, Teerapon Yamwong^b, Santi Maensiri^{a,*}

^a Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

^b National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2008

Accepted 17 June 2008 by A.H. MacDonald

Available online 20 June 2008

PACS:

68.37.Hk

77.22.Ch

77.22.Gm

77.84.Bw

Keywords:

A. Insulators

C. Crystal structure

C. Grain boundaries

D. Dielectric response

ABSTRACT

The correlation between high dielectric response and electrical conductivity in CuO ceramic was investigated. The dielectric dispersion was in good agreement with the Debye-like relaxation model at low temperature, but it deviated from the model at low frequencies as the temperature increased. High- ϵ' response in our CuO ceramic was attributed to the contributions of grain and GB corresponding to the grain and GB conductivity relaxations, respectively. The conductivity of GB was found to increase with increasing dc bias.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

In recent years, high dielectric materials have been attracting much attention due to their potential applications in the micro-electronic industry. These materials include $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [1–11], $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ [12,13], and CuO [14]. Among them, CuO is of great interest because it is a low cost, lead free environmentally friendly material, and is simple compound which is easy to prepare in the pure form and is available commercially on a large scale [15]. So far, only a few studies have reported on the dielectric properties and the origin of high- ϵ' of CuO ceramics [14–16]. Most recently, we reported the giant dielectric constant ϵ' of $\sim 2.8 - 3.7 \times 10^4$ observed in high purity CuO (99.999%) ceramics with grain sizes of 4.57 ± 1.71 and $9.57 \pm 3.01 \mu\text{m}$ [17]. The ϵ' and E_a were found to increase with an increase in grain size, due to the different electrical properties in the grains. The high dielectric response observed in these CuO ceramics can be described by the IBL model. We also observed that the resistance of grain boundaries (R_{gb}) and the dielectric constant of the CuO samples decrease with increasing dc bias due to the decrease of grain boundaries capacitance, whereas the resistance of grains (R_g) remains constant.

It is known that the measurements of ac conductivity can provide the underlying mechanisms of relaxation and also give a

straightforward method to separate the contributions of grain, GB, and electrodes through their frequency and/or temperature dependent response characteristics [18]. Understanding of ac conduction mechanisms can describe the grain and GB contributions to the overall electrical conductivity of materials. To date, only a few studies have reported on the ac conductivity response of high- ϵ' CuO ceramic, which is closely related to the formation of high permittivity in CuO ceramic.

In this study, we report the relationship between high- ϵ' response and electrical conductivity in CuO ceramic. The results indicate that both the grain and GB contributions are responsible for the high- ϵ' value at low and high temperatures, respectively. Both contributions have connections with the apparent grain and GB conductivity relaxations, respectively. Our results also demonstrate that the conductivity of GB strongly increase with increasing the dc bias.

High purity CuO (99.999%, Cerac) powder was used to fabricate a polycrystalline CuO ceramic. The CuO powder was pressed into disk and then sintered at 920 °C for 10 h. The sintered CuO ceramic was characterized by X-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1450VP, UK). The disk-shaped ceramic sample was polished and electroded by silver paint on both sides. It was allowed to dry overnight. The dielectric response of the sample was measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202222; fax: +66 43 202374.

E-mail addresses: sanmae@kku.ac.th, santimaensiri@gmail.com (S. Maensiri).

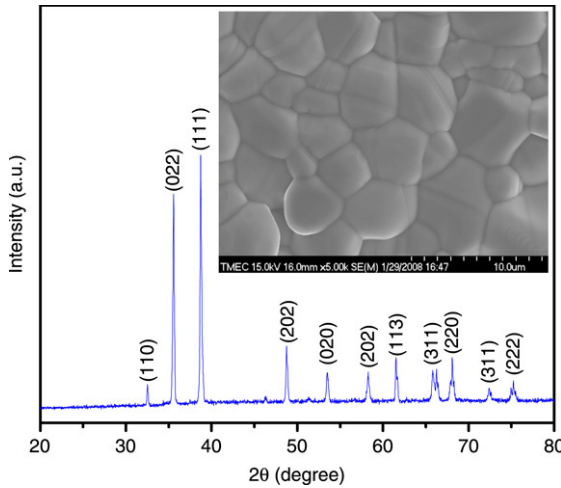


Fig. 1. XRD pattern of polycrystalline CuO ceramic; inset is the SEM micrograph of the surface for CuO ceramic.

over the frequency ranging from 1 kHz to 1 MHz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature ranging from 213 to 353 K using an inbuilt cooling–heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K.

Fig. 1 shows XRD pattern of the CuO ceramic, confirming a main phase of monoclinic CuO (JCPDS card no. 80-0076). As illustrated by the SEM image in the inset of Fig. 1, the CuO ceramic is dense having obvious grain and GB structures. The mean grain size is about 4.57 ± 1.71 μm .

Fig. 2(a) shows frequency dependence of giant- ϵ' as a function of temperature. It is seen that ϵ' shows a Dabye-like relaxation, i.e., ϵ' decreases dramatically at the frequency where ϵ'' shows a relaxation peak, and the relaxation peak in the sample shifts to higher frequency at higher temperature (does not present). This implies that the polarization may fully develop at sufficiently low applied frequencies at fixed temperature, but if the frequency of the applied field is too high then the field is reversed before the polarization responds. However, when the temperature is high, the rate of polarization formed is quick, and thus the relaxation occurs in high frequency. Normally, dielectric relaxation can be empirically described by Debye-like or Cole–Cole relaxation [19]. To understand the physical nature of the giant- ϵ' as mentioned above, the frequency dependence of giant- ϵ' was plotted, and these data were fitted to the Cole–Cole equation:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

where ϵ_s and ϵ_∞ are respectively the static and high frequency limits of dielectric permittivity, τ is the relaxation time, and α is a constant ($0 \leq \alpha \leq 1$). For an ideal Debye relaxation, $\alpha = 0$. If $\alpha > 0$, it implies that the relaxation has a distribution of relaxation times, leading to a broader peak shape than a Debye peak. As shown in Fig. 2(a), a nearly monodispersive nature of dielectric relaxation is observed in our CuO ceramic with a very small α parameter (0.05–0.07). The rapid decrease in τ (from 4.70 to 0.22 μs) with increasing temperature (from 213 to 293 K) is suggestive of an increasing dipole density and faster polarization process [12]. From the fitted results, the dielectric relaxation in CuO ceramic can be concluded as a nearly Debye relaxation, which is attributed to the dipole relaxation related to the defects in the grain interiors or other motions which do not involve long-range displacement of mobile charge carriers [16]. Note that, at low temperature the experimental curves are quite well fitted using Eq. (1). However, with increased temperature, a disagreement between them could

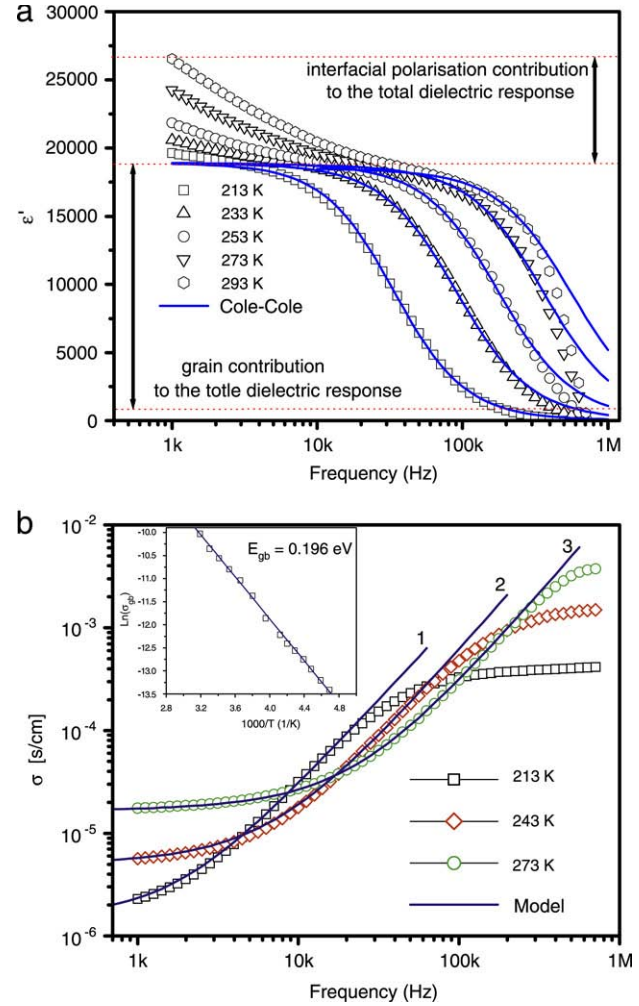


Fig. 2. (a) The frequency dependence of ϵ' for CuO ceramic at various temperatures; the solid lines represent calculated values of Eq. (1), assuming a Cole–Cole model. (b) ac conductivity as a function of frequency at various temperatures of CuO ceramics and the solid lines 1–3 are the fittings according to Eq. (2); inset is the Arrhenius plot of the conductivity of the grain boundary.

be observed at low frequencies. This might be attributed to the GB effect, and it can be responsible for up to 30% (at 1 kHz and 293 K) of the total ϵ' of CuO ceramic.

To clarify the electrical conductivity in our polycrystalline CuO ceramic, electrical properties were further characterized by ac conductivity. As demonstrated in Fig. 2(b), there are two plateaus of behavior. First, the plateau at higher frequencies with the conductivity does not increase rapidly at high frequency and is referred to as the bulk conductivity relaxation [20]. This region shifts to higher frequencies as the temperature increases and it moves out of the frequency range of our experiment at higher temperatures (>273 K). Second, at low frequencies, another plateau can be observed. Here, it is referred to as the GB conductivity relaxation [18], and this can be ascribed by the relation

$$\sigma = \sigma_{gb} + A_1 f^p + A_2 f^q, \quad (2)$$

where σ_{gb} is GB conductivity and the parameter A_1 , A_2 , p , and q are constants. In Eq. (2), the $\sigma_{gb} + A_1 f^p$ term describes the grain-boundary conductivity relaxation [21]. With f increasing, the conductivity of CuO ceramic changes from the GB conductivity relaxation to the bulk conductivity relaxation [21]. In Fig. 2(b), the solid lines 1–3 are the fitting curves according to Eq. (2). Interestingly, we have observed that the exponents p and q

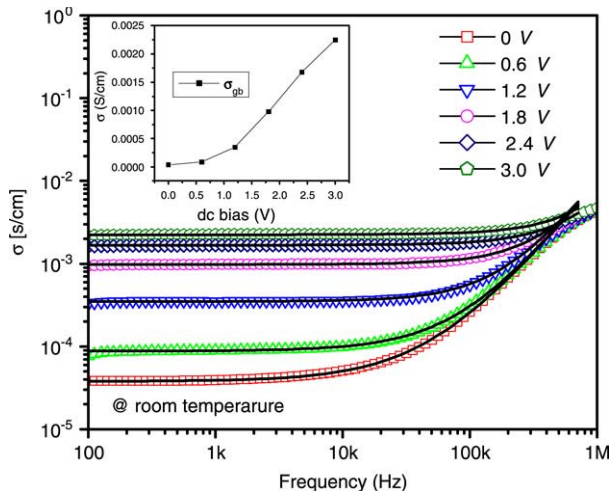


Fig. 3. Frequency dependence of conductivity σ at room temperature under different dc bias electric field for CuO ceramic; inset is the frequency dependence of σ_{gb} for under 0–3 V dc bias.

vary from 0.85 to 0.94 and 1.69 to 2, respectively. The value of A_1 increases from 7.8×10^{-10} to 2.5×10^{-9} S/cm, while the value of A_2 decreases from 4.8×10^{-12} to 1.5×10^{-14} as temperature increases from 213 to 323 K. Note that the fitted σ_{gb} values followed Arrhenius-like equation (inset of Fig. 2(b)), $\sigma = \sigma_1 \exp(-E_a/k_B T)$ [20], and the activation energy for conduction at GB was obtained to be 0.196 eV. This value is little higher than that of the activation energy required for relaxation, 0.184 eV (does not present) which τ is obtained from the fitted values using Eq. (1).

The influence of dc bias on ac conductivity of CuO ceramic was also studied, as presented in Fig. 3. The solid lines 1–3 are the experimental results showing curves fitted according to Eq. (2). The underlying fitted σ_{gb} values, shown in the inset of Fig. 3, increase from 3.80×10^{-5} to 2.25×10^{-3} S/cm as the dc bias increases from 0 to 3 V, revealing the strong electric field dependent nature of σ_{gb} .

We now turn to see the relationship between the observed high- ϵ' and the related conduction in CuO ceramic. As shown in Fig. 2(a), there are two main contributions to the high- ϵ' response in CuO ceramic: grain and GB contributions. Based on a Debye-like relaxation model, our measured data at low temperature was found to be in good agreement with the model and this indicates that the dielectric response in such material is associated with the permanent dipole orientation and/or the short-range displacement of mobile charge carriers inside the grains [22]. However, the displacement of charge carriers is most likely to be responsible for the dielectric response in CuO ceramic due to the presence of the microscopic amount of Cu^{3+} inside the grains [15,16]. This corresponds to the observed bulk conductivity relaxation at low temperature, as shown in Fig. 2(b). Moreover, we think that the presence of defects (such as oxygen vacancies) and existence of domain boundaries (DBs) inside the grains might be responsible for the high- ϵ' at low temperature. However, the evidence of such

defects and DBs is beyond the scope of our work and further work is needed to make a more detailed explanation. When the temperatures increased, the experimental data deviated from the model at low frequencies. We attribute the deviated data to the effect of the GB dielectric response, which is confirmed by the observed plateau at low frequencies for GB conductivity relaxation, as shown in Fig. 2(b). With the temperature increasing, more charges accumulate at the two sides of the boundary layer, which is responsible for the higher magnitude of the interfacial polarization and contributing to the total dielectric value of CuO ceramic.

In conclusion, high- ϵ' dispersion observed in CuO ceramic can be ascribed by a Debye-like relaxation model. High- ϵ' response in our CuO ceramic is attributed to the contributions of grain and GB corresponding to the grain and GB conductivity relaxations, respectively. Our result also reveals that the resistance of GB increases with increasing dc bias.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. PT would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) for his PhD scholarship. This work is financially supported by The Thailand Research Fund (TRF), and The Commission on Higher Education (CHE), The Ministry of Education, Thailand.

References

- [1] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323.
- [2] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153.
- [3] S.Y. Chung, I.L.D. Kim, S.J.L. Kang, *Nat. Mater.* 3 (2004) 774.
- [4] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 172102.
- [5] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 202908.
- [6] S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, W.L. Zhong, C.L. Wang, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084106.
- [7] P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 236208.
- [8] C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, P.L. Anderson, S. Seraphin, *Appl. Phys. A* 91 (2008) 87.
- [9] C. Masingboon, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Seraphin, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 262.
- [10] T.T. Fang, H.K. Shiao, *J. Amer. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2027.
- [11] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4494.
- [12] J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 217601.
- [13] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Acta Mater.* 55 (2007) 2851.
- [14] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 212905.
- [15] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 022905.
- [16] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 142901.
- [17] P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, Effects of grain, grain boundary, and dc electric field on giant dielectric response in high purity CuO ceramics, *J. Appl. Phys.* 104 (2) (2008) (in press).
- [18] W. Li, W.R. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 242906.
- [19] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 342.
- [20] L. Zhang, Z.J. Tang, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174306.
- [21] L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 022907.
- [22] D. Ming, J.M. Reau, J. Ravez, J. Gitae, P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 185.

Dielectric relaxation and dielectric response mechanism in (Li, Ti)-doped NiO ceramics

Prasit Thongbai¹, Suwat Tangwanchaoen¹, Teerapon Yamwong²
and Santi Maensiri^{1,3}

¹ Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science,
Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

² National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park,
Pathumthani 12120, Thailand

E-mail: sanmae@kku.ac.th and santimaensiri@gmail.com

Received 2 April 2008, in final form 5 August 2008

Published 4 September 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/395227

Abstract

Giant dielectric permittivity (Li, Ti)-doped NiO (LTNO) ceramics are prepared by a simple PVA sol–gel method. The dielectric properties are investigated as a function of frequency (10^2 – 10^6 Hz) at different temperatures (233–473 K). The concentration of Li has a remarkable effect on the dielectric properties of the LTNO ceramics. The modified Cole–Cole equation, including the conductivity term, is used to describe the experimental dielectric spectra of a high permittivity response with excellent agreement over a wide range of frequencies (10^3 – 10^6 Hz) and temperatures (233–313 K). A frequency dielectric dispersion phenomenon in an LTNO ceramic is also analyzed by impedance spectroscopy. A separation of the grain and grain boundary properties is achieved using an equivalent circuit model. The grain and grain boundary conduction and the dielectric relaxation time of the $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ follows the Arrhenius law associated with estimated activation energies of 0.216, 0.369 and 0.391 eV, respectively. Through the analysis by the modified relaxation model and impedance spectroscopy, it is strongly believed that the high dielectric permittivity response of the LTNO is not only contributed by the space charge polarization (Maxwell–Wagner polarization) mechanism at low frequency regions, but also by the defect-dipole polarization mechanism at high frequency regions.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

High permittivity Bi/Pb-free dielectric materials with good thermal stability have particularly attracted ever-increasing attention for their practical applications in microelectronics such as capacitors and memory devices. These materials include $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) [1], some Fe-containing complex perovskites $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ and $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) [2, 3], (M, N)-doped NiO ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ and $\text{N} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ta}$) [4–10] and CCTO–LTNO composites [11]. They generally exhibit a very high and nearly temperature-independent dielectric permittivity at evaluated

temperatures. Several models have been already proposed to explain the origin of high dielectric permittivity (high ϵ') in these compounds [12–15]. Nowadays, it is generally accepted that high ϵ' in CCTO ceramics are electrically heterogeneous consisting of semiconducting grains and insulating grain boundaries [16]. Therefore, high ϵ' in the CCTO is associated with an internal barrier layer capacitance (IBLC) effect due to the development of Schottky barriers at grain boundaries rather than being due to an intrinsic contribution. Hence, polarization effects at insulating grain boundaries between semiconducting grains or other internal barriers generate extrinsic high ϵ' , accompanied by a strong Maxwell–Wagner (MW) relaxation mode. However, some fundamental questions regarding

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

the composition–property relationships remain unanswered. For example, what is the origin and composition of the semiconductive grain and insulating grain boundary in CCTO? For other high- ϵ' materials apart from CCTO, a grain boundary (internal) barrier layer capacitor has also been evoked to explain these high permittivity phenomena.

For nonperovskite materials (M, N)-doped NiO (M = Li, Na, K and N = Ti, Al, Si, Ta), it is now widely accepted that the high ϵ' at radio frequencies near room temperature is associated with the IBLC effect, arising from core/shell structure, which induces Maxwell–Wagner polarization (i.e. interfacial polarization) at the interfaces between grains (semiconducting/high conducting region) and grain boundaries (insulating/low conducting region) [4, 7, 17, 18]. The N dopant is rich on the grain boundaries (indigent within the grains) and forms a second phase, which acts as an insulator enclosing the core of the grain, which is semiconductive M-doped NiO particles, and the polarization relaxation is closely related to the conductivity in the grain interior [17]. Raevski *et al* [2] have suggested that the effective dielectric permittivity (ϵ') of the core/shell structure at very low frequency can be estimated as $\epsilon' \approx \epsilon_2(t + d)/d$, where ϵ_2 is the dielectric permittivity of the grain boundary (shell) and t and d are the size of the conducting grain (core) and the thickness of the shell, respectively. This relation is consistent with the experimental results, reported by Wu *et al* [4]. Namely, the dielectric permittivity of LTNO ceramics decreases with increasing Ti dopant (d increased). In contrast, Zhang *et al* [19] reported that high dielectric permittivity of an (Li, Ti)-doped NiO thin film with 200 nm in thickness increases with increasing Ti content. Moreover, Lin *et al* [18] have proposed that the huge dielectric permittivity response of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) could also be enhanced by the polarization of defect dipoles. Therefore, the Ti-dopant in LTNO ceramics and thin films may not only act as insulator, which restricts the long-range migration of charge carriers, but also contributes to the dielectric properties.

Unfortunately, only a few studies have focused on the defect-dipole polarization response of these materials to characterize relaxation processes, which are closely related to the formation of high permittivity in LTNO ceramics. Most recently, we reported that the polymerized complex (PC) method can be used to synthesize ~ 39 nm nanoparticles of $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ and to fabricate ceramics showing $\epsilon' \sim 10^5$ – 10^6 . However, the $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ powders prepared by this method contained some second phase (i.e. Ni).

In this paper, a nonperovskite and nonferroelectric high permittivity core/shell structured materials, Li and Ti co-doped NiO ($\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$, where $x = 0.05$ 0.10 and 0.20), are successfully synthesized by a simple polyvinyl alcohol (PVA) sol–gel method. The PVA sol–gel method is a chemical solution process, which has received considerable attention due to its relative simplicity and usefulness for obtaining a homogeneous and fine powder precursor [20]. The synthesized fine LTNO powders and ceramics are characterized by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The high dielectric permittivity and its relaxation were investigated on the LTNO ceramics. It is suggested that

such a high dielectric response of LTNO could be partially enhanced by the IBLC mechanism through MW relaxation at low frequency (< 1 kHz), and partially associated with the polarization of defect dipoles above 1 kHz. Both contributing factors are thermally activated mechanisms.

2. Experimental details

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kento), LiNO_3 (98%, Panreac), titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$, Ti solution) (99%, Acros), citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, BDH) and polyvinyl alcohol (PVA) ($[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$, $M_n = 72\,000$, Fluka) were employed as starting raw materials. The polycrystalline LTNO ceramic samples with different contents of Li, i.e. $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO-05), $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ (LTNO-10) and $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ (LTNO-20) were designed and prepared by the following procedure. Firstly, 5 g of citric acid was dissolved in 95 ml of distilled water (CA solution) with constant stirring using a magnetic stirrer at room temperature, and then 5 g of PVA was added to this solution by stirring at 473 K to obtain the polymer solution network. Secondly, stoichiometric amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and LiNO_3 were added to this solution. Subsequently, Ti solution was slowly added into the mixed solution, followed by stirring and heating at 353 K to form the transparent gel. Note that the ratio of CA solution: PVA: total amount of the precursors is about 100:5:10 wt%. Then, the gel precursor was dried at 393 K overnight. To obtain the LTNO powders, the dried gel was ground and later calcined at 923 K for 10 h in air. The resulted powders were pressed into pellets 16 mm in diameter and ~ 1 –2 mm in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, these pellets were sintered at 1523 K for 5 h in air.

To reveal the phase composition and microstructure, the LTNO powders and ceramics were characterized by x-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1450VP, UK), respectively. The ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disc-shaped samples. They were allowed to dry overnight. The dielectric response of the samples was measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over the frequency ranges from 100 Hz to 1 MHz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature ranges from 233 to 473 K using an inbuilt cooling–heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K.

The complex impedance (Z^*) of the samples was calculated from the relation

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (1)$$

where ϵ' and ϵ'' , respectively, are the real part and imaginary part of the complex permittivity (ϵ^*). ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$) and $j = \sqrt{-1}$. $C_0 = \epsilon_0 S/d$ is the empty cell capacitance, where S is the sample area and d is the sample thickness. The values of ac conductivity (σ_{ac}) were derived from

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad (2)$$

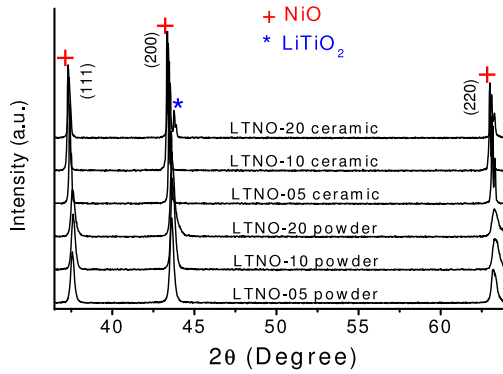


Figure 1. XRD patterns of LTNO powders and ceramics.

Table 1. Lattice parameter a and grain size of the LTNO ceramics.

Sample	Lattice parameter (Å)	Grain size (μm)
LTNO-05	4.165	6.29
LTNO-10	4.169	4.80
LTNO-20	4.164	6.99

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of the LTNO powders and the sintered ceramics with different Li contents, confirming a possibility to produce the LTNO phase at a much lower reaction temperature compared to those prepared by the sol-gel route [4] and PC method [5]. All of the main peaks are comparable to those of the powder diffraction pattern of NiO in JCPDS card no. 78-0429 and those reported in the literature for cubic NiO [18, 21]. However, the second phase of LiTiO_2 is observed in the sintered LTNO-20 sample (JCPDS card no. 74-2257). The lattice parameters, determined from the diffraction patterns using Cohen's method, are summarized in table 1. These values are close to values reported in JCPDS card no. 78-0429 for cubic NiO with the lattice distortion of $\sim 0.05\text{--}0.3\%$. The SEM micrographs, shown in figure 2, reveal that the LTNO ceramics are dense and have obvious grain and grain boundary structure. The mean grain sizes are about 6.29 ± 2.11 , 4.8 ± 1.51 and $6.99 \pm 2.28 \mu\text{m}$ for LTNO-05, LTNO-10 and LTNO-20, respectively.

Figure 3(a) shows a typical SEM image of the fracture surface of the LTNO-05 sample; labeled with numerals 1–3 are the EDS measurement points. The EDS spectrum at point 2 is shown in figure 3(b), confirming the presence of Ti dopant in the microstructure of our LTNO-05 sample. The results of the EDS measurements at the grain and grain boundary regions, shown in figure 3(c), indicate that the Ti component can be found in both the grain and grain boundary layer. However, the concentration of Ti content at the grain boundary (point 2) was higher than that in the grain (points 1 and 3).

The temperature dependence of the real part of the complex permittivity (ϵ') and dissipation factor ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) of LTNO-05 is shown in figure 4(a) at selected frequencies between 0.5 and 500 kHz. ϵ' is nearly independent of temperature above a characteristic temperature, increasing

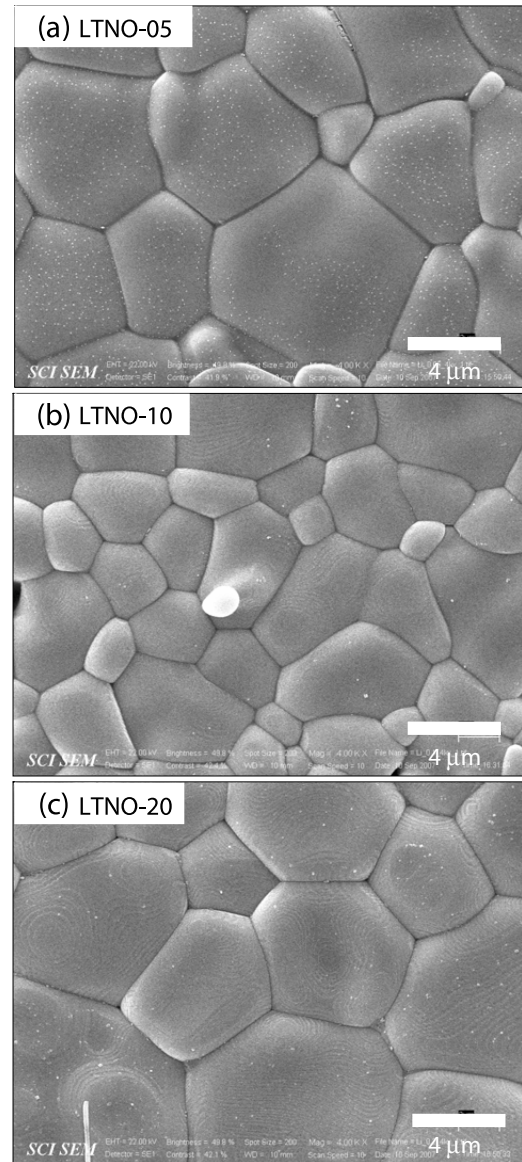


Figure 2. SEM micrographs of LTNO ceramics: (a) LTNO-05, (b) LTNO-10 and (c) LTNO-20.

with frequency increase. It attains a high value of $\epsilon' \sim 10^4$, which is close to the value reported in [4] and much larger than that of pure NiO of ~ 30 (at 1 kHz). The high ϵ' for LTNO is not related to the intrinsic nature of ferroelectricity (a thermally driven phase transition) [4]. Below the characteristic temperature, a rapid decrease of ϵ' by about two orders of magnitude is observed, being accompanied by the appearance of corresponding relaxation peaks in the $\tan \delta$. The peak shifts to lower temperature as the frequency decreases. This confirms the thermally activated behavior which is typical for the Maxwell–Wagner relaxation. At high temperature and low frequency, the increase in $\tan \delta$ may be attributed to the migration of excited electrical particles.

Figure 4(b) shows the temperature dependence of ϵ' and $\tan \delta$ for LTNO-05, LTNO-10 and LTNO-20 at 1 kHz. The ϵ' values at room temperature for the LTNO-05, LTNO-10 and LTNO-20 samples are 9063, 74499 and 128236,

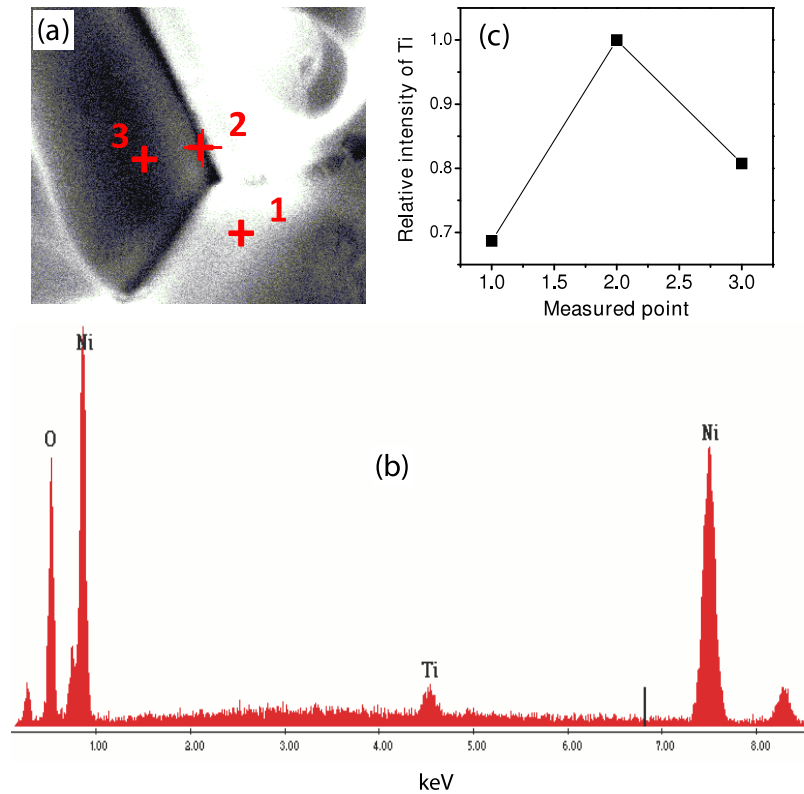


Figure 3. (a) SEM micrograph of the fractured surface of LTNO-05 sample, (b) EDS spectra at point 2 in (a) and (c) Ti element profile obtained from the EDS spectra.

respectively. The ϵ' value for the LTNO-20 sample is nearly 14 times larger than that for the LTNO-05 sample. It is well known that NiO is a Mott–Hubbard insulator at room temperature [22]. However, introduction of Ni^{2+} vacancies (V_{Ni}'') and/or doping with monovalent cation impurities like Li^+ can dramatically increase the conductivity of NiO and thus NiO becomes semiconducting due to these defects [18]. Earlier works [4, 17] have shown that the Ti dopant is rich on the grain boundaries but indigent within the grains in (Li, Ti)-doped NiO ceramics. Thus the interiors of the grains for LTNO are semiconducting (i.e. Li-doped NiO), while the shells of the grains are Ti-rich insulating boundaries (e.g. NiTiO_3). The giant dielectric permittivity observed in our (Li, Ti)-doped NiO ceramics is therefore caused by its microstructure, because of the creation of an effective circuit of parallel capacitors, as found in boundary layer capacitors (BLC) [23]. According to the BLC structure and Maxwell–Wagner models, under an applied electric field the carrier conducting access is blocked by the Ti-rich boundary layer and thus the opposite charges will accumulate at the two edges of the insulator layer, creating a macroscopic electric dipole, which can be considered as a micro-parallel capacitor. As a result, the polarization formation primarily depends on the accumulation of charge via conduction in the grain interior. Therefore, an LTNO ceramic with higher Li concentration will possibly process more polarization and ascribe to the boundary layer capacitance effects. The highest dielectric permittivity seen in the LTNO-20 is therefore due to its higher Li concentration compared to those of the LTNO-10 and LTNO-05 samples. Note that,

because the doping concentration of Ti is kept constant, the difference in dielectric behavior of LTNO samples can only be attributed to the effect of Li. As shown in figure 4(b), with the increase in temperature, the ϵ' values of LTNO-10 and LTNO-20 samples drop rapidly. This corresponds to the strong increases in their $\tan \delta$ values at the same temperature range. Such electrical responses of the LTNO-10 and LTNO-20 samples in the high temperature region may be attributed to the migration of excited electrical particles at high temperatures. However, the detailed description of the associated conduction behavior goes beyond the theme of this paper.

To understand the possible mechanism for high permittivity in LTNO-05, the real part (ϵ') and imaginary part (ϵ'') of the complex permittivity are plotted as a function of frequency over a temperature range of 233 and 313 K, as shown in figures 5(a) and (b). It is clear that ϵ' and ϵ'' show a Debye-like relaxation, namely ϵ' displaying a step decrease at the frequency and the relaxation peak shifting to higher frequency with increasing temperature. At high temperature, ϵ' increases in the low frequency range (<1 kHz), and with increasing frequency up to 10^4 – 10^5 Hz, a sharp decrease of ϵ' is observed. Normally, space charge (interfacial) polarization occurs when mobile charge carriers are impeded by a physical barrier (i.e. grain boundary) that inhibits charge migration. The charges then pile up at the barrier, producing a localized polarization within grains [24]. With increased temperature, the density of charges contributing to the space charge polarization is sufficiently large. The frequency range of sensitivity for such polarization may extend from 10^{-3} Hz into the kilocycle range,

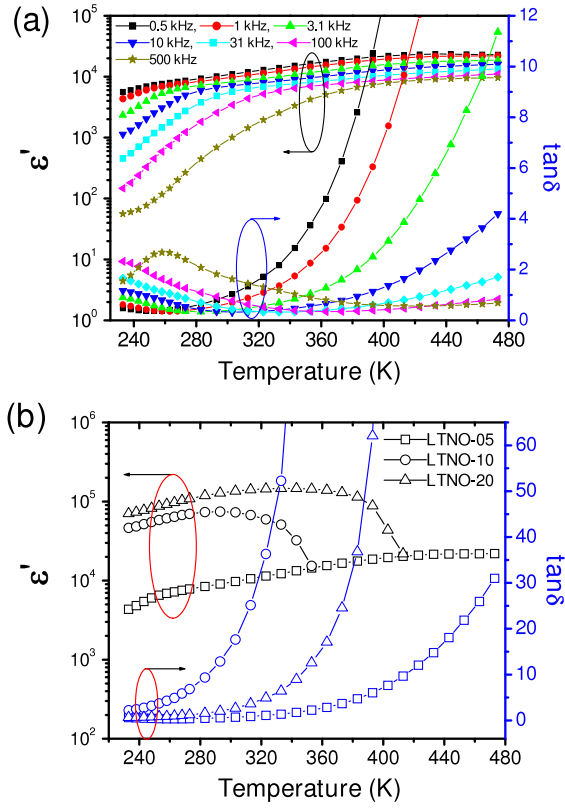


Figure 4. (a) Temperature dependences of ϵ' and $\tan \delta$ for LTNO-05 at selected frequencies and (b) the temperature dependence of ϵ' and $\tan \delta$ for LTNO-05, LTNO-10 and LTNO-20 at 1 kHz.

producing a very large ϵ' in this region. Therefore, the increase in ϵ' at low frequency is possibly due to space charge polarization. For the step-like decrease in ϵ' at the frequency range of 10^3 – 10^5 Hz (corresponding to the respective relaxation peaks in ϵ'') as shown in figure 5(b), dielectric relaxation in this region may be ascribed to the defect-dipole polarization effect, which appears at radio-frequency ranges. In general, there are two main effects responsible for the mechanism of polarization: the frequency of applied electric field and temperature. According to the effect of frequency, at fixed temperature, if an alternating field is applied then the polarization may fully develop at sufficiently low applied frequencies (the polarization and the field are in phase) but if the frequency of the applied field is too high then the field is reversed before the polarization has responded and no response will be the result of the net effect. The magnitude of the polarization thus drops off as the frequency is increased. For the effect of temperature [7], at low temperature, the electric dipoles freeze through the relaxation process, and there exists decay in polarization with respect to the applied electric field, which results in the sharp decrease in ϵ' . When the temperature is high, the rate of polarization formed is quick, and thus the relaxation occurs in high frequency as shown in figure 5(a).

In general, the frequency-dependent behavior of ϵ' and ϵ'' of high dielectric permittivity can be well described by the simple Cole–Cole relaxation equation, which ignores the effect

of the electrical conduction [25, 26]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (3)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (4)$$

where ϵ_s and ϵ_∞ are respectively, the static and high frequency limits of dielectric permittivity, τ is the most probable relaxation time and α is the Cole–Cole parameter with values between 0 and 1. For an ideal Debye relaxation, $\alpha = 0$. If $\alpha > 0$, it implies that the relaxation has a distribution of relaxation times, leading to a broader peak shape than a Debye peak. However, when the electrical conductivity is dominated at the low frequency range as shown in figures 5(a) and (b), a contribution term by electrical conduction is generally added to the relaxation equation. The modified Cole–Cole equation that incorporates the conductivity term is given by [3, 27]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} - j \frac{\sigma^*}{\epsilon_0 \omega^s} \quad (5)$$

where σ^* ($\sigma^* = \sigma_1 + j\sigma_2$) is the complex conductivity. Here σ_1 is the conductivity due to the free charge carrier (dc conductivity) and σ_2 is the conductivity due to the space charges (localized charges) and s is a dimensionless exponent ($0 < s < 1$). For an ideal complex conductivity, $s = 1$. If $s < 1$, it implies that the polarization has a distribution of the carrier polarization mechanism. From this relation, the complex permittivity can be decomposed into the real and imaginary parts. i.e.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)\}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} + \frac{\sigma_2}{\epsilon_0 \omega^s}, \quad (6)$$

and

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} + \frac{\sigma_1}{\epsilon_0 \omega^s}. \quad (7)$$

It is clearly seen from equations (6) and (7) that the conductivity may have contributions to the dielectric permittivity (ϵ') and dielectric loss (ϵ''). The first term of equation (7) is the part of the losses associated with the dielectric relaxation due to permanent dipole orientation or other motions which do not involve long-range displacement of mobile charge carriers, whereas the second term is the part of the losses associated with long-range migration of carrier response. From the above equations, the charge carrier localization at defect sites and interfaces (σ_2) can make a large contribution to the dielectric permittivity, while the free charge carrier (σ_1) contributes to the dielectric loss.

Analysis of the experimental data was carried out on the basis of equations (6) and (7). Typical fitting results are shown in figures 5(a) and (b): the solid lines are the fitted curves of experimental results. As clearly seen from figures 5(a) and (b), the excellent agreement between experimental data and calculated data over the entire range of frequencies and temperatures for both ϵ' and ϵ'' is consistent with equations (6) and (7) for LTNO-05 ceramic. We notice a disagreement between the measured and calculated values for ϵ' at low

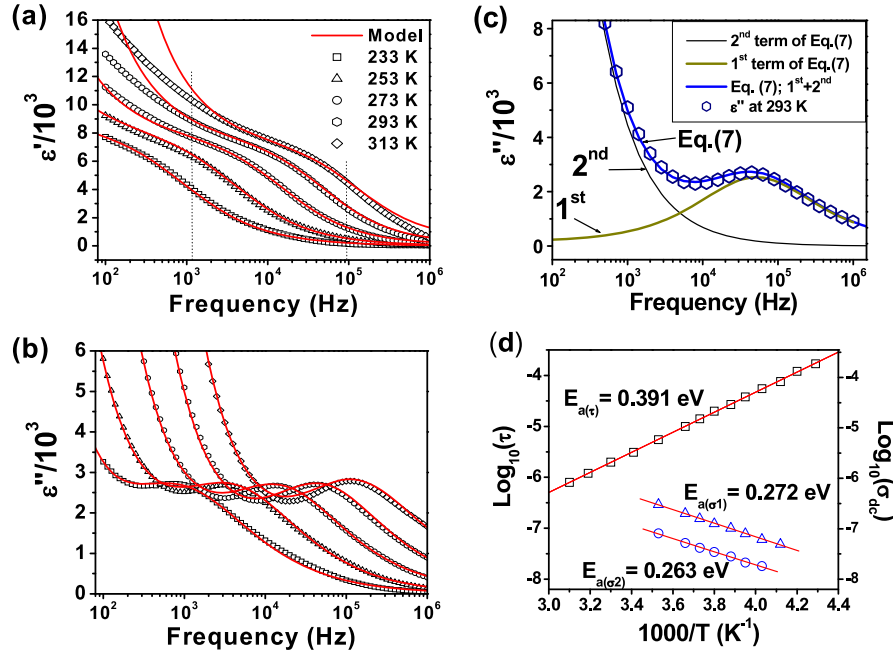


Figure 5. Frequency dependences of ϵ' (a) and ϵ'' (b) of LTNO-05 at various temperatures. The solid curves are the best fits to equations (6) and (7) for ϵ' (a) and ϵ'' (b), respectively, which include both a Cole–Cole relaxation and a complex conductivity contribution. (c). The evolution of the relaxation and dc conductivity contribute to the dielectric loss. (d) Arrhenius plots of the relaxation time and dc conductivities.

frequencies (< 1 kHz) at temperature above 273 K. This may be due to the fact that some parts of the Ti dopant have entered into the NiO crystal lattice [17] and have an influence on the space charge localized inside the grain. Additionally, figure 5(c) shows the evolution of the relaxation and dc conductivity contributing on dielectric loss at 293 K. It is clearly seen that there are two main factors responsible for the dielectric relaxation of LTNO: dipole and conduction relaxation. A complete list of parameters used in the calculation ($\Delta\epsilon(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$, τ , α , s , σ_1 and σ_2) for LTNO-05 is shown in table 2. It is also important to mention that the s values tend to increase ($s \rightarrow 1$) with increasing temperature (does not present), indicating that the carrier polarization mechanism is weakly dispersive at higher temperature, which might be attributed to some barrier height extracted. For the value of α , a relatively lower value of $1 - \alpha$ corresponds to a more disordered system. Hence it can be inferred from the $1 - \alpha$ values of LTNO-05 (0.66) and CCTO (0.91) [28] at 233 K that a relatively higher disorder is present in LTNO-05 compared to that of the CCTO system.

In order to elucidate the dielectric relaxation response in LTNO-05, it is important to estimate the activation energy of relaxations. Figure 5(d) shows the plot of $\log \tau$ with $1/T$, in which the solid line is the fitted result obeying the Arrhenius law:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{a(\tau)}}{k_B T}\right), \quad (8)$$

where τ_0 is the relaxation time at an infinite temperature, $E_{a(\tau)}$ is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. As shown in table 2 and figure 5(d), the rapid decrease in τ with increasing

Table 2. Fitted results of $\Delta\epsilon(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$, τ , α , s , σ_1 and σ_2 using the experimental results with equations (6) and (7) in a different temperature range for the LTNO-05.

T (K)	$\Delta\epsilon =$ $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$	α	s	τ (μ s)	σ_1 (10^{-4} S m $^{-1}$)	σ_2 (10^{-4} S m $^{-1}$)
233	8700	0.340	—	170	—	—
253	8250	0.320	0.8	38	0.080	0.021
273	7800	0.300	0.8	10	0.210	0.053
293	7500	0.280	0.8	3.1	0.460	0.180
313	7000	0.275	0.85	1.2	1.350	0.640

temperature is suggestive of an increased dipole density and faster polarization process [4]. According to the fitted curve for the LTNO-05 sample, the activation energy $E_{a(\tau)}$ value of the relaxation process is 0.391 eV and $\tau_0 = 6.35 \times 10^{-13}$ s. Additionally, the value of $E_{a(\tau)}$ is higher than that of 0.313 eV as reported by Wu *et al*, for $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ [4]. It is important to note that, with increasing Li concentration, the relaxation peak moves out of the measured frequency range, which is similar to that reported by Wu *et al* [4]. Thus, the $E_{a(\tau)}$ values of the LTNO-10 and LTNO-20 samples could not be obtained.

As previously mentioned, the addition of Li_2O to NiO leads to an increase in conductivity, and some defects can be introduced due to different valences of doped ions. For every added Li^+ , one Ni^{2+} is promoted to the Ni^{3+} state, which is the lost electron filling a state in the oxygen 2p valence band. The lattice now contains Ni^{2+} and Ni^{3+} ions on equivalent sites and is the model situation for conduction by polaron hopping [29]. In the polaronic scenario, the nearest-neighbor hopping obeys

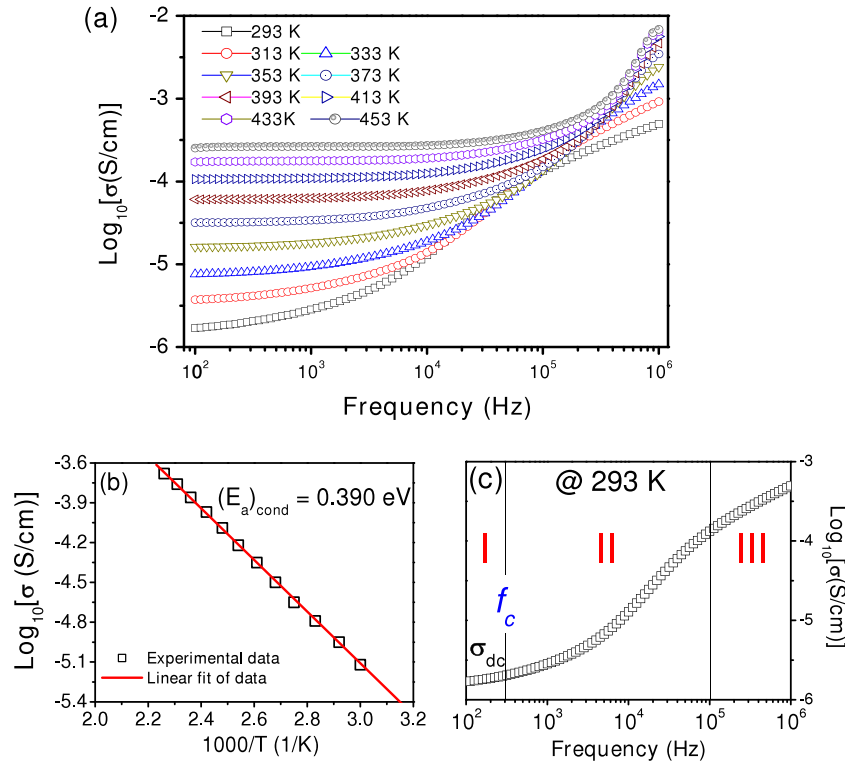


Figure 6. (a) Frequency dependence of ac conductivity at various temperatures. (b) Arrhenius plots of the temperature dependence of dc conductivity and (c) shows a typical conductivity spectrum of LTNO-05 ceramic at 293 K.

the Arrhenius-like law [30]

$$\sigma = \sigma'_1 \exp\left(\frac{-E_{a(\sigma)}}{k_B T}\right), \quad (9)$$

where σ'_1 is a constant and $E_{a(\sigma)}$ is the conduction activation energy. As shown in figure 5(d), we found that the fitted σ_1 and σ_2 values at different temperatures follow the Arrhenius-like law, in which the solid line is the fitted result. Accordingly, in the LTNO-05 sample, both of the conduction activation energies for the localized charge and free charge carrier, $E_{a(\sigma_2)} = 0.263$ eV and $E_{a(\sigma_1)} = 0.272$ eV, were obtained, respectively. As previously reported [4, 17], the polarization relaxation has a close relation to the conductivity in the grain interior, because the value of $E_{a(\sigma)}$ is almost the same as the value for $E_{a(\tau)}$. However, both values are different from our experimental results, indicating that the dielectric relaxation response in an LTNO-05 ceramic does not correspond to the conductivity in the grain interior.

In order to understand the effect of the conductivity on the dielectric properties of LTNO-05 ceramic, the frequency dependence of ac conductivity (σ_{ac}) was further characterized over the temperature from 293 to 453 K. As shown in figure 6, the σ_{ac} shows a dispersion that shifts to higher frequency with increasing temperature, and it decreases with decreasing frequency, and then it nearly saturates to a constant value at low frequency. Extrapolating these curves at low frequencies gives the dc conductivity (σ_{dc}). As illustrated in figure 6(c), the frequency dependence of ac conductivity at 293 K, a typical conductivity–frequency spectrum is divided into three

parts [31]. In region I, according to the jump relaxation model, since at low frequency and/or at high temperature the electric field cannot perturb the hopping conduction mechanism of charged particles, the conductance is approximately equal to the dc value and the conduction mechanism is the same as that for dc conduction as mentioned above, i.e. hopping of charged particles from one localized site to another. The conductivity begins to increase nonlinearly after the frequency exceeds the critical frequency f_c in region II due to the fact that the capacitor admittance becomes numerically larger than the resistor admittance with increasing frequency. In region III, conductivity becomes proportional to frequency, resulting in nearly constant loss (NCL). In most materials, the NCL regime dominates the ac conductivity at high frequency or low temperature [32]. Here, we are interested in only region I (dc conducting region), but detailed descriptions of the associated conduction behavior in regions I and II go beyond the theme of this paper. As shown in figure 6(b), the resulting σ_{dc} follows an Arrhenius-like law in equation (9) with the estimated conduction activation energy of $E_{a(\text{cond})} = 0.390$ eV. From this result, it is seen that the activation energy required for the relaxation ($E_{a(\tau)} = 0.391$ eV) is almost the same value as the activation energy required for hopping of charged particles. However, it is premature to associate the polarization relaxation with the conductivity because the activation energies of the two processes were carried out at different temperature ranges.

In order to clarify the observed behavior as mentioned above, we used impedance spectroscopy (IS) analysis to study the electrical behavior of LTNO-05 ceramic. Conventionally,

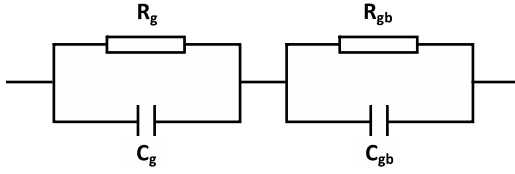


Figure 7. Equivalent circuit used to represent the electrical properties of a ceramic sample that exhibits grain (R_g , C_g) and grain boundary (R_{gb} , C_{gb}) effects.

the bulk and grain boundary contributions to the overall impedance can be resolved by exploiting differences in their responses to an alternating applied field. Separation of the bulk and grain boundary of the material is obtained by fitting the experimental response to that of an equivalent circuit, which is usually considered to comprise a series of parallel resistor-capacitor (R-C) elements, as shown in figure 7. The circuit consists of a series array of two subcircuits, one represents grain effects and the other represents grain boundaries. Each subcircuit is composed of a resistor and capacitor joined in parallel. Let (R_g , R_{gb}) and (C_g , C_{gb}) be the resistances and capacitances of grains and grain boundaries, respectively, then the impedance Z^* for the equivalent circuit in this system is [15]

$$Z^* = \frac{1}{R_g^{-1} + j\omega C_g} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + j\omega C_{gb}} = Z' - jZ'', \quad (10)$$

where

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (11)$$

and

$$Z'' = R_g \left[\frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right] + R_{gb} \left[\frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right], \quad (12)$$

where Z' and Z'' are the real and imaginary parts of complex impedance. Figure 8(a) shows the frequency dependence of Z'' at different temperatures. As shown in figure 8(b), at 233 K, a weak peak at about 500 kHz shifts to higher frequency with decreased intensity as the temperature increases, and it moves out of the frequency range of our experiment. However, with the temperature increased above 273 K, a strong peak appears in the measured frequency range as shown in figure 8(a), which also moves to higher frequencies with a fall in intensity as temperature increases. This implies that both electrical responses are thermally activated. Based on equation (12), the response peaks of the grains and grain boundaries are positioned at $1/(2\pi R_g C_g)$ and $1/(2\pi R_{gb} C_{gb})$, respectively, and the peak values are proportional to associated resistances. In general, the peak frequency for grain boundaries is much lower than that for grains due to their large resistance and capacitance compared with those of grains [12].

Figure 8(c) shows the impedance spectra for the LTNO-05 ceramic at various temperatures. It can be seen that the impedance semicircles became smaller with increasing temperature, and two semicircles were observed and overlapped according to figure 8(d). The appearance of two semicircles strongly suggests that the core-shell model is appropriate for further characterization. Therefore, in the impedance spectra, we attribute the small semicircle at high frequency, which corresponds to the weak peaks in figure 8(b), to the grains, whereas we attribute the big semicircle at low frequency, which corresponds to the strong peaks in figure 8(a), to grain boundaries.

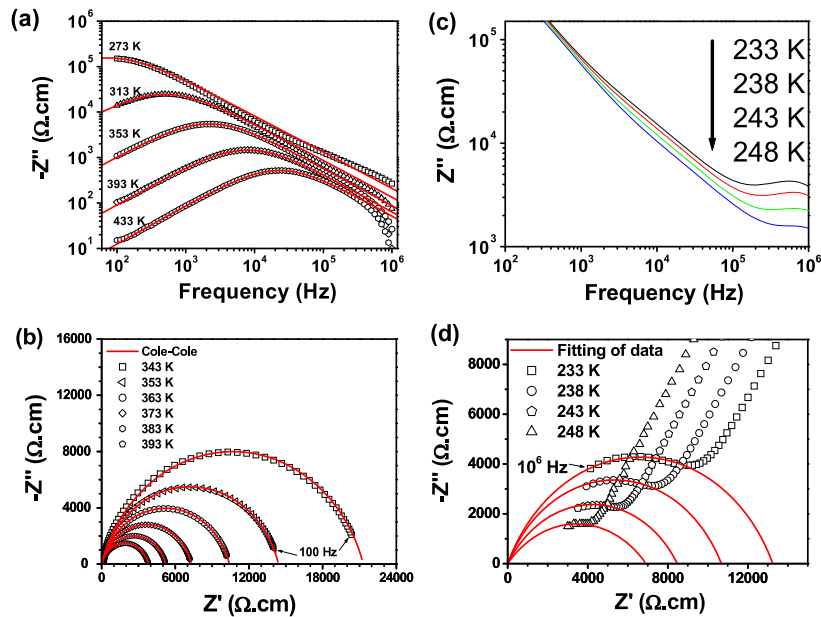


Figure 8. (a) Frequency dependence of the imaginary part (Z'') of impedance Z^* at high temperatures and the solid curves are the best fits to equation (14). (b) Frequency dependence of Z'' at low temperatures. (c) Impedance spectra as a function of temperature and the solid curves are the best fits to equation (14). (d) Impedance plane plot at low temperatures.

Table 3. Capacitances and conduction activation energies of grain and grain boundary of the LTNO samples.

Sample	Capacitance (nF)		Resistance (Ω)		Conduction activation energy (eV)	
	C_g (233 K)	C_{gb} (303 K)	R_g (233 K)	R_{gb} (303 K)	E_g	E_{gb}
LTNO-05	0.023	5.0	1.32×10^4	1.01×10^5	0.216	0.369
LTNO-10	—	17.0	99	0.25×10^3	—	0.302
LTNO-20	—	60.0	44	1.16×10^3	—	0.307

As shown in figure 8(a), it is appropriate to fit the Z'' to a single $R_{gb}C_{gb}$ parallel circuit due to the fact that the response peaks of the grains are too weak to be analyzed by equation (12), and it already moved out of the measured frequency range. Hence, equation (12) has been reduced to

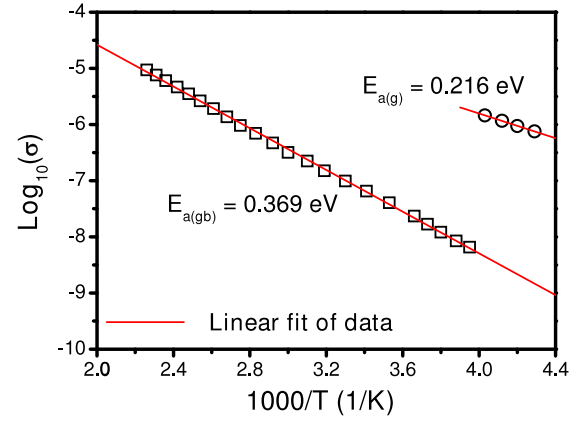
$$Z^* = \frac{R_{gb}}{1 + j\omega R_{gb}C_{gb}}. \quad (13)$$

Unfortunately, equation (13) cannot be used to describe the experimental data very well. However, we found that the complex plane plot of Z^* is better described by using the Cole–Cole equation [25, 26], which is commonly used for polycrystalline ceramic samples [15]:

$$Z^* = \frac{R_{gb}}{1 + (j\omega\tau_{gb})^{1-\alpha}}, \quad (14)$$

where $\tau_{gb} = R_{gb}C_{gb}$ and the parameter α is constant ($0 < \alpha \leq 1$). By fitting the experimental data to equation (14), we obtained the values of R_{gb} , C_{gb} and α at different temperatures. The fitted values of α at different temperatures are in the range of 0.21–0.14. The value of α appears to decrease with increasing temperature. R_{gb} decreases from $1.5 \times 10^6 \Omega$ at 253 K to $1.1 \times 10^3 \Omega$ at 443 K, whereas $C_{gb} = 5$ nF is almost constant over the temperature range of 253 and 443 K. As shown in figure 8(d), the electrical response of the grain dominated at low temperatures, and the R_g and C_g values can simply be estimated by the relation that is similar to equation (14), i.e. $Z^* = R_g/[1 + (j\omega R_g C_g)^{1-\beta}]$. The fitted values of R_g and C_g are tabulated in table 3.

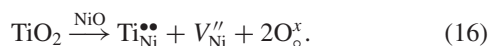
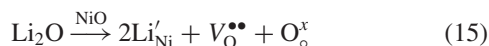
Conductivity data, σ , where $\sigma = R^{-1}$, were obtained from the fitted R_g and R_{gb} values for the bulk (σ_g) and grain boundary (σ_{gb}) components, and plotted against reciprocal temperature in Arrhenius format, in which the solid lines are the fitted results using equation (9). It is clearly seen from figure 9 that both are well fitted with the Arrhenius-like law. From the slopes of the fitted straight lines, we obtain an activation energy of about 0.369 eV for grain boundary and about 0.216 eV for grain, which indicate that the grain and grain boundary have different electrical transport characteristics. As previously reported, in the intermediate temperature range, heavy doping (5–10%) of Li in NiO induces a drop in activation energy from 0.9 eV to about 0.18 eV below 500 K [33]. It should be noted that the activation energy of the conductivity in the grain interiors for our LTNO-05 sample is about 0.216 eV, which is higher than 0.18 eV as

**Figure 9.** The Arrhenius plots of the conductivities of the grain and the grain boundary.

mentioned above. This is due to the fact that some part of Ti is incorporated into the crystal lattice of NiO and some defects are formed [17]. These results have an effect on the electric conductivity in the grains. Note that the value of grain conductivity activation energy in our LTNO sample is lower than that of the LTNO sample prepared by the sol–gel method, $E_{a(g)} = 0.309$ eV, reported by Wu *et al* [4]. This may be attributed to the difference in the concentration of the part of the Ti dopant that has entered into the grain interiors due to the difference in the preparation method. In our case, such a part of the Ti dopant may have a low concentration inside the grain. This implies that the distribution of Ti dopant in the LTNO microstructure is the only factor that has an impact on the electrical properties of the bulk LTNO ceramics. It is of special interest to note that the activation energy of the conductivity in the grain interiors ($E_{a(g)} \sim 0.216$ eV (figure 9)) is significantly lower than the activation energy required for relaxation ($E_{a(\tau)} \sim 0.391$ eV (figure 5(c))) as reported in the literature [7, 17]. In contrast, the value of activation energy for relaxation processes (~ 0.391 eV) is close to the activation energy of the conductivity in a grain boundary (~ 0.369 eV). However, it is premature to associate the high relaxation activation energy of the LTNO-05 sample with its grain boundary conductivity activation energy because there are several factors that have a strong effect on the electrical properties of the LTNO ceramics, such as the defects (vacancies) and internal domain within the grain. This implies that high dielectric response in the LTNO ceramics is not only contributed by the dc conductivity in the grain interiors, but also by the defect dipoles.

It is widely accepted that the giant dielectric permittivity in LTNO is extrinsic in origin, which can be attributed to a Maxwell–Wagner relaxation mechanism in material, and often arises in a material consisting of conductive grains separated by insulating grain boundaries (or other insulating interfaces) [12, 14]. Based on the Maxwell–Wagner relaxation model, the measured ultrahigh dielectric permittivity and the relaxation process in the complex permittivity as a function of frequency can be easily understood. However, it is only a simplified model of interfacial polarization based on an equivalent circuit, and does not provide a physical explanation

for the underlying polarization. Lin *et al* [18] used positron annihilation spectroscopy to investigate defect properties in LTNO and revealed that a large amount of defects exists in the LTNO ceramics. Some defects can be introduced due to the different valence of doped ions. This may be represented by the reaction [18]



It is well known that NiO is p-dopable [34]. At room temperature, free-hole density is low in pure NiO, because the acceptor levels of the hole producer V_{Ni} are not close enough to the valence band maximum to ionize most vacancies. In other words, the free-hole density of cation-deficient of NiO is limited by a too large an ionization energy of the Ni vacancy. However, it can be strongly increased by extrinsic dopants (e.g. Li) with shallower acceptor levels [33]. This implies that there is a high density of free holes in the grain interiors of LTNO ceramics. Meanwhile, TiO_2 near the grain boundary also creates some Ni vacancies (V_{Ni}'') as seen in equation (16) [17, 18]. Thus the LTNO system contains a large number of hopping charge carriers (and/or vacancies) and the grain boundary is highly disordered. As previously reported [19], the dielectric permittivity of $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.90-x}\text{O}$ thin films with 200 nm in thickness increases with increasing Ti content. This result strongly indicates that the Ti dopant in LTNO may not only act as an insulating layer, which obstructs the migration of charge carriers, but may also induce the permanent defect dipoles at the grain boundary. As illustrated in figure 5, the experimental results can be well described by the modified Cole–Cole equation, including the conductivity term. Therefore, the conductivity has contributions to the dielectric permittivity and dielectric loss at low frequency regions, and the dielectric relaxation peaks in higher frequency are associated with permanent dipole orientation or other motions, which do not involve long-range displacement of mobile charge carriers. In general, the grain boundary effect on electric conductivity may originate from a grain boundary potential barrier, which should be ascribed to the thin layer of Ti-rich boundary. As mentioned above, we think that the giant dielectric permittivity response of LTNO (or other dielectric material of co-doped NiO) can be partially contributed from Maxwell–Wagner space charge (long-range migration of carriers) effects at low frequency regions due to the difference of potentials barrier between grain (core) and grain boundary (shell). At high frequency, it is partially contributed from the polarization of highly permanent defect dipoles.

4. Conclusion

The high dielectric permittivity LTNO ceramics have been successfully synthesized by a simple PVA-sol–gel method. XRD results show the single phase of NiO. The temperature and frequency dependence of dielectric permittivity and dielectric loss were investigated. An excellent fit between

the experimental and simulated data has been obtained over a wide frequency and temperature using the modified Cole–Cole model with the consideration of the conductivity contribution. The high dielectric permittivity response can be ascribed to the Maxwell–Wagner polarization mechanism and defect-dipole polarization.

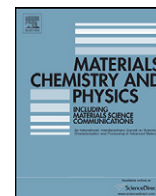
Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Physics, Ubon Ratchathani University and the Faculty of Science Electron Microscopy Unit, Khon Kaen University for providing XRD and SEM facilities, respectively. PT and ST would like to thank the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial support of their studies through the TGIST and YSTP Programs, respectively. This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education (CHE), The Ministry of Education, Thailand.

References

- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A and Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [2] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt T and Shapiro S M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [3] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S and Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
- [4] Raevski I P, Prosandeev S A, Bogatin A S, Malitskaya M A and Jastrabik L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4130
- [5] Abdelkafi Z, Abdelmoula N, Khemakhem H, Bidault O and Maglione M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114111
- [6] Wu J, Nan C W, Lin Y and Deng Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 217601
- [7] Maensiri S, Thongbai P and Yamwong T 2007 *Acta Mater.* **55** 2851
- [8] Lin Y, Wang J, Jiang L, Chen Y and Nan C W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5664
- [9] Lin Y, Jiang L, Zhao R and Nan C W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014103
- [10] Jana P K, Sarkar S and Chaudhuri B K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 182901
- [11] Jana P K, Sarkar S, Sakata H, Watanabe T and Chaudhuri B K 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 065403
- [12] Hsiao Y J, Change Y S, Fang T H, Chai T L, Chung C Y and Chang Y H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 863
- [13] Maensiri S, Thongbai P and Yamwong T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 202908
- [14] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D and West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [15] Cohen M H, Neaton J B, He L and Vanderbilt D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3299
- [16] Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebblinghaus S G and Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [17] Liu J, Duan C, Mei W N, Smith R W and Hardy J R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093703
- [18] Chung S Y, Kim I L D and Kang S J L 2004 *Nat. Mater.* **3** 774
- [19] Lin Y H, Li M, Nan C W, Li J, Wu J and He J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 032907
- [20] Lin Y, Zhao R, Wang J, Cai J, Nan C W, Wang Y and Wei L 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1808
- [21] Zhang Y R, Zhang B P, Dong Y and Li J F 2007 *Key Eng. Mater.* **336–338** 2639
- [22] Yamamoto S, Kakihana M and Kato S 2000 *J. Alloys Compounds* **297** 81

- [21] Wu J B, Nan J, Nan C W, Lin Y, Deng Y and Zhao S 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **99** 294
- [22] Terkura K, Williams A R and Oguchi T 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1830
- [23] Nan C W 1993 *Prog. Mater. Sci.* **37** 1
- [24] Waser R and Hagenbeck R 2000 *Acta Mater.* **48** 797
- [25] Hence L L and West J K 1990 *Principles of Electronic Ceramics* (New York: Wiley)
- [26] Cole K S and Cole R H 1941 *J. Chem. Phys.* **9** 342
- [27] Macdonald J R 2005 *Impedance Spectroscopy* (New York: Wiley)
- [28] Ming D, Reau J M, Ravez J, Gitae J and Hagenmuller P 1995 *J. Solid State Chem.* **116** 185
- [29] Thongbai P, Masingboon C, Maensiri S, Yamwong T, Wongsanmai S and Yimnirun R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 236208
- [30] Moulson A J and Herbert J M 2003 *Electroceramics* (New York: Wiley)
- [31] Zhang L and Tang Z J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174306
- [32] Li W and Schwartz R W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242906
- [33] Leon C, Rivera A, Varez A, Sanz J, Santamaria J and Ngai K L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1279
- [34] van Houten S 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **17** 7
- [35] Lany S, Guillen J O and Zunger A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 241203



Effects of Li and Fe doping on dielectric relaxation behavior in (Li, Fe)-doped NiO ceramics

Prasit Thongbai^a, Teerapon Yamwong^b, Santi Maensiri^{a,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^b National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2009

Received in revised form

25 November 2009

Accepted 28 March 2010

PACS:

77.22.Ch

77.22.Gm

77.84.Dy

Keywords:

Ceramics

Chemical synthesis

Electron microscopy

Dielectric properties

Electrical properties

ABSTRACT

High permittivity (Li, Fe)-doped NiO (LFNO) ceramics are prepared by a simple PVA sol–gel route and their dielectric properties are investigated as functions of temperature and frequency. It is found that the concentrations of Li and Fe have strong influences on the microstructure and dielectric properties of the LFNO ceramics. Two thermally activated dielectric relaxations are observed in the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ceramic sample with the activation energies of 0.448 and 0.574 eV for the high- and low-frequency relaxations, respectively. By using a complex impedance analysis, it is believed that the high-frequency relaxation is closely related to the transport properties inside the grains, and the low-frequency relaxation might be ascribed to the interfacial polarization at the interface layers of grain boundaries and/or NiFe_2O_4 secondary phase layers.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High permittivity NiO-based ceramic, a non-perovskite and non-ferroelectric material with a formula $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (where **A** are monovalents of Li^+ , Na^+ , K^+ and **B** are Ti, Al, Ta, Si, V, W) [1–12], has recently attracted considerable attentions due to its impressive apparent high dielectric permittivity (ϵ') value (10^3 – 10^5), which remains constant in the temperature range of -50 to 150°C at low frequency range. The dielectric and related electrical properties of these material systems are usually modified by changing the compositions of the additives of **A** and **B** [1,3–6,10,11]. A core/shell structure was found to exist in these NiO-based ceramic systems [4,8–13], which induced an electrically heterogeneous microstructure, consisting of semiconducting grains (Li-doped NiO) and insulating grain boundaries (GBs) (Ti-rich boundary). As a result, the Maxwell–Wagner (MW) polarization (interfacial polarization) mechanism has been used to explain the giant ϵ' response in this material system. The MW polarization usually introduces in materials that have electrically heterogeneous structure consisting of conducting and insulating parts, which are often observed in

the grains and GBs, respectively [4,8–13]. Most recently, we found that both the sintering temperature and grain size have remarkable influences on the electrical properties of the NiO-based ceramics [8,14]. These indicate that the electrical transport properties within the materials also strongly depend on defects such as oxygen vacancies and/or internal insulating domains inside the grains. According to two our previous works, we prepared the LTNO powders and ceramics by using polymerized complex (PC) (Ref. [2]) and polyvinyl alcohol (PVA) (Ref. [15]) methods. The PC method can be used to synthesize ~ 39 nm nanoparticles of $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$. However, this prepared LTNO powders contained some second phase. In the other hand, the PVA method can be used to synthesize the LTNO powders without any impurity phases.

In this paper, we studied the dielectric properties of polycrystalline (Li, Fe)-doped NiO (LFNO) ceramics. Our results indicate that both Li and Fe doping have strong influences on the microstructure and electrical properties of the LFNO ceramics. The dielectric polarization relaxations in this material system might be associated with both the electrical transport (hopping motion) inside the semiconducting grains and the space charge polarization.

2. Experimental details

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, citric acid, and polyvinyl alcohol (PVA) ($M_n = 78,000$, Fluka) were employed as starting raw materials. The

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202222; fax: +66 43 202374.

E-mail addresses: sanmae@kku.ac.th, santimaensiri@gmail.com (S. Maensiri).

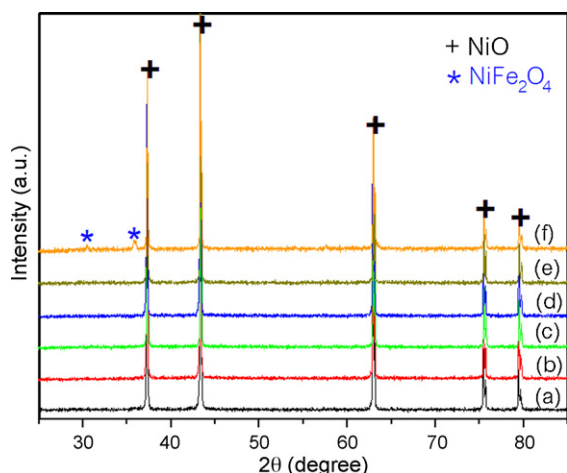


Fig. 1. XRD patterns of LFNO ceramics with different Li and Fe contents; (a) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (b) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (c) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (d) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, (e) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$, and (f) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$.

polycrystalline LFNO ceramic samples with different addition contents of Li and Fe, i.e., $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$, and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$, were prepared by the following procedure. Firstly, citric acid 5 g was dissolved in 95 ml of distilled water in with constant stirring using a magnetic stirrer at room temperature, and then PVA 5 g was added to this solution by stirring at 200 °C to obtain the polymer solution network. Secondly, stoichiometric amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and LiNO_3 were added to this solution, followed by stirring and heating at 100 °C to form the transparent gel. Then, the gel precursor was dried at 120 °C overnight. To obtain the LFNO powders, the dried gel was ground and later calcined at 750 °C for 10 h in air. The obtained powders were pressed into pellets of 16 mm in diameter and ~1–2 mm in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, these pellets were sintered at 1250 °C for 5 h in air.

The phase composition and microstructure of the LFNO ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) (Hitachi S-4700, Japan), respectively. The ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shape samples. They were allowed to dry overnight. The dielectric response of the samples was measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over the frequency ranges from 10^2 – 10^7 Hz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature ranges from –50 to 100 °C using an inbuilt cooling–heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of the LFNO ceramics with different addition contents of Li and Fe ions, confirming a main phase of NiO in all samples. All of the main peaks are comparable to that of the powder diffraction pattern of NiO in JCPDS card no. 78-0429 and those reported in the literature for cubic NiO [14–16]. The second phase of NiFe_2O_4 (JCPDS card no. 74-2081) is only detected in the XRD pattern of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample with highest Fe concentration. Since the difference in ionic radius between Ni^{2+} (0.69 Å), Fe^{2+} (0.74 Å), and Fe^{3+} (0.64 Å) ions is small, Fe ions can substitute the Ni^{2+} ions in the NiO crystal lattice [17]. The observed NiFe_2O_4 should be attributed to the Fe-dopant content which is over the solid solution limitation of Fe–Ni–O system. The lattice parameters are calculated from the XRD patterns of the LFNO ceramic samples and are summarized in Table 1. These values are close to the value reported in JCPDS card no. 78-0429 (4.177 Å) for cubic NiO.

Fig. 2 reveals the surface morphologies of the LFNO ceramics, showing obvious grain and GB structure. The microstructural evolution is observed. The SEM image of the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample, Fig. 2(a), shows hillock-like morphology and large portion of porosity. However, after the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample was increasingly added by Li ions, the ceramic density tended to increase with increasing

Table 1

Lattice parameter, relaxation activation energy, and conduction activation energy inside the grain.

Sample	<i>a</i> (Å)	<i>E_a</i> (eV)	<i>E_g</i> (eV)
$\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$	4.176	0.855	0.643
$\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$	4.176	0.425	0.418
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.172	–	–
$\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$	4.177	–	–
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$	4.173	0.353	0.357
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$	4.172	(HFR) 0.448	0.455

Li content and the hillock-like morphology became disappeared and it was completely disappeared after the Li concentration was increased up to 5 mol%, as shown in Fig. 2(c). Interestingly, this special morphology appeared in the Li–Fe–Ni–O system again, when the Fe concentration was increased up to 10 mol%, as seen in Fig. 2(f). These results indicate that both the Li- and Fe-dopants affect the microstructure, i.e., grain size and feature, of the LFNO ceramics. The possible explanation for this mechanism might be ascribed based on the difference in the diffusivity of the carriers (i.e., Ni^{2+} , Li^+ , and Fe^{3+} ions) in the LFNO ceramics, which is related linearly to their electrical conductivity [6].

Fig. 3 illustrates the influence of Li doping on the dielectric properties of the LFNO ceramics at room temperature. It is clear that the high dielectric response in the LFNO ceramics depends on the Li concentration. Both the real part ϵ' of complex permittivity and loss tangent $\tan \delta$ ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, where ϵ'' is the imaginary part of the complex permittivity) of the LFNO samples increase with an increase in the Li content over the measured frequency range. These results are similar to that observed in the (Li, Ti)-doped NiO (LTNO) ceramics system [1]. A plateau can be observed in all the dielectric spectra, as displayed in Fig. 3(a). However, the steplike decrease in ϵ' is only detected in the dielectric spectrum of the $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ sample. This is accompanied by the appearance of the corresponding peak $\tan \delta$ in Fig. 3(b). The disappearance of the steplike decrease in the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ samples is due to the fact that it shifts out of our measuring frequency range. The effect of Fe doping on the dielectric behavior of the LFNO ceramics has also been investigated, as illustrated in Fig. 4. Clearly, the concentration of Fe affects on both the value of ϵ' and dielectric relaxation behavior of the LFNO ceramics. With increasing the Fe concentration, ϵ' decreases and the steplike decrease at the characteristic frequency shifts to lower frequencies. Looking carefully at Fig. 4(a), the dielectric spectrum of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample with highest Fe concentration exhibits two steplike decreases, corresponding to the two respective peaks in $\tan \delta$. This suggests that there exist two sets of thermally activated relaxations, i.e., low- and high-frequency relaxations (abbreviated as LFR and HFR, respectively). It is worth noting that the exponential increase in $\tan \delta$, which is usually attributed to the dc conductivity effect [15], decreases with the increase in the Fe concentration, and disappears in the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample.

It has been reported that pure NiO is a Mott–Hubbard insulator with the conductivity at room temperature less than $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ [1]. However, this low conductivity can greatly be increased by doping with monovalent ions such as Li^+ [18]. For every added Li^+ , one Ni^{2+} is promoted to the Ni^{3+} state, which is the lost electron filling a state in the oxygen 2p valence band. The lattice now contains Ni^{2+} and Ni^{3+} ions on equivalent sites and is the model situation for conduction by polaron hopping [18]. Therefore, the carrier concentration in the bulk LFNO ceramics raises with increasing the Li concentration, and thus the accumulated charges at insulating layers (e.g., grain boundary, contact, impurity phase, and internal domain) in the bulk ceramics should increase. This may be responsible for the observed increase in ϵ' with increasing the content of Li ions, as shown in Fig. 3(a). Moreover, it has been proposed that

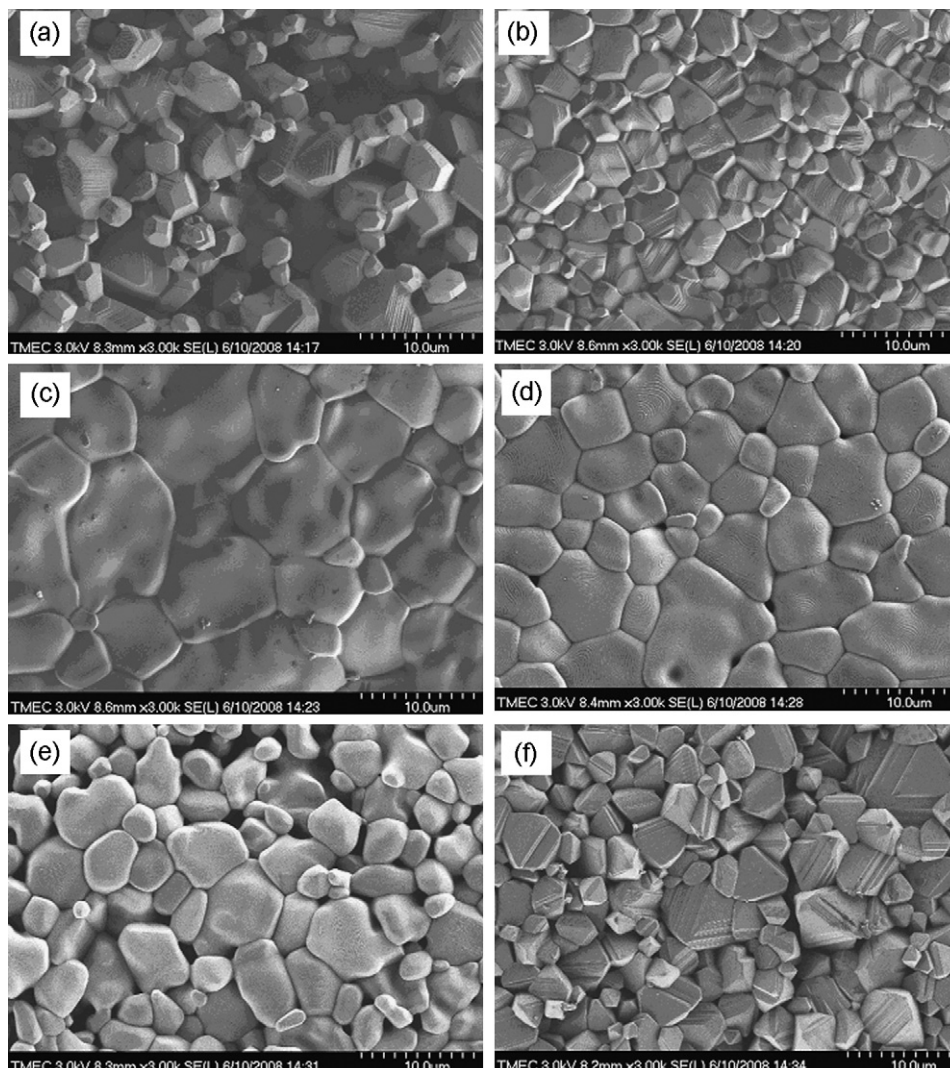


Fig. 2. SEM images of the surface morphologies for the samples of (a) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (b) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (c) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (d) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$, (e) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$, and (f) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$.

dipolar effects in semiconducting materials can be induced by the hopping of localized charge carriers between spatially fluctuating lattice potentials [19], which usually causes an increase in electrical conductivity. Therefore, it is possible that the dipolar effects in the semiconducting grains of the LFNO ceramics are induced, and it should be increased by increasing the Li doping ions.

It was reported that the high dielectric response in the LTNO ceramics system could be ascribed by a simple series-layer model

($\epsilon' \sim \epsilon_{\text{gb}} A/t$, where ϵ_{gb} , A , and t are the dielectric permittivity of the grain boundary, the mean grain size, and the thickness of grain boundary, respectively). The decrease in ϵ' of the LTNO ceramics was attributed to the increase in t , resulting from the Ti-rich boundaries (second phase of NiTiO_3) [1]. According to this model, for the NiO-based ceramics, t should be tuned and depended linearly on the concentration of the apparent second phase at the grain boundary. However, for our LFNO ceramics, the second phase of NiFe_2O_4 can

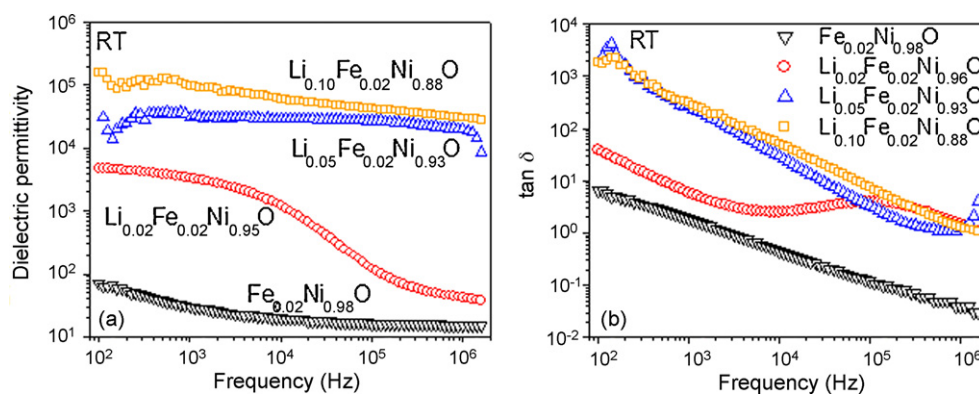


Fig. 3. The effect of Li concentration on frequency dependence of the (a) ϵ' and (b) $\tan \delta$ for the LFNO ceramics at room temperature.

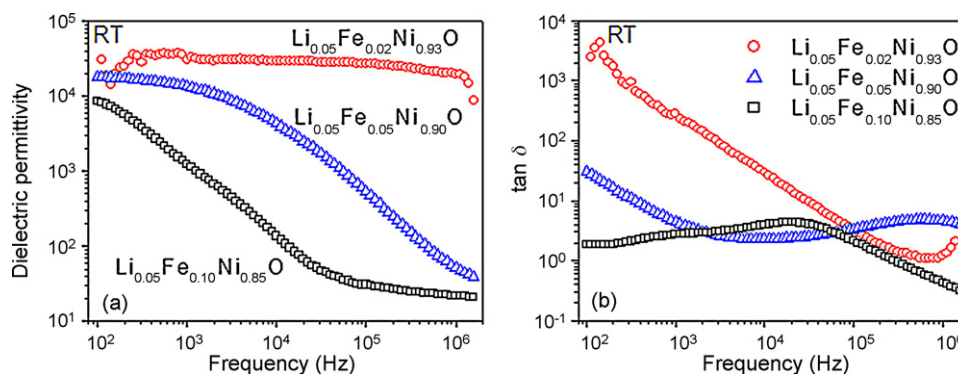


Fig. 4. The effect of Fe concentration on the frequency dependence of the (a) ε' and (b) $\tan \delta$ of the LFNO ceramics at room temperature.

only be detected in the XRD pattern of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample. There, it is not suitable to deduce that the observed decrease in ε' is attributed to the increase in t , resulting from the increase in NiFe_2O_4 concentration in the NiO matrix. Consequently, this model fails to ascribe the effect of Fe concentration on dielectric properties of the LFNO ceramics.

To deepen the understanding on the high dielectric response mechanism in the LFNO ceramics, we have further studied the dielectric relaxation behavior, which usually provides important clues about the dielectric response mechanisms. Therefore, the frequency dependences of ε' and $\tan \delta$ were investigated at various temperatures. As seen in Fig. 5, the steplike decreases and the corresponding $\tan \delta$ peaks of the LFNO samples move to higher frequencies as the temperature increases, indicating the thermally excited relaxation process. This behavior is similar to those observed in the other NiO-based ceramic systems such as (Li, Ti)-, (Li, Si)-, (Na, Ti)-, (Li, V)-, and (Li, Al)-doped NiO systems [1,4,6,9,10]. Note that, the movements of the LFR and HFR in $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample are clearly seen in Fig. 5(d). According to the observed thermally activated relaxations in the LFNO ceramics, the activation energies required for these relaxations can be calculated by using the Arrhenius law, i.e.:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

where τ is the dielectric relaxation time, τ_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. By using the extreme value relation [20]:

$$\omega\tau = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}}, \quad (2)$$

where ε_s and ε_∞ are respectively the static and high frequency limits of dielectric permittivity, and $\omega = 2\pi f_p$, where f_p is the characteristic frequency corresponding to the peak of $\tan \delta$. Equation (1) can be expressed as:

$$\ln(2\pi f_p) = \frac{-E_a}{k_B T} + \ln\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_s/\varepsilon_\infty}}{\tau_0}\right) \quad (3)$$

According to the fitted curves in Fig. 6, the activation energy (E_a) for the relaxation processes can be calculated by using the relation in equation (3), and are summarized in Table 1. Note that the characteristic peaks of the LFR, Fig. 5(d), cannot be estimated accurately from the experimental data. Thus, two Gaussian peaks were used to fit the experimental data of $\tan \delta$, as shown in the inset of Fig. 5(d). The E_a values of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ samples cannot be obtained because their relaxation peaks shift out of the measured frequency range, as clearly seen in Fig. 3. It is inter-

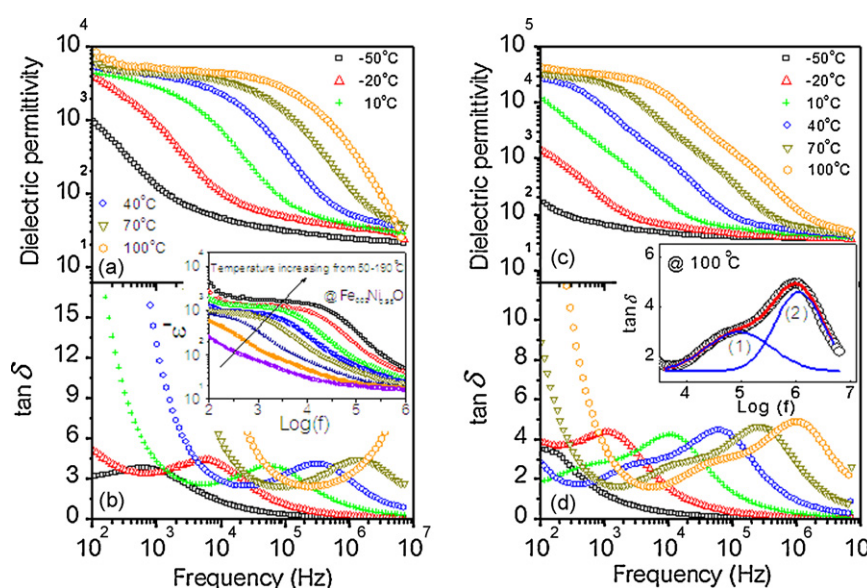


Fig. 5. Frequency dependence of ε' and $\tan \delta$ for $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ [(a) and (b)] and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ [(c) and (d)] samples at the selected temperatures. The inset of (a) and (b) shows frequency dependence of ε' of $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample at temperature range of 50–190 °C. The inset of (c) and (d) shows two Gaussian peaks (blue lines) which are least-squares fitting of experimental data at 100 °C; the red line is fitting result; (1) and (2) are the LFR and HFR, respectively.

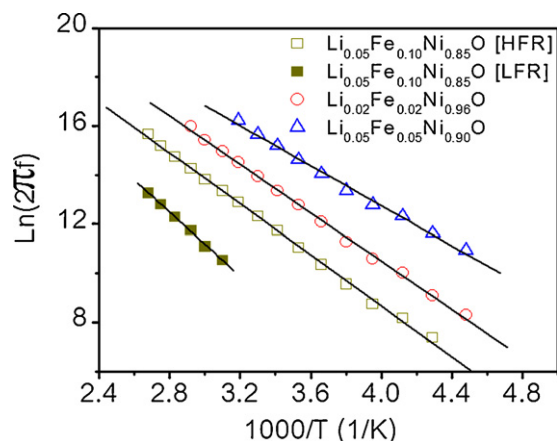


Fig. 6. Arrhenius plots of the relaxations of the LFNO ceramics.

esting that, with increasing the Fe concentration from 5 to 10 mol%, E_a increases from 0.353 to 0.448 eV for the HFR. This implies that the Fe-dopant has an influence on the polarization relaxation properties of the LFNO ceramics. It is worth noting that, the dielectric relaxation behavior of the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample can also be observed at high temperature range, i.e., 50–200 °C, as shown in the inset of Fig. 5(a), with $E_a \sim 0.855$ eV. This value is almost the same to the value of 0.850 eV for the dc conduction as reported in the literature for Fe-doped NiO polycrystalline ceramics [21]. The p -type semiconductivity of these ceramics was proved by using the Seebeck coefficient measurements technique, indicating that holes were major carriers in this material [21]. As a result, the dielectric response in our $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample should be related to the hopping motions of these holes, which might be ascribed based on the fact that the polarization relaxation in NiO-based ceramics has a close relation to their conductivity inside the grains [13,14].

It is now generally accepted that the giant ϵ' response in NiO-based ceramics is associated with their core/shell microstructures, which produce an electrically inhomogeneous structure confirming by the complex impedance and microstructure analyses [4,8,9–14].

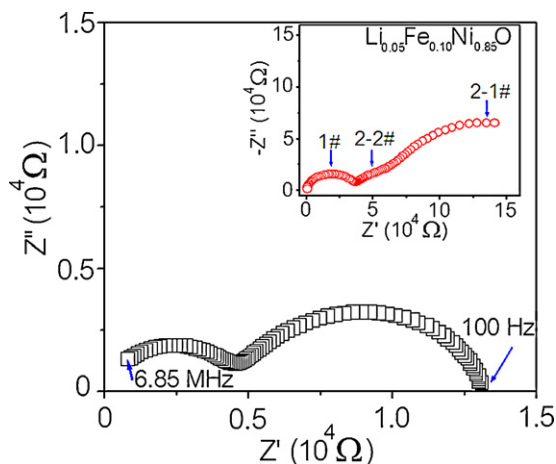


Fig. 7. Impedance spectrum of $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ sample at room temperature; inset shows the impedance spectrum of $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample at room temperature.

The large difference in the conductivity between the semiconducting grains and insulating GBs of these materials (more than one order of magnitude) is often detected [13–16]. Therefore, it is suitable to associate such apparent giant ϵ' response with the MW polarization at GBs. However, the observed two electrical responses in the $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ sample show a small difference in the conductivities, as displayed in Fig. 7. This indicates that the explanation of the giant ϵ' response in the LFNO ceramics based on the MW polarization at the GBs may still incomplete. Moreover, a careful inspection reveals that the enhanced arc in the low-frequency range may contain two overlapping arcs. These overlapping arcs are clearly seen in the impedance spectrum of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample (the inset of Fig. 7), and the separated small hump (2-2# region) can be observed. The three sets of electrical responses in the LFNO ceramics are the suitable ascriptions for the dielectric relaxation behavior.

To obtain more details about the effects of Fe doping on dielectric behavior of the LFNO ceramics, impedance analysis (IS), which is a powerful technique to separate various electrical responses

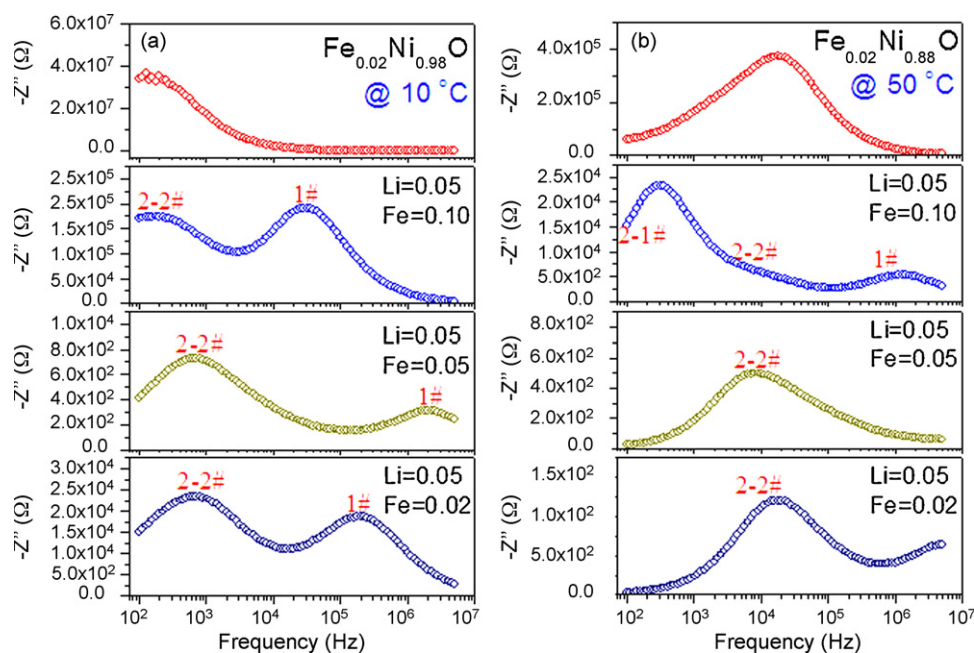


Fig. 8. Frequency dependence of the imaginary part (Z'') of the complex ($Z^* = Z' - jZ''$) for the Fe-doped NiO and LFNO ceramics; (a) and (b) are the data at temperatures of 10 and 50 °C, respectively.

in materials [22], was used to investigate the electrical responses in the LFNO ceramics. The frequency dependence of the imaginary part (Z'') of the complex impedance ($Z^* = Z' - jZ''$) for the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ and LFNO ceramics is illustrated in Fig. 8. As shown in Fig. 8(a), IS data at temperature of 10 °C, two electrical responses (1# and 2-2#) can be observed in the Z'' spectra of the LFNO ceramics, but just only one can be observed in the spectrum of the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ ceramic. These results imply that there are at least two electrical responses in the LFNO ceramics. With increasing the temperature up to 50 °C, Fig. 8(b), the 1# and 2-2# electrical responses shift to high frequencies. The 1# electrical response of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ sample shifts out of the measured frequency range. It is interesting that three electrical responses (1#, 2-2#, and 2-1#) can be observed in the measured frequency range of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample, corresponding to the observed three semicircle arcs in the complex impedance plot, inset of Fig. 7. Clearly, there is only one electrical response in the impedance spectrum of the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample. Of cause, this electrical response of the FNO sample is related to the effect of Fe doping. Defect dipoles ($2\text{Fe}_{\text{Ni}}^\bullet$ and V_{Ni}'') as well as $[2\text{Fe}_{\text{Ni}}^\bullet \text{V}_{\text{Ni}}'']$ complex defects may be introduced, which are responsible for the observed electrical response in the FNO sample. More interesting, the 2-2# electrical response of these three LFNO samples is nearly in the same frequency range of the electrical response of the $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ sample. As results, the observed 2-2# electrical response of the LFNO samples may be related to the defect dipole and/or complex defects. Unfortunately, the distribution of the Fe doping within the structural matrix of NiO was not analyzed. Thus, the 2-2# electrical response of the LFNO samples cannot be suggested to the effect of grain boundary. However, it is related to the induced defects owing to the Fe doping, thus the 2-2# electrical response can be assigned to “Fe-induced defects effect”. As shown in Fig. 8(b), the observed 2-1# electrical response in the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample may be associated with the detected NiFe_2O_4 phase in its XRD pattern. Therefore, the 2-1# electrical response is assigned to “insulating NiFe_2O_4 phase effect”. From these points of view, the 1#, 2-2#, and 2-1# electrical responses of the LFNO samples can be assigned as the bulk, Fe-induced defects, and insulating NiFe_2O_4 phase effects, respectively.

We now turn to attend the observed two dielectric responses in the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample. According to the impedance analysis, the resistance of grains can be estimated at various temperatures, but not for the GBs which is due to the fact that the impedance spectra of electrodes and GBs are overlap and they cannot be separated accurately. However, the conduction activation energy inside the grain (E_g) of each sample can be calculated by using the polaron theory [4,13], i.e., $\sigma \propto T^{-1} \exp(-E/k_B T)$, where E is the conduction activation energy. The calculated values of the grain conduction activation energy are summarized in Table 1. The grain conduction activation energies (E_g) are almost the same to the E_a values for the $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ samples. These strongly indicate a close relationship between the polarization relaxation and the conductivity inside the grains, which is similar to those observed in the other NiO-based ceramic systems [10–14]. Hence, it is reasonable to mention that the HFR (with $E_a \sim 0.448$ eV) of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample is related to the electrical response of the bulk grains (with $E_g \sim 0.455$ eV), while the LFR (with $E_a \sim 0.574$ eV) should be associated with the electrical response at the GBs. The disappearance of the dielectric relaxation related to the electrode effect in the lowest frequency range might be due to two possible reasons: (1) It is concealed by the high loss tangent associated with the dc conductivity at high temperature, as revealed in the dielectric loss spectrum at 100 °C in Fig. 5(d). (2) With decreasing temperature, the electrode relaxation peak may appear because charge carriers are frozen, but it moves out of the measured frequency range.

It is important to note that the increases in E_g and related E_a with the increase of the addition of Fe might be related to the point defects in the grains, which could be introduced into NiO by doping Fe ions [17], i.e.:



Accordingly, we think that the observed decrease in ε' might be due to the effect of these defects, rather than the increase in the thickness of GBs based on the simple layer model. As previously discussed, it has been suggested that the HFR is associated with the conduction mechanism inside the grains. Therefore, the difference in the dielectric relaxation of the LFNO ceramics, as demonstrated in Fig. 4, should be attributed to the increase in E_g , i.e., the dielectric relaxation in a ceramic with high E_a is hardly activated by thermal due to its high E_g . Consequently, at a given temperature, the relaxation time of this ceramic should have the longest time, and then its relaxation behavior occurs at the lowest frequency.

4. Conclusions

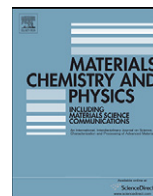
The frequency and temperature dependences of ε' and $\tan \delta$ of the (Li, Fe)-doped NiO (LFNO) ceramics were studied. The variation of the Li and Fe concentrations had effects on the microstructure and electrical properties of these LFNO ceramics. It was suggested that the dielectric relaxation behavior and high dielectric response in this material system might be associated with both the hopping motions inside the grains and the MW polarization at the GBs.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. P.T. would like to thank the TGIST for his Ph.D. scholarship. This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education (CHE), Thailand.

References

- [1] J. Wu, C.W. Nan, Y.H. Lin, Y. Deng, Phys. Rev. Lett. 89 (2000) 217601.
- [2] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, Acta Mater. 55 (2007) 2851.
- [3] Y.H. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, C.W. Nan, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5664.
- [4] Y.H. Lin, L. Jiang, R. Zhao, C.W. Nan, Phys. Rev. B 72 (2005) 014103.
- [5] P.K. Jana, S. Sarkar, B.K. Chaudhuri, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 182901.
- [6] P.K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, B.K. Chaudhuri, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 065403.
- [7] Y.J. Hsiao, Y.S. Chang, T.H. Fang, T.L. Chai, C.Y. Chung, Y.H. Chang, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 863.
- [8] P. Thongbai, Y. Yamwong, S. Maensiri, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 022908.
- [9] G.J. Chen, Y.J. Hsiao, Y.S. Chang, T.L. Chai, J. Alloys Compd. 474 (2009) 237–240.
- [10] S. Tangwancharoen, P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 585–589.
- [11] S. Pongha, P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, Scripta Mater. 60 (2009) 870–873.
- [12] B. Cheng, Y.H. Lin, A. Mei, J.N. Cai, C.W. Nan, J. He, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 142903.
- [13] Y.H. Lin, M. Li, C.W. Nan, J. Li, J. Wu, J. He, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 032907.
- [14] P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, J. Appl. Phys. 104 (2008) 074109.
- [15] P. Thongbai, S. Tangwancharoen, T. Yamwong, S. Maensiri, J. Phys.: Condens. Mater. 20 (2008) 395227.
- [16] J.B. Wu, J. Nan, C.W. Nan, Y.H. Lin, Y. Deng, S. Zhao, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) 294–297.
- [17] J. Wang, J. Cai, Y.H. Lin, C.W. Nan, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 202501.
- [18] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics, Wiley, New York, 2003.
- [19] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea, London, 1983.
- [20] W. Li, K. Chen, Y. Yao, J. Zhu, Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4717.
- [21] Y.H. Lin, J. Wang, J. Cai, M. Ying, R. Zhao, M. Li, C.W. Nan, Phys. Rev. B 73 (2006) 193308.
- [22] D.C. Sinclair, A.R. West, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3850.



Dielectric and electrical properties of giant dielectric (Li, Al)-doped NiO ceramics

Suwat Tangwanchaoen^a, Prasit Thongbai^a, Teerapon Yamwong^b, Santi Maensiri^{a,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

^b National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 July 2008

Received in revised form

26 November 2008

Accepted 3 January 2009

PACS:

77.22.Ch

77.22.Gm

77.84.Dy

Keywords:

Ceramics

Chemical synthesis

Electron microscopy

Dielectric properties

Electrical properties

ABSTRACT

The electrical properties of (Li, Al)-doped NiO ceramics (i.e., $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{Ni}_{0.89}\text{O}$, and $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$) synthesized by a simple thermal decomposition route were investigated. It was observed that the grain size of the ceramics was affected by the Al content. Impedance analysis confirmed that these ceramics had an electrically heterogeneous structure that was responsible for the giant dielectric response. Interestingly, the Al-dopant had not only the strong effects on the electrical transport character at grain boundaries, but also on the conductivity in the grain interiors.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High permittivity NiO-based ceramic, a non-perovskite and non-ferroelectric material with a formula $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (where A are monovalents of Li^+ , Na^+ , K^+ and B are Ti, Al, Ta, Si) [1–7], has attracted considerable attentions in recent years due to its impressive apparent high dielectric permittivity value (10^3 – 10^5), which remains constant in the temperature range of -50 – 150°C [1,5]. Moreover, the dielectric properties of such material systems can be tuned by changing the compositions of the additives of A and B [1]. The overall dielectric behavior of these materials is similar to those observed in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) [8–13] and CuO [14–16]. It is now widely accepted that high- ϵ' response in such material systems is attributed to Maxwell–Wagner (M–W) relaxation model as a result of semiconducting properties inside grain and insulating properties at grain boundary (GB) [1–3,17]. The M–W relaxation or interfacial polarization usually introduces in materials that have electrically heterogeneous structure, consisting of conducting and insulating parts, which are often observed in the grain and GB, respectively. Under an alternating electric field, free charge carriers

in the conducting part are accumulated at the two edge sides of insulating thin-layers, producing the interfacial polarization at the thin layers. This is responsible for the observed high- ϵ' in these materials. However, such explanation is still incomplete because the fundamental questions regarding the composition-property relationships remain missing. For examples, what are the origins of the semiconductivity and insulation in CCTO? or how do defect dipoles that was induced in NiO-based ceramics contribute to the dielectric and electrical properties of these materials? Moreover, these materials still have to pass through extensive compatibility test before available for commercial applications in devices. Furthermore, there is a huge obstacle that hinders these materials to be actually used in practical application, i.e., the dielectric loss ($\tan \delta$) is too large. Exceptionally, $\text{K}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (KTNO) ceramic exhibits high- ϵ' and low $\tan \delta$, but the preparation method of this material requires tedious work with relatively long reaction times [5]. Moreover, some preparing methods for fabrication of KTNO ceramic do not provide such a superior dielectric properties [18]. Normally, it is believed that the strategy for reducing the dielectric loss is an increase in the resistance of GB. However, the grain sizes of these ceramics are also the important factor that has an influence on the electrical properties of transition metal oxides. Therefore, the study of the relationship between dielectric properties and microstructures is important for compositional

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202222; fax: +66 43 202374.

E-mail addresses: santimaensiri@gmail.com, sanmae@kku.ac.th (S. Maensiri).

tuning of extrinsic ceramic properties of these NiO-based ceramics.

For $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ system, high- ϵ' response in such system prepared by sol-gel method has been attributed to the M–W relaxation model [3]. However, the evidence of electrical heterogeneity which is the origin for the relaxation has not yet been reported. Furthermore, the dielectric dispersion and related electrical response have not yet been studied. Thus, in this paper, we study the electrical response in high- ϵ' LANO ceramics prepared by a simple direct thermal decomposition method. It was suggested that the Al-dopant has the remarkable influences on the grain size and the electrical conductivity in the grain interiors of the LANO ceramics. This work has also confirmed that LANO ceramics have electrically heterogeneous structure consisting of semiconducting grain and insulating GB, which is responsible for such a high apparent ϵ' .

2. Experimental

In the sample preparation, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (UNILAB), $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{Al}$ (Aldrich) were employed as starting raw materials. The LANO powder and polycrystalline LANO ceramic samples with different addition contents of Al, i.e., $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ (LANO-04), $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{Ni}_{0.89}\text{O}$ (LANO-06), and $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (LANO-10) were designed and prepared by the following procedure. Firstly, stoichiometric amounts of $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{Al}$ were dissolved in distilled water and mixed in alumina crucible using a magnetic stirrer. Then, the mixed powders were decomposed at a temperature of 650°C for 10 h. The obtained LANO powders were pressed into pellets of 9.5 mm in diameter and $\sim 1\text{--}2\text{ mm}$ in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, these pellets were sintered at 1280°C for 5 h in air.

The LANO powders and sintered ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands), Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Hitachi S-4700, Japan). The ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shaped samples. They were allowed to dry overnight. The dielectric response of the samples was measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over the frequency ranging from 100 Hz to 10 MHz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature ranging from -50 to 130°C using an inbuilt cooling–heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$.

3. Results and discussion

The phase formation of LANO materials was characterized by X-ray diffraction. As shown in Fig. 1(a) and (b), all of LANO powders and sintered samples with different Al-doped contents exhibit a main phase of NiO. The main peaks are comparable to that of the powder diffraction pattern of NiO in JCPDS card No. 78-0429. The values of lattice parameter calculated from XRD spectra are close to the value of 0.4177 nm reported in JCPDS card No. 78-0429, as shown in Table 1. It is important to note that the second phase of Ni (JCPDS card No. 04-0850) is still detected in all XRD patterns of LANO powders, and the relative intensity of Ni phase tends to increase with increasing Al-dopant content. This implies that the Al-dopant inhibits the formation of NiO phase. Additionally, a second phase NiAl_2O_4 can only be observed from XRD pattern of LANO-10 sintered sample. The relative amounts of the NiAl_2O_4 second phase and NiO phase can be estimated from the XRD pattern of the LANO-10 sample by following relation [7],

$$\text{NiAl}_2\text{O}_4 \text{ phase (\%)} = \frac{I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4(311)}}{I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4(311)} + I_{\text{NiO}(200)}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1
Lattice constants, ϵ' , and activation energies for LANO samples.

Samples	Lattice parameter (Å)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
LANO-04	4.167	8468	0.340 ± 0.003	0.354 ± 0.002	0.369 ± 0.002
LANO-06	4.168	7396	0.354 ± 0.003	0.362 ± 0.001	0.374 ± 0.002
LANO-10	4.162	6566	0.373 ± 0.004	0.367 ± 0.001	0.377 ± 0.002

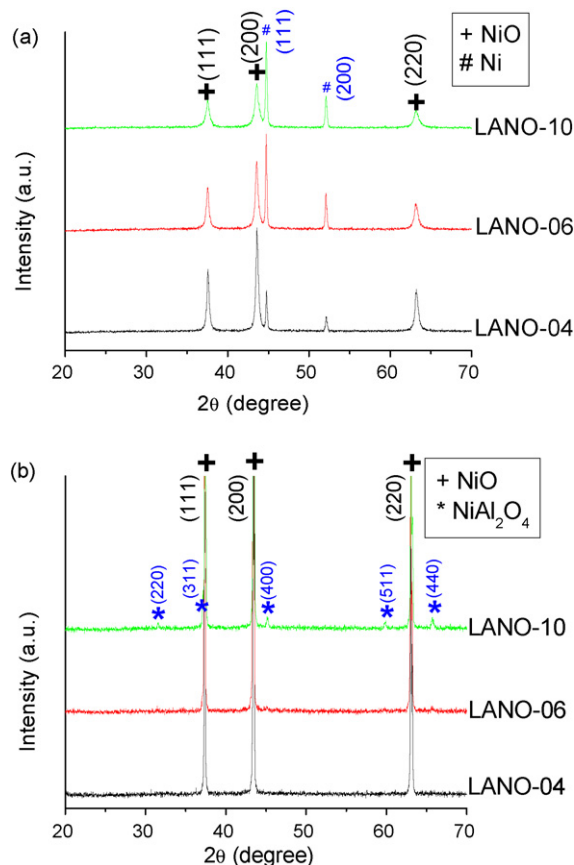


Fig. 1. XRD patterns of (a) LANO powders and (b) LANO sintered samples.

where $I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4(311)}$ and $I_{\text{NiO}(200)}$ are the major peak intensities for the NiAl_2O_4 (3 1 1) and NiO (2 0 0) phases, respectively. The calculated relative amount of the observed NiAl_2O_4 second phase in the LANO-10 ceramic is 7.1%. This can be deduced that just 2.9% of Al-doping can substitute the Ni site in the NiO crystal lattice. Disappearance of such second phase in the XRD patterns of the other two samples might be attributed to the small amount of this phase.

Fig. 2 shows the surface morphologies of the LANO ceramic samples. It is clear that grain size significantly decreases with increasing the Al-doped content. As previously discussed, the phase formation of NiO is suppressed by the Al-dopant. So, it is strongly believed that the grain growth mechanism of LANO ceramics system is affected by the Al-dopant.

The microstructures of the LANO ceramics were analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy, as showed in Fig. 3, revealing the distribution of Al-dopant at the grain and GB of the LANO-06 ceramic sample. It is clearly seen from the EDS analysis at different regions for the LANO-06 ceramic sample (inset (a) of Fig. 3) that Al-dopant appears in both the grain and GB which is in agreement with the XRD results. This confirms that some parts of the Al-dopant have entered into the grain interiors and other parts have formed the second phase of NiAl_2O_4 at the GBs.

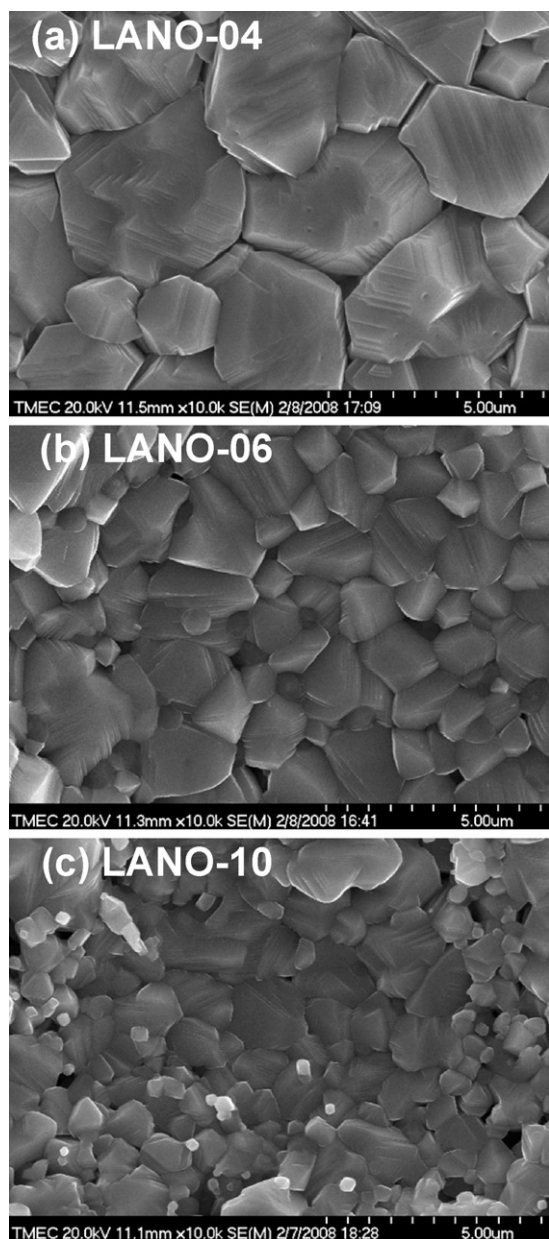


Fig. 2. SEM images of surface morphologies for (a) LANO-04, (b) LANO-06, and (c) LANO-10 sintered samples.

The temperature dependence of dielectric properties of the LANO samples was measured between -60 and 130°C at the frequency range of 100 Hz – 10 MHz . The ϵ' values at 1 kHz for the LANO-04, LANO-06, and LANO-10 samples are about 8468, 7396, and 6566, respectively. These results are consistent with the work reported by Lin et al. [3]. Fig. 4 demonstrates the temperature dependence of ϵ' and loss tangent ($\tan\delta$) of LANO-04 ceramic sample. At low frequency, ϵ' is nearly temperature independent over the measured temperature range. With increasing the frequency, however, ϵ' decreases rapidly at the low temperature. This characteristic temperature shifts to the higher temperatures with increasing the frequencies, corresponding to the movement of $\tan\delta$ peak. Such behavior suggests that the M–W relaxation mechanism possibly play an important role in the high- ϵ' response of the LANO ceramics. This dielectric behavior may be ascribed to the migration of excited electrical particles at high temperatures, which has also been observed in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [19], $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ system [20], and $\text{Y}_{0.03}\text{Ti}_{0.10}\text{Ni}_{0.87}\text{O}$ [21].

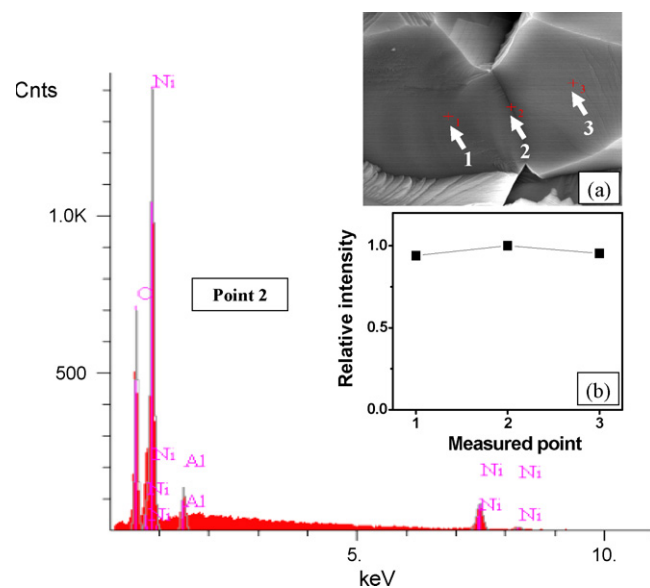


Fig. 3. EDS spectrum of grain boundary (point 2) for LANO-06 ceramic sample; inset (a) is the fractured surface of the LANO-06 sample; inset (b) is the Al element profile obtained from the EDS spectrum at different measured locations as displayed in the inset (a).

We have further studied the frequency dependence of ϵ' and $\tan\delta$ for the LANO ceramic samples. As shown in Fig. 5, a frequency dependent plateau region of ϵ' is observed at low frequencies for LANO-04 sample, followed by a rapid decrease of ϵ' at higher frequencies. The plateau region expands over a wider frequency range as the temperature increases. The movement of the rapid decrease at high frequencies coincides with the translation of $\tan\delta$ peak, which it shifts to higher frequency with increasing temperature. Generally, this relaxation behavior can be represented by a Debye-like relaxation relation, and dielectric relaxation time τ can be obtained from the relations $\omega\tau = 1$ and $\omega = 2\pi f_p$ where f_p is the char-

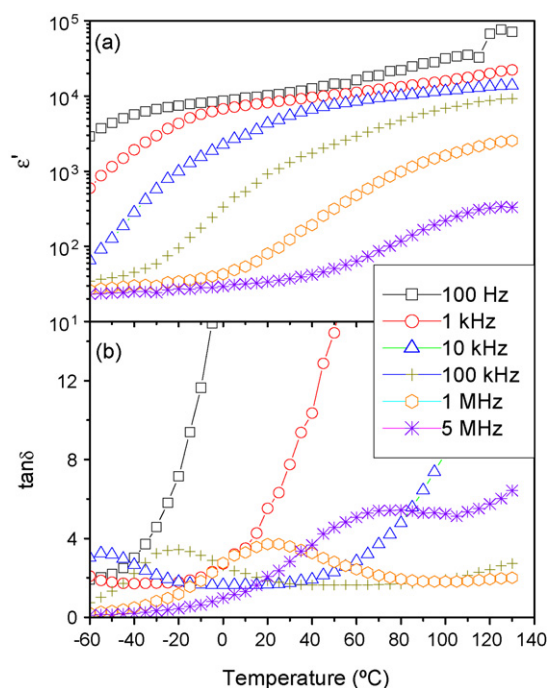


Fig. 4. Temperature dependence of (a) dielectric permittivity and (b) dissipation factor of LANO-04 sample at frequency range of 100 Hz – 5 MHz .

acteristic frequency corresponding to the peak of ε'' , τ should follow the relation [22]

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (2)$$

where E_a is the activation energy required for relaxation, τ_0 represents the pre-exponential factor, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. According to the fitted curve using Eq. (2) as shown in the inset of Fig. 5 for LANO-04 sample, the activation energy of relaxation process (E_a) was obtained to be 0.340 ± 0.003 eV. The frequency dependence of the dielectric response for the samples of LANO-06 and LANO-10 (does not present) is similar to that of LANO-04 sample, but the frequency at the loss peak at the fixed temperature shifts to low frequency range with increasing Al concentration. The E_a values of the samples of LANO-06 and LANO-10 were obtained to be 0.354 ± 0.003 and 0.373 ± 0.004 eV, respectively.

Let us now consider the complex impedance spectroscopy which is a powerful tool in separating out the bulk and GB effects. Data collected from this technique can often be modeled on an ideal equivalent circuit consisting of two parallel RC elements connected in series, one RC element for the bulk and the other for the GB response [23]. Fig. 6(a) shows the complex impedance (Z^*) plot of all the LANO samples at -60°C . Two impedance semicircles corresponding to the grain and GB are clearly observed in all of the samples. The observation of two semicircles suggests that the electrically heterogeneous structure exists in our LANO samples and the core/shell model is appropriate for further analysis. Thus, it is strongly indicated that such a presence of electrically inhomogeneous structure is responsible for the high- ε' in the LANO ceramics. From this result, we propose that for our LANO ceramic samples the GB layers are nonconducting or less conducting, while the bulk grains are semiconductive. Under the applied electric field, the carrier-conducting access is blocked by the insulating GB layer; thus, the opposite charges accumulate at the two edges of the insulator layer to form many microcapacitors, which result in the large- ε' in these LANO ceramics. This behavior is similar to that of LTNO system [17].

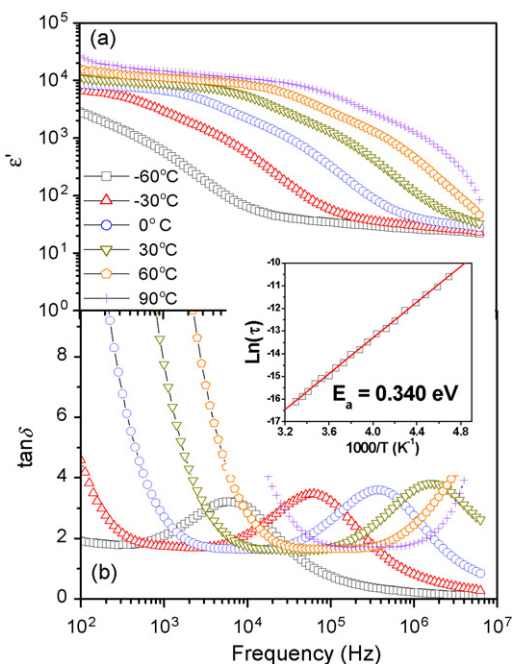


Fig. 5. Frequency dependence of (a) dielectric permittivity and (b) dissipation factor of LANO-04 sample at various temperatures; inset shows the Arrhenius plots of the relaxation process.

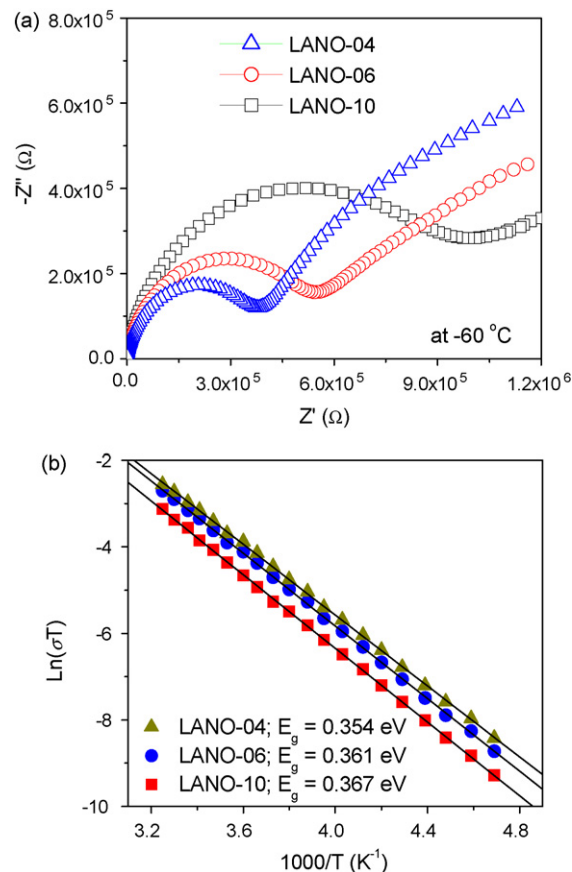


Fig. 6. (a) Comparison of impedance spectra for LANO samples at -60°C and (b) the Arrhenius plots of the grain conduction of LANO samples.

According to the complex impedance spectra shown in Fig. 6(a), the resistance of grain (R_g) and grain boundary (R_{gb}) can be obtained. In polaronic scenario, the temperature dependence of the conductivity is, with a temperature dependence prefactor, ascribed as [17],

$$\sigma \propto T^{-1} \exp(-E/k_B T), \quad (3)$$

where E is the conduction activation energy. In general, the GB effects on electric conductivity may originate from a GB potential barrier, which should be ascribed by the Al-rich boundary for LANO system [3]. From Fig. 6(b), we found that both σ_g and σ_{gb} values at different temperatures follow Eq. (3). Accordingly, the calculated values of the conduction activation energy inside the grain (E_g) were obtained to be 0.354 ± 0.002 , 0.361 ± 0.001 , and 0.367 ± 0.001 eV for LANO-04, LANO-06, and LANO-10, respectively. While, the estimated values of the GB activation energy (E_{gb}) were obtained to be 0.369 ± 0.002 , 0.374 ± 0.002 , and 0.377 ± 0.002 eV for LANO-04, LANO-06, and LANO-10, respectively. The observation of the small increase in E_g with increasing the Al content may be because the parts of Al that have entered into the NiO crystal lattice (as clearly seen in Fig. 3) have small different amounts. Because of the difference in valence states of Al^{3+} and Ni^{2+} , the defects can be introduced inside the grains of the LANO ceramics, i.e.,



This has an influence of the electric conductivity of the grains, which induces the variation of the E_a values. This behavior was also observed in $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics system [17].

Generally, for $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ systems, B-dopants (Ti, Al, Si, Ta) normally form a second phase at GB enclosing the semiconduct-

ing core grain of A-doped NiO. Thus, the electrical characters at GB should be modified by the B-dopant. In this work, it is clear that some parts of Al-dopant accumulated at the GBs and formed the second phase of NiAl_2O_4 , as evidenced in Figs. 1(b) and 3. Moreover, it was found that the NiAl_2O_4 ceramic is a good insulator with the value of resistance of more than $100\text{ M}\Omega\text{ cm}$ (does not show), and as a result the GB potential barrier can be ascribed to the appearance of such second phase of NiAl_2O_4 at GBs. Therefore, the observed high- ϵ' in the samples of LANO ceramic is due to the M–W polarization mechanism, i.e., charge carriers in the semiconducting grain are accumulated at the insulating GB layer under the influence of electric field. Interestingly, the B-dopant (Al) in our LANO system has also a remarkable effect on the electrical properties in the grain interiors, where the resistance of the grain decreases with increasing the Al content, as evidenced in Fig. 6. This result implies that the Al-dopant may not only be able to improve the electrical character at GBs, but also strongly affect on the electrical properties inside the grains. Moreover, the effect of Al-dopant on microstructure was also clearly observed. The reason for this is that most of Al-dopant in our LANO ceramics has entered into the grains, while the concentration of Al at the GB of each sample does not significant difference in composition. This leads to the little change in ϵ' . It is worth nothing that all of the B-dopants in NiO-based ceramics have remarkable impact on the electrical properties inside grain due to the different physical nature of B-doped and the different synthesis method. As well known, the strategy for reducing the dielectric loss in high dielectric ceramics is an increase in the GB resistance [24]. In our LANO samples, however, the $\tan \delta$ values do not significant change with the concentrations of Al-dopant. This suggests that the electrical properties of GB for all the LANO samples are not significant difference. This observation may be attributed to the synthesis method used in the present work and/or the physical nature of Al-dopant. However, it is beyond the scope of our work and further work is needed to make a more detailed explanation. Of great interest, it is very important to seek for the preparation method that provides a good distribution of B-dopant only at GBs and to explore the suitable B-dopant which can modify the defect equilibrium at GB, leading to the higher resistance of GB.

4. Conclusion

High dielectric LANO ceramics have been successfully prepared by a simple thermal decomposition method. The microstructure and phase formation of the prepared LANO powders and ceramics were characterized by XRD and FE-SEM. The phase formation of NiO-based ceramics and the grain growth mechanism was suppressed by the Al-dopant. This work demonstrates that the high- ϵ'

of the LANO decreases with increasing the Al-dopant content. Giant- ϵ' response in such ceramics was attributed to the appearance of electrically heterogeneous structure, responsible for the observed high- ϵ' in our LANO samples. Our results also showed that the Al-dopant has a strong effect on electrical transport in the grain interiors.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Physics, Ubon Ratchathani University for providing XRD facilities, and the Thai Microelectronics Center (TMEC) for FE-SEM facilities. S. Tangwancharoen and P. Thongbai would like to thank The National Science and Technology Development Agency for financial supports of their studies through the YSTP and TGIST Programs, respectively. This work is financially supported by The Thailand Research Fund (TRF) and The Higher Commission on Education (CHE), The Ministry of Education, Thailand.

References

- [1] J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 217601.
- [2] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Acta Mater.* 55 (2007) 2851.
- [3] Y. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, C.W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5664.
- [4] Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao, C.W. Nan, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014103.
- [5] P.K. Jana, S. Sarkar, B.K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 182901.
- [6] P.K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, B.K. Chaudhuri, *Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 065403.
- [7] Y.J. Hsiao, Y.S. Change, T.H. Fang, T.L. Chai, C.Y. Chung, Y.H. Chang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 863.
- [8] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323.
- [9] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, *Solid State Commun.* 115 (2000) 217.
- [10] P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 236208.
- [11] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 202908.
- [12] C. Masingboon, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Seraphin, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 262.
- [13] P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 114107; S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 212905.
- [14] P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 036107.
- [15] P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, *Solid State Commun.* 147 (2008) 385.
- [16] Y.H. Lin, M. Li, C.W. Nan, J. Li, J. Wu, J. He, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032907.
- [17] P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, unpublished.
- [18] W. Li, R.W. Schwartz, A. Chen, J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 112901.
- [19] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262904.
- [20] B. Cheng, Y.H. Lin, A. Mei, J.N. Cai, C.W. Nan, J. He, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 142903.
- [21] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [22] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 142903.
- [23] E.A. Patterson, S. Kwon, C.C. Huang, D.P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 182911.
- [24] E.A. Patterson, S. Kwon, C.C. Huang, D.P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 182911.

Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powder by PVA sol–gel route: synthesis, characterization and its giant dielectric constant

Chivalrat Masingboon · Prasit Thongbai ·
Santi Maensiri · Teerapon Yamwong

Received: 30 August 2007 / Accepted: 24 November 2008
© Springer-Verlag 2009

Abstract Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were synthesized by a simple PVA sol–gel route and calcined at 700 and 800°C in air for 8 h. The diameter of the powders ranges from 40–100 nm. The calcined $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, SEM, and TEM. Sintering of the powders was conducted in air at 1100°C for 16 h. The XRD results indicated that all sintered samples had a typical perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ structure although the sintered samples contained some amount of CaTiO_3 . SEM of the sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics showed the average grain sizes of 13–15 μm . The samples exhibit a giant dielectric constant, $\epsilon' \sim 10^5$ at 150 to 200°C with weak temperature dependence below 1 kHz in the sample sintered using the powders calcined at 700°C. The Maxwell–Wagner polarization mechanism is used to explain the high permittivity in these ceramics. It is also found that all sintered samples have the same activation energy of grains, which is ~ 0.122 eV.

PACS 61.72.Ff · 77.22.Gm · 81.05.Je · 81.07.Wx ·
81.20.Ev

C. Masingboon · P. Thongbai · S. Maensiri (✉)
Small & Strong Materials Group (SSMG), Department
of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand
e-mail: sanmae@kku.ac.th
Fax: +66-43-202374

S. Maensiri
e-mail: santimaensiri@gmail.com

T. Yamwong
National Metals and Materials Technology Center (MTEC),
Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

1 Introduction

Materials with high dielectric constant are widely used in technological applications such as capacitors and memory devices. Giant dielectric constants allow smaller capacitive components, thus offering the opportunity to decrease the size of electronic devices [1]. Recently, a newly discovered a perovskite-type compound, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, (CCTO) was extensively investigated due to its giant dielectric constant ($\epsilon' \sim 10^4$ – 10^5) and weak temperature dependence in a wide temperature range from -173 to 327°C [2–5]. This material does not undergo any structural change over the same temperature range [2, 3] although its dielectric constant abruptly decreases to less than 100 below -173°C and shows a Debye-like relaxation [6]. The characteristic relaxation frequency follows approximately the Arrhenius law. In addition to its interesting dielectric property, CCTO has remarkably strong linear current–voltage characteristics without the addition of dopants [7]. These excellent properties render this material particularly attractive for a wide range of applications.

So far, several models of the dielectric behavior of CCTO material have been proposed to be due to either intrinsic or extrinsic effect. Since the giant dielectric response of this material was found to be very sensitive to the microstructure (such as grain size) and processing conditions (such as sintering temperature and time, cooling rate, and partial pressure) [5, 6, 8–10], more investigations tend to believe that the high dielectric constant originates from the extrinsic effect such as internal barrier layer capacitor (IBLC) [8, 10], contact-electrode effect [11, 12], and special inhomogeneity of local dielectric response [13]. Although still unclear, the IBLC explanation of extrinsic mechanism is widely accepted.

CCTO powder is usually prepared by a standard solid-state reaction method [2–5]. This method requires tedious work and a high temperature in the powder preparation process. Moreover, it suffers from the disadvantages of inhomogeneity. In contrast, synthesis from a solution affords the reaction with a homogeneous mixing of the metal ions at the atomic scale, and at lower temperature in the powder preparation process [14]. However, there have been only a few reports on the solution methods to synthesize CCTO powders [6, 15–18]. Therefore, alternative simple solution routes benign precursors for preparation of CCTO powders are still a challenge.

In this study, we report the synthesis and giant dielectric properties of CCTO prepared by the simple PVA sol–gel route using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate). The synthesized nanocrystalline CCTO powders were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The giant dielectric behaviors of the sintered CCTO were also investigated.

2 Experimental procedure

Nanocrystalline CCTO was prepared by a PVA sol–gel route. In a typical procedure, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9% purity, Kanto, Japan), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5% purity, Carlo Erba Reagenti, Italy), and 75 wt% Titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%, Acros organics, USA), in a mole ratio corresponding to the nominal composition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, were dissolved in 60 ml de-ionized water under vigorous stir at room temperature (27°C) until homogeneous solution was obtained. The nitrate solution was then mixed in 1140 ml 5 wt% poly(vinyl alcohol) ($M_n = 72,000$, Fluka) aqueous solution in the ratio of 1:4 with stirring and heating at 80°C until a viscous gel was formed. Then, the gel was dried at 100°C. This black-solid mass precursor was ground and passed through 106 μm sieve. In order to determine the temperature of possible decomposition and crystallization of the nanoparticles, the dried precursor was subjected to thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) (Pyris Diamond TG-DTA, PerkinElmer Instrument, USA). The crystallization seemed to occur at temperature above 600°C (Fig. 1). The dried CCTO precursor then was calcined in a box-furnace at 700 and 800°C for 8 h in air. The calcined CCTO powders were reground and passed through 106 μm sieve again to break up large agglomerates. The prepared CCTO powers were characterized by X-ray diffraction (PW3040 Philips X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ ra-

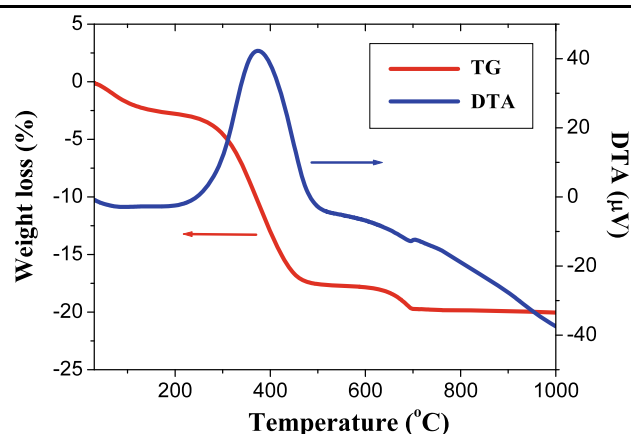


Fig. 1 The TG/DTA curves of the thermal decomposition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ precursor at a heating rate of 15°C/min in static air

diation ($\lambda = 0.15406$ nm), The Netherlands), Fourier Transform infrared spectrometer (Spectrum One FT-IR Spectrometer, PerkinElmer Instruments, USA), scanning electron microscopy (LEO SEM VP1450, UK) and transmission electron microscopy (TEM, JEOL TEM 2010, Japan).

The prepared CCTO powders were pressed uni-axially in a 16 mm die with an applied pressure of 100 MPa. The compacts were pressureless-sintered at 1100°C for 16 h in air in a box-furnace with heating and cooling rates of 5°C/min. The sintered disc samples of ~ 14 mm in diameter with a thickness of ~ 2 mm were obtained. The average grain size of each sintered CCTO ceramic was measured using a standard line intercept technique from SEM micrographs of sintered CCTO surfaces and counting at least 200 intercepts for each micrograph. Throughout this article, we assigned symbols of CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 for the sintered CCTO samples fabricated using the CCTO powders calcined at 700 and 800°C, respectively. The capacitance, C , and loss tangent, $\tan \delta$, were carried out as a function of frequency (100 Hz to 10 MHz) and temperature (–40 to 200°C), using a Hewlett Packard 4194A Impedance Gain Phase Analyzer at an oscillation voltage of 1 V. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$. Silver paint was coated on both surfaces of the samples and dried overnight. The complex permittivity, ε^* , was calculated as follows:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (1)$$

where

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}, \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta, \quad (3)$$

and where ε_0 is the permittivity in free space, A is the sample area, and d is the sample thickness.

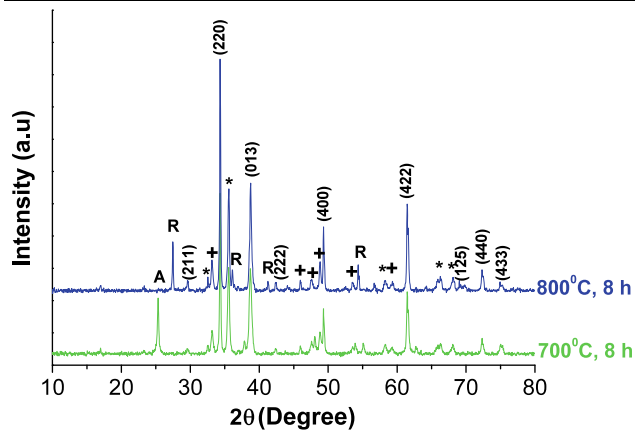


Fig. 2 XRD patterns of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanopowders calcined in air for 8 h at 700 and 800°C (+: CaTiO_3 , *: CuO , A: Anatase- TiO_2 , R: Rutile- TiO_2)

3 Results and discussion

The simultaneous TG-DTA curves of the gel precursor in flowing air are shown in Fig. 1. The TG curve in Fig. 1 shows a minor weight loss step between ~ 30 and 300°C . A major weight loss was observed between 300 and 600°C , and almost no weight loss was observed at above 600°C . The first weight loss (30 to 300°C) is related to the losses of moisture, trapped solvent (water and carbon dioxide), alkoxide, and nitrates. A major weight loss was observed between 300 and 600°C , relating to the losses of organic species associated in the precursor, or the residual carbon. Almost no weight loss could be observed at above 600°C , suggesting the formation of crystalline CCTO as a decomposed product. This is confirmed by the XRD results as shown in Fig. 2. On the DTA curve (Fig. 1), one exothermic was observed at 375°C . The one exothermic peak confirms that the thermal events were associated with the burnout of organic species involved in the precursor powders of the residual carbon or due to direct crystallization of CCTO from the amorphous component. No further weight loss and no thermal effect were observed above 600°C , indicating that no decomposition occurs above this temperature. Note that this precursor was calcined in air at 700 and 800°C for 8 h.

Figure 2 shows XRD patterns of CCTO powders after calcination in air at (a) 700°C and (b) 800°C for 8 h. The main peaks of all calcined CCTO powders are comparable to those of the standard powder XRD pattern of CCTO in the JCPDS card No. 75-2188. In addition, the following phases of CaTiO_3 (JCPDS card No. 82-0228), CuO (JCPDS card No. 80-0076), Anatases- TiO_2 (JCPDS card No. 78-2486), and Rutile- TiO_2 (87-0920) are also observed. From the line broadening of the main peaks, the crystallite size (D) was estimated using the Scherrer formula [19]:

$$D = K\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (4)$$

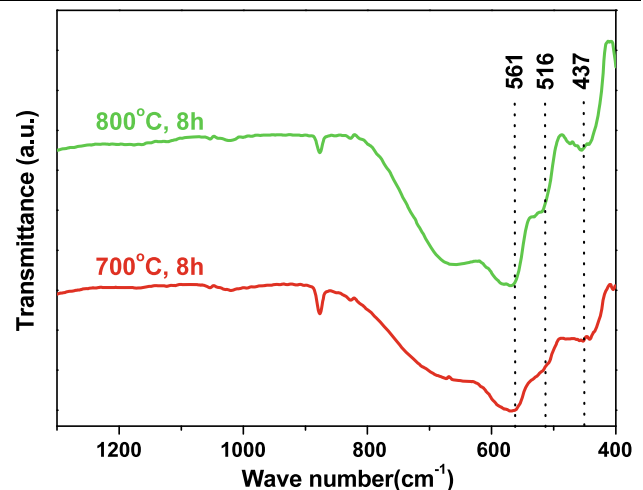


Fig. 3 FT-IR patterns of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanopowders calcined in air for 8 h at 700 and 800°C

Table 1 Summary of particle size analysis obtained from XRD and TEM; and lattice parameter (from XRD) of CCTO powders compared to the ASTM value

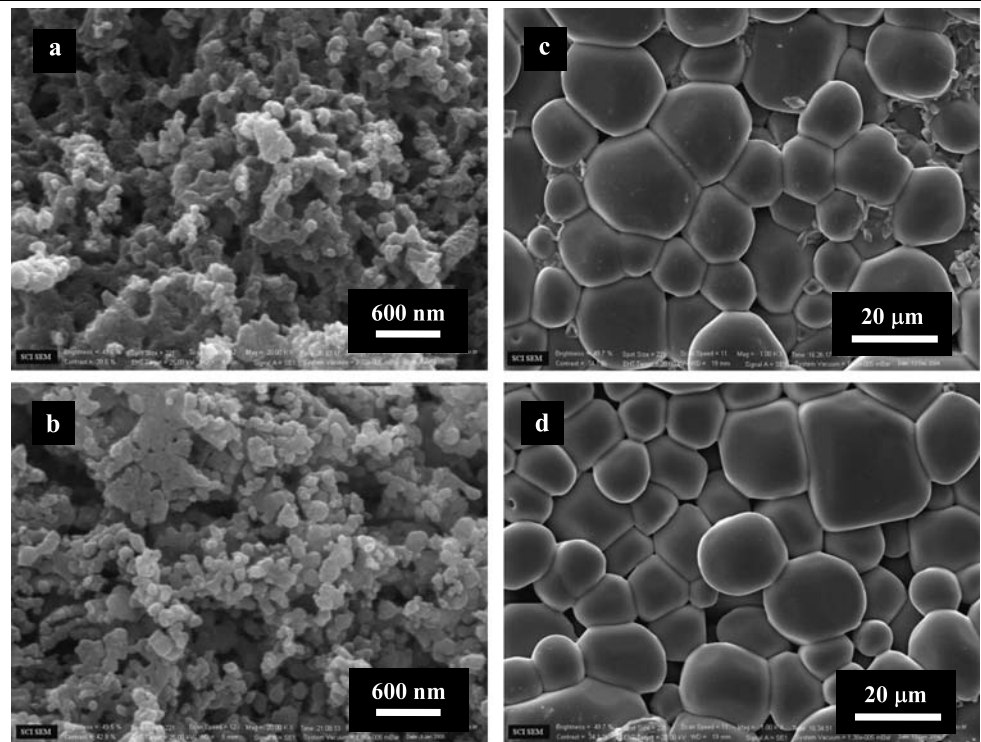
Material	Particle size from XRD (nm)	Particle size from TEM (nm)	Lattice parameter a (Å)
ASTM(75-2188)	—	—	7.391 ± 0.001
700°C powders	55.9 ± 20.8	42.9 ± 15.9	7.383 ± 0.001
800°C powders	63.3 ± 31.6	97.6 ± 29.3	7.390 ± 0.001

where λ is the wavelength of the X-ray radiation, K is a constant taken as 0.89, θ is the diffraction angle. β is the full width at half maximum (FWHM) and is given by $\beta = (\beta_o^2 - \beta_i^2)^{1/2}$, where β_o and β_i are the widths from the observed X-ray peak and the width due to instrumental effects, respectively. The particle sizes are found to be 55.9 ± 20.8 and 63.3 ± 31.6 nm for the powders calcined at 700 and 800°C , respectively. The values of lattice parameter a calculated from the XRD spectra were obtained to be 7.383 ± 0.001 and 7.390 ± 0.001 Å for the CCTO powders calcined at 700 and 800°C , respectively. The particle sizes and lattice parameters are also summarized in Table 1.

Figure 3 shows FT-IR spectra of the dried precursor and CCTO powders after calcination in air at 700 and 800°C for 8 h. The calcined CCTO powders show the main absorption bands at 561 , 516 , and 437 cm^{-1} . These bands are assigned to the absorption regions for Ti ion, which are associated to $\nu_{\text{Ti-O}}$ of 653 – 550 cm^{-1} and $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ of 495 – 436 cm^{-1} [20, 21].

Morphology of the calcined CCTO powders and microstructure of the sintered CCTO ceramics' samples revealed by SEM are shown in Fig. 4. Figure 4(a) and 4(b) show CCTO particles with sizes of about 60 and 100 nm for the 700 and 800°C calcined samples, respectively. These

Fig. 4 SEM micrographs of the CCTO powders and sintered CCTO materials. **a, b** Powders calcined for 8 h in air at 700 and 800°C, respectively. **c, d** Microstructure of the sintering CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800, respectively



values were larger than those obtained from X-ray line broadening calculation. Some agglomerates were observed in all of the calcined powders. The particle size of the powder increased with increasing calcination temperature. After sintering at 1100°C for 16 h, the bulk CCTO ceramics with different microstructure were obtained. The CCTO_PVA700 (Fig. 4(c)) and CCTO_PVA800 (Fig. 4(d)) showed mean grain sizes of $14.7 \pm 4.2 \mu\text{m}$ and $13.5 \pm 4.8 \mu\text{m}$, respectively.

Figure 5 shows TEM images and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of the calcined CCTO powders. It is clearly seen from the TEM bright-field images that both powder samples consist of nanocrystalline CCTO particles, whose size increases with increasing calcination temperature although a small amount of ATO (Anatases–TiO₂) was present in the 700°C calcined sample. The 700°C calcined sample contains nanoparticles of $42.9 \pm 15.9 \text{ nm}$ in size whereas the 800°C calcined sample contains nanoparticles of $97.6 \pm 29.3 \text{ nm}$. The observed particle sizes are in good agreement with results determined from X-ray line broadening (see summary in Table 1). Electron diffraction of particles with higher calcination temperature contains more intense spots as shown in the 800°C calcined powders, indicating the larger particle size of highly crystalline compared to the 700°C calcined samples. The interplanar spacings (d_{hkl}) measured from the selected-area electron diffraction patterns are in good agreement with the values obtained from the standard data JCPDS: 75-2188 (for CCTO) and 78-2486 (for ATO) as summarized in Table 2.

Table 2 Measured interplanar spacings (d_{hkl}) obtained from selected-area electron diffraction patterns of CCTO powders calcined at 700 and 800°C for 8 h shown in Fig. 5. Corresponding values from the standard data JCPDS: 75-2188 are also provided for a comparison

Ring	Measured interplanar spacing of CCTO samples d_{hkl} (Å)		Standard data (JCPDS: 75-2188)	
	700°C powder	800°C powder	d_{hkl} (Å)	h k l
R ₁	–	3.7258	3.6955	200
R ₂	2.6556	2.6415	2.6131	220
R ₃	2.3113	2.3113	2.3240	222
R ₄	1.8629	1.8491	1.8477	400
R ₅	1.6789	–	1.6526	024
R ₆	–	1.5086	1.5037	422

Figure 6 shows XRD patterns of the CCTO ceramics sintered in air at 1100°C for 16 h, confirming a main phase of CCTO and a small amount of CaTiO₃ in both the CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800. The values of lattice parameter a calculated from the XRD spectra were 7.387 ± 0.003 and $7.388 \pm 0.003 \text{ Å}$ for the CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800, respectively (see summary in Table 3).

Figure 7 shows the real and imaginary parts of dielectric dispersion for the samples of CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 at various temperatures between -40 and -10°C . By considering these results, we cannot apply the empirical Cole–Cole relation to fit these data because the samples contain numerous grain boundaries or grain bound-

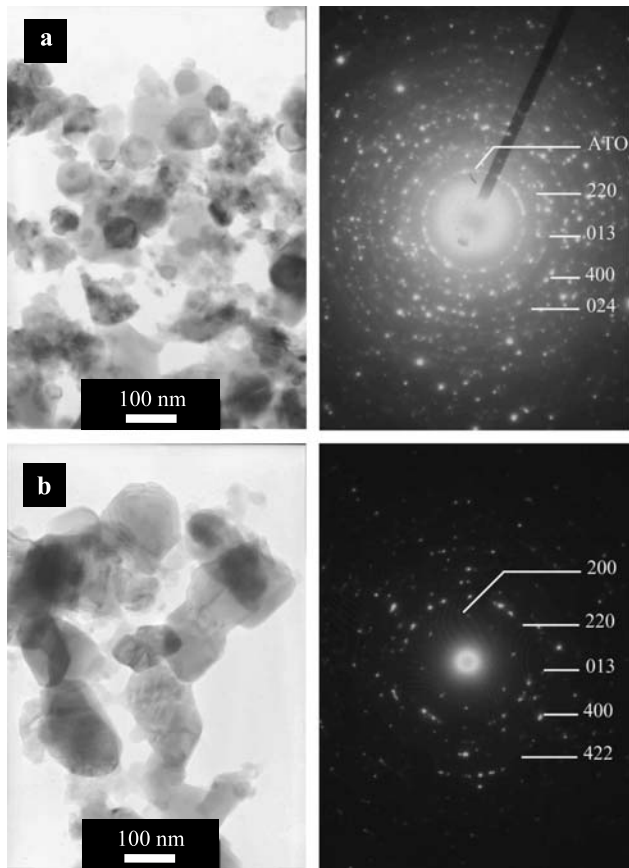


Fig. 5 Bright-field TEM images with corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders calcined in air for 8 h at different temperatures: **a** 700°C and **b** 800°C, respectively (ATO: Anatase- TiO_2)

aries relaxation which was affected by low frequency [22]. However, it is clearly seen from Figs. 7(a.1) and 7(b.1) that both samples have very high dielectric constant, ϵ' , of $\sim 2 \times 10^4$ (at 1 kHz). From the inset of Fig. 7(a.1), the sample exhibits a giant dielectric constant, $\epsilon' \sim 10^5$ at 150 to 200°C with weak frequency dependence below 1 kHz in the CCTO_PVA700 while its $\tan \delta$ is high ($\tan \delta \sim 7$) at a frequency of 100 Hz and temperature from 150 to 200°C. The values are similar to those reported by Bender and Pan [9] who reported values of $\epsilon' \sim 10^4$ – 10^5 (at 1 kHz) for CCTO samples prepared from a solid state reaction method. These values, however, are much higher than 10^3 – 10^4 of the solution routed CCTO ceramics reported by Liu et al. [6], Jha et al. [15], and Jin et al. [17].

The imaginary parts of dielectric dispersion, ϵ'' , are shown in Figs. 7(a.2) and 7(b.2) for the samples of CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800, respectively. We can apply the Debye-like relaxation model to these data since there are the relaxations contributed from the grains. The ϵ'' shows a clear Debye-like relaxation peak shifting from a constant value at low frequency to a small saturated value at higher frequency. The electrical response from the grains has a very

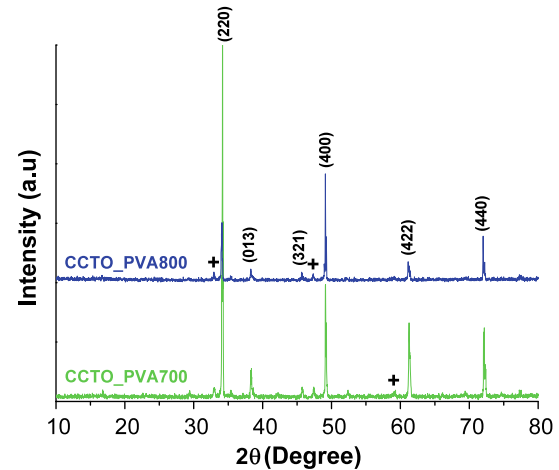


Fig. 6 XRD patterns of **a** 700°C; and **b** 800°C, respectively. All sintering was done in air at 1100°C for 16 h. The indexed planes indicated in all pattern are for CCTO main structure (+: CaTiO_3)

Table 3 Summary of grain size (from SEM), lattice parameter (from XRD) and activation energy of grains (obtained from the curve fitting using (5) and (7))

Material	Grain size (μm)	Lattice parameter a ($\text{\AA}$)	Activation energy of grains (eV)	Activation energy of the dc conductivity (eV)
ASTM(75-2188)	–	7.391 ± 0.001	–	–
CCTO-PVA700	14.7 ± 4.2	7.387 ± 0.003	0.122	0.132
CCTO-PVA800	13.5 ± 4.8	7.388 ± 0.003	0.122	0.112

high response frequency because of their small resistance and capacitance [6]. We can determine the dielectric relaxation time, τ , by following the Arrhenius law of

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau / k_B T), \quad (5)$$

where τ_0 is the pre-exponential factor, E_τ is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. The activation energy of an electrical response, at different temperature can be derived from the response time ($\tau = 1/2\pi f$, where f is the response frequency at which the imaginary part of the complex impedance has a maximum). From the fitting shown in Fig. 8, we obtain the activation energy of the dielectric relaxation for CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 to be of the same value of 0.122 eV.

Figure 9 shows the fit of the ϵ'' of the CCTO ceramics (CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800) to the equation [23]

$$\epsilon'' \approx \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0 \omega}, \quad (6)$$

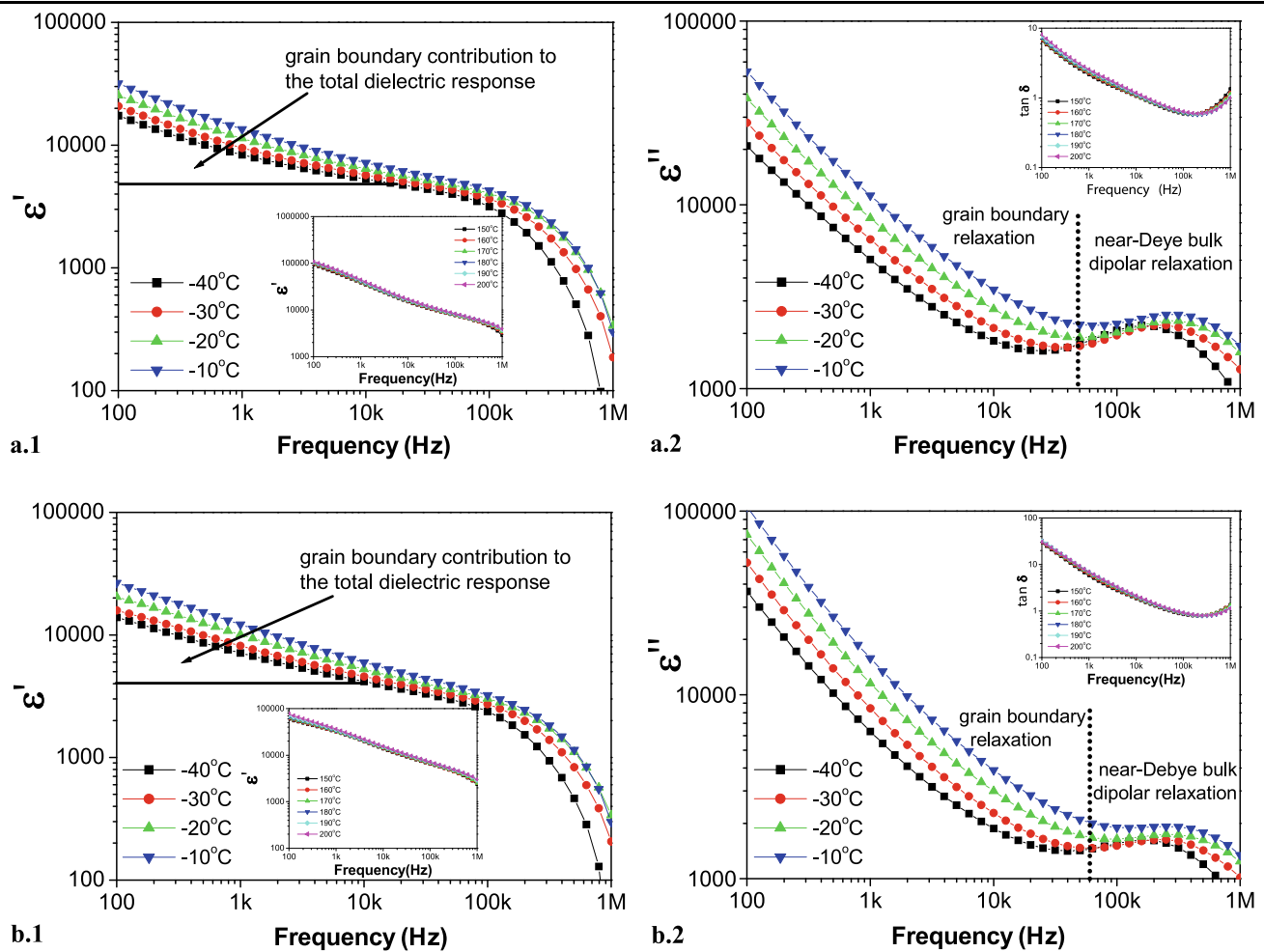


Fig. 7 The frequency dependence of the dielectric constant, ϵ^* , at low temperature between -40 and -10°C for **a.1**, **a.2** CCTO_PVA700 and **b.1**, **b.2** CCTO_PVA800, respectively. **a.1**, **b.1** display the real part ϵ' ;

and **a.2**, **b.2** display the imaginary part ϵ'' . The inset in **a.1**, **b.1** shows the real part ϵ' and **a.2**, **b.2** shows $\tan \delta$ at high temperature between 150 and 200°C for CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800, respectively

where σ_{dc} is conductivity at low frequency at various temperature between 160 and 200°C . As expected, at high temperature and low frequency, the ϵ'' is increased mainly due to the increase of the dc conductivity [23, 24]. From the fitted results, we can obtain the dc conductivity for the CCTO ceramics at different temperatures and then we can fit σ_{dc} also by following the Arrhenius law of

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc}^0 \exp(-E_{dc}/k_B T), \quad (7)$$

where σ_{dc}^0 is the pre-exponential factor, E_{dc} is the activation energy for the dc conductivity. The correlation of these values is shown in Fig. 10. From the fitting, we obtain the activation energy of the dielectric relaxation for CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 to be 0.132 and 0.112 eV, respectively. These values are close to the activation energy derived from Debye-like relaxation peak.

To interpret the dielectric in the CCTO ceramics, the Maxwell–Wagner relaxation was used to describe a series

array of two sub-circuits, one in the grain and the other at the grain boundaries [6, 8]. In each sub-circuit, the resistor and capacitor are in parallel. In this circuit, we can present the dielectric relaxation time, τ , in the following form

$$\tau = \frac{R_g R_{gb} (C_g + C_{gb})}{R_g + R_{gb}}, \quad (8)$$

where C_g and C_{gb} are the capacitance of grain and grain boundaries, respectively; R_g and R_{gb} are the resistor of grain and grain boundaries, respectively; and τ is the time constant.

Using the conditions, $R_{gb} \gg R_g$ and $C_{gb} \approx 10C_g$ [6, 8], we can approximately obtain the time constant, τ , from (8)

$$\tau \approx R_g C_{gb} = (R_g C_g) \frac{C_{gb}}{C_g} = \tau_g \frac{C_{gb}}{C_g}, \quad (9)$$

where $\tau_g = R_g C_g$ is the response time of the grain. It has been reported that C_g and C_{gb} are independent of tempera-

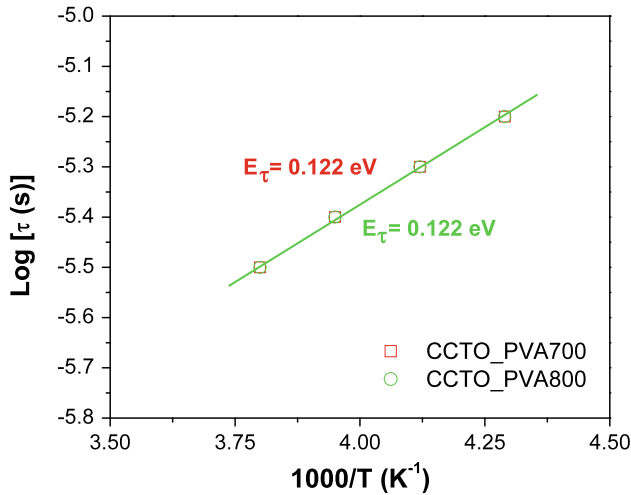


Fig. 8 Arrhenius plot of the relaxation time, τ , for the sintered CCTO ceramics

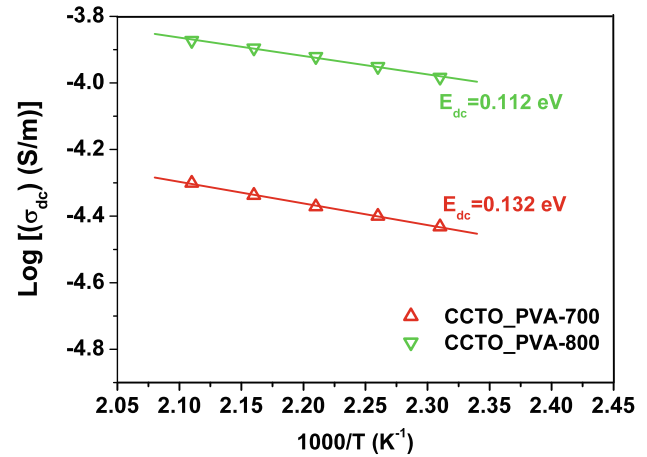


Fig. 10 Arrhenius plot of dc conductivity, σ_{dc} , for the CCTO ceramics

factor and E_g is the activation energy of the grain conduction process), then we modify (9) to

$$\tau \approx R_g C_{gb} = \frac{C_{gb}}{C_g} (\tau_g^0 \exp(E_g/k_B T)). \quad (10)$$

From (10), τ and τ_0 have the same temperature dependence and the electrical response of the grains has the same activation energy as that of the observed dielectric relaxation. Thus, we conclude that the activation energy for the response of the grains in CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 are 0.122 eV, which are close to the values of 0.109 eV for a chemical solution synthesized CCTO [6]. However, the value of 0.122 eV is larger than 0.08 eV, which was reported for samples made by solid-state reaction [8].

At the present, the origin of semi-conducting grains and insulating grain boundaries has not been clearly established. Liu et al. [6] have proposed that the grains made by different method could have very different electrical property. Therefore, the larger activation energy of grains in CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 compared to that of a sample made by solid-state reaction implies that there are fewer oxygen vacancies in the grains of CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800. This is reasonable because CCTO_PVA700 and CCTO_PVA800 were sintered from powders, which were calcined at low temperature (700 and 800°C) compared to the temperature needed for the solid-state processing. However, it is premature to associate the increase in grain activation energy of all CCTO ceramics with its large dielectric constant.

Finally, let us consider the role of CaTiO_3 secondary phase for the giant dielectric response in our CCTO samples. From the XRD analysis, we know that a small amount of CaTiO_3 secondary phase exists in our CCTO ceramics. Thus, the influence of CaTiO_3 secondary phase cannot be ignored. If considering that the segregated CaTiO_3 content is dispersed at the grain boundaries. CaTiO_3 is a dielectric

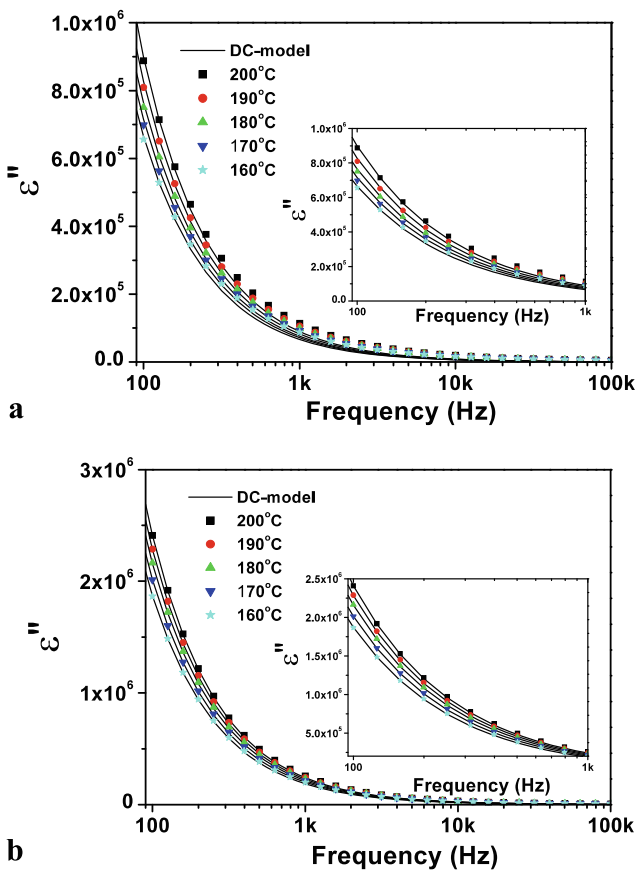


Fig. 9 The frequency dependence of the dielectric loss ε'' at high temperature ranging between 160 and 200°C for **a** CCTO_PVA700, and **b** CCTO_PVA800, respectively. The *solid lines* are the fits according to (6)

ture [8]; thus, we can deduce τ_g that follows the Arrhenius law, (5). Let $\tau_g = \tau_g^0 \exp(E_g/k_B T)$ (τ_g^0 is pre-exponential

insulator with $\varepsilon' \sim 200$ [25]. It is suggested that CaTiO_3 secondary phase acts as the barrier layers at the grain boundaries [26], which contribute largely to the high dielectric constant observed in our CCTO ceramics.

4 Conclusions

Nanocrystalline CCTO powders have been synthesized by a simple PVA sol–gel route. The synthesized powders were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, SEM and TEM. The powders calcined at 700 and 800°C were used to prepared bulk CCTO ceramics, which were sintered at 1100°C for 16 h. The giant dielectric constant is in the order of 10^4 – 10^5 . The dielectric behavior of all CCTO ceramics exhibits Debye-like relaxation which can be explained based on Maxwell–Wagner polarization mechanism.

Acknowledgements The authors would like to thank the Department of Chemistry, Khon Kaen University for providing TG-DTA facility, and the Faculty of Science Electron Microscopy Unit, Khon Kaen University for providing SEM facility. C. Masingboon would like to thank the University Staff Development Program, Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Thailand for financial support of his PhD study. This work is financially supported by The Commission on Higher Education (CHE) and Thailand Research Fund (TRF).

References

1. R.J. Cava, J. Mater. Chem. **11**, 54 (2001)
2. A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Commun. **115**, 217 (2000)
3. M.A. Subramanian, L. Dong, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000)
4. C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, Science **293**, 73 (2001)
5. P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, J. Phys., Condens. Matter **19**, 236208 (2007)
6. J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Chem. Mater. **18**, 3878 (2006)
7. S. Chung, I. Kim, S. Kang, Nat. Mater. **3**, 774 (2006)
8. D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, Appl. Phys. Lett. **80**, 2153 (2002)
9. B.A. Bender, M.J. Pan, Mater. Sci. Eng. B **117**, 339 (2005)
10. T.T. Fang, H.K. Shiao, J. Am. Ceram. Soc. **87**, 2072 (2004)
11. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, Phys. Rev. B **66**, 052105 (2002)
12. P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, Phys. Rev. B **70**, 172102 (2004)
13. M.H. Cohen, J.B. Neaton, L.X. He, D. Vanderbilt, J. Appl. Phys. **94**, 3299 (2003)
14. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Chem. Rev. **104**, 3893 (2004)
15. P. Jha, A.K. Arora Pand Ganguli, Mater. Lett. **57**, 2443 (2003)
16. C. Masingboon, P. Thongbai, S. Maensiri, Adv. Sci. Technol. **45**, 2345 (2006)
17. S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, Mater. Lett. **61**, 1404 (2007)
18. L. Liu, H. Fan, P. Fang, L. Jin, Solid State Commun. **142**, 573 (2007)
19. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction* (Prentice Hall, New Jersey, 2001)
20. A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, J.C. Góes, J.M. Sasaki, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra, Mater. Sci. Eng. B **96**, 275 (2002)
21. C.L. Kretly, A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, R.S. De Oliveira, A.S.B. Sombra, J. Mater. Sci.: Mater. Electronics **15**, 657 (2004)
22. M.A. Ramirez, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, Appl. Phys. Lett. **89**, 212102 (2006)
23. S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, Acta. Mater. **55**, 2851 (2007)
24. J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, Phys. Rev. Lett. **89**, 217601 (2002)
25. V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, Solid State Commun. **110**, 611 (1999)
26. S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, C.L. Wang, J.C. Li, M.L. Zhao, Appl. Phys. Lett. **91**, 042905 (2007)

Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method

Chivalrat Masingboon^a, Prasit Thongbai^a, Santi Maensiri^{a,*},
Teerapon Yamwong^b, Supapan Seraphin^c

^a Integrated Nanotechnology Research Center (INRC) and Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics,
Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^b National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

^c Department of Materials Science and Engineering, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

Received 7 August 2007; received in revised form 7 November 2007; accepted 13 November 2007

Abstract

Nano-sized powders of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were synthesized by a polymerized complex method and calcined at 600, 700 and 800 °C in air for 8 h. The diameter of the powders ranges from 30 to 100 nm. The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, SEM and TEM. Sintering of the powders was conducted in air at 1100 °C for 16 h. The XRD results indicated that all sintered samples have a typical perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ structure with some amount of CaTiO_3 and CuO . SEM micrographs of the sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics showed the average grain size of 10–15 μm . The samples exhibit a giant dielectric constant, ϵ' of 10,000–20,000. It is found that ϵ is independent on the frequency and weakly dependent on temperature. The Maxwell–Wagner polarization mechanism is used to explain the high permittivity in these ceramics. It is also found that all three sintered samples have the same activation energy of grains, which is 0.116 eV. On the other hand, the activation energy of grain boundaries is found to be 0.219, 0.391 and 0.641 eV for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared using the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders calcined at 600, 700 and 800 °C, respectively.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Powder processing; Electron diffraction; Scanning electron microscopy; X-ray diffraction (XRD); Dielectrics

1. Introduction

Dielectric materials with high dielectric constant, good thermal stability and Ba/Pb-free have particularly attracted ever-increasing attention for their practical applications in microelectronics such as capacitors and memory devices. Recently, there has been a great interest in synthesis and characterization of a perovskite-type compound, calcium copper titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, commonly called CCTO) [1–14]. This non-ferroelectric material, unlike commonly used ferroelectrics, exhibits giant dielectric constant of $\epsilon' \sim 10^4$ for polycrystalline ceramics [1,2] and $\epsilon' \sim 10^5$ (for single crystals) [3] in the kilohertz region over a large temperature range (from 100 to 600 K). This material does not undergo any structural change over the same temperature range although its dielectric constant abruptly

decreases to less than 100 below 100 K, showing a Debye-like relaxation [13]. In addition to its interesting dielectric property, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ has remarkably strong linear current–voltage characteristics without the addition of dopants [15]. These excellent properties render this material particularly attractive for a wide range of applications.

So far, several explanations for the origin of the colossal dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material have been proposed to be due to either intrinsic or extrinsic effect. Since the giant dielectric response of this material was found to be very sensitive to the microstructure (such as grain size) and processing conditions (such as sintering temperature and time, cooling rate and partial pressure) [11–13,16,17], more investigations tend to believe that the high dielectric constant originates from the extrinsic effect such as internal barrier layer capacitor (IBLC) [11,16], contact-electrode effect [18,19], and special inhomogeneity of local dielectric response [20]. Although still unclear, the IBLC explanation of extrinsic mechanism is widely accepted at the present stage [21–26].

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202222–9x2248; fax: +66 43 202374.

E-mail addresses: sanmae@kku.ac.th, santimaensiri@gmail.com (S. Maensiri).

CCTO was generally prepared by a standard solid-state reaction method [1–3]. This method requires tedious work and a high temperature in the powder preparation process. Moreover, it suffers from the disadvantages of inhomogeneity. In contrast, synthesis from a solution affords the reaction with a homogeneous mixing of the metal ions at the atomic scale, shorter reaction time and at lower temperature [13]. However, it has been only a few reports on the solution methods to synthesize CCTO [8,10,13].

In this paper, we report the synthesis and giant dielectric properties of CCTO prepared by polymerized complex (PC) method. The PC method is a chemical solution process, which has received considerable attention due to its relative simplicity and usefulness for obtaining a homogeneous and fine powder precursor. The synthesized fine CCTO powders were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of particle size of the synthesized powders on microstructure and giant dielectric behavior of the sintered CCTO were also investigated.

2. Experimental procedure

The nano-sized powders of the CCTO were prepared by a simple modified sol–gel method. The PC method was first developed by Pechini [27] and has been used to synthesize polycations oxides powders [28–35]. It is based on metallic citrate polymerization with the use of ethylene glycol. A hydrocarboxylic acid, such as citric acid, is used to chelate cations in aqueous solution. The addition of a glycol, such as ethylene glycol, leads to organic ester formation. Polymerization, promoted by heating the mixture, results in a homogeneous resin in which metal ions are uniformly distributed throughout the organic matrix. To prepare the CCTO powders, citric acid (99.7% purity, BDH, England) was first dissolved in ethylene glycol (99.5% purity, Carlo Erba Reagenti, Italy) by heating and stirring at 80 °C. Subsequently, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9% purity, Kanto, Japan), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5% purity, Carlo Erba Reagenti, Italy) and 75 wt% titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%, Acros organics, USA) in a mole ratio corresponding to the nominal composition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Citric acid and ethylene glycol were mixed in the respective proportions of 4 and 16 moles for each mole of metal cation. The transparent blue-colored mixture was then stirred at 280 °C until the formation of the dark blue-colored polymer between ethylene glycol and metal citrate complexes was promoted (for about 10 h). As the colloidal solution was condensed, it became highly viscous. This viscous polymeric product was decomposed to a dark mass precursor at 350 °C for several hours in air. This black-solid mass precursor was ground, passed through 106 μm sieve (Test sieve, Endecotts Limited, England) and each separate portion calcined at 600, 700 and 800 °C for 8 h in air. The calcined powder precursors were reground and passed through 106 μm sieve again to break up large agglomerates. The final products were black powders. The prepared CCTO powders were characterized by TG-DTA (Pyris Diamond TG/DTA, PerkinElmer Instrument, USA), X-ray diffraction (PW3040 Philips X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), The Netherlands), Fourier transform infrared spectrometer (Spectrum One FT-IR Spectrometer, PerkinElmer Instruments, USA), scanning electron microscopy (LEO SEM VP1450, UK) and transmission electron microscopy (TEM, Hitachi H8100 200 kV). The sieved powders were pressed uni-axially in a 16 mm die with an applied pressure of 100 MPa. The compacts were pressureless-sintered at 1100 °C for 16 h in air in a box furnace, heating and cooling rates of 5 °C min^{-1} . The sintered disc samples of $\sim 11 \text{ mm}$ in diameter with a thickness of $\sim 2 \text{ mm}$ were obtained. The average grain size of each sintered CCTO ceramic was measured using a standard line intercept technique from SEM micrographs of sintered CCTO surfaces and counting at least 200 intercepts for each micrograph. Throughout this article, we assigned symbols of CCTO.PC600, CCTO.PC700

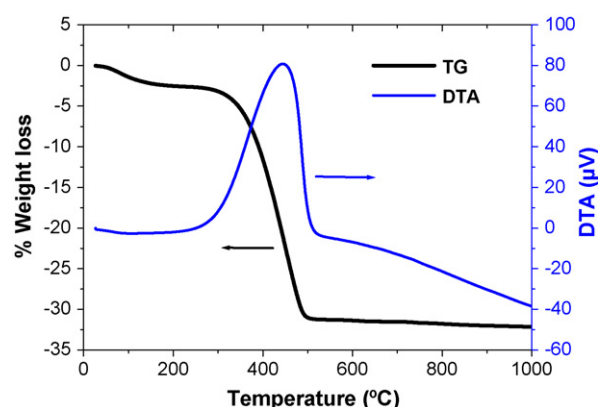


Fig. 1. The TG-DTA curves of the thermal decomposition of CCTO precursor at a heating rate of 15 °C min^{-1} in static air.

and CCTO.PC800 for the CCTO bulk samples fabricated using the powders calcined at 600, 700 and 800 °C, sintered in air at 1100 °C for 16 h, respectively.

The capacitance, C , and loss tangent, $\tan \delta$, were carried out as a function of frequency (100 Hz–1 MHz) and temperature (–50 °C to –200 °C), using a Hewlett Packard 4194A Impedance Gain Phase Analyzer at an oscillation voltage of 1 V. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 °C.

The complex permittivity, ϵ^* , was calculated as follows:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

where

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (3)$$

where ϵ_0 is the permittivity in free space, A is the sample area and d is the sample thickness.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the thermal analysis, TG-DTA curves of the powder precursor of CCTO firing with a heating rate of 15 °C min^{-1} in static air from room temperature to 1000 °C. The TG curve shows a major weight loss from 300 to ~ 500 °C; no further weight loss was observed up to 1000 °C. The weight loss is related to the combustion of organic matrix. The clear plateau formed between 500 and 1000 °C on the TG curve indicates the formation of CCTO as decomposition product, as confirmed by XRD analysis (discuss in detail later). On the DTA curve, a main exothermic effect were observed between 300 and 500 °C with maxima at 450 °C, indicating that the thermal events was associated with the burnout of organic species involved in the precursor powders (organic mass remained from citric acid and ethylene glycol), of the residual carbon or due to direct crystallization of CCTO from the amorphous component. No further weight loss and no thermal effect were observed above 500 °C, indicating that no decomposition occurs above this temperature. Note that these precursors were calcined in air at 600, 700 and 800 °C for 8 h.

Fig. 2 shows XRD patterns of CCTO powders after calcination in air at (a) 600 °C, (b) 700 °C and (c) 800 °C for 8 h. The main peaks of all calcined CCTO powders are compara-

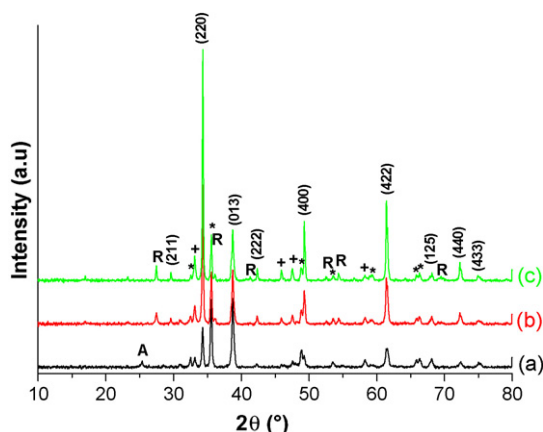


Fig. 2. XRD patterns of CCTO powders calcined for 8 h in air at (a) 600 °C, (b) 700 °C and (c) 800 °C, respectively. +CaTiO₃, *CuO, A Anatase TiO₂ and R Rutile TiO₂.

ble to those of the standard powder XRD pattern of CCTO in the JCPDS card No. 75-2188. In addition, the following phases of CaTiO₃ (JCPDS card No. 82-0228), CuO (JCPDS card No. 80-0076), Anateses-TiO₂ (JCPDS card No. 78-2486) and Rutile-TiO₂ (JCPDS card No. 87-0920) were also observed. It is suggested by Guillemet-Fritsch et al. [36] that the pure CCTO phase is obtained only when the ratio of calcium, copper and titanium are close to the stoichiometric ones. The CaTiO₃ and TiO₂ phase appear if an excess of titanium is present. It is the excess of titanium that leads to the precipitation of CaTiO₃ and TiO₂, even if there is no excess of calcium [36]. The formation of CaTiO₃ may also cause the excess of Cu with respect with the stoichiometry of CCTO. As a result, the precipitation of the CuO is observed. From the line broadening of the main peaks, the crystallite size (*D*) was estimated using the Scherrer formula [37]:

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (4)$$

where λ is the wavelength of the X-ray radiation, *K* is a constant taken as 0.9, θ is the diffraction angle. β is the full width at half maximum (FWHM) and is given by $\beta = (\beta_0^2 - \beta_i^2)^{1/2}$, where β_0 and β_i are the widths from the observed X-ray peak and the width due to instrumental effects, respectively. The particle sizes are found to be 43.8 ± 15.6 , 55.4 ± 20.1 and 70.9 ± 22.6 nm for the powders calcined at 600, 700 and 800 °C, respectively.

Fig. 3 shows FT-IR spectra of CCTO powders after calcination in air at 600, 700 and 800 °C for 8 h. All three samples show the main absorption bands at 561, 516 and 437 cm⁻¹. These bands are assigned to the absorption regions for Ti ion, which are associated to $\nu_{\text{Ti-O}}$ of 653–550 cm⁻¹ and $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ of 495–436 cm⁻¹ [4].

Morphology and microstructure of the calcined CCTO powders and sintered CCTO ceramic samples revealed by SEM are shown in Fig. 4. Fig. 4(a)–(c) shows CCTO particles with sizes of about 50, 80 and 100 nm for the 600, 700 and 800 °C calcined samples, respectively. These values were larger than those obtained from X-ray line broadening calculation. Some agglomerates were observed in all of the calcined powders.

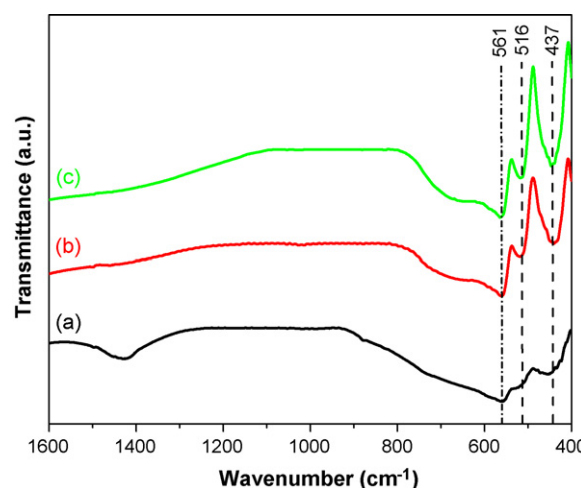


Fig. 3. FT-IR spectra of CCTO powders calcined for 8 h in air at (a) 600 °C, (b) 700 °C and (c) 800 °C, respectively.

The particle size of the powder increased with increasing calcination temperature. After sintering at 1100 °C for 16 h, the bulk CCTO ceramics with different microstructure were obtained. The CCTO₆₀₀ (Fig. 4(d)), CCTO₇₀₀ (Fig. 4(e)) and CCTO₈₀₀ (Fig. 4(f)) showed a mean grain size of 11.9 ± 4.0 μm , 14.8 ± 6.2 μm and 10.8 ± 4.5 μm , respectively.

Fig. 5 shows TEM images and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of the calcined CCTO powders. It is clearly seen from the TEM bright-field images that all of the samples are consist of nanocrystalline CCTO particles, whose size increases with increasing calcination temperature. The 600 °C calcined sample contains nanoparticles of 30.9 ± 7.8 nm in size whereas the 700 °C calcined sample contains nanoparticles of 58.7 ± 45.4 nm. As expected, the 800 °C calcined sample consists of nanoparticles with the largest particle sizes of 85.3 ± 39.9 nm. It is noted that the particle sizes observed by TEM are not in agreement with results determined by XRD and SEM (see Table 1). The error in the particle sizes obtained from the XRD results is large, and the average values obtained from SEM are significantly larger than that obtained from XRD. These differences could be resulted from some dispersion or inhomogeneity in the particles size of the samples. Electron diffraction of particles with higher calcination temperature contains more intense spots as shown in the 700 and 800 °C calcined powders, indicating the larger particle size of highly crystalline compared to the 600 °C calcined samples. The interplanar spacings (d_{hkl}) measured from the selected-area electron diffraction patterns are in good agreement with the values

Table 1

Summary of particle size analysis obtained from XRD and TEM; and lattice parameter (from XRD) of CCTO powders compared to the ASTM value

Material	Particle size from XRD (nm)	Particle size from TEM (nm)	Lattice parameter <i>a</i> (Å)
ASTM (75-2188)	–	–	7.391 ± 0.001
600 °C powders	43.8 ± 15.6	30.9 ± 7.8	7.374 ± 0.002
700 °C powders	55.4 ± 20.1	58.7 ± 45.4	7.389 ± 0.001
800 °C powders	70.9 ± 22.6	85.3 ± 39.9	7.398 ± 0.002

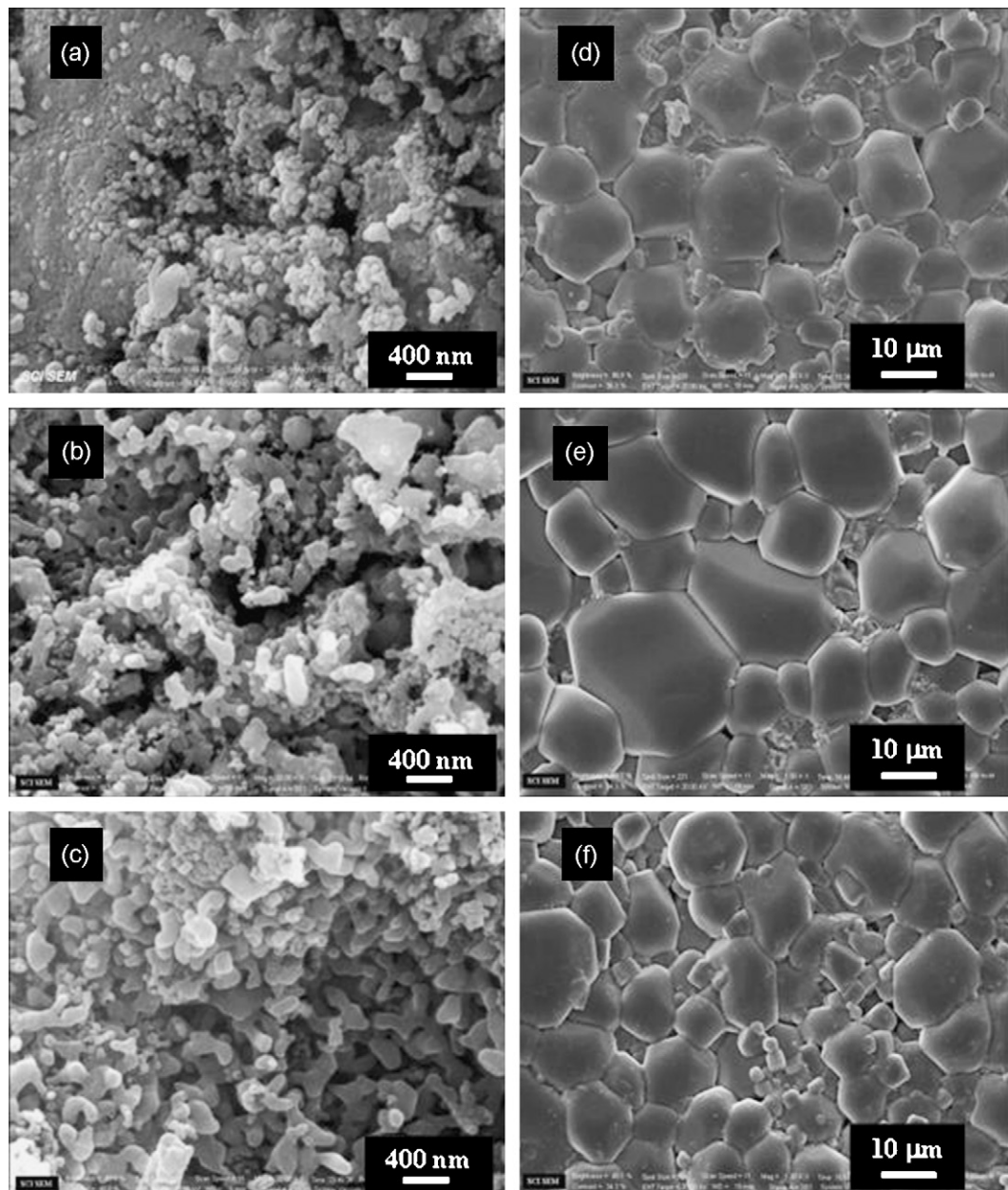


Fig. 4. SEM micrographs of the CCTO powders and sintered CCTO materials. (a)–(c) are the powders calcined for 8 h in air at 600, 700 and 800 °C, respectively. (d)–(f) are the microstructure of the sintering CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800, respectively.

obtained from the standard data JCPDS: 75-2188 (for CCTO) and 89-0056 (for CaTiO_3) as summarized in Table 2.

Fig. 6 shows XRD patterns of the CCTO ceramics sintered in air at 1100 °C for 16 h, confirming a single phase of CCTO in all the samples although a small amount of CaTiO_3 and CuO were present in all the sintered samples. The presence of additional CaTiO_3 in the sintered samples is possibly due to the presence of excess titanium as suggested Guillemet-Fritsch et al. [36]. Therefore, we think that the excess of titanium leads to the precipitation of CaTiO_3 in our sintered samples. For the presence of the CuO phase, it is possible that the Cu rich phase derives from the diffusion of Cu to the defects present, after which gross excess causes the crystallization of the separate CuO phase [38]. The CuO phase within the ceramics implies that excess copper

is in the form of a copper rich phase at the grain boundaries [38,39]. However, further work on careful investigation of the stoichiometry of the CCTO ceramics using energy dispersive spectroscopy (EDS) is needed to confirm the Ca/Cu/Ti cationic ratio in our CCTO ceramics.

Fig. 7 shows the frequency dependence of the ϵ' and ϵ'' of the sintered CCTO ceramics (CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800) at various temperature between –50 and –10 °C. Fig. 7(a.1)–(c.1) shows that the CCTO ceramics (CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800) have very high dielectric constant, ϵ' , of 10000–20000 at 1 kHz. ϵ' has little frequency dependence at low frequency (below 100 kHz). The high ϵ' at low frequency may possibly be a contribution from grain boundary in these sintered CCTO ceramics [40]. The val-

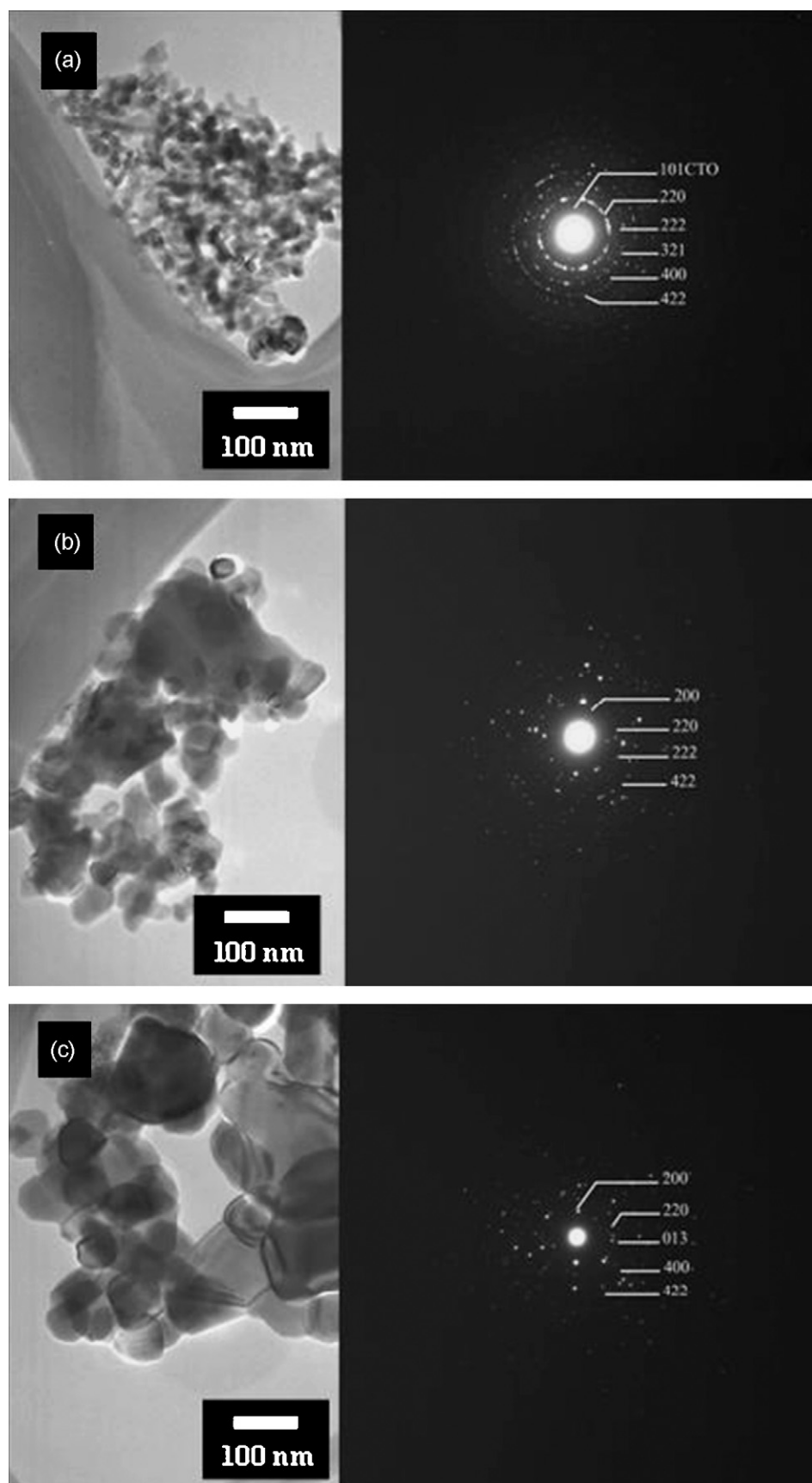


Fig. 5. Bright field TEM images with corresponding selected-area electron diffraction (SAED) patterns of CCTO powders calcined in air for 8 h: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C, respectively. 101CTO stands for (1 0 1) plane of CaTiO_3 .

Table 2

Measured interplanar spacings (d_{hkl}) obtained from selected-area electron diffraction patterns of CCTO samples calcined at 600, 700 and 800 °C for 8 h shown in Fig. 5

Ring	Measured interplanar spacing of CCTO samples d_{hkl} (Å)			Standard data (JCPDS: 75-2188)	
	600 °C powder	700 °C powder	800 °C powder	d_{hkl} (Å)	hkl
R ₁	–	3.5735	3.5735	3.6955	200
R ₂	2.6703	2.6413	2.6557	2.6131	220
R ₃	–	–	2.3143	2.3372	013
R ₄	2.1696	2.1504	–	2.1336	222
R ₅	1.9597	–	–	1.9753	321
R ₆	1.7802	–	1.7868	1.8477	400
R ₇	1.567	1.5379	1.5527	1.5086	422

Corresponding values from the standard data JCPDS: 75-2188 are also provided for a comparison.

ues are similar to the those reported by Jin et al. [10] and Liu et al. [13], who reported values of $\varepsilon' \sim 10^4$ (at 1 kHz) for samples prepared from a solution route; and by Ramirez et al. [1] and Bender and Pan [12], whose samples prepared from a solid-state reaction method. These values, however, are much higher than 3000 of the sol–gel synthesized CCTO ceramics reported by Jha et al. [8].

The frequency dependence of the observed dielectric relaxation, ε'' , shown in Fig. 7(a.2)–(c.2). By considering these results, we cannot apply the empirical Cole–Cole relation to fit these data because at low frequency the samples contain numerous grain boundaries or grain boundaries relaxation [40]. However, we can apply the Debye-like relaxation peak due to the presence of the grains. The ε'' shows a clear Debye-like relaxation peak shifting from a constant value at low frequency to a small saturated value at higher frequency. The electrical response from grains has a very high response frequency because of their small resistance and capacitance [13]. We can determine the dielectric relaxation time, τ , also by following the Arrhenius

law of

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{k_B T} \right) \quad (5)$$

where τ_0 is the pre-exponential factor, U is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. Fig. 8 illustrates the relationship of τ and T for all three CCTO samples. The activation energy of an electrical response, at different temperature can be derived from the response time ($\tau = 1/2\pi f$, where f is the response frequency at which the imaginary part of the complex impedance has a maximum). From the fitting (Fig. 8), we obtain the activation energy of the dielectric relaxation for CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800 to be of the same value of 0.116 eV.

Fig. 9 shows the fit of the ε'' of the CCTO ceramics (CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800) to equation [41]

$$\varepsilon'' \approx \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (6)$$

where σ_{dc} is conductivity at low frequency at various temperature between 160 and 200 °C. As expected, at high temperature and low frequency, the ε'' is increased mainly due to the increase of the dc conductivity [34,42]. From the fitted results, we can obtain the dc conductivity for the CCTO ceramics at different temperatures and then we can fit σ_{dc} also by following the Arrhenius law of

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc}^0 \exp \left(\frac{U_{dc}}{k_B T} \right) \quad (7)$$

where σ_{dc}^0 is the pre-exponential factor, U_{dc} is the activation energy for the dc conductivity. The correlation of these values is shown in Fig. 10. From the fitting, we obtain the activation energy of the dielectric relaxation for CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800 to be 0.219, 0.391 and 0.647 eV, respectively. These values are close to the activation energy of the grain boundaries reported earlier in the literature for the CCTO, 0.24 [9], 0.34 [26] and 0.60 eV [11]. Our results support the hypothesis of the existence of internal barrier layers between the grains. In other words, our results indicate that the behavior of ε'' at low frequency (in Fig. 7) is a result of the grain boundaries barrier.

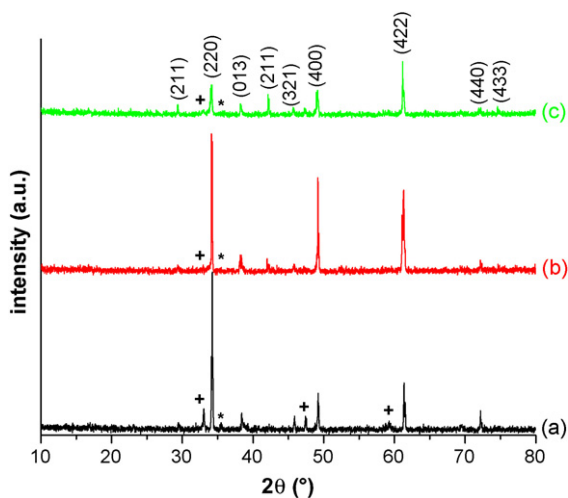


Fig. 6. XRD patterns of (a) 600 °C, (b) 700 °C and (c) 800 °C, respectively. All sintering was done in air at 1100 °C for 16 h. The indexed planes indicated in (c) pattern are for CCTO main structure. +CaTiO₃ and * CuO.

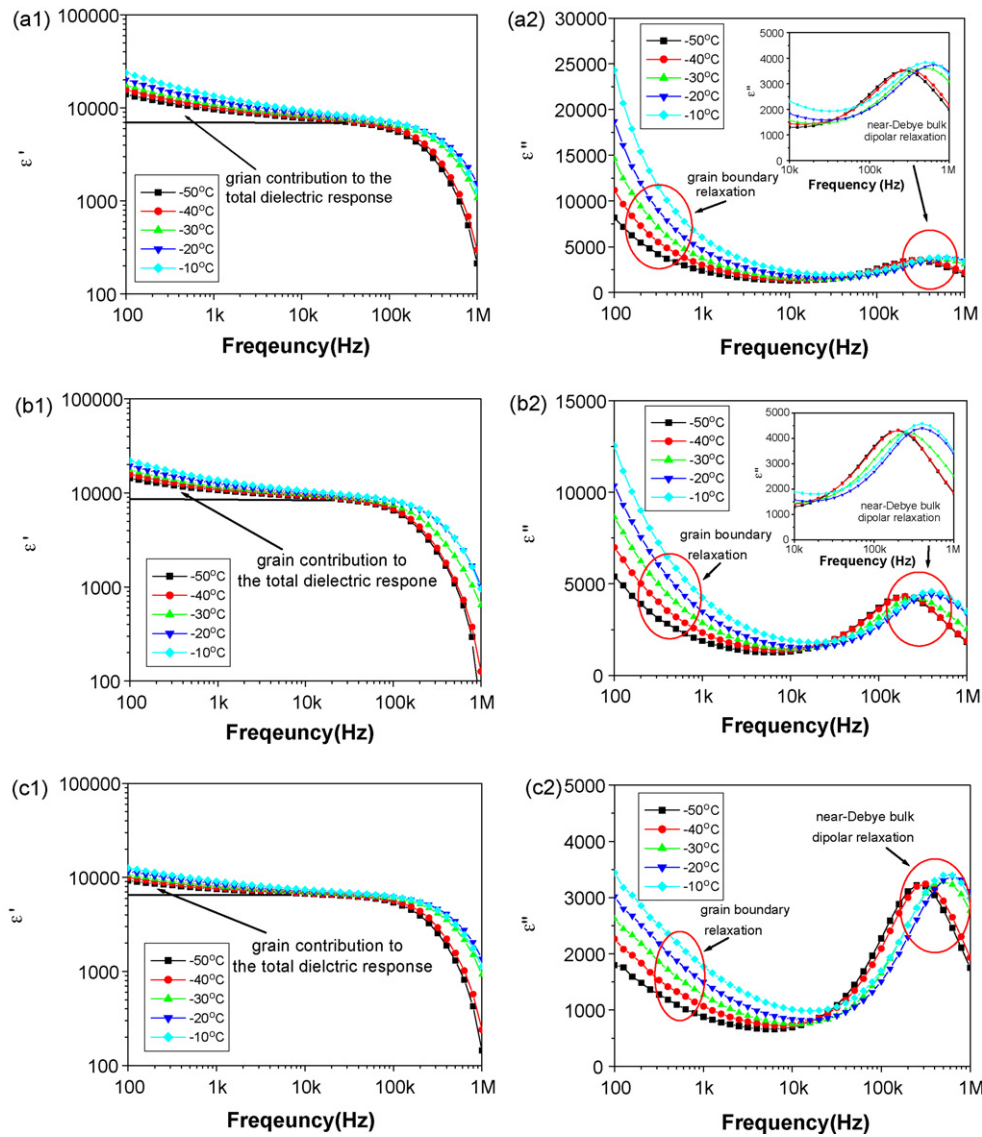


Fig. 7. The frequency dependence of the complex permittivity, ϵ^* , at low temperature between -50 and -10°C for (a.1)–(a.2) CCTO_PC600, (b.1)–(b.2) CCTO_PC700 and (c.1)–(c.2) CCTO_PC800, respectively. (a.1)–(c.1) display the real part ϵ' ; (a.2)–(c.2) display the imaginary part ϵ'' .

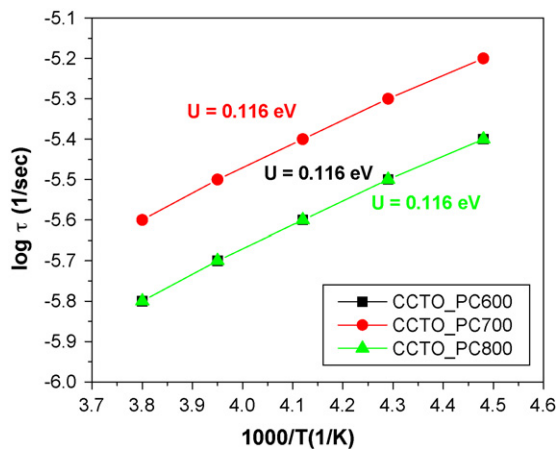


Fig. 8. Arrhenius plot of dielectric relaxation time τ for the three sintered samples.

To interpret the dielectric in the CCTO ceramics, the Maxwell–Wagner relaxation was used to describe a series array of two sub-circuits, one in the grain and the other at the grain boundaries [13,43]. In each sub-circuit, the resistor and capacitor are in parallel. In this circuit, we can present the static-permittivity, ϵ'_s , and dielectric relaxation time, τ , in the following form

$$\epsilon'_s = \frac{R_g^2 C_g + R_{gb}^2 C_{gb}}{C_0 (R_g + R_{gb})^2} \quad (8)$$

$$\tau = \frac{R_g R_{gb} (C_g + C_{gb})}{R_g + R_{gb}} \quad (9)$$

where C_g and C_{gb} are the capacitance of grain and grain boundaries, respectively; R_g and R_{gb} are the resistor of grain and grain boundaries, respectively; C_0 is the empty cell constant and τ is the time constant.

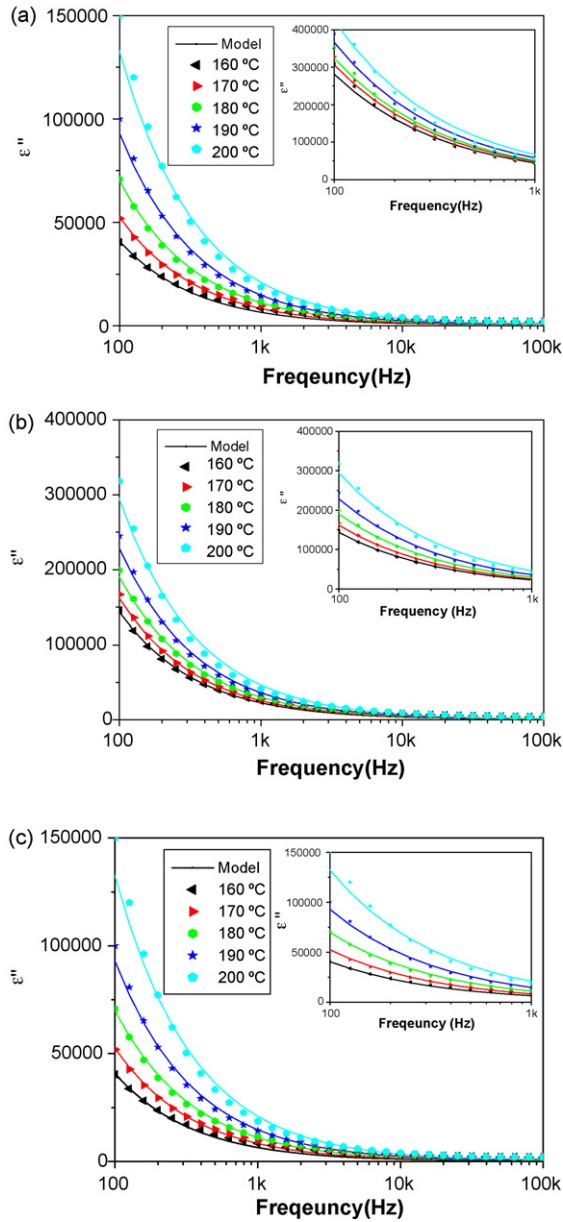


Fig. 9. The frequency dependence of the dielectric loss ε'' at high temperature ranging between 160 and 200 °C for (a) CCTO_PC600, (b) CCTO_PC700 and (c) CCTO_PC800, respectively. The solid lines are the fits according to Eq. (6).

It has been reported in the literature that for CCTO, $R_{gb} \gg R_g$ and $C_{gb} \approx 10 C_g$ [13,43]. We can estimate the static-permittivity ε'_s from Eq. (8),

$$\varepsilon'_s \approx \frac{C_{gb}}{C_0} \quad (10)$$

Thus, ε'_s is determined by the ratio between grain boundary capacitance, C_{gb} , and empty cell capacitance, C_0 . Hence ε'_s is constant when C_{gb} is temperature and frequency independent. The implication is in good agreement with our experimental results. We observed that dielectric constant is not dependent on the frequency and only weakly dependent on the temperature.

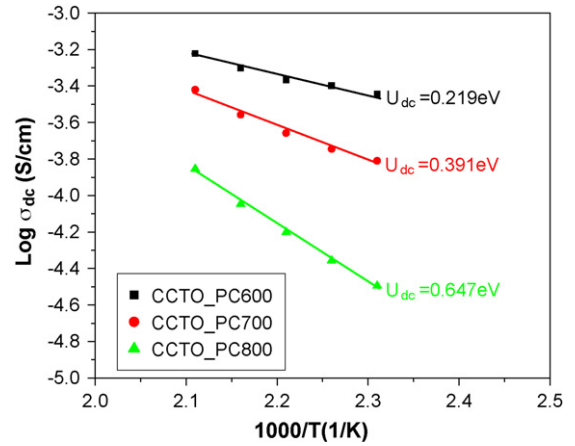


Fig. 10. Arrhenius plot of dc conductivity σ_{dc} for the three sintered samples.

If we assumed that the grain boundary form a two-layer capacitor with a thickness of $(d_g + d_{gb})$, where d_g and d_{gb} are the thickness of the grain and the grain boundary layer, respectively, from Eq. (10), one obtains $\varepsilon'_s \approx \varepsilon_{gb}(d_g + d_{gb})/d_{gb}$; here ε_{gb} is the dielectric constant of the grain boundary layer. Therefore, even a small dielectric constant ε_{gb} can lead to a giant dielectric constant ε'_s if the ratio $(d_g + d_{gb})/d_{gb}$ is large. If the grain is about 10 μm , the grain boundary layer is about 0.01 μm and $\varepsilon_{gb} = 10$, then $\varepsilon'_s \approx 10,000$. Therefore, the Maxwell–Wagner relaxation can be used to explain the giant dielectric constant of our CCTO samples.

Using the conditions, $R_{gb} \gg R_g$ and $C_{gb} \approx 10 C_g$ [13,43]. We can approximately obtain the time constant, τ , from Eq. (9),

$$\tau \approx R_g C_{gb} = (R_g C_g) \frac{C_{gb}}{C_g} = \tau_g \frac{C_{gb}}{C_g} \quad (11)$$

where $\tau_g = R_g C_g$ is the response time of the grain. It has been reported that C_g and C_{gb} are independent of temperature [11,43], thus, we can deduce τ_g that follows the Arrhenius law, Eq. (5). Let $\tau_g = \tau_g^0 \exp(U_g/k_B T)$ (τ_g^0 is pre-exponential factor and U_g is the activation energy of the grain conduction process), then we modify Eq. (11) to

$$\tau \approx R_g C_{gb} = \frac{C_{gb}}{C_g} \left(\tau_g^0 \exp \left(\frac{U_g}{k_B T} \right) \right) \quad (12)$$

From Eq. (12), τ and τ_0 have the same temperature dependence and the electrical response of the grains has the same activation energy as that of the observed dielectric relaxation. Thus, we can conclude that the activation energy for the response of the grains in CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800 are 0.116 eV, which are close to the values of 0.109 eV for a chemical solution synthesized CCTO and 0.112 eV for the recently reported by our group [14]. However, the value of 0.116 eV is larger than 0.08 eV, which was reported for samples made by solid-state reaction [11]. The activation energy of grain in CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800 are larger than activation energy of grain in sample made by solid-state reaction, which may imply that there are fewer oxygen vacancies in the grains of CCTO_PC600,

CCTO_PC700 and CCTO_PC800. This is reasonable because CCTO_PC600, CCTO_PC700 and CCTO_PC800 were sintered from powders. These powders were calcined at low temperature (600, 700 and 800 °C) compared to the temperature needed for the solid-state processing, which calcined at 1000 °C [11]. Similar suggestion was explained by Liu et al. [13].

4. Conclusions

Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders with particle sizes of 30–100 nm have been synthesized by the polymerized complex route. The powders were used to prepared bulk CCTO ceramics, which exhibit giant dielectric response and have the dielectric constant as high as 10,000–20,000 at 1 kHz. The dielectric constant is weakly temperature dependent over the temperature range of -50°C to 200°C . The high dielectric-constant responses of these CCTO ceramics are not attributed to the ferroelectric behavior, but rather to the Maxwell–Wagner polarization mechanism.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Department of Chemistry for providing TG-DTA and FT-IR facilities, the Faculty of Science Electron Microscopy Unit for providing SEM facilities. C. Masingboon would like to thank the University Staff Development Program, Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Thailand for financial support. Assistance from Mr. Phillip Anderson, the University of Arizona, on TEM analysis is gratefully acknowledged. This work is supported by the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Thailand (under contract no. F-31-401-12-02).

References

- [1] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, *Solid State Commun.* 115 (2000) 217.
- [2] M.A. Subramanian, L. Dong, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323.
- [3] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, *Science* 293 (2001) 73.
- [4] A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, J.C. Góes, J.M. Sasaki, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra, *Mater. Sci. Eng. B* 96 (2002) 275.
- [5] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, *Solid State Sci.* 4 (2002) 347.
- [6] Z. Yu, C. Ang, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 794.
- [7] L. Fang, M.R. Shen, *Thin Solid Films* 440 (2003) 60.
- [8] P. Jha, P. Arora, A.K. Ganguli, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2443.
- [9] J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, *Solid State Commun.* 135 (2005) 260.
- [10] S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1404.
- [11] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153.
- [12] B.A. Bender, M.J. Pan, *Mater. Sci. Eng. B* 117 (2005) 339.
- [13] J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3878.
- [14] P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 236208.
- [15] S. Chung, I. Kim, S. Kang, *Nat. Mater.* 3 (2006) 774.
- [16] T.T. Fang, H.K. Shiao, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2072.
- [17] S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, W.L. Zhong, C.L. Wang, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084106.
- [18] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 052105.
- [19] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 172102.
- [20] M.H. Cohen, J.B. Neaton, L.X. He, D. Vanderbilt, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3299.
- [21] L. Zhang, Z.J. Tang, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174306.
- [22] A.R. West, T.B. Adams, F.D. Morrison, D.C. Sinclair, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1439.
- [23] G. Chiodeli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, P. Lupotto, *Solid State Commun.* 132 (2004) 241.
- [24] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4494.
- [25] S.V. Kalinin, J. Shin, G.M. Veith, A.P. Baddorf, M.V. Lobanov, H. Runge, M. Greenblatt, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 102902.
- [26] T.T. Fang, L.T. Mei, H.F. Ho, *Acta Mater.* 54 (2006) 2867.
- [27] M.P. Pechini, *US Patent* 3,330,697, (1967).
- [28] P.A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 168 (1989) 1002.
- [29] M. Kakihana, *J. Sol Gel Sci. Technol.* 6 (1996) 7.
- [30] M. Kakihana, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* 11 (1999) 438.
- [31] R.A. Rocha, E.N.S. Muccillo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4268.
- [32] M. Vijayakumar, Y. Inaguma, W. Mashiko, M.P. Crosnier-Lopez, C. Bohnke, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2719.
- [33] T. Seretawa, V. Amornkitbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, *Inter. J. Nanosci.* 4 (2005) 237.
- [34] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Acta Mater.* 55 (2007) 2851.
- [35] K. Wongsaprom, E. Swatsitang, S. Srijaranai, S. Maensiri, S. Seraphin, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 162506.
- [36] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1245.
- [37] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2001.
- [38] P. Leret, J.F. Fernandez, J. de Frutos, D. Fernández-Hevia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3901.
- [39] C.K. Yeoh, M.F. Ahmad, Z.A. Ahmad, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 155.
- [40] M.A. Ramirez, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 212102.
- [41] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press, London, 2004.
- [42] J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 217601.
- [43] J. Liu, C.G. Duan, W.G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 144106.

C. MASINGBOON¹
S. MAENSIRI^{1,✉}
T. YAMWONG²
P.L. ANDERSON³
S. SERAPHIN³

Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders prepared by egg white solution route: synthesis, characterization and its giant dielectric properties

¹ Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, and Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

² National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

³ Department of Materials Science and Engineering, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

Received: 20 June 2007 / Accepted: 19 November 2007

Published online: 19 December 2007 • © Springer-Verlag 2007

ABSTRACT Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders with particle sizes of 50–90 nm were synthesized by a simple method using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) and freshly extracted egg white (ovalbumin) in aqueous medium. The synthesized precursor was characterized by TG-DTA to determine the thermal decomposition and crystallization temperature which was found to be at above 400 °C. The precursor was calcined at 700 and 800 °C in air for 8 h to obtain nanocrystalline powders of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. The calcined $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders were characterized by XRD, FTIR, SEM and TEM. Sintering of the powders was conducted in air at 1100 °C for 16 h. The XRD results indicated that all sintered samples have a typical perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ structure and a small amount of CuO, although the sintered sample of the 700 °C calcined powders contained some amount of CaTiO_3 . SEM micrographs showed the average grain sizes of 12.0 ± 7.8 and 15.5 ± 8.9 μm for the sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared using the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders calcined at 700 and 800 °C, respectively. The sintered samples exhibit a giant dielectric constant, ϵ' of $\sim 1.5\text{--}5 \times 10^4$. The dielectric behavior of both samples exhibits Debye-like relaxation, and can be explained based on a Maxwell–Wagner model.

PACS 77.22.Gm; 81.05.Je; 81.07.Wx; 81.20.Ev

1 Introduction

Materials with high dielectric constant, good thermal stability and Ba/Pb-free are widely used in technological applications such as capacitors and memory devices. Recently, there has been a great interest in synthesis and characterization of a perovskite-type compound, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, (abbreviated as CCTO) [1–15]. This non-ferroelectric material exhibits giant dielectric constant of $\epsilon' \sim 10^4$ (for polycrystalline ceramics) [1, 2] and $\epsilon' \sim 10^5$ (for single crystals) [3] in the kilohertz region over the temperature range from –173 to

327 °C. This material does not undergo any structural change over the same temperature range [1, 2] although its dielectric constant abruptly decreases to less than 100 below –173 °C and shows a Debye-like relaxation [13]. The characteristic relaxation frequency follows approximately the Arrhenius law. In addition to its interesting dielectric property, CCTO has remarkably strong linear current–voltage characteristics without the addition of dopants [16]. These excellent properties render this material particularly attractive for a wide range of applications.

So far, several models of the dielectric behavior of CCTO material have been proposed to be due to either intrinsic or extrinsic effect. Since the giant dielectric response of this material was found to be very sensitive to the microstructure (such as grain size) and processing conditions (such as sintering temperature and time, cooling rate, and partial pressure) [11–14, 17, 18], more investigations tend to believe that the high dielectric constant originates from the extrinsic effect, such as internal barrier layer capacitor (IBLC) [11, 17], contact-electrode effect [19, 20], and special inhomogeneity of local dielectric response [21]. Although still unclear, the IBLC explanation of extrinsic mechanism is widely accepted [22–27].

CCTO powder was generally prepared by a standard solid-state reaction method [1–3]. This method requires tedious work and a high temperature in the powder preparation process. Moreover, it suffers from the disadvantages of inhomogeneity. In contrast, synthesis from a solution affords the reaction with a homogeneous mixing of the metal ions at the atomic scale, shorter reaction time, and at lower temperature in the powder preparation process [28].

However, it has been only a few reports on the solution methods to synthesize CCTO powders [8, 10, 13]. Therefore, alternative simple solution routes by utilization of cheap, nontoxic and environmentally benign precursors for preparation of CCTO powders are still a challenge. Egg white proteins are well known for their gelling, foaming and emulsifying characteristics, in addition to their high nutrition quality [29–31]. Due to its solubility in water and its ability to associate with metal ions in solution, egg white has been used as a binder cum gel forming material in shape form-

✉ Fax: +66-43-202374, E-mail: sanmae@kku.ac.th

ing of bulk and porous ceramics [32–34]. Egg white has been used as a matrix for entrapment of aluminum ions generating gel precursor which resulted in α -alumina particles with crystalline sizes of 15–80 nm after heat treatment as low as 330 °C [35]. Most recently, our group has reported the use of egg white solution for the preparations of plate-like clusters of CeO_2 nanocrystalline particles 6–30 nm in diameter [36] and nanoparticles of NiFe_2O_4 with particle sizes of 60–600 nm [37]. This method is simple, cost effective and environmental friendly, which is a promising synthesis route for preparation of fine ceramic particles.

In this study, we report the synthesis and giant dielectric properties of CCTO prepared by the simple egg white solution route using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) and freshly extracted egg white (ovalbumin) in aqueous medium. The synthesized fine CCTO powders were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of particle size of the synthesized powders on microstructure and giant dielectric behavior of the sintered CCTO were also investigated.

2 Experimental procedure

The nanocrystalline CCTO powders were prepared by a simple egg white solution route. The procedures used to synthesize the CCTO powders were similar to those for the NiFe_2O_4 nanoparticles reported previously [37]. In a typical procedure, 60 ml of egg white was first mixed with 40 ml de-ionized water (3 : 2 ratio) under vigorous stir at room temperature (27 °C) until homogeneous solution was obtained. Subsequently, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9% purity, Kento, Japan), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5% purity, Carlo Erba Reagenti, Italy), and 75 wt. % titanium(diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate) in 2-propanol (99%, Acros organics, USA) in a mole ratio corresponding to the nominal composition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. These chemicals were added to the egg white solution under vigorous stir at room temperature for 2 h to obtain a well-dissolved solution. At this step, the extracted egg white was acted as a matrix for entrapment of Ca, Cu, and Ti ions generating gel precursor [35–37]. Throughout the whole process described above, no pH adjustment was made. Then, the mixed solution was evaporated by heating on a hot plate at 100 °C under vigorous stir for several hours until dried precursor was obtained. The dried precursor was crushed into powder using mortar and pestle.

In order to determine the temperature of possible decomposition and crystallization of the nanoparticles, the dried precursor was subjected to thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) (Pyris Diamond TG-DTA, Perkin–Elmer Instrument, USA). The crystallization seemed to occur at temperature above 400 °C (Fig. 1). The dried precursor then was calcined in box-furnace at 700 and 800 °C for 8 h in air. The calcined powder precursors were re-ground and passed through 106 μm sieve (Test sieve, Endecotts Limited, England) to break up large agglomerates.

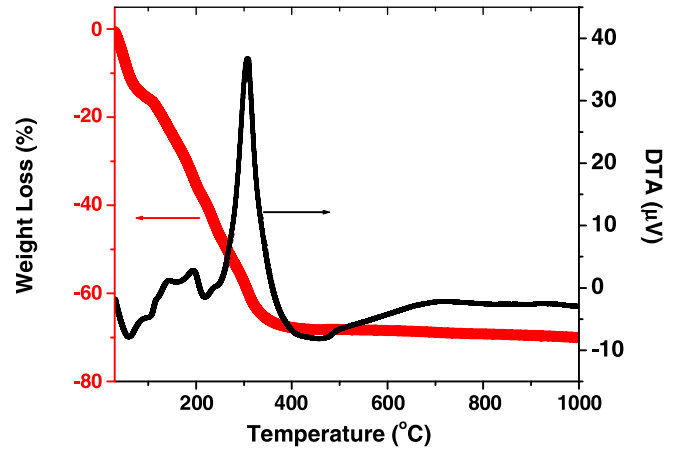


FIGURE 1 The TG/DTA curves of the thermal decomposition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ precursor at a heating rate of 15 °C/min in static air

The prepared CCTO powers were characterized by X-ray diffraction (PW3040 Philips X-ray diffractometer with $\text{Cu } K_\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), The Netherlands), Fourier transform infrared spectrometer (Spectrum One FT-IR Spectrometer, Perkin–Elmer Instruments, USA), scanning electron microscopy (LEO SEM VP1450, UK) and transmission electron microscopy (TEM, Hitachi H8100 200 kV).

The prepared powders were pressed uniaxially in a 16 mm die with an applied pressure of 100 MPa. The compacts were pressureless-sintered at 1100 °C for 16 h in air in a box furnace with heating and cooling rates of 5 °C/min. The sintered disc samples of $\sim 14 \text{ mm}$ in diameter with a thickness of $\sim 2 \text{ mm}$ were obtained. The average grain size of each sintered CCTO ceramic was measured using a standard line intercept technique from SEM micrographs of sintered CCTO surfaces and counting at least 200 intercepts for each micrograph. Throughout this article, we assigned symbols of CCTO_EW700 and CCTO_EW800 for the sintered CCTO samples fabricated using the CCTO powders calcined at 700 and 800 °C, respectively.

The capacitance, C , and loss tangent, $\tan \delta$, were carried out as a function of frequency (100 Hz–10 MHz) and temperature (–50 to +190 °C), using a Hewlett Packard 4194A Impedance Gain Phase Analyzer at an oscillation voltage of 1 V. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 °C. Silver paint was coated on both surface of the samples and dried over night. The complex permittivity, ϵ^* , was calculated as follows:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

where

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (3)$$

where ϵ_0 is the permittivity in free space, A is the sample area and d is the sample thickness. The values of ac conductivity, σ_{ac} , were derived from [38]:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (4)$$

3 Results and discussion

The simultaneous TG-DTA curves of the gel precursor in flowing air are shown in Fig. 1. The TG curve in Fig. 1 shows a minor weight loss step between $\sim 30^\circ\text{C}$ and 300°C . A slight weight loss was observed between 300 and 400°C , and almost no weight loss was observed at above 500°C . The first weight loss (30 – 300°C) is related to the losses of moisture, trapped solvent (water and carbon dioxide), alkoxide, and nitrates. A slightly weight loss was observed between 300 and 400°C , relating to the losses of organic species associated in the precursor (the remaining organic mass in ovalbumin), or the residual carbon. Almost no weight loss could be observed at above 400°C , suggesting the formation of crystalline CCTO as a decomposed product. This is confirmed by the XRD results as shown in Fig. 2. On the DTA curve (Fig. 1) three endothermic peaks were observed at ~ 57 , 103 , and 219°C , respectively. The one exothermic was observed at 304°C . The three endothermic peak confirms the combustion of water, whereas the one exothermic peak confirms that the thermal events was associated with the burnout of organic species involved in the precursor powders of the residual carbon or due to direct crystallization of CCTO from the amorphous component. No further weight loss and no thermal effect were observed above 400°C , indicating that no decomposition occurs above this temperature. Note that this precursor was calcined in air at 700 and 800°C for 8 h.

Figure 2 shows XRD patterns of (a) dried precursor and CCTO powders after calcination in air at (b) 700°C and (c) 800°C for 8 h. The main peaks of all calcined CCTO powders are comparable to those of the standard powder XRD pattern of CCTO in the JCPDS card No. 75-2188. In addition, the following phases of CaTiO_3 (JCPDS card No. 82-0228), CuO (JCPDS card No. 80-0076) and Anatase- TiO_2 (JCPDS card No. 78-2486) are also observed. It is suggested by Guillemet-Fritsch et al. [39] that the pure CCTO phase is obtained only when the ratio of calcium, copper and titanium are close to the stoichiometric ones. The CaTiO_3 phase appears if an ex-

cess of titanium is present, and at the same time when the copper content slightly decreases. It is also suggested that the excess of titanium leads to the precipitation of CaTiO_3 , even if there is no excess of calcium [39]. Since both calcium and titanium form a second phase, copper is then in excess, with respect with the stoichiometry of CCTO. Hence, the precipitation of the copper oxide (CuO) is observed, beside the CCTO and CaTiO_3 phase. From the line broadening of the main peaks, the crystallite size (D) was estimated using the Scherrer formula [40]:

$$D = K\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (5)$$

where λ is the wavelength of the X-ray radiation, K is a constant taken as 0.89 , θ is the diffraction angle. β is the full width at half maximum (FWHM) and is given by $\beta = (\beta_o^2 - \beta_i^2)^{1/2}$, where β_o and β_i are the widths from the observed X-ray peak and the width due to instrumental effects, respectively. The particle sizes are found to be 66.7 ± 27.5 and 86.2 ± 35.2 nm for the powders calcined at 700 and 800°C , respectively. The values of lattice parameter a calculated from the XRD spectra were obtained to be 7.374 ± 0.002 and 7.390 ± 0.0005 Å for the CCTO powders calcined at 700 and 800°C , respectively. The particle sizes and lattice parameters are also summarized in Table 1.

Figure 3 shows FT-IR spectra of the dried precursor and CCTO powders after calcination in air at 700°C and 800°C for 8 h. The calcined CCTO powders show the main

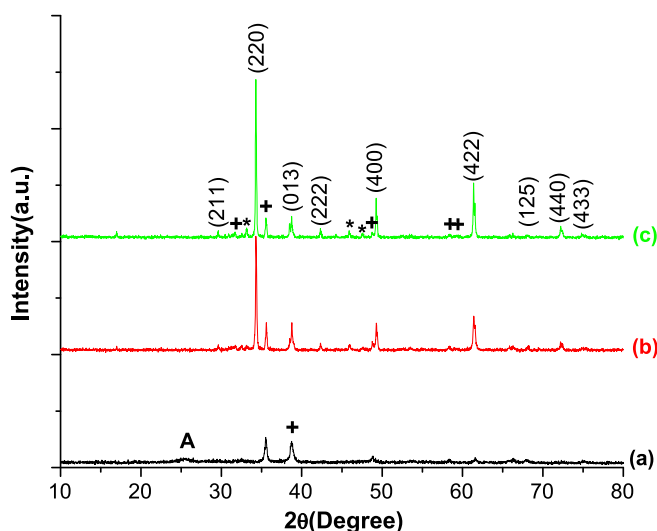


FIGURE 2 XRD patterns of (a) dried precursor and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanopowders calcined in air for 8 h at (b) 700°C , and (c) 800°C . (* – CaTiO_3 , + – CuO , A – Anatase- TiO_2)

Material	Particle size from XRD (nm)	Particle size from TEM (nm)	Lattice parameter a (Å)
ASTM (75-2188)	–	–	7.391 ± 0.001
700°C powders	66.7 ± 27.5	56.7 ± 7.9	7.374 ± 0.002
800°C powders	86.2 ± 35.2	84.9 ± 15.3	7.390 ± 0.0005

TABLE 1 Summary of particle size analysis obtained from XRD and TEM; and lattice parameter (from XRD) of CCTO powders compared to the ASTM value

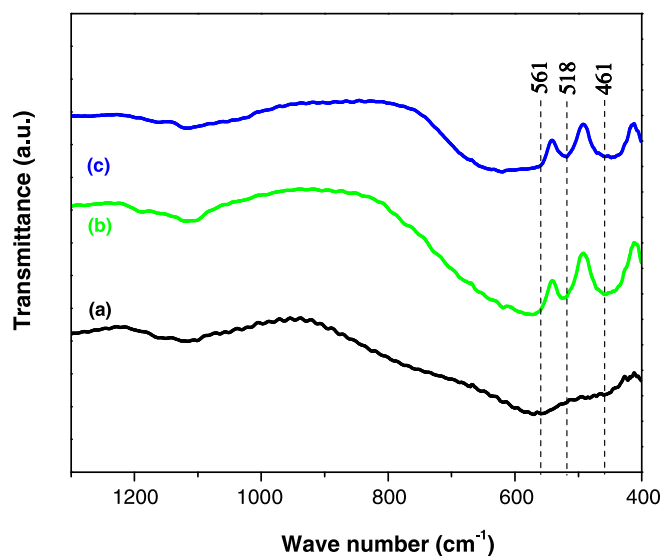


FIGURE 3 FT-IR patterns of (a) dried precursor and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanopowders calcined in air for 8 h at (b) 700°C , and (c) 800°C

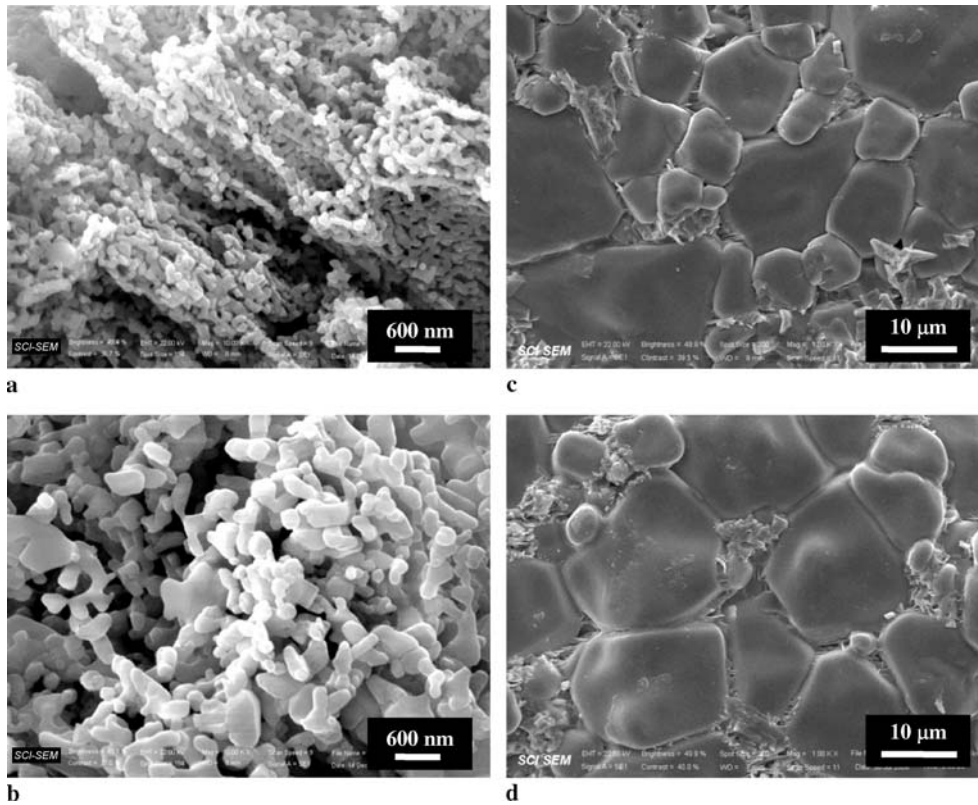


FIGURE 4 SEM micrographs of the CCTO powders and sintered CCTO materials. (a,b) are the powders calcined for 8 h in air at 700 °C and 800 °C, respectively. (c, d) are the microstructure of the sintering CCTO_EW700, and CCTO_EW800, respectively

absorption bands at 561, 516, and 437 cm^{-1} . These bands are assigned to the absorption regions for Ti ion, which are associated to $\nu_{\text{Ti-O}}$ of 653–550 cm^{-1} and (Ti-O-Ti) of 495–436 cm^{-1} [4, 41].

Morphology of the calcined CCTO powders and microstructure of the sintered CCTO ceramic samples revealed by SEM are shown in Fig. 4. Figure 4a and b show CCTO particles with sizes of about 60 nm, and 100 nm for the 700 °C and 800 °C calcined samples, respectively. These values were larger than those obtained from X-ray line broadening calculation. Some agglomerates were observed in all of the calcined powders. The particle size of the powder increased with increasing calcination temperature. After sintering at 1100 °C for 16 h, the bulk CCTO ceramics with different microstructure were obtained. The CCTO_EW700 (Fig. 4c) and CCTO_EW800 (Fig. 4d) showed mean grain sizes of $12.0 \pm 7.8 \mu\text{m}$ and $15.5 \pm 8.9 \mu\text{m}$, respectively.

Figure 5 shows TEM images and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of the calcined CCTO powders. It is clearly seen from the TEM bright-field images that both powder samples consist of nanocrystalline CCTO particles, whose size increases with increasing calcination temperature. The 700 °C calcined sample contains nanoparticles of $56.7 \pm 7.9 \text{ nm}$ in size whereas the 800 °C calcined sample contains nanoparticles of $84.9 \pm 15.3 \text{ nm}$. The observed particle sizes are in good agreement with results determined from X-ray line broadening (see summary in Table 1). Electron diffraction of particles with higher calcination temperature contains more intense spots as shown in the 800 °C calcined powders, indicating the larger particle size of highly crystalline compared to the 700 °C calcined samples. The interplanar spacings (d_{hkl}) measured from the

selected-area electron diffraction patterns are in good agreement with the values obtained from the standard data JCPDS: 75-2188 (for CCTO) and 89-0056 (for CaTiO_3) as summarized in Table 2.

Figure 6 shows XRD patterns of the CCTO ceramics sintered in air at 1100 °C for 16 h, confirming a main phase of CCTO and a small amount of CuO in both the CCTO_EW700 and CCTO_EW800 although a small amount of CaTiO_3 was present in the CCTO_EW700 sample. The presence of additional CaTiO_3 in the sintered CCTO_EW700 is possibly due to the presence of excess titanium on the powders, calcined at 700 °C. Guillemet-Fritsch et al. [39] suggested that the titanium content mostly controls the phase composition (single or second phase material) of the CCTO materials. Therefore, we think that the excess of titanium leads to the precipitation of CaTiO_3 in our CCTO_EW700 sample. In the case of CCTO_EW800, however, the CaTiO_3 phase is not observed. This implies that 800 °C – calcined powders have no excess of titanium. For the presence of the CuO phase in both the samples of CCTO_EW700 and CCTO_EW800, it is possible that the Cu rich phase derives from the diffusion of Cu to the defects present, after which gross excess causes the crystallization of the separate CuO phase [42]. The CuO phase within the ceramics implies that excess copper is in the form of a copper rich phase at the grain boundaries [43]. The values of lattice parameter a calculated from the XRD spectra were 7.388 ± 0.001 and $7.393 \pm 0.001 \text{ \AA}$ for the CCTO_EW700 and CCTO_EW800, respectively (see summary in Table 3).

Figure 7a and b show the real and imaginary parts of dielectric dispersion for the samples of CCTO_EW700 and CCTO_EW800 at various temperatures between –50 and –10 °C. It is clearly seen from Fig. 7a.1 and 7b.1 that both

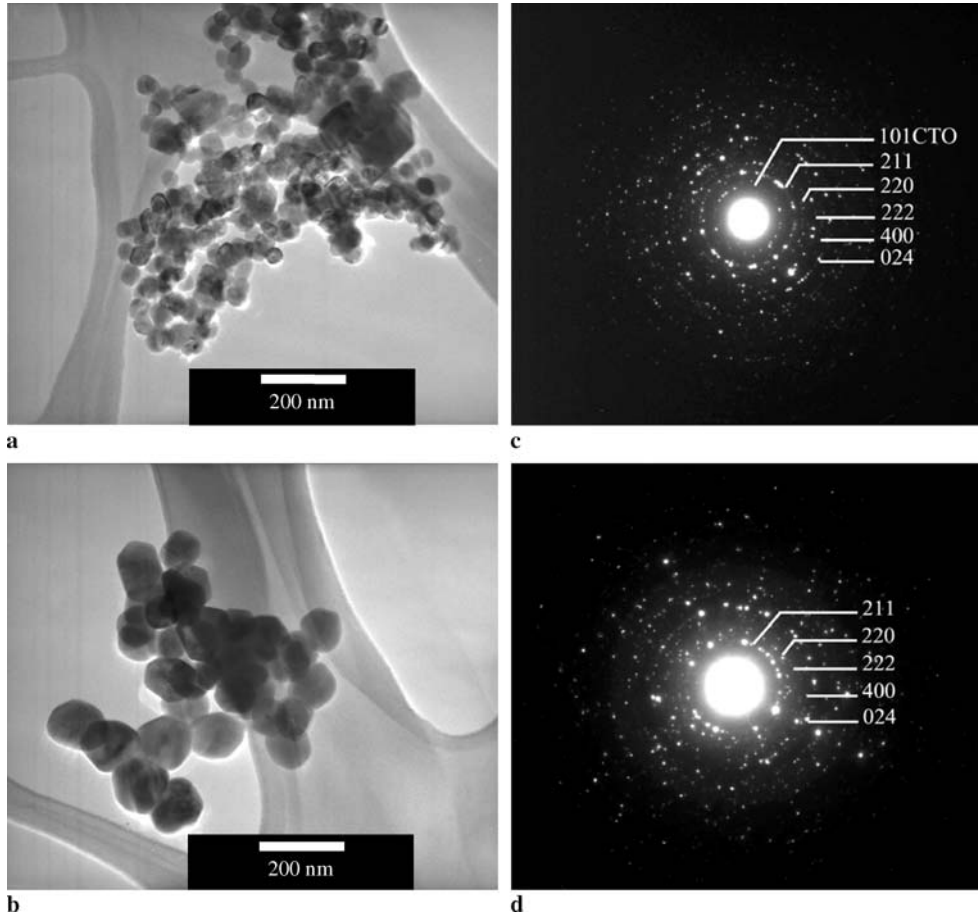


FIGURE 5 Bright field TEM images with corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders calcined in air for 8 h at different temperatures: (a) 700 °C and (b) 800 °C (CTO- CaTiO_3)

samples have very high dielectric constant, ϵ' , of $\sim 2.5 \times 10^4$ (at 1 kHz) for CCTO_EW700 and $\sim 1.5 \times 10^4$ (at 1 kHz) for CCTO_EW800. ϵ' has little frequency dependence at low frequency (below 100 kHz). Figure 8 compares the temperature dependence of the dielectric constant with the loss tangent at a frequency in the range of 100 Hz–1 MHz for the samples of CCTO_EW700 and CCTO_EW800. It is seen that the samples exhibits a giant dielectric constant, ϵ' , $\sim 5 \times 10^4$ (at 1 kHz) for CCTO_EW700 (Fig. 7c.1) and $\sim 4 \times 10^4$ (at 1 kHz) for CCTO_EW800 (Fig. 7d.1) at 150–190 °C with weak frequency dependence above 1 kHz. The values of $\tan \delta$ of both samples (Fig. 7c.2 for CCTO_EW700 and Fig. 7d.2 for CCTO_EW800) are high and are in the range of ~ 0.2 – 30 at temperatures between -50 and 190 °C. These $\tan \delta$ values

increase with increasing temperature. The high ϵ' at low frequency may imply that there have grain boundary contributions in these sintered CCTO ceramics [44]. The values are similar to the those reported by Jin et al. [10] and Liu et al. [13] who reported values of $\epsilon' \sim 10^4$ (at 1 kHz) for CCTO samples prepared from a solution route; and by Ramirez

Ring	Measured interplanar spacing of CCTO samples d_{hkl} (Å)		Standard data (JCPDS: 75-2188)	
	700 °C powder	800 °C powder	d_{hkl} (Å)	hkl
R_1	2.9719	2.9382	3.0173	211
R_2	2.5856	2.5456	2.6131	220
R_3	2.1021	2.1912	2.1336	222
R_4	1.8468	1.8469	1.8477	400
R_5	1.6789	1.6574	1.6526	024

TABLE 2 Measured interplanar spacings (d_{hkl}) obtained from selected-area electron diffraction patterns of CCTO samples calcined at 700, and 800 °C for 8 h shown in Fig. 5. Corresponding values from the standard data JCPDS: 75-2188 are also provided for a comparison

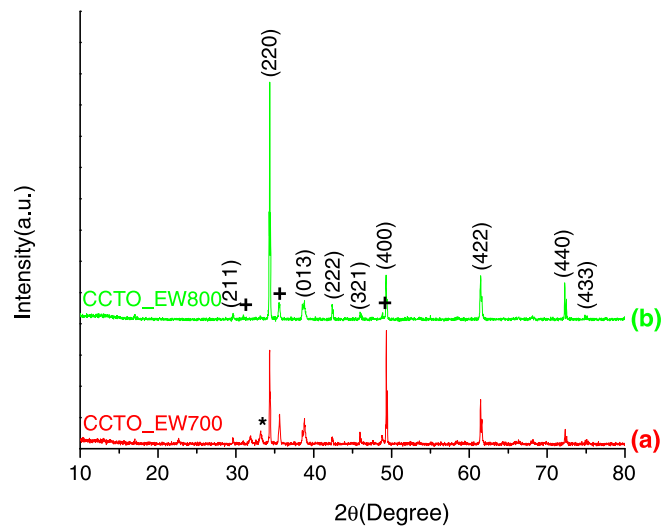


FIGURE 6 XRD patterns of (a) 700 °C; and (b) 800 °C, respectively. All sintering was done in air at 1100 °C for 16 h. The indexed planes indicated in all pattern are for CCTO main structure. (* – CaTiO_3 and + – CuO)

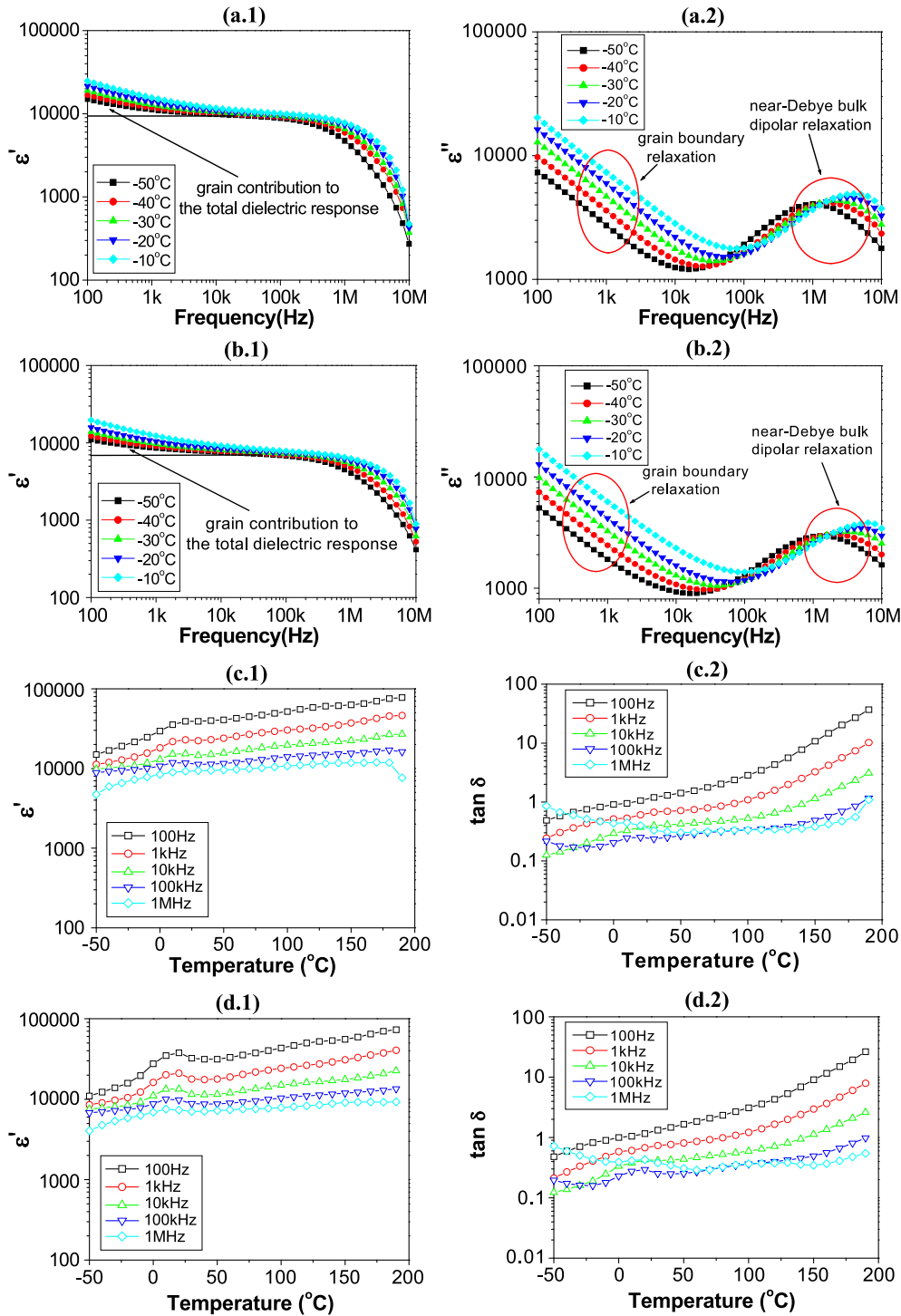


FIGURE 7 The frequency dependence of the complex permittivity, ϵ^* , at low temperature between -50°C and -10°C for CCTO_EW700 (**a.1** and **a.2**) and CCTO_EW800 (**b.1** and **b.2**), respectively. (**a.1**) and (**b.1**) display the real part ϵ' ; (**a.2**) and (**b.2**) display the imaginary part ϵ'' . The (**c.1**)-(d.1) and (**c.2**)-(d.2) show the temperature dependence of the dielectric constant, ϵ' , and $\tan \delta$ at frequency between 100 Hz and 1 MHz for CCTO_EW700 (**c.1** and **c.2**) and CCTO_EW800 (**d.1**-d.2), respectively

Material	Grain size (μm)	Lattice parameter a ($\text{\AA}$)	Activation energy of grains (eV)	Activation energy of grain boundaries (eV)
ASTM (75-2188)	—	7.391 ± 0.001	—	—
CCTO-EW700	12.0 ± 7.8	7.388 ± 0.001	0.175	0.680
CCTO-EW800	15.5 ± 8.9	7.393 ± 0.001	0.210	0.650

TABLE 3 Summary of grain size (from SEM), lattice parameter (from XRD), activation energy of grains (obtained from the curve fitting using (6)), and activation energy of grain boundaries (obtained from the curve fitting using (9))

et al. [1], and Bender and Pan [12], whose samples prepared from a solid state reaction method. These values, however, are much higher than $\sim 3 \times 10^3$ of the polymeric citrate precursor routed CCTO ceramics reported by Jha et al. [8].

The imaginary parts of dielectric dispersion, ϵ'' are shown in Fig. 7a.2 and b.2 for the samples of CCTO_EW700 and CCTO_EW800, respectively. By considering these results, we cannot apply the empirical Cole–Cole relation to fit these

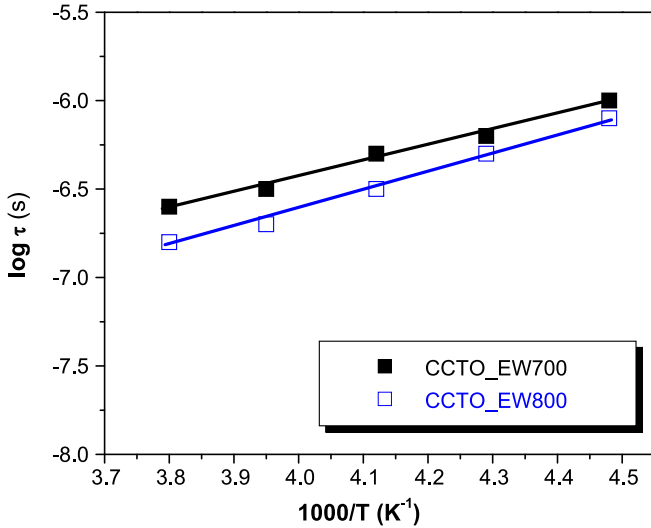


FIGURE 8 Arrhenius plot of the relaxation time for the sintered CCTO ceramics

data because the samples contain numerous grain boundaries or grain boundaries relaxation which was affected by low frequency [44]. However, we can apply the Debye-like relaxation model to these data since there are the relaxations contributed from the grains. The ϵ'' shows a clear Debye-like relaxation peak shifting from a constant value at low frequency to a small saturated value at higher frequency. The electrical response from the grains has a very high response frequency because of their small resistance and capacitance [13]. We can determine the dielectric relaxation time, τ , by following the Arrhenius law of

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/k_B T), \quad (6)$$

where τ_0 is the pre-exponential factor, E_τ is the activation energy for the relaxation, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. The activation energy of an electrical response, at different temperature can be derived from the response time ($\tau = 1/2\pi f$, where f is the response frequency at which the imaginary part of the complex impedance has a maximum). From the fitting shown in Fig. 8, we obtain the activation energy of the dielectric relaxation to be 0.175 eV for CCTO_EW700 and 0.210 eV for CCTO_EW800.

The ac conductivity, σ_{ac} , in most of the materials due to localized states may be described by [45]

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A f^n, \quad (7)$$

where σ_{dc} is direct current conductivity. A , and n ($0 < n < 1$) are two temperature-dependent adjusting constants. From (7), the term of σ_{dc} presents the frequency independent part of the conductivity whereas the term of $A f^n$ is the frequency dependent part of the conductivity. However, our results did not fit well with (7) but the data can be fitted to equation

$$\sigma_{ac} = \sigma_{gb} + a f^t + \alpha f^2, \quad (8)$$

where σ_{gb} is the dc gain boundary conductivity, a , t and α are three adjustable constants [45]. In (8), the $\sigma_{gb} + a f^t$ term describes the grain boundary conductivity relaxation [45].

The αf^2 term describes the transition between the two aforementioned relaxation behaviors [45,46]. Figure 9 shows the log-log plot of ac conductivity versus frequency of the CCTO ceramics at five different temperatures. The solid lines in Fig. 9a and b are the fitted results of (8) with $t = 0.53$. For the CCTO_EW700, when the temperature increases from 150 °C to 190 °C, σ_{gb} and a increase from 3×10^{-6} to 1.5×10^{-5} S/cm and 9×10^{-8} – 2.2×10^{-7} S/cm, respectively. For the CCTO_EW800, when the temperature increases from 150 °C to 190 °C, the values of σ_{gb} increases from 2×10^{-6} – 9.5×10^{-6} S/cm, whereas the values of a rise from 7×10^{-8} to 2.2×10^{-7} S/cm. From the fitted results, we can obtain the dc gain boundary conductivity for the CCTO ceramics at different temperatures, and then we can fit σ_{gb} also by following the Arrhenius law of

$$\sigma_{gb} = \sigma_{gb}^0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (9)$$

where σ_{gb}^0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. From the fitting (Fig. 10), we obtain the activation energies of the dielectric relaxation for CCTO_EW700 and CCTO_EW800 to be 0.680 eV and 0.650 eV, respectively. These two values are comparable to the reported values of 0.60 eV [11] and 0.658–0.678 eV [18] for the grain bound-

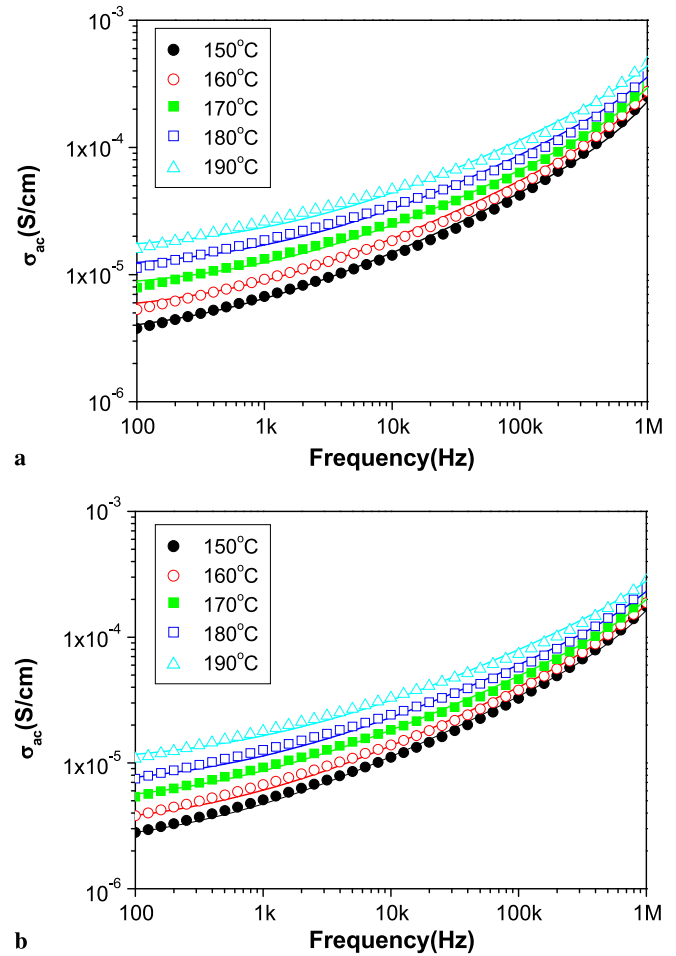


FIGURE 9 The frequency dependence of the ac conductivity, σ_{ac} , at high temperature ranging between 150 °C and 190 °C for (a) CCTO_EW700, and (b) CCTO_EW800, respectively. The solid lines are the fits according to (8)

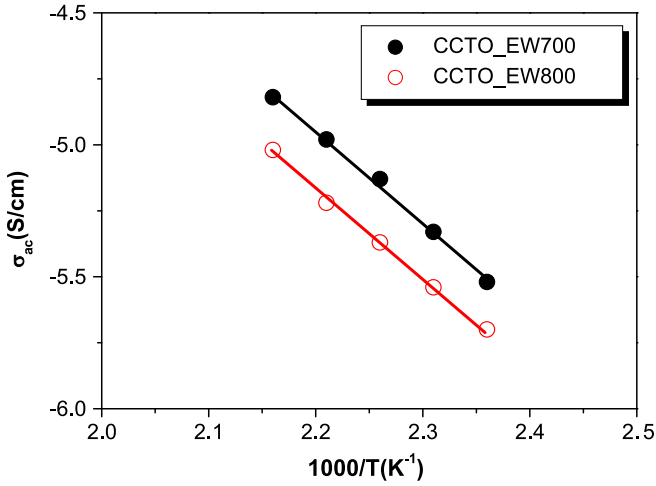


FIGURE 10 Arrhenius plot of ac conductivity, σ_{ac} , for the sintered CCTO ceramics

aries of CCTO ceramics. As mentioned previously, we have shown that the all CCTO ceramics are electrically inhomogeneous. It consists of semi-conducting grains and insulating grain boundaries, which can be described by the hypothesis of the existence of internal barrier layers between the grains.

Since the dielectric response in both CCTO_EW700 and CCTO_EW800 shows the Debye-like relaxation which is approximately equal to the pure Debye functional form of a Maxwell–Wagner relaxation, the giant dielectric behavior of both samples can be explained by using Maxwell–Wagner relaxation model. The Maxwell–Wagner relaxation can be described by an equivalent circuit consisting of a series array of two sub-circuits, one representing grain effects and one grain boundaries [11, 13]. In each sub-circuit, the resistor and capacitor are in parallel. From this equivalent circuit, the static permittivity (ϵ'_s) and dielectric relaxation time (τ) can be calculated as

$$\epsilon'_s = \left(R_g^2 C_g + R_{gb}^2 C_{gb} \right) / \left[C_0 (R_g + R_{gb})^2 \right] \quad (10)$$

and

$$\tau = [R_g R_{gb} (C_g + C_{gb})] / (R_g + R_{gb}), \quad (11)$$

where R_g , R_{gb} and C_g , C_{gb} are the resistance and capacitance of grains and grain boundaries, respectively [47]. Since $R_{gb} \gg R_g$, and C_{gb} is also much larger than C_g [11, 13], the effective dielectric permittivity (ϵ'_s) of the sample at frequencies much lower than the relaxation frequency $1/2\pi\tau$ can, therefore, be approximately from (10),

$$\epsilon'_s = C_{gb}/C_0. \quad (12)$$

Thus, ϵ'_s is determined by the ratio between grain boundary capacitance, C_{gb} , and empty cell capacitance, C_0 . Hence ϵ'_s is constant when C_{gb} is temperature and frequency independent. The implication is in good agreement with our experimental results. We observed that dielectric constant is little dependent on the frequency and only weakly dependent on the temperature. And we can approximate τ from (11) using

$$\tau \approx R_g C_{gb} = \tau_g (C_{gb}/C_g), \quad (13)$$

where $\tau_g = R_g C_g$ is the response time of the grains [13]. It has been reported that C_g and C_{gb} are independent of temperature [11, 13], thus, we can deduce τ_g that follows the Arrhenius law, (6). Let $\tau_g = \tau_g^0 \exp(E_g/k_B T)$ (τ_g^0 is pre-exponential factor and E_g is the activation energy of the grain conduction process), then we modify (13) to

$$\tau \approx \frac{C_{gb}}{C_g} \tau_g^0 \exp(E_g/k_B T). \quad (14)$$

Equation (14) shows that the activation energy of the dielectric process approximately equals that of the grain conduction process. On the basis of this analysis, we can conclude that the activation energy for the response of the grains in CCTO_EW700, and CCTO_EW800 to be 0.175 eV and 0.210 eV, which are larger than the value (0.08 eV) reported by Sinclair et al. using solid-state reaction [11].

From all the activation energy values, we have that the grain boundaries of all CCTO ceramics have a much larger activation energy (0.680 eV for CCTO_EW700 and 0.650 eV for CCTO_EW800) than that of the grains (0.175 eV for CCTO_EW700 and 0.210 eV for CCTO_EW800). This indicates that the all CCTO ceramics have a high energy barrier for the charge carriers to overcome. Therefore, the grain boundaries exhibit insulating properties. In contrast, the smaller activation energy of grains displays semi-conducting properties similar to occur in other titanate-based materials [48].

At this time, the origin of semi-conducting grains and insulating grain boundaries has not been clearly established. Liu et al. [13] have proposed that the grains made by different method could have very different electrical property. Therefore, the larger activation energy of grains in CCTO_EW700 and CCTO_EW800 compared to that of a sample made by solid-state reaction implies that there are fewer oxygen vacancies in the grains of CCTO_EW700 and CCTO_EW800. This is reasonable because CCTO_EW700 and CCTO_EW800 were sintered from powders, which were calcined at low temperature (700 and 800 °C) compared to the temperature needed for the solid-state processing. However, it is premature to associate the increase in grain activation energy of all CCTO ceramics with its large dielectric constant.

4 Conclusions

CCTO nano-powders have been synthesized by simple egg white solution route. The synthesized powders were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, SEM, and TEM. The powders calcined at 700 and 800 °C were used to prepared bulk CCTO ceramics, which were sintered at 1100 °C for 16 h. The dielectric behaviour of CCTO ceramics were obtained to similar to that of CCTO made by solid state reaction, i.e., there are a Debye-like relaxation in the samples and their giant dielectric constant are little dependent of frequency and temperature below the relaxation frequency. The dielectric properties of these CCTO ceramics are attributed to the Maxwell–Wagner polarization mechanism. This work demonstrates that a simple solution route using water-soluble egg white proteins can be used for preparation of giant dielectric CCTO ceramics. We believe that

the current simple, cost effective and environmental friendly synthesis method using water-soluble egg white proteins can be extended to prepare fine particles of other interesting materials.

ACKNOWLEDGEMENTS The authors would like to thank the Department of Chemistry, Khon Kaen University for providing TG-DTA, the Faculty of Science Electron Microscopy Unit, Khon Kaen University for providing SEM facilities and the Department of Materials Science and Engineering, the University of Arizona for providing TEM. C. Masingboon would like to thank the University Staff Development Program, Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Thailand for financial support of his PhD study. This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF).

REFERENCES

- A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000)
- M.A. Subramanian, L. Dong, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000)
- C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, *Science* **293**, 73 (2001)
- A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, J.C. Góes, J.M. Sasaki, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra, *Mater. Sci. Eng. B* **96**, 275 (2002)
- M.A. Subramanian, A.W. Sleight, *Solid State Sci.* **4**, 347 (2002)
- Z. Yu, C. Ang, *J. Appl. Phys.* **91**, 794 (2002)
- L. Fang, M.R. Shen, *Thin Solid Films* **440**, 60 (2003)
- P. Jha, A.K. Arora Pand Ganguli, *Mater. Lett.* **57**, 2443 (2003)
- J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, *Solid State Commun.* **135**, 260 (2005)
- S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, *Mater. Lett.* **61**, 1404 (2007)
- D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002)
- B.A. Bender, M.J. Pan, *Mater. Sci. Eng. B* **117**, 339 (2005)
- J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, *Chem. Mater.* **18**, 3878 (2006)
- P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsaeenmai, R. Yimnirun, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236 208 (2007)
- S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202 908 (2007)
- S. Chung, I. Kim, S. Kang, *Nat. Mater.* **3**, 774 (2006)
- T.T. Fang, H.K. Shiao, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 2072 (2004)
- S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, W.L. Zhong, C.L. Wang, *J. Appl. Phys.* **99**, 084 106 (2006)
- P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* **66**, 052 105 (2002)
- P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, *Phys. Rev. B* **70**, 172 102 (2004)
- M.H. Cohen, J.B. Neaton, L.X. He, D. Vanderbilt, *J. Appl. Phys.* **94**, 3299 (2003)
- L. Zhang, Z.J. Tang, *Phys. Rev. B* **70**, 174 306 (2004)
- A.R. West, T.B. Adams, F.D. Morrison, D.C. Sinclair, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1439 (2004)
- G. Chiodeli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, P. Lupotto, *Solid State Commun.* **132**, 241 (2004)
- D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, *J. Solid State Chem.* **177**, 4494 (2004)
- S.V. Kalinin, J. Shin, G.M. Veith, A.P. Baddorf, M.V. Lobanov, H. Runge, M. Greenblatt, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 102 902 (2005)
- T.T. Fang, L.T. Mei, H.F. Ho, *Acta Mater.* **54**, 2867 (2006)
- B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104**, 3893 (2004)
- D.V. Vadehra, K.R. Nath, *CRC Crit. Rev. Food. Technol.* **4**, 193 (1973)
- E. Li-Chen, S. Nakai, *CRC Crit. Rev. Poultry Biol.* **21** (1989)
- Y. Mine, *Trends Food Sci. Technol.* **6**, 225 (1995)
- O. Lyckfeldt, J. Brandt, S. Lesca, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2551 (2000)
- S. Dhara, P. Bhargava, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 3045 (2001)
- S. Dhara, P. Bhargava, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1645 (2003)
- S. Dhara, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2003 (2005)
- S. Maensiri, C. Masingboon, P. Laokul, W. Jareonboon, V. Promarak, P.L. Anderson, S. Seraphin, *Cryst. Growth Design* **7**, 950 (2007)
- S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, *Scripta Mater.* **56**, 797 (2006)
- W. Li, R.W. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242 906 (2006)
- S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1245 (2006)
- B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction* (Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001)
- C.L. Kretly, A.F.L. Almeida, P.B.A. Fachine, R.S. De Oliveira, A.S.B. Sombra, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **15**, 657 (2004)
- P. Leret, J.F. Fernandez, J. de Frutos, D. Fernández-Hevia, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3901 (2007)
- C.K. Yeoh, M.F. Ahmad, Z.A. Ahmad, *J. Alloys Compd.* **443**, 155 (2007)
- M.A. Ramirez, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212 102 (2006)
- L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 022 907 (2005)
- S. Capaccioli, M. Lucchesi, P.A. Rolla, G. Ruggeri, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5595 (1998)
- V. Hippel, *Dielectrics and Waves* (Wiley, New York, 1954)
- F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 474 (2001)

Giant dielectric response and polarization relaxation mechanism in (Li,V)-doped NiO ceramics

Sarawut Pongha,^a Prasit Thongbai,^a Teerapon Yamwong^b and Santi Maensiri^{a,*}

^a*Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand*

^b*National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand*

Received 11 November 2008; revised 28 January 2009; accepted 29 January 2009

Available online 5 February 2009

We report the giant dielectric response in (Li,V)-doped NiO ($\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ and $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$) ceramics. Microstructure and phase composition analyses reveal that the ceramics consist of a core/shell structure that is rich in V dopant at the grain boundary. The dielectric response and related electrical properties of these materials are strongly affected by the V content. The giant dielectric behavior of the LVNO ceramics is mainly attributed to the Maxwell–Wagner polarization and thermally activated mechanisms.

© 2009 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Ceramics; Dielectrics; Dielectric properties; Electrical properties; Grain boundaries

High-permittivity dielectric materials with good thermal stability and free of Ba and Pb have been used for some time as important elements in capacitors and memory devices, and have hence played a significant role in microelectronics. In recent years there has been intensive research into new high dielectric materials because these might offer the opportunity to increase the choice of materials for various practical applications. High-permittivity NiO-based ceramics, non-perovskite and non-ferroelectric materials with the formula $A_xB_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (where A = monovalents of Li, Na, K and B = Ti, Al, Ta, Si) [1–7], have attracted considerable attention in recent years due to their impressive high apparent dielectric permittivity (ϵ') of 10^3 – 10^5 , which remains constant over the temperature range from -50 to 150 °C [1,5]. Moreover, the dielectric properties of such material systems can be tuned by varying the composition via additions of A and B [1]. However, an explanation of this high dielectric permittivity is still unclear and incomplete. Therefore, it is important to search for the new giant dielectric materials in NiO-based ceramic systems and attempt to clarify the origin of the giant

dielectric permittivity and the polarization relaxation behavior of these ceramics.

In this paper, we investigate the dielectric properties of polycrystalline $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ (LVNO) ceramics. These materials exhibit giant ϵ' values of 3 – 6×10^4 , which decrease with increasing V content. The observed core/shell structure in the LVNO ceramics may be responsible for this apparent giant ϵ' . Our results reveal that the activation energy required for relaxation and the related conduction activation energy in the grain interiors increases with increasing V concentration, and both of these activation energies are almost the same in value. The giant ϵ' behavior of this system is mainly attributed to the Maxwell–Wagner relaxation and thermally activated mechanisms.

In this work, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and acrylic acid were employed as starting raw materials. The polycrystalline LVNO ceramic samples with different additions of V, i.e. $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LVNO-02), $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ (LVNO-05) and $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (LVNO-10), were designed and prepared by the following procedure. Firstly, stoichiometric amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ and LiNO_3 were dissolved in 10 g of acrylic acid aqueous solution (acrylic acid: H_2O = 70:30 wt.%) under constant stirring and heating at 100 °C. Secondly, a small amount (0.5 g) of 5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ aqueous solution as the initiator was added to the mixed acrylic acid solution

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202222–9x2248; fax: +66 43 202374; e-mail addresses: sanmae@kku.ac.th; santimaensiri@gmail.com

to promote the polymerization. Then, the gel precursors were dried at 350 °C for 1 h. To obtain the LVNO powders, the dried gels were ground and later calcined at 700 °C for 5 h in air. The LVNO powders were pressed into pellets 9.5 mm in diameter and ~1–2 mm in thickness by a uniaxial pressing method at 200 MPa. Finally, these pellets were sintered at 1280 °C for 4 h in air.

X-ray diffraction (XRD) (Philips PW3040, The Netherlands) and scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-4700) coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) were used to characterize the phase composition and microstructure of the LVNO ceramics. The sintered ceramic samples were polished and electroded by silver paint on both sides of the disk-shaped samples. The dielectric and electrical responses of the samples was measured using a Hewlett–Packard 4194A impedance gain phase analyzer over the frequency range from 100 Hz to 10 MHz and at an oscillation voltage of 1.0 V. The measurements were performed over the temperature range from –50 to 100 °C using an inbuilt cooling–heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 K.

Figure 1a–c shows the XRD patterns of the LVNO powders and the as-sintered ceramic samples with different V-doped contents, confirming a main phase of NiO in all the samples. The second phase of $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ was only observed in the LVNO powder samples, but was not detected in the as-sintered LVNO samples. However, after the as-LVNO-10 sample was polished, the second phase of $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ could be observed (Fig. 1d). This might be due to the outermost layer surface of the sintered samples being V-phase deficient. A similar observation has been reported for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)/Ag composites that are Ag deficient in the outermost layer and Ag rich in the inner part [8]. SEM–EDS measurements (the upper inset of Fig. 1) of the grain and grain boundary (GB), however, show that the GB is rich in V dopant that has been lost from the grain. Therefore, our LVNO samples have a heterogeneous core/shell structure containing Li-doped NiO

particles and insulating V-rich boundary layer (i.e. $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$), respectively.

The dielectric properties of the LVNO samples were measured over wide ranges of temperature and frequency. The ϵ' values at 1 kHz and room temperature for the LVNO-02, LVNO-05 and LVNO-10 samples are 61,907, 34,854, and 30,503, respectively. All the LVNO samples exhibit high ϵ' values. ϵ' decreases with increasing V concentration, which can be attributed to the increase in the thickness of the GB layer (t_{gb}). A similar result has been reported for $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) system, and the giant ϵ' of this LTNO system was explained by a simple series-layer model for the boundary-layer capacitors (BLCs) [1]. Figure 2 demonstrates the frequency dependence of the dielectric permittivity (ϵ') and dielectric loss (ϵ'') of the LVNO-05 sample at different temperatures. ϵ' shows high values at low frequencies, and rapidly decreases if the frequency is sufficiently high. This step decrease shifts to higher frequency with increasing temperature, corresponding to the movement of the ϵ'' peaks. This behavior is similar to that observed in other NiO-based ceramic systems [1,3–5] and the other giant dielectric systems such as CCTO [9,10] and CuO ceramics [11,12]. Such behavior is typical for the Maxwell–Wagner relaxation, which is generally employed to describe the observed high ϵ' in electrically inhomogeneous materials [13]. Thus, the observed core/shell structure in our LVNO samples is responsible for their apparent giant ϵ' .

Usually, the dielectric relaxation behavior provides important clues to explain the related mechanism in materials [14]. Therefore, we plotted $\ln(\tau)$ vs. $1/T$ in the inset of Figure 2, in which the solid lines are the fitted results obeying the Arrhenius law, i.e.

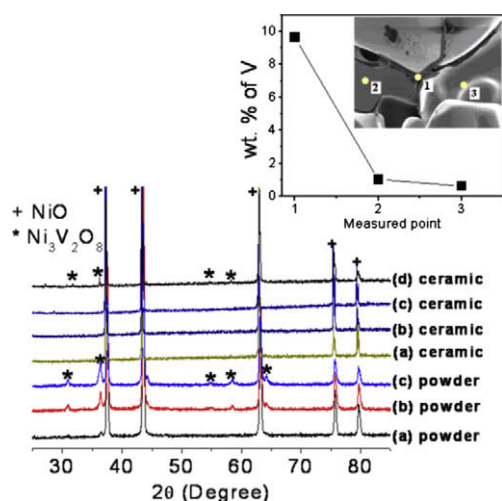


Figure 1. XRD patterns of the LVNO powders and sintered LVNO ceramics: (a) LVNO-02 sample; (b) LVNO-05 sample; (c) LVNO-10 sample; and (d) XRD pattern of LVNO-10 with polished surface. Inset shows the element profile obtained from EDS spectra.

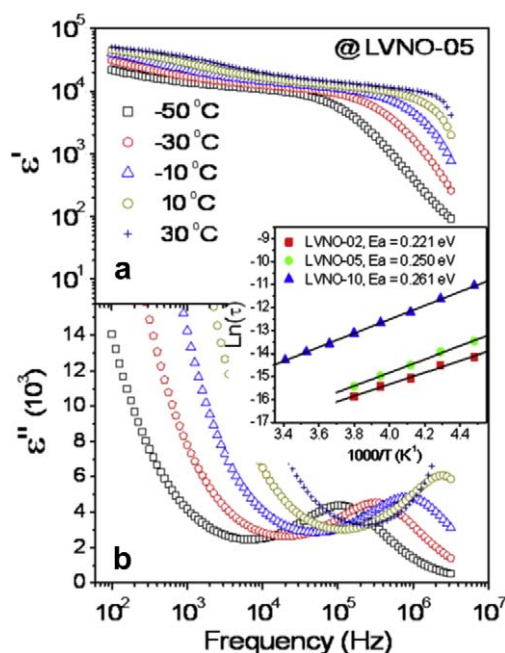


Figure 2. Frequency dependence of (a) the dielectric permittivity (ϵ') and (b) dielectric loss (ϵ'') at different temperatures. Inset is the temperature dependence of the relaxation time for the different LVNO samples; the solid lines are fitted to experimental results by using Eq. (1).

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

where τ_0 is the pre-exponential factor, E_a is the relaxation activation energy, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. τ is calculated from the relations $\omega\tau = 1$ and $\omega = 2\pi f_p$, where f_p is the frequency at the peak of ϵ'' as displayed in Figure 2b. According to the fitted curve in the inset of Figure 2 for the LVNO samples with different V contents, E_a values of 0.221, 0.250, and 0.261 eV can be obtained for the samples of LVNO-02, LVNO-05 and LVNO-10, respectively.

To characterize the electrical properties of the core/shell structure in the LVNO ceramics, impedance spectroscopy (IS) [15], which is a powerful tool to separating out the bulk and the GBs effects, was carried out. As illustrated in Figure 3a, the impedance semicircle spectra of the LVNO-10 sample become larger with decreasing temperature. When the temperature is sufficiently low, other impedance semicircles can be observed (inset of Fig. 3a). The observation of the two semicircles suggests that our LVNO ceramics are electrically heterogeneous, and thus a core/shell model is used for further analysis. Accordingly, the observed semicircles at higher and lower temperatures can be assigned to the effects of charge transport within the grain and GB, respectively. Note that the impedance spectra of the LVNO-02 and LVNO-05 samples are similar to that of the LVNO-10 sample, but their impedance semicircles at low temperature cannot be detected (are not present). This might be attributed to the electrical responses of the grain of these samples being shifted out of the measured frequency range.

As is known, the conduction mechanism of the Li-doped NiO system can be well explained by the polaron hopping

theory [4,13]. In polaronic scenario, the temperature dependence of the conductivity (σ) has a temperature-dependent prefactor, described by [13]:

$$\sigma \propto T^{-1} \exp(-E/k_B T), \quad (2)$$

where E is the conduction activation energy. Normally, the GB effect on electric conductivity may originate from a GB potential barrier [13], which can be ascribed to the V-rich boundary for the LVNO system. From the intercepts of each semicircular arc with the real axis, the resistance of the grain (R_g) and the resistance of the GB (R_{gb}) can be calculated. As a result, conductivity data were obtained for the grain (σ_g) and GB (σ_{gb}) components. Interestingly, the temperature dependence of σ_g and σ_{gb} follows Eq. (2) as shown in Figure 3b and c, respectively. As a result, the conduction activation energies inside the grain (E_g) and at the GB (E_{gb}) can be obtained—the values of E_g are 0.202, 0.246 and 0.274 eV, while the values of E_{gb} are 0.323, 0.414 and 0.413 eV for the samples of LVNO-02, LVNO-05 and LVNO-10, respectively. These results strongly indicate that the grain and GB have different characteristics of electrical transport.

It is important to note that the values of E_g and E_a of each sample are almost the same in value. A similar result was observed in the LTNO system as reported by Lin et al. [13]. The authors explained that the natures of the charge carriers responsible for dielectric relaxation peaks and DC conduction belonged to the same category, which indicated that the polarization relaxation was closely related to the conductivity in the grain interior, and the polarization process depended on the conductance of charge in the grain interior. Moreover, it is interesting that both E_g and E_a in our LVNO samples increase with increasing V content, but E_{gb} changes only slightly when the V-dopant level is more than 5 mol.%. These results suggest that the $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ phase only changes the t_{gb} value, which has an influence on the ϵ' value, but not the intrinsic properties of the LVNO ceramics. Furthermore, it can be seen that the concentration of the V dopant has a strong effect on the electrical transport characteristic inside the grain and the related dielectric behavior of the LVNO ceramics. This is due to the fact that some V atoms have entered into the NiO crystal lattice (indicated by the EDS analysis in the inset of Figure 1), leading to the variation in E_g . Obviously, the LVNO-02 sample with the smaller E_g value shows the highest ϵ' value of these three samples. This is possibly due to the following two reasons. First, the polarization process is closely related to the conduction of charge carriers in the grain interior [16]; second, the t_{gb} of the LVNO-02 sample is smaller than those of the other two samples [1]. Additionally, we found that the temperature at the loss peak at the fixed frequency shifts to lower temperature with decreasing V concentration (not shown), corresponding to the decrease in E_g . This is because the electrical charge carriers in the grain interiors of the sample with the lowest E_g can easily be thermally activated. Therefore, the discrepancy in E_g and t_{gb} of each sample caused by the different concentrations of V doping results in the various dielectric behavior observed in the LVNO system.

It is important to note that the loss tangents ($\tan \delta$) of these LVNO ceramics are still too high, i.e. $\tan \delta \sim 13.06$,

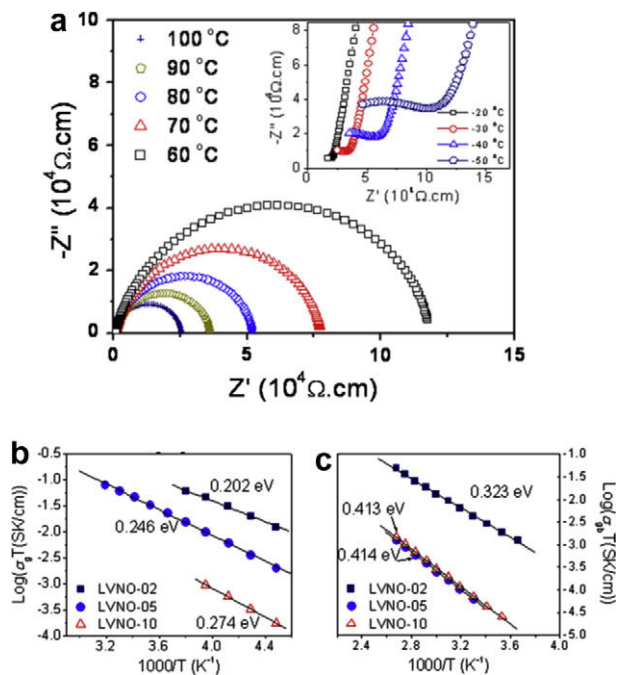


Figure 3. (a) Impedance spectra as a function of temperature for the LVNO-10 sample. (b and c) Arrhenius plots of the grain and GB conduction of the LVNO samples.

1.13 and 1.34 (at room temperature and 1 kHz) for the samples of LVNO-02, LVNO-05 and LVNO-10, respectively. The high loss is undesirable for practical applications. Normally, it is believed that the strategy to reduce the dielectric loss is to increase the resistance of GB [17]. This is reasonable for giant-permittivity core/shell materials because the charges in the semiconducting core grains are restricted by the insulating GBs, under an electric field. However, $\tan \delta$ shows a small change when the V concentration increases from 5 up to 10 mol.%, and thus we believe that $\tan \delta$ in the LVNO ceramics cannot be decreased by increasing the V concentration due to the intrinsic properties of $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ phase. It will be very important to look for suitable new **B**-dopants of $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ which can modify the defect equilibrium at GBs, leading to the higher resistance of GBs.

In conclusion, the giant dielectric permittivity, ϵ' , and related electrical properties of LVNO ceramics have been characterized as functions of frequency and temperature. EDS results reveal that the structure is rich in V dopant at the GB, and contains an insulating $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ phase. The concentration of V has a remarkable effect on the dielectric properties of the LVNO ceramics due to the difference in the values of E_g and t_{gb} . The giant ϵ' behavior of the LVNO ceramics can be explained based on the Maxwell–Wagner polarization (i.e. interfacial polarization) and thermally activated mechanisms.

The authors would like to thank the Department of Physics, Ubon Ratchathani University and the Thai Microelectronics Center for providing XRD and FE-SEM facilities, respectively. S.P. and P.T. would like to thank The National Science and Technology Development Agency for financial support of their studies through the YSTP and TGIST Programs, respectively. This work was financially supported by the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education, Thailand.

- [1] J. Wu, C.W. Nan, Y.H. Lin, Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2000) 217601.
- [2] S. Maensiri, P. Thongbai, T. Yamwong, *Acta Mater.* 55 (2007) 2851.
- [3] Y.H. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen, C.W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5664.
- [4] Y.H. Lin, L. Jiang, R. Zhao, C.W. Nan, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014103.
- [5] P.K. Jana, S. Sarkar, B.K. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 182901.
- [6] P.K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe, B.K. Chaudhuri, *J. Phys. D* 41 (2008) 065403.
- [7] Y.J. Hsiao, Y.S. Change, T.H. Fang, T.L. Chai, C.Y. Chung, Y.H. Chang, *J. Phys. D* 40 (2007) 863.
- [8] C.C. Wang, Y.J. Yan, L.W. Zhang, M.Y. Cui, G.L. Xie, B.S. Cao, *Scripta Mater.* 54 (2006) 1501.
- [9] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, *Science* 293 (2001) 673.
- [10] P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, *J. Phys: Condens. Matter* 19 (2007) 236208.
- [11] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, H. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 212905.
- [12] P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 036107.
- [13] Y.H. Lin, M. Li, C.W. Nan, J. Li, J. Wu, J. He, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032907.
- [14] J. RossMacdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [15] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153.
- [16] B. Cheng, Y.H. Lin, A. Mei, J.N. Cai, C.W. Nan, J. He, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 142903.
- [17] E.A. Patterson, S. Kwon, C.C. Huang, D.P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 182911.

SIAM PHYSICS CONGRESS 2010

Physics for Creative Society

Kanchanaburi, THAILAND, March 25-27, 2010

ABSTRACTS



Organized by



Giant Dielectric Behavior of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ Ceramics

P. Thongbai^{1}, T. Yamwong² and S. Maensiri¹*

¹Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science
Park, Pathumthani 12120, Thailand

Abstract

Giant dielectric properties of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics were investigated as functions of temperature, frequency, and dc bias. Our results revealed that the concentrations of Li and Ti doping ions had a remarkable influence on the microstructure and the dielectric properties of the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics. Interestingly, two thermally activated dielectric relaxations were detected in the dielectric spectra of the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics, suggesting that there were at least two sources of polarization contributing to the total dielectric response in the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics. It was also suggested that the surface treatment had an impact on the dielectric behavior of the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics. The observed giant dielectric properties of the $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics might be attributed to an internal barrier layer capacitance effect based on the Maxwell-Wagner polarization or/and the small polaron hopping inside the grains.

Keyword : Dielectric loss and relaxation, Electrical properties

* Corresponding author. Email: prasitphysics@hotmail.com

[IM_O3]	Joint DC Resistivity and Audio Magnetotelluric Inversion: a Technique for Audio Magnetotelluric Static Shift Removal <u>Puwis Amatyakul</u> Mahidol University, Thailand	70
---------	--	----

Oral Presentation : Ion and Plasma Physics

[IP_O1]	Development of Compact Helicon Plasma Source Generating at Very High Radio Frequency <u>Pansak Kerdongmee</u> Walailak University, Thailand	71
[IP_O2]	Plasma Dynamics Simulation in Small Theta Pinch Device <u>Sidthivak Chaisombat</u> Chulalongkorn University, Thailand	72
[IP_O3]	Simple Estimation of Degree of Cross-linking in Tapioca Starch Induced by Atmospheric Argon Plasma <u>Somsak Dangtip</u> Mahidol University, Thailand	73
[IP_O4]	FTIR Study of Effects of Atmospheric Argon Plasma On Tapioca Starch <u>Panakamol Deevai</u> Mahidol University, Thailand	74
[IP_O5]	Predictions of ISTTOK Plasma Behaviors Using BALDUR and TASK Codes <u>Nopporn Poolvarat</u> Thammasat University, Thailand	75
[IP_O6]	Prediction of Density and Temperature in L-mode Tokamak Plasmas <u>Apichart Siriwitpreecha</u> King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand	76
[IP_O7]	Analysis of Internal Transport Barrier in H-Mode Plasmas and Development of Toroidal Velocity Models <u>Boonyarit Chatthong</u> Mahidol University, Thailand	77
[IP_O8]	Behaviours of Impurity in ITER Plasma with Standard Type I ELMy H-Mode Scenario <u>Chinda Chuchinda</u> Thammasat University, Thailand	78
[IP_O9]	New Models for Predicting Pedestal Temperature and Density in ELMy H-Mode Plasma <u>Wannapa Buangam</u> Mahidol University, Thailand	79

Oral Presentation : Material physics

[MP_O1]	New High efficient Luminescent Materials for LED Application <u>Mihail Nazarov</u> Gwangju Institute of Science and Technology, Republic of Korea	80
[MP_O2]	Giant Dielectric Behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ Ceramics <u>Prasit Thongchai</u> Khon Kaen University, Thailand	81
[MP_O3]	Electromagnetic Properties of Material Characterization at Microwave Frequency <u>Surivun Pongvitsakul</u> IRC Technologies Limited, Thailand	82
[MP_O4]	The Effect of Copper Addition on $\beta\text{-FeSi}_2$ Synthesis <u>Somchai Kiatgamolchai</u> Chulalongkorn University, Thailand	83

Abstract Book

International Conference on Smart Materials
Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology
and
2nd International Workshop on
Functional Materials and Nanomaterials

Smartmat-'08 & IWO FM-2

22-25 April 2008
Chiang Mai, Thailand

Supported by



24 April 2008 (Continue)				
Date/Time	Room 1	Room 2	Room 3 (IWOFM-2)	Room 4
11.15-11.30	AO00072: Sonocatalyzed Ammonothermal Preparation of Fine Lithium Niobate Powders <i>A. Rujiwatra, N. Thammajak, Y. Chimupala, P. Laoratanakul</i>	JO00449: Structural, Magnetic and Electrical Properties of SiO ₂ Added Strontium Hexa-ferrites <i>M. Anis-ur-Rehman, G. Asghar</i>	Nano-materials as Electrode for Li Ion Batteries (INVITED) <i>B.V.R. Chowdhari, National University of Singapore (NUS), Singapore</i>	
11.30-11.45				
11.45-12.00			IO00459: Vertical-aligned ZnO nanorods only by radio frequency magnetron sputter <i>Chuan-Pu Liu, Jun-Hang Huang</i>	
12.00-13.00	Lunch			
	Smart Materials/Systems Session Chair: <i>R.P. Tandon</i>	MEMS/NEMS Session Chair: <i>Preecha Yupapin</i>	Nano Materials/Structures II Session Chair: <i>Tadashi Takenaka</i>	Specialty Polymers with Controlled Microstructures I Session Chair: <i>Pitt Supaphol</i>
13.00-13.30	Phase Transitions and Dielectric Properties in Bi(Zn _{1/2} Ti _{1/2})O ₃ -ABO ₃ Perovskite Solid Solutions (INVITED) <i>David P. Cann, Oregon State University, USA</i>	Laser Molecular Beam Epitaxy and Multi-functional Thin Films (INVITED) <i>Zhu Weiguang, Nanyang Technological University, Singapore</i>	Hydrothermal Synthesis of ZnO rods, films, and 3-D structures at 90 °C (INVITED) <i>Jim Hyeok Kim, Chonnam National University, Korea</i>	Defining structure in electrospun polymer fibres (INVITED) <i>Geoffrey Mitchell, University of Reading, U. K.</i>
13.30-13.45	NO00448: Sintering Effects and Oxygen Vacancies Roles on the Dielectric Properties of CaCu ₃ Ti ₂ O ₁₂ Ceramics <i>C. Masingboon, T. Yamwong, S. Maensiri</i>	NO00155: High Resolution X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies of Cubic-Phase InN Films Grown by MBE <i>S. Kuntharin, S. Sanorpim, Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, Y. Hijakata, S. Yoshida</i>	Magnetic nanoparticles as smart heating mediator for hyperthermia and sorbent regeneration (INVITED) <i>Nguyen Xuan Phuc, Institute of Materials Science (IMS), Vietnam</i>	MO0020: Morphology of Electrospun Mats of Soy Protein Isolate and its Blend <i>M. Phiriyawrut, N. Rodchanacheewa, N. Nensiri, P. Supaphol</i>
13.45-14.00	NO00472: High Dielectric Response in (Li, Ti)-doped NiO Ceramics Prepared by A Simple Thermal Decomposition Method <i>P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri</i>	NO00465: InGaPn/GaP Lattice - matched Single Quantum Wells on GaP (001) Grown by MOVPE <i>D. Kaewket, S. Sanorpim, S. Tungasmita, R. Katayama, K. Onabe</i>	MO00477: Fabrication of Patterned SU-8 Micromold Stamp for Low Cost Hot Embossing <i>T. Lomas, S. Mongpraneet, A. Sapphat, A. Wisitsora-at, A. Tuantranont</i>	

Poster Session II



High Dielectric Response in (Li, Ti)-doped NiO Ceramics Prepared by a Simple Thermal Decomposition Method

P. Thongbai^{1,*}, T. Yamwong² and S. Maensiri^{1,3}

¹Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen,

40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

³Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002,

Thailand

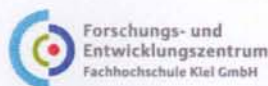
* Corresponding author : prastiphsyics@hotmail.com

High dielectric permittivity (Li, Ti)-doped NiO (LTNO) (i.e. $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$) ceramics were prepared by a simple thermal decomposition method. Structure and microstructure of the sintered samples were studied by XRD and SEM, respectively. The dielectric properties were investigated at temperature in the range of 223-473 K over various frequencies (10^2 - 10^6 Hz). The sintered LTNO samples exhibited high dielectric properties, and the dielectric constant reached about 10^4 at room temperature and 100 Hz for $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$. The concentrations of Li and Ti have remarkable effects on the dielectric properties of the LTNO ceramics. The dielectric permittivity increases with increasing Li concentration and it decreases when the concentration of Ti increases. The measurement of frequency and temperature dependence of impedance indicates that the grain and grain boundary have also remarkable influence on dielectric properties due to the various activation energies corresponding to the dielectric relaxation processes. The high dielectric permittivity response of the LTNO ceramics is mainly enhanced by Maxwell-Wagner polarization.

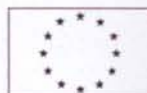


Smart Materials and Structures

2nd International Workshop
Kiel, 29. – 31. August 2007



INTERREG III A



FYNSAMT • K.E.R.N.

Morning sessions, Thursday, 2007-08-30			
			Room: 7
8:30 K	Setter: Small ferroelectric structures		
9:10 I	Sittner: Functional properties of ultrathin NiTi shape memory alloy wires		
Break: Coffee / Tea			
10:00 - 11:50	Dielectrics Chair: N. Mathur Room: 7	10:00 - 12:10	Nanostructured materials III Chair: Rubahn Room: 8
10:00 I	Wang: Low loss dielectric composites for RF and microwave applications	10:00 I	Rubahn: Organic nanosensors: Development and implementation
10:30 T	Banys: Dielectric dispersion in nanograin PMN ceramics: comparison with PMN nanopowders	10:30 T	Wu: Preparation and characterization of Co-BaTiO ₃ /MgO(100) and Co-BaTiO ₃ /Si(100) nano-composite films
10:50 T	Lente: Intrinsic and extrinsic contributions to the dielectric response in ordinary and relaxor ferroelectric ceramics	10:50 T	Strunskus: Polymer-metal nanocomposites for functional applications
11:10 T	Thongbai: Giant dielectric response in CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ /(Li, Ti)-doped NiO nanocomposites subjected to post-sintering and uniaxial stress	11:10 T	Larsen: Nano structured polymers with proton conductivity
11:30 T	Jha: Impedance-spectroscopy analysis of Ba ₅ SmTi ₃ Nb ₇ O ₃₀ ferroelectric ceramics: Effect of sintering conditions	11:30 T	Lanceros-Méndez: Electroactive polymer micro- and nano-composites based on PVDF
		11:50 T	Maensiri: Fabrication, characterization and magnetic properties of electrospun Fe-doped TiO ₂ nanofibers
Lunch break			

Thursday, 2007-08-30	11.10	Talk	Dielectrics	Room: 7
----------------------	-------	------	-------------	---------

Giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(\text{Li, Ti})$ -doped NiO nanocomposites subjected to post-sintering and uniaxial stress

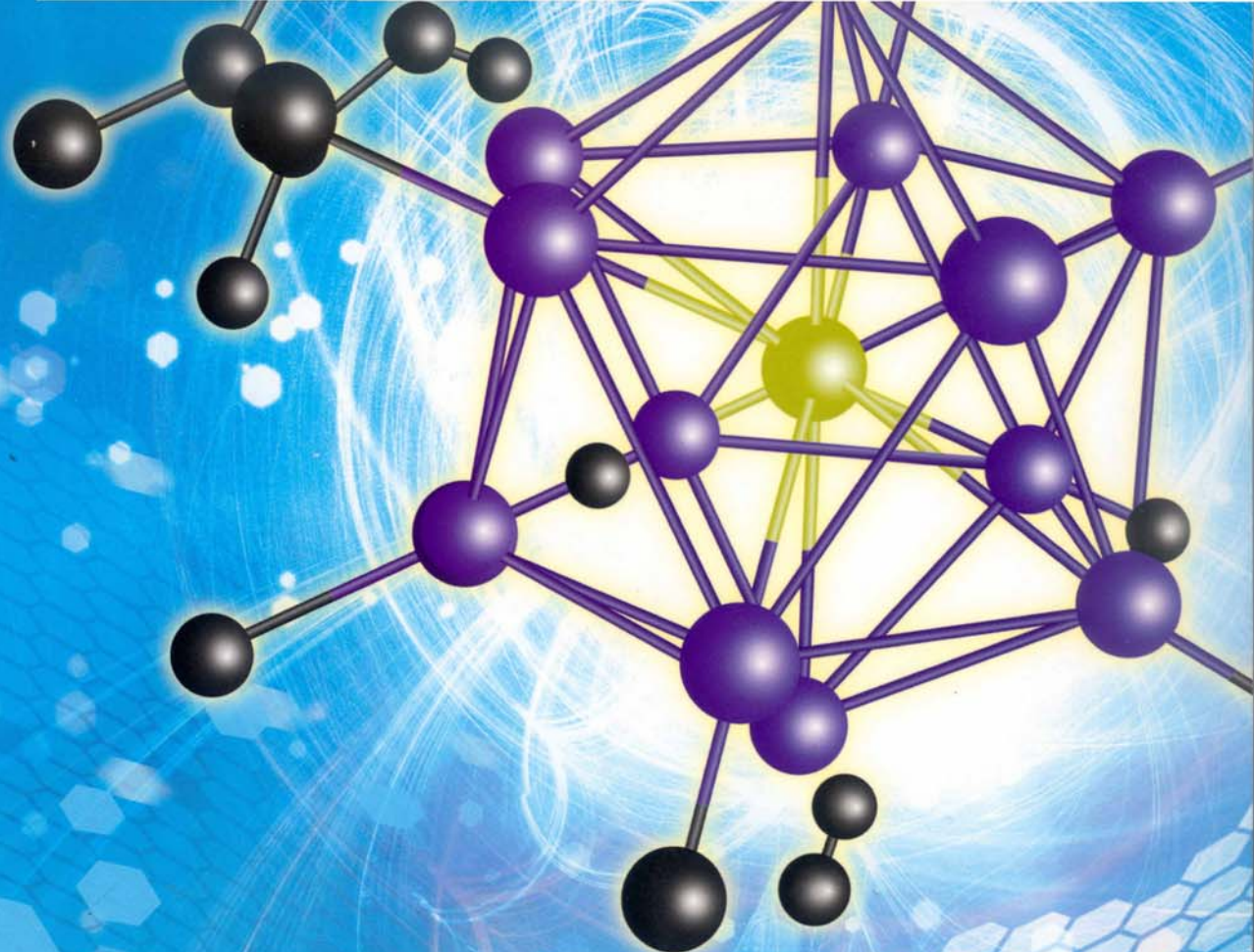
Prasit Thongbai¹, S. Maensiri¹, Teerapon Yamwong², and Rattikorn Yimnirun³

¹ *Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), Khon Kaen University and Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand*

² *National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, Thailand*

³ *Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand*

This paper reports the influences of the post-sintering annealing in argon and uniaxial compressive pre-stress on the giant dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ nanocomposites ceramics sintered at 1100 °C in air for 16 h. The giant values of the dielectric permittivity as high as $\epsilon' \sim 10^5$ at various frequencies ($f = 100 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$) over a broad temperature range of -50 to 190 °C have been observed in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics that are reinforced with small amount of $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ nanoparticles of 39 nm. The dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ nanocomposites exhibits Debye-like relaxation which can be interpreted based on Maxwell-Wagner model and discussed based on internal boundary layer capacitor effect. Post-sintering annealing in argon for 5 h lead to a significant increase in ϵ' for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic but a slight decrease in ϵ' for the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ nanocomposite ceramics. The dielectric properties of the argon-annealed samples change significantly with the applied compressive stress (the absolute change can reach 16% at a maximum stress of 130 MPa). However, the changes in dielectric properties with the stress in the samples subjected to different amount of $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ follow opposing trends. The mechanisms responsible for this difference are discussed.



IEEE **International NanoElectronics** **Conference**

3–8 January 2010

City University of Hong Kong

Synthesis of Nanocrystalline $\text{Li}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ Powder and Its Bulk Giant Dielectric Properties

Prasit Thongbai^{1,*}, Tanachat Eknapakul¹, Sarawut Pongha¹, Teerapon Yamwong², and Santi Maensiri¹

Abstract- $\text{Li}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ (LINO) nanoparticles of 100-300 nm were successfully prepared by a direct thermal decomposition method. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to characterize the phase formation and microstructure of the LINO powder and ceramic, respectively. Dense LINO ceramic was obtained by sintering the LINO nanocrystalline powder at 1200 °C for 4 h. Giant dielectric properties of the sintered LINO ceramic were investigated as functions of temperature and frequency and can be ascribed to the interfacial polarization mechanism and the small polaron hopping inside the grains.

I. INTRODUCTION

High-permittivity dielectric materials with good thermal stability and Ba/Pb-free have been playing a significant role in microelectronics, since they have been used as important elements in capacitors and memory devices. In recent years there have been many intensive researches to investigate new high dielectric materials because they might offer the opportunity to increase the choices of materials for various practical applications. High permittivity NiO-based ceramics, a non-perovskite, and non-ferroelectric materials, $\text{A}_x\text{B}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (where **A** are monovalents of Li, Na, K and **B** are Ti, Al, Ta, Si) [1-7], have attracted considerable attentions in recent years due to their impressive high apparent dielectric permittivity (ϵ') of 10^3 - 10^5 , which remains constant in the temperature range of -50 to 150 °C [1,5]. Moreover, the dielectric properties of such material systems can be tuned by changing the composition of the additive of **A** and **B** [1]. However, an explanation of such high dielectric permittivity is still unclear and uncompleted. Therefore, it is very important to search the new giant dielectric materials of NiO-based ceramic systems and attempt to clarify the origin of the giant ϵ' and the polarization relaxation behavior of these ceramic.

In this present, we prepared the LINO nanocrystalline powder by a direct thermal decomposition method. Dense LINO ceramic can be obtained by sintering the LINO nanopowder. It was revealed that the LINO ceramic exhibited the giant dielectric properties, which were attributed to the internal barrier layer effect (IBLC) combined with the hopping of charge carrier in the grain interiors.

II. EXPERIMENTAL

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{InC}_6\text{H}_9\text{O}_6$, were employed as starting raw materials. The nanocrystalline LINO powder was simply prepared by the following procedure. Firstly, stoichiometric amounts of the starting powders were dissolved in distilled water and mixed in alumina crucible. Then, the mixed powder was decomposed at a temperature of 650 °C for 10 h. The LINO powder was pressed into pellet of 9.5 mm in diameter and ~1-2 mm in thickness. Finally, this pellet was sintered at 1200 °C for 4 h.

The sintered ceramic was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The LINO ceramic was polished and electroded by silver paint. It was allowed to dry overnight. The dielectric response of the sample was measured using a Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over the frequency ranging from 100 Hz to 10 MHz and at the oscillation voltage of 1.0 V. The measurement was performed over the temperature ranging from -60 to 50 °C using an inbuilt cooling-heating system. Each measured temperature was kept constant with an accuracy of ± 1 °C.

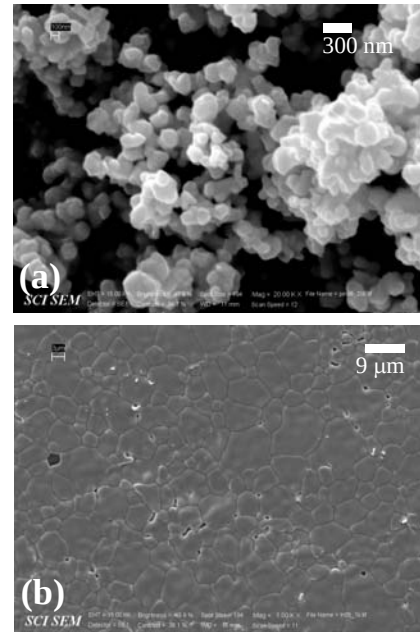


Fig. 1. SEM images of $\text{Li}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ (a) powder and (b) ceramic.

¹Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

*Contacting Author: Mr. Prasit Thongbai; Email address: prasitphysics@hotmail.com; Tel.: +66-43-202222 to 9 ext. 2248; Fax: +66-43-202374

III. RESULTS AND DISCUSSION

Morphology of the calcined LINO powder and ceramic is revealed by SEM as shown in Fig. 1. The powder, shown in Fig. 1(a), is in a nearly spherical shape and of sizes of about 100–300 nm. Some agglomerates are observed in the calcined powder. Sintering of LINO nanopowder results in a bulk LINO ceramic with good microstructure. The SEM micrograph of the LINO ceramic, shown in Fig. 1(b), reveals that the LINO ceramic is dense and has obvious grain and grain boundary structure.

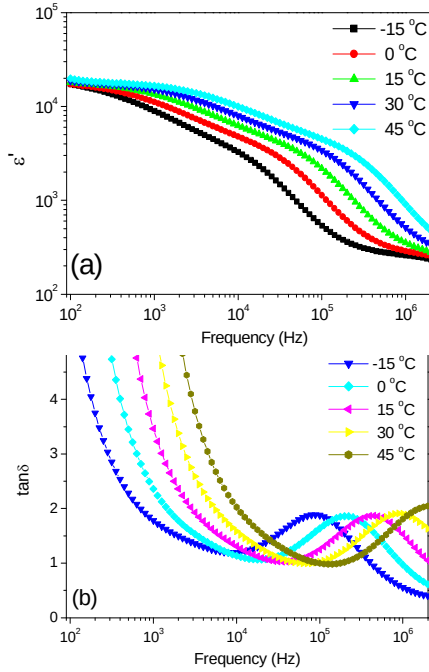


Fig. 2. Frequency dependence of (a) dielectric constant ϵ' and (b) loss tangent $\tan\delta$ at different temperatures for the LINO ceramic.

As demonstrated in Figs. 2(a) and 2(b), the ϵ' shows the high values at low frequencies, and it rapidly decreases if the frequency is sufficiently high. Two sets of thermally activated relaxations are observed, i.e., low- (LFDR) and high- (HFDR) frequency dielectric relaxations. These two step decreases shift to higher frequency with increasing the temperature, corresponding to the movement of the $\tan\delta$ peaks. The LFDR is identified to originate from the internal barrier-layer capacitor effects related to the grain boundaries [8], and the HFDR is ascribed to the dipolar effects induced by charge-carrier-hopping motions inside the grains [9].

IV. CONCLUSION

In conclusion, the LINO nanocrystalline powder was successfully prepared by a direct thermal decomposition method. Dense LINO ceramic can be obtained by sintering the LINO nanopowder. Our result revealed that the LINO ceramic exhibited the giant dielectric constant, which was attributed to

the internal barrier layer capacitance (IBLC) effect combined with the hopping of charge carrier in the grain interiors.

ACKNOWLEDGMENT

P. Thongbai would like to thank The National Science and Technology Development Agency for financial supports of his studies through the TGIST Programs, respectively. This work was financially supported by the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education, Thailand.

REFERENCES

- [1] J. Wu, C. W. Nan, Y.-H. Lin and Y. Deng, "Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p.217601, 2002.
- [2] S. Maensiri, P. Thongbai and T. Yamwong, "Giant dielectric response in (Li, Ti)-doped NiO ceramics synthesized by the polymerized complex method," *Acta. Mater.*, vol. 55, pp. 2851-2861, 2007.
- [3] Y.-H. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen and C. W. Nan, "High permittivity Li and Al doped NiO ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 5664, 2004.
- [4] Y.-H. Lin, L. Jiang, R. Zhao and C. W. Nan, "High-permittivity core/shell structured NiO-based ceramics and their dielectric response mechanism," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 014103, 2005.
- [5] P. K. Jana, S. Sarkar and B. K. Chaudhuri, "Low loss giant dielectric and electrical transport behavior of $K_xTi_yNi_{1-x-y}O$ system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 182901, 2006.
- [6] P. K. Jana, S. Sarkar, H. Sakata, T. Watanabe and B. K. Chaudhuri, "Microstructure and dielectric properties of $Na_xTi_yNi_{1-x-y}O$ ($x = 0.05-0.30$, $y = 0.02$)," *J. Phys D: Appl Phys.*, vol. 41, p. 065403, 2008.
- [7] Y. J. Hsiao, Y. S. Change, T. H. Fang, T. L. Chai, C. Y. Chung, et al, "High dielectric permittivity of Li and Ta codoped NiO ceramics," *J. Phys D: Appl Phys.*, vol. 40, pp. 863-868, 2007.
- [8] C. C. Wang, Y. M. Cui and L. W. Zhang, "Dielectric properties of $TbMnO_3$ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 012904, 2007.
- [9] P. Wu, V. Ligatchev, Z. G. Yu, J. Zheng, M. B. Sullivan, et al, "Defects in codoped NiO with gigantic dielectric response," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 235122, 2009.

23-65104741; email: hucg@cqu.edu.cn)

Synthesis of Hierarchically Organized Nanostructured TiO₂ by Pulsed Laser Deposition and Its Application to Dye-sensitized Solar Cells

Jun Hong Noh¹, Jong Hun Park¹, Hyun Soo Han¹, Sangwook Lee¹, Dong Hoe Kim¹, Hyun Suk Jung², Kung Sun Hong¹

FP438

¹Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-702, S. Korea

Synthesis of Nanocrystalline Li_{0.05}In_{0.05}Ni_{0.90}O Powder and Its Bulk Giant Dielectric Properties

Prasit Thongbai¹*, Tanachat Eknapakul¹, Sarawut Pongha¹, Teerapon Yamwong², and Santi Maensiri¹

¹Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand* Contacting Author: Mr. Prasit Thongbai; Email address: prasitphysics@hotmail.com; Tel.: +66-43-202222 to 9 ext. 2248; Fax: +66-43- 202374

FP439

Synthesis of Ni/TiO₂ Nanocomposite by Loading TiO₂ Nanotubes with Ni Nanoparticles

Yannan Yanga, Yunhuai Zhanga, Peng Xiaob*, Xiaoning Zhanga, Lu Lua and Lu Lia

^a Department of Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400030, P.R. China

^bDepartment of Physics, Chongqing University, Chongqing, 400030, P.R. China *Contacting Author: Peng Xiao is with Department of Physics, Chongqing University, P.R. China (phone: +86-15823038874; fax: +86-023-6510- 2031; email: yangyannanyin@yahoo.com.cn).

FP440

Synthesis of Oxidized Graphene Sheets with High Surface Area by Modified Thermal Exfoliation Method under Ultra-low Temperature

Haobin Zhang, Yong Yang, Jiwen Wang, Zhaohui Lu, Cao Chen, Wenge Zheng*, Qing Yan and Shuai Yin

Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Polymers and Composites Division Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, P.R.China E-mail address: polang@nimte.ac.cn or wgzheng@nimte.ac.cn (Wenge Zheng)

FP441

Synthesis of Si Nanowires and their Hysteresis Behavior

Tae-Eon Park,^{1,2} Myoungha Kim,¹ Hwangyou Oh,¹ Il-Soo Kim,¹ Joonyeon Chang,² Suk-Hee Han,² and Heon-Jin Choi¹*

¹ Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea ² Center for Spintronics Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea *Contacting Author: Heon-Jin Choi is with the Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea (phone : +82-2-2123-5849; email : hjc@yonsei.ac.kr)

FP442

The Analysis of X-Ray Diffraction by Al³⁺ Implanted Polytetrafluorethylene

Yuan Zhao, Hui Tang, and Feng C. Wang

School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, China. *Contacting Author: Hui Tang is with the School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, China. (phone: +86-13936418364; email: zhaoyuan1986@tom.com)

FP443

The Effect of X-ray Irradiation on the Novella Type Photoresist

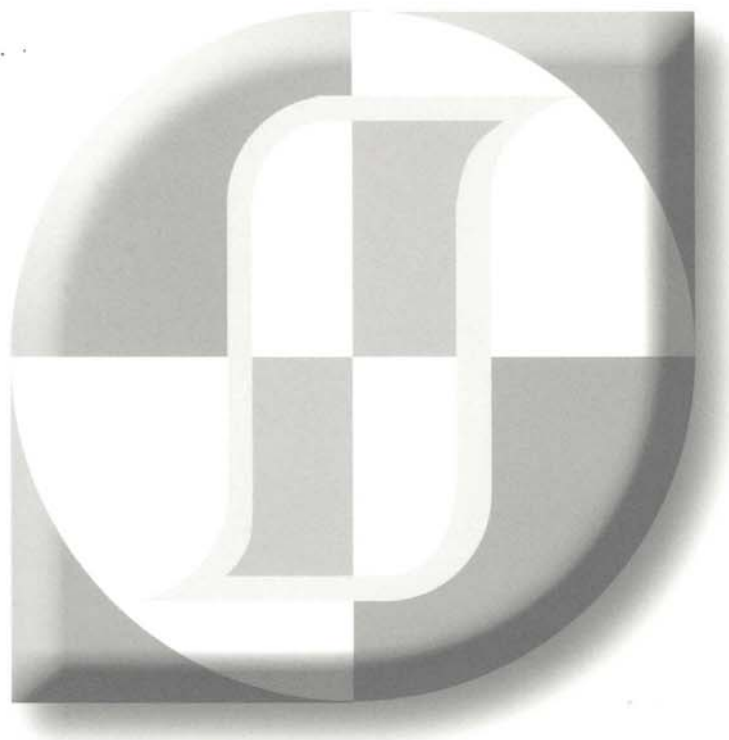
Hsin-Chiang You¹*, Shao-Hui Shieh¹, Shiang-Jun Zhang¹, Fu-Hsiang Ko², Hsiung-Min Lin²,

FP444

AMC2008

Asian Magnetism Conference 2008

December 10-13, 2008, Paradise Hotel, Busan, Korea



Hosted by

The Korean Magnetism Society

Sponsored by

Korea Research Foundation

Korea Science and Engineering Foundation

Korean Federation of Science and Technology Societies

The Korean Magnetism Society

AP10

Magnetic and Giant Dielectric Properties of (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ Composites

Prasit Thongbai^{1*}, Teerapong Yamwong², and Santi Maensiri¹

¹Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), and Small & Strong Materials Group (SSMG),

Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

*Corresponding author: e-mail: prasitphysics@hotmail.com

In this study, the (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ (when x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, and 1) ceramic composites are prepared by a conventional mixed-oxide method. The microstructure and phase composition of the ceramic composites are characterized by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The dielectric properties of the ceramics are measured as functions of both temperature (-50 ~ 200 °C) and frequency (10² ~ 10⁶ Hz). All of the samples exhibit a high low-frequency dielectric permittivity, which is mainly attributed to the Maxwell-Wagner polarization mechanism and thermally activated mechanism. The magnetic properties of the ceramics are determined using vibrating sample magnetometry (VSM) at room temperature. Our results reveal that the magnetization increases with the Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ phase increasing.

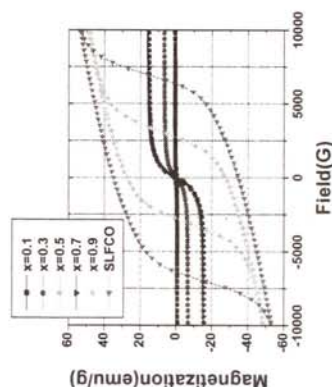


Fig. 1 Magnetization of the sintered (1-x) CCTO-x SLFCO composites as a function of field, measured at room temperature.

AP11

Magnetic Properties of NiO Thin Films Synthesized by Reactive Sputtering

Hyeon Shin, Yun man Lee, Sanghwa Lee, and Jae-yong Kim*

Department of Physics, Hanyang University, Seoul, Korea

*Corresponding author: e-mail: kimjy@hanyang.ac.kr

Nickel Oxide (NiO) is considered to be a promising candidate for semiconductor with p-type conductivity (3.6 ~ 4.0 eV band-gap). Also, NiO is an interesting material to study magnetic properties, because it has been known for some time that small particles (less than 100 nm) of NiO show superparamagnetism that increases as the particle size decreases and NiO antiferromagnetic film has advantages over other antiferromagnetic films due to its high blocking temperature. Although NiO thin films have a wide range of applications because of excellent optical, electrical properties with chemical stability, many researches on NiO contain mainly related with its crystalline structure, preferred orientation and lack of magnetic behavior.

We have prepared NiO thin films on Si (100) substrate using a Ni target at various O₂ / Ar ratios, substrate temperatures and applied powers. The NiO thin film was synthesized by RF and DC reactive magnetron sputtering methods. The effect of process parameters were investigated in terms of crystallographic structures. The X-ray diffraction pattern shows that the sample synthesized at the substrate temperature of 573 K in the partial pressure of 25 % for oxygen content and applied power of 270 W forms a single NiO phase. The magnetic properties of samples were investigated by measuring magnetization as a function of magnetic field by using a vibrating sample magnetometer, and the results will be presented.



AD04	15:30	Novel Multibit Magnetic Tagging Techniques for High-Throughput Multiplexed Chemical Analysis	17
		Bingyan Hong, J. Llandro, T.J. Hayward, T. Mitrelias, K.P. Kopper, T. Trypiniotis, S.J. Steinmuller, CheolGi Kim, and J.-R. Jeong*	
AD05	15:45	Effects of Metal Ions on the Intrinsic DNA Magnetisms	17
		Chang Hoon Lee*, Young-Wan Kwon, Jung-Il Jin, Dong Hoon Choi, and Eui-Kwan Koh	
AD06	16:00	Magnetic Nanoparticles for Biomolecular Detection, Manipulation, and Imaging	18
		Shan X. Wang*	

• Dec. 10, 2008 (Wednesday) 13:30~17:30
Magnetic Oxides and Applications

Capri Room

Chair : JongHoon Jung

AP01	Poster	Fabrication of Carbonyl Iron Embedded Polycarbonate Composite Particles and Magnetorheological Characterization	18
		Fei Fei Fang, Ying Dan Liu, and Hyoung Jin Choi*	
AP02	Poster	Fabrication and Mössbauer Characterization of $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composite Nano-particles ..	19
		LI Zhi-Wei, WANG Hai-Bo, SUN Jian-Rong, GAO Yuan, and LI Fa-Shen*	
AP03	Poster	Withdrawn	
AP04	Poster	Withdrawn	
AP05	Poster	Fabrication and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}\text{-B}_2\text{O}_3$ Granular Films for High Frequency Application	20
		Yuhua Xiao, Shihui Ge*, Bangming Zhang, Guowei Wang, and Huaping Zuo	
AP06	Poster	Cogging Force Reduction of a Stationary Discontinuous Armature PM-LSM by Magnet Segmentation	21
		Yong-Jae Kim*, Youn-Ok Choi, and Geum-Bae Cho	
AP07	Poster	Influence of flux Barrier arc and slot to pole combination for wide speed range on the Interior Permanent Magnet Synchronous Motor	21
		Jae-Hak Choi*, Yon-Do Chun, Pil-Wan Han, Dae-Hyun Koo, and Jang-Sung Chun	
AP08	Poster	Technological Role of Indium in Nickel-zinc Nano Ferrites Synthesized Via Oil-in-water Micelle Technique	22
		Sangeeta Thakur*, S.C.Katyal, Patrick Quéffelec, Jean Löaec, and M. Singh	
AP09	Poster	Enhanced Performance of MFL Tool by Adopting New Design of Magnetizing System	22
		S.H.Cho, H.R.Yoo, D.K.Kim, D.J.Park, Y.W.Rho, S.Kang, G.S.Park, and D.H.Choi	
AP10	Poster	Magnetic and Giant Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ Composites	23
		Prasit Thongbai*, Teerapon Yamwong, and Santi Maensiri	
AP11	Poster	Magnetic Properties of NiO Thin Films Synthesized by Reactive Sputtering	23
		Hyemin Shin, Yun man Lee, Sanghwa Lee, and Jae-yong Kim*	
AP12	Poster	Crystallographic and Magnetic Properties of $\alpha\text{-LiFeO}_2$	24
		Seung Wha Lee and Chul Sung Kim*	
AP13	Poster	Magnetization Processes of $(\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ Composites	24
		S. L. Young*, C. H. Lin, H. Z. Chen, C.R. Ou, M. C. Kao, and Lance Horng	
AP14	Poster	New Synthetic Route of Single-phase Z-type $(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ Hexaferrite Particles	25
		S. Bae, Y. K. Hong*, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, A. Lyle, I. T. Nam, W. M. Seong, and G. H. Kim	



4th International Conference on Surfaces,
Coatings and Nanostructured Materials
(NANOSMAT 2009)

ABSTRACTS BOOK

Editors:

Dr N. Ali (UK) & Dr R. Polini (Italy)

Advanced Nano-Materials Research Team, Division of Nano & Bio Technology, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, 5th Floor, Daegu Technopark Venture 2 Plant, 75 Gongdanbuk 2gil, Dalseo-gu, 704-230, Daegu, Republic of Korea

Interest in nanostructure made from semiconducting oxide materials are exponentially grown on the last years, due to their attracting potential application in electronic, optical and sensor field. Additionally, to apply semiconducting oxide materials on various electronic devices, it is important to understand its electrical properties and interaction with semiconductor-metal contacts. Cause we have focused our attention on the electrical properties of individual zinc oxide nanorod (NR). Single crystal nanostructures were synthesised with the aim of exploring and studying their capabilities as nano-sized sensors on form of individual NR sensors. The ZnO NRs for this work were synthesized by micro emulsion methods. The solution of isopropyl alcohol suspended with the ZnO NR was dispersed on a pre-patterned p-type silicon wafer with a 100 nm silicon oxide layer. After that electrodes of Ti/Au, which connect the NR to the electrodes, were patterned by using electron beam lithography and conventional lift-off method. Then we using bi-layer electron beam resist structure, copolymer / poly-methyl-methacrylate (PMMA), was used to make the good under-cut for the metal lift-off process. The electrical properties were measured using a source measure unit (4200SCS, Keithley) equipped with shielded probe station. ZnO NR device shows nonlinear and asymmetrical behaviour. These data proved to different measurements of the same device at different time gaps after fabrication, which shows that the rectifying property of the device is stable. According to the rectifying current voltage curves, the device can be considered as an effective diode, a turn-on voltage of 4V for the forward bias was found. We will present and overview of the device characteristic data that have been made and detailed possible rectifying mechanism of ZnO single NR device.

[1] M. H. Huang, et al., Science, 292, 1897 (2001).

NS397: Effect of Nanocrystalline Film Existing on Surface of (Li, Ti)-doped NiO Ceramics on Their Dielectric Properties

P. Thongbai¹, T. Yamwong², S. Maensiri¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand.

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand.

Effect of nanocrystalline film with grain size of ~100–200 nm existing on the surface of $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO) ceramics on their giant dielectric properties was investigated as functions of frequency and temperature. X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectrometer were used to characterize the phase formation, microstructure, and chemical compositions of the grain interior, grain boundary, and surface layer of the LTNO ceramics, respectively. The microstructure analysis revealed that Ti doping was rich at the grain boundary region and the outmost surface layer, forming the nanocrystalline film. It was found that such nanocrystalline film had a remarkable influence on the dielectric properties of the LTNO ceramics. Two thermally activated dielectric relaxations were detected in the dielectric spectra of the LTNO ceramics, i.e., the high- and low-frequency relaxations (abbreviated as HFR and LFR, respectively). Interestingly, when the nanocrystalline films were removed from the both sides of the LTNO samples, the LFR disappeared, whereas the electrical properties of the remaining HFR did not change. The LFR was identified to originate from the interfacial polarization related to the insulating nanocrystalline film. The HFR might be attributed to the internal barrier-layer capacitor effect associated with the grain boundaries [1, 2] or/and the small polaron hopping inside the grains [3].

- [1] J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin and Y. Deng, Phys. Rev. Lett., 89, 217601 (2002).
- [2] P. Thongbai, S. Pongha, T Yamwong and S. Maensiri, Appl. Phys. Lett., 94, 022908 (2009).
- [3] Wu, V. Ligatchev, Z.G. Yu, J. Zheng, M.B. Sullival and Y. Zeng, Phys. Rev. B, 79, 235122 (2009).

NS398: Fabrication and Characterization of Carbon Nanotubes (CNTs) Reinforced Nylon 6 Composite Filaments

P. Saengkamsawang^{*}, S. Pimanpaeng, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri

Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), and Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

We report a method to fabricate COOH-functionalized carbon nanotubes (CNTs) and pristine CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments through an extrusion process. Neat Nylon 6 and Nylon 6 reinforced with 0.5-1 wt% CNTs are dry mixed and extruded by a single screw extrusion method. X-ray diffraction (XRD) results indicate that neat Nylon 6 filament exhibits γ -phase while all the CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments show α -phase. Thermo gravimetric analysis (TGA) shows the decomposition temperature of CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments increases with increasing of infusing rate. It is observed that the CNTs reinforced Nylon 6 filaments are more thermally stable than the neat Nylon 6 filament. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) reveals that CNTs enhance the bond strength to Nylon 6 polymer chain with C-N amines, C-H amines, C-H Alkanes and also O-H of compound type for COOH functionalized CNTs. Tensile tests on single filaments have demonstrated that tensile strength at break of CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments compared to that of the neat Nylon 6 increases about 13-52%, whereas the percent elongation at break decreases about 48-54 % with increasing infusing rate. Scanning electron microscopy (SEM) reveals the tensile fractured surface of CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments showing brittle behavior with crazing. It is found from this work that the CNTs can affect the tensile behavior of Nylon 6, and the bonds interfacial between CNTs and Nylon 6 matrix plays an important role in mechanical properties of CNTs reinforced Nylon 6 composite filaments.

NS399: Synthesis and Structure Analysis of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Nanoparticles Prepared by Thermal Decomposition Method

E. Swatsitang^{1,2}, P. Buppato¹, S. Maensiri^{1,2}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

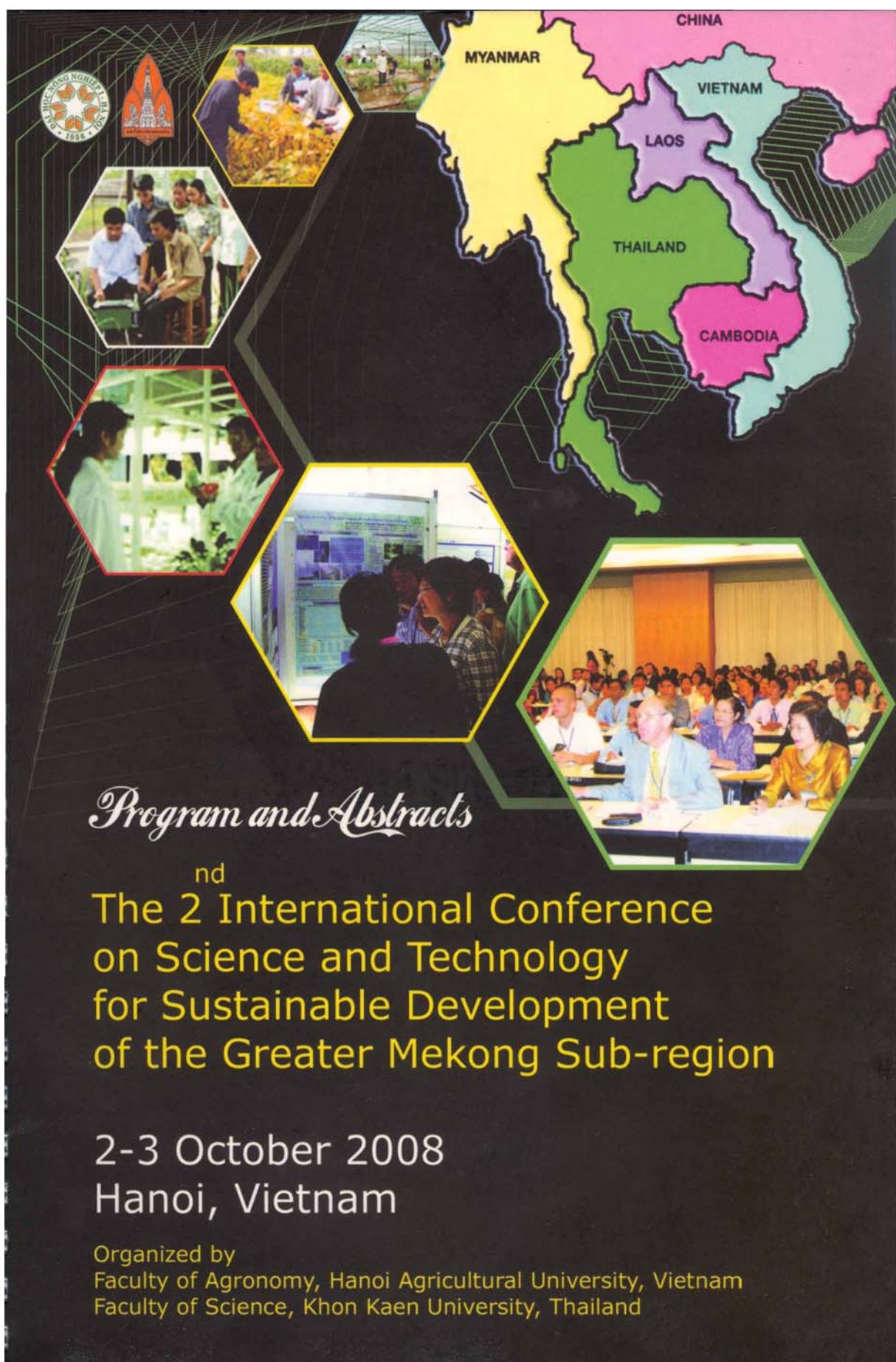
² Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LSTO) nanoparticles were synthesized by thermal decomposition method using Cl_3La , $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ as starting materials. The obtained precursors in powder form were sintered at 700, 900, 1100 and 1300 °C for 3, 6 and 9 hours in air. The structures of all samples were analyzed by XRD

15:45 - 16:00	NS135: Manuela Mura , King's College, London, UK "The role of dispersion interactions on self assembly of flat molecules on metallic substrate"
16:00 - 16:15	NS263: Jessica Rodríguez Fernández , Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany "Embedding gold nanorods in thermoresponsive microgels for optothermally-driven applications"
16:15 - 16:30	NS320: C.E. Pastore , Universidad de Cádiz, Spain "Influence of In content on defects and spinodal decomposition in In _x Ga _{1-x} P layers grown on Ge substrates"
16:30 - 16:45	NS338: Piotr Jedrasik , Chalmers University of Technology, Sweden "Nanoengineering of highly ordered three-dimensional polyaniline nanoarchitectures"
16:45 - 17:00	NS350: Jin Soo Kim , Chonbuk National University, Korea "Carrier Repopulation Process for the Seven-stacked InAs/InAlGaAs Quantum Dots"
17:00 - 17:15	NS397: Prasit Thongbai , Khon Kaen University, Thailand "Effect of Nanocrystalline Film Existing on Surface of (Li, Ti)-doped NiO Ceramics on Their Dielectric Properties"
17:15 - 17:30	NS154: Markus Bruehl , RWTH Aachen University, Germany "Electromagnetic Properties of Novel Thermal Sprayed NiZn-Ferrite Coatings for Electromagnetic Applications"
17:30 - 19:30	Poster Session II
20:00	Conference banquet

22 October 2009

Time	INVITED SESSION
08:30 - 09:00	Chairperson(s): Professor J. De-Hosson (Netherlands) & Dr R. Polini (Italy) Room(s): FORO TRAIANO+ADRIANO 1) Dr Sastry Cheruvu , Southwest Research Institute, San Antonio, USA "Nanocrystalline coatings for ultra supercritical boiler and turbine components"
09:00 - 09:30	2) Dr Ronghua Wei , Southwest Research Institute, USA "Long Term Effect of Nitride Barrier Layers on Inward Al Diffusion of MCrAl Nanocoatings at Temperatures up to 1010 °C"
09:30 - 10:00	3) Dr Moritz Graf zu Eulenburg , Coatema Coating Machinery GmbH, Germany "Nanocoating close to the market"
10:00 - 10:30	4) Professor K. Pourrezaei , Drexel University, USA "Rapid Application & Commercialisation of nanotechnology to stimulate economic growth"
10:30 - 11:00	Refreshments



Program and Abstracts

nd The 2 International Conference on Science and Technology for Sustainable Development of the Greater Mekong Sub-region

2-3 October 2008
Hanoi, Vietnam

Organized by
Faculty of Agronomy, Hanoi Agricultural University, Vietnam
Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand

EFFECT OF TI DOPING ON THE ELECTRICAL AND HIGH DIELECTRIC PROPERTIES OF (Li, Ti)-doped NiO CERAMICS PREPARED BY A SIMPLE PVA SOL-GEL METHOD

Prasit Thongbai^{1*}, Teerapon Yamwong² and Santi Maensiri¹

¹ Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), and Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand.

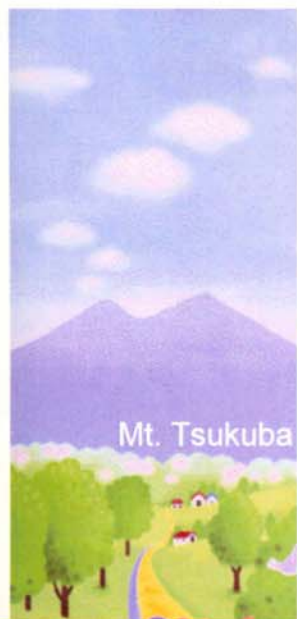
² National Metals and Materials Technology Center (MTEC),
Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand.

E-mail: prasitphysics@hotmail.com

Giant dielectric-permittivity $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ (when $x = 0.05$ and 0.10) ceramics were prepared by a simple PVA sol-gel method. The dielectric properties were investigated as a function of frequency (10^2 – 10^6 Hz) at various temperatures (-60 – 150 °C). Both ceramic samples exhibit a high low-frequency dielectric permittivity ($\epsilon'_0 \sim 0.47$ – 1.2×10^4). Our results reveal that the concentration of Ti has a remarkable effect on the dielectric properties of the $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ceramics. A frequency dielectric dispersion phenomenon in $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ceramics was also analyzed by impedance spectroscopy. A separation of the grain and grain boundary properties was achieved using an equivalent circuit model. Interestingly, the activation energy required for relaxation is almost the same as the grain conduction activation energy. Through the analysis by impedance spectroscopy, it is strongly believed that the high dielectric permittivity response of the LTNO is attributable to the Maxwell-Wagner polarization mechanism.

PACS numbers(s): 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.Dy

Poster Presentations	75
P-01	Simple proofs of determining all nonisomorphic Monoids of order 3 <i>Somchit Chotchaisthit</i> 77
P-02	Skew idempotents in order-preserving transformation semigroups <i>Tawhat Changphas and Boonyen Thongkam</i> 78
P-03	Rate of composting and quality of compost under different passively aerated composting <i>Sayan Tanpanich, Rewat Jindajia and Soonthorn Duriyaprapan</i> 79
P-04	Flood-risk mapping of watershed areas in Northeast Thailand using Multi-temporal RADARSAT Data <i>Tussaporn Thanajaturon and Charat Mongkolsawat</i> 80
P-05	Ecosystem diversity in The Phu Luang Wildlife Sanctuary, Northeast Thailand: Satellite data and GIS applications <i>Urawan Chanket and Charat Mongkolsawat</i> 81
P-06	Calculation of electronic structures and magnetic properties of MgO with and without transition metal elements (Mn,Fe,Co) <i>Ekaphan Swatsitang, Sutisa Banyong and Sripajak Kongsuk</i> 82
P-07	Effect of Ti doping on the electrical and giant dielectric properties of (Li,Ti)-doped NiO ceramics prepared by a simple PVA sol-gel method <i>Prasit Thongbai, Teerapon Yamwong and Santi Maensiri</i> 83
P-08	Solar photocatalytic oxidation of trichlorophenols using titanium dioxide <i>Somkiat Srijaranai and Naramon Homewong</i> 84
P-09	Sorption of acid yellow 42 on silk fibers from aqueous solutions <i>Suta Poosittisak, Tavatchai Sripakdee, Kitti Akampon and Kitti Amornraksa</i> 85
P-10	Screening of chemicals composition in <i>Eucalyptus</i> wood vinegar as antioxidant agents <i>Chalerm Ruangviriyachai, Morakot Tupjun, Manop Sriuttha, Panadda Tansupo and Saksit Chanthai</i> 86
P-11	Excessive exposure of monosodium glutamate affects stress responded protein pattern in neonatal adrenal gland <i>Anuwat Wanthong, Sompong Tammasirirak and Khomsorn Lomthaisong</i> 87
P-13	Chemical constituents from Fungus <i>Eurotium Chevalieri</i> <i>Ruchiruttikorn Suwannatrai, Kwanjai Kanokmedhakul, Somdej Kanokmedhakul, Kasem Soyong, Samran Prabpai and Palangpol Kongsaree</i> 88
P-14	Lignolytic enzymes of bacterial strains <i>Wiyada Mongkolthanaruk</i> 89
P-15	Enumeration of microbes in liquid fertilizer <i>Nuntavun Riddech</i> 90



ABSTRACT BOOK



AMEC-6

The 6th Asian Meeting on Electroceramics

The 28th Electronics Division Meeting of CSJ
(CSJ 第28回 エレクトロセラミックス研究討論会)

October 22-24, 2008 Tsukuba, Japan

Organized by

Electronics Division of the Ceramic Society of Japan
National Institute for Materials Science (NIMS)



Giant Dielectric Permittivity observed in Li and Fe doped NiO

(Department of Physic, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand)

P. Thongbai*, S. Maensiri,

(National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand) T. Yamwong

E-mail: prasitphysics@hotmail.com

This work first reports the high dielectric response in $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LFNO) ceramics, i.e., $\epsilon' \sim 10^3$ - 10^4 . The phase formation and microstructure of the sintered samples were studied by XRD and SEM, respectively. The dielectric properties as a function of frequencies (10^2 - 10^6 Hz) were investigated over temperature a range of -50 to 100°C . Our results indicated that the concentrations of Li and Fe have remarkable effects on the dielectric properties of the LFNO ceramics. The dielectric permittivity increased with increasing Li concentration and it decreased when the concentration of Fe increased. The analysis of complex impedance spectroscopy suggested that these LFNO ceramics were electrically heterogeneous consisting of semiconducting grain and insulating grain boundary. It can be proposed that such a high apparent dielectric permittivity observed in these LFNO ceramics is attributed to the Maxwell-Wagner polarization mechanism and thermally activated mechanism.

RESULTS

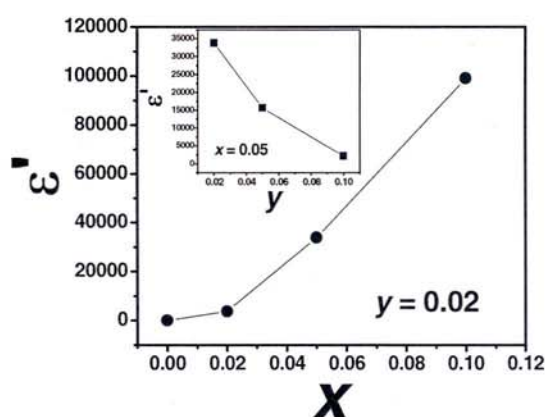


Fig. 1 The dependence of the dielectric constant at room temperature and 1 kHz on the concentration of Li and Ti (see in the inset) doped in $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics.

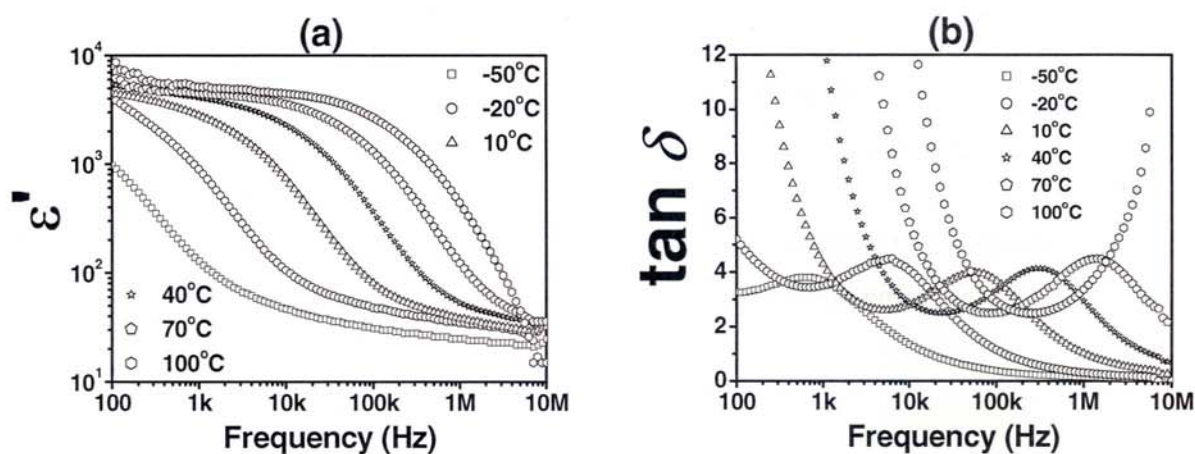


Fig. 2 The frequency dependence of (a) dielectric constant ϵ' and (b) loss tangent $\tan \delta$ at various temperatures for $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$ ceramic.

- 14:50 **O-3C-07** Atomic and Electronic Structures of BaTiO_3 Ceramic Nanoclusters: Theoretical Study
*Shin'ichi Higai, Atsushi Honda, Keisuke Kageyama, Hiroshi Takagi, Yukio Sakabe, Hiroki Moriwake (*Murata Mfg. Co., Ltd., Japan)
- 14:30 **O-3C-06** Size Effect and Domain Contribution of Barium Titanate Ceramics
*Takaki Tsurumi, Takuya Hoshina (*Tokyo Institute of Technology, Japan)
- 14:00 **I-3C-02 (Invited)** High Temperature Guaranteed Multilayer Ceramic Capacitors for automotive applications
*Hiroshi Takagi (*Murata Mfg. Co., Ltd., Japan)
- 14:00 **I-3C-02 (Invited)** (Chair-persons: S. Sato, TDK Corp.)
- Room: C MLCC Technology (3)**

- 16:50 **O-3B-12** Dynamics of Central Peaks in the Brillouin Scattering Spectra of Relaxor Ferroelectrics
*G. Shabbir, S. Kojima, J. Bashir (*Pakistan Institute of Nuclear Science & Technology, Pakistan)
- 16:30 **O-3B-11** Aging effect in paraelectric state of ferroelectrics
*Dezhen Xue, Xiaobing Ren (*National Institute for Materials Science, Japan)
- 16:30 **O-3B-11** Giant Dielectric Permittivity observed in Li and Fe doped NiO
*P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong (*Khon Kaen University, Thailand)
- 16:10 **O-3B-10** Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of Ternary $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Ceramics
*Xusheng Wang, Lingling Zhang, Xi Yao (*Tongji University, China)
- 15:50 **O-3B-09** (Chair-persons: H. Maiwa, Shonan Inst. of Tech., and T. Bongkarn, Naresuan Univ.)
- Room: B Dielectric, ferroelectric & Piezoelectric ceramics (4)**

- 15:30 **Break**
- 15:10 **O-3B-08** Enhancement of Dielectric properties of Low Temperature Sintering $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thick Film by Isostatic Pressing Technique
*Minghui Zhang, Hong Wang, Huanfu Zhou, Feng Xiang, Xi Yao
(*Xi'an Jiaotong University, China)
- 14:50 **O-3B-07** Scaling Behavior of Sub-Coercive Field Dynamic Hysteresis in BaTiO_3 Single Crystal
*N. Wongdamern, A. Ngamjarurojana, S. Ananta, Y. Laosirittaworn, R. Yimnirun
(*Chiang Mai University, Thailand)



SIAM PHYSICS CONGRESS 2009

PHYSICS FOR DYNAMIC SOCIETY

BOOK OF ABSTRACTS

March 19 - 21, 2009

Methavalai Hotel

Cha-am, Phetchaburi, Thailand

Co-organized by
Thai Physics Society, Mahidol University,
Prince of Songkla University and Khon Kaen University

MP_O4	Experiments of Longitudinal Magnetic Filtration Were Performed With Wastewater Sample of Fe powder Dispersing in Water Pipes Flowing With A Constant Velocity Kampan Wiangnon, <i>Ubon Ratchathani University</i>	67
MP_O5	The wettability of PET treated by O ₂ , N ₂ and Ar plasmas by capillary rise method. Kanchit Kamlangkla, <i>Chulalongkorn University</i>	68
MP_O6	Synthesis and Characterization of SnO ₂ Nanostructures by Thermal-Carbon Assisted Kiattisak Noipa, <i>Ubon Ratchathani University</i>	69
MP_O7	Growth and characterization of pure and K ⁺ doped Zinc Thiourea Chloride single crystals Nakarin Pattanaboonmee, <i>Suranaree University of Technology</i>	70
MP_O8	Effect growth pressure on diameter of carbon nanotubes prepared from n-hexane Naratip Songmee, <i>Chiang Mai University</i>	71
MP_O9	Physical Properties of Ruddlesden-Popper of Sr ₃ Fe _{2-x} Mn _x O _{7-δ} (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) Palin Sittipon, <i>Suranaree University of Technology</i>	72
MP_O10	Effect of Organoclay Surface Coverage on the Formation of Polypropylene-Clay Nanocomposite Fibers Prepared by Melt-Spin Pantisa Ruenpakdan, <i>Mahidol University</i>	73
MP_O11	Effects of Insulating Layers and Dc bias on Dielectric Relaxation Behavior of Li _{0.05} Fe _{0.10} Ni _{0.85} O Polycrystalline Ceramic Prasit Thongbai, <i>Khon Kaen University</i>	74
MP_O12	Synthesis and Characterization of CuO nanowires by Thermal Evaporation Method Pristanuch Kasian, <i>Ubon Ratchathani University</i>	75
MP_O13	Palaeointensity Determination on Ancient Bricks from Southern Thailand Suriyan Promduang, <i>Prince of Songkla University</i>	76
MP_O14	Synthesis and characterization of non-cytotoxic magnetic nanoparticles La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ by simple thermal hydro-decomposition Sujitra Daengsakul, <i>Khon Kaen University</i>	77
MP_O15	Mineralogy, Chemical Analyses and Ceramic Properties of Clays in Southern Thailand Used in Ceramics Industry Sunaree Bordeepong, <i>Prince of Songkla University</i>	78

Effects of Insulating Layers and Dc bias on Dielectric Relaxation Behavior of $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ Polycrystalline Ceramic

P. Thongbai^{1}, T. Yamwong², and S. Maensiri¹*

¹Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), and Small & Strong Materials Group (SSMG), Department of Physics, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

²National Metals and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani, 12120, Thailand

Abstract

We reported the effects of insulating layers and dc bias on the dielectric relaxation behavior of high-permittivity $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (LFNO) polycrystalline ceramic prepared by a polymer pyrolysis route. The dielectric properties of the as- and polished-LFNO samples were studied as functions of temperature (-50–200 °C), frequency (10^2 – 10^7 Hz), and dc bias (0–20 V). The phase composition and microstructure were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), respectively. Analysis of microstructure and phase composition revealed that the LFNO ceramic exhibited a core/shell structure and the second phase of NiFe_2O_4 existed as the grain boundary. It was found that the insulating surface-layer had an influence on the high dielectric properties of the LFNO sample, but the relaxation behavior. Our results indicated that the applied voltage had significant effects on the electrical responses of the insulating surface-layer and grain boundary layers. The resistances of the surface-layer and grain boundary decreased with an increase in the applied voltage, whereas the bulk resistance remained constant. The high dielectric properties of the LFNO sample were ascribed based on the space charge polarization at the insulating layers. The close relationship between the dielectric relaxation mechanism and the electrical transport inside the grains was observed.

Keyword: Dielectric properties, Dielectric loss and relaxation, Scanning electron microscopy

* Corresponding author. Email: prasitphysics@hotmail.com