



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การพัฒนาวัสดุโพลิเมอร์ไดอิเล็กตริกเซรามิกสำหรับ
ประยุกต์ด้านสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์

โดย รศ.ดร. สันติ แม่นศิริ และคณะ

สิงหาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัดใจแอนต์ไดอิเล็กตริกเซรามิกสำหรับ ประยุกต์ด้านสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์

คณะผู้วิจัย

1. รศ.ดร. สันติ แม้นศิริ (หัวหน้าโครงการ)
2. ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ (ผู้ช่วยนักวิจัย)
3. ดร.ชีวลรัตน์ 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 ที่เอื้อเพื่อในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TG/DTA, FT-IR, UV-VIS และเครื่องมืออื่น ๆ

ขอขอบคุณภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่เอื้อเพื่อในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (SEM)

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่เอื้อเพื่อในการใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริก

ขอขอบคุณ TMEC ที่เอื้อเพื่อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนฟิลด้อมิสชันแบบสแกนนิ่ง (FE-SEM)

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เอื้อเพื่อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM)

ขอขอบคุณ Prof. Dr. Supapan Seraphin, Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, USA ที่เอื้อเพื่อในการใช้เครื่องมือจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (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

ได้มีรายงานการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุออกไซด์เพอโรฟสไกต์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (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 ได้สร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับวิธีการเตรียมวัสดุผสม CCTO และวัสดุกลุ่ม NiO อย่างง่ายที่สามารถสังเคราะห์ให้ได้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร 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

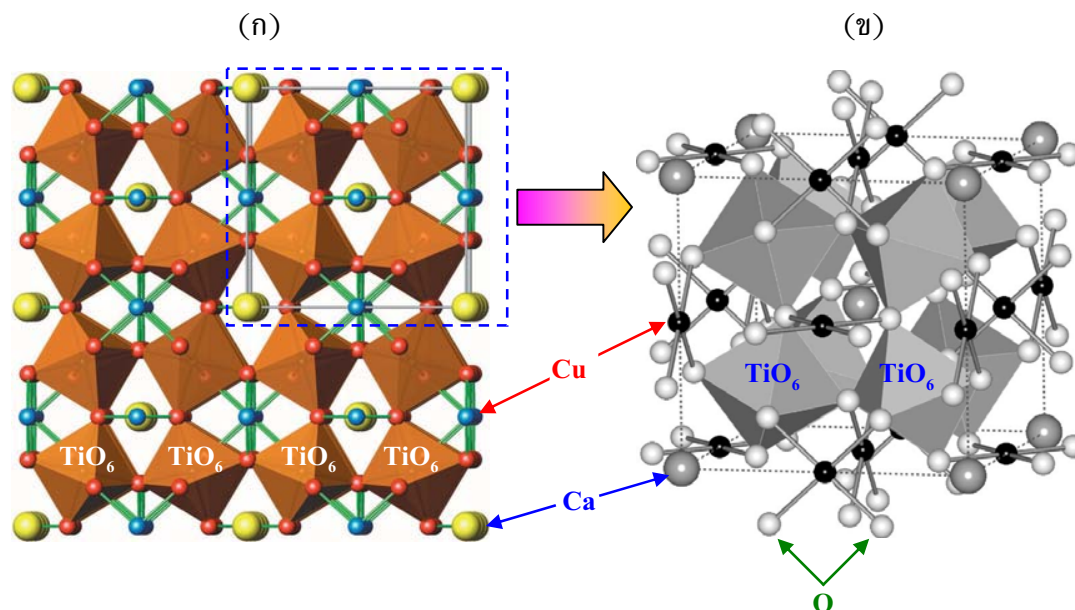
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO

2.1.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของ CCTO

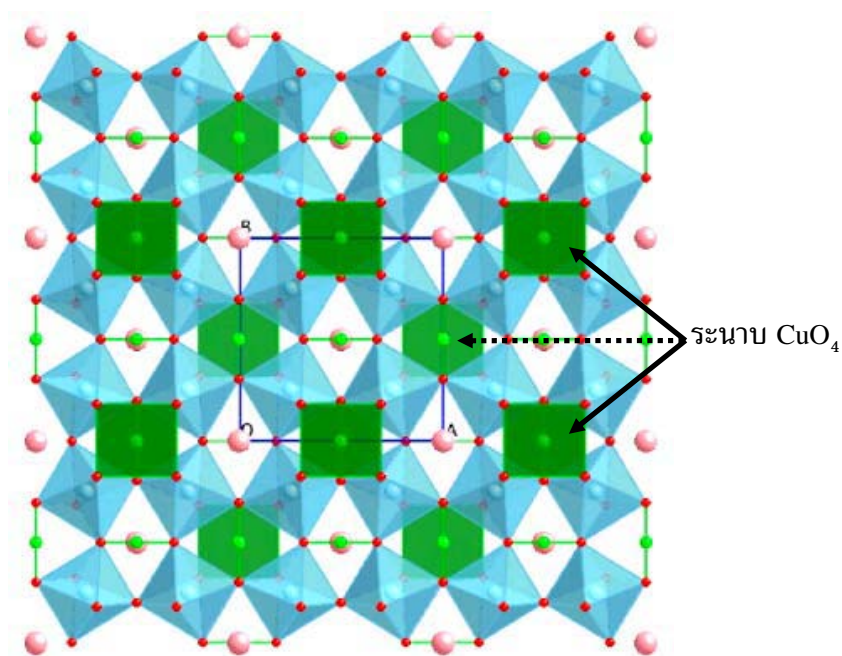
วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant, ϵ_0) มากกว่าซิลิกอนไนไตรด์ ($\epsilon_0 > 7$) จัดเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (high-dielectric constant material) (Homes et al., 2001) กลุ่มวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไคต์ (perovskite) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง 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 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และกลุ่ม $\text{A}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (เมื่อ A คือ Ca Cd La Sm Dy Y และ Bi) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไคต์ (Subramanian et al., 2000) กลุ่มวัสดุดังกล่าวนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดย $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด โดยมีประมาณ 1.2×10^4 (ที่ อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz) โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีการเชื่อมต่อกันด้วยระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ ณ ตำแหน่งแต่ละมุมของสี่เหลี่ยมและล้อมรอบไอออนของ Cu^{2+} (Y Liu et al., 2005) รูปแบบการจัดเรียงตัวดังกล่าวเสมือนว่ามีการเกิดระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสของ CuO_4 ในโครงสร้างผลึก ดังแสดงในภาพที่ 2.2

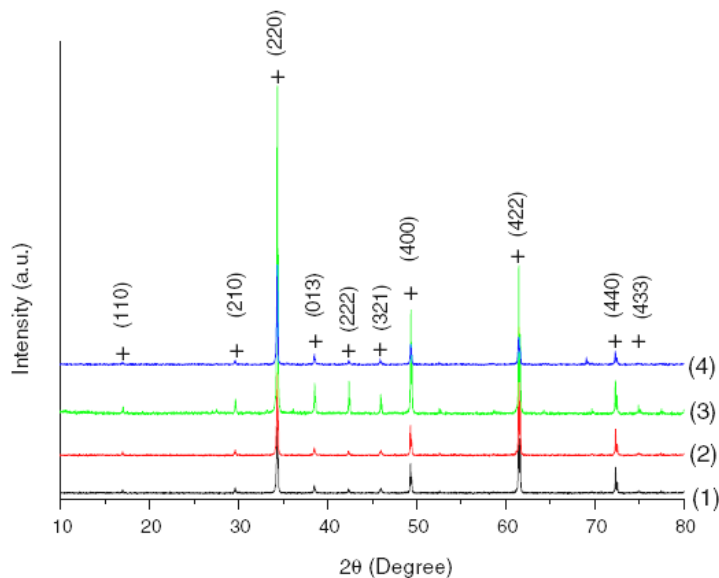
โดยทั่วไป การศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุสามารถทดลองได้โดยตรง โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ในผลึก รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ แสดงดังภาพที่ 2.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDF No. 75-2188) (Thongbai et al., 2007) บ่งชี้ว่า $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 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)

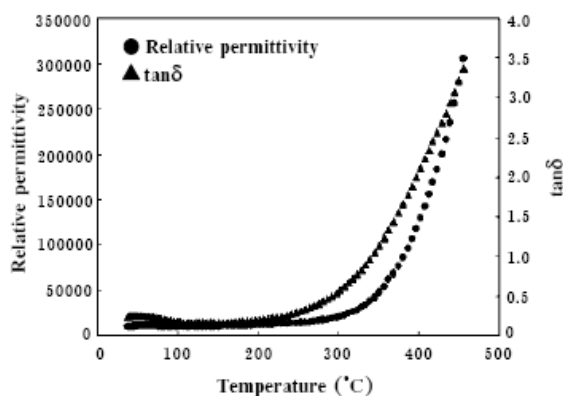
(ดัดแปลงจาก Subramanian et al., 2000)

แม้ว่าโครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จะมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไต์คล้ายกับโครงสร้างผลึกของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกทั่วไป แต่โครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิได้เลย ดังนั้นพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ จึงไม่เกี่ยวพันกับปรากฏการณ์ทางเฟอร์โรอิเล็กตริก พฤติกรรมของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก (พฤติกรรมทางไอออนต์ไดอิเล็กตริก) ในวัสดุกลุ่มนี้จะมีความเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์อะไรบางอย่าง และนอกเหนือจากปรากฏการณ์ทาง เฟอร์โรอิเล็กตริกแล้ว จะมีปรากฏการณ์ใดบ้างที่เป็นไปได้ที่สามารถส่งผลให้วัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ สามารถแสดงพฤติกรรมทางไอออนต์ไดอิเล็กตริกได้ 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

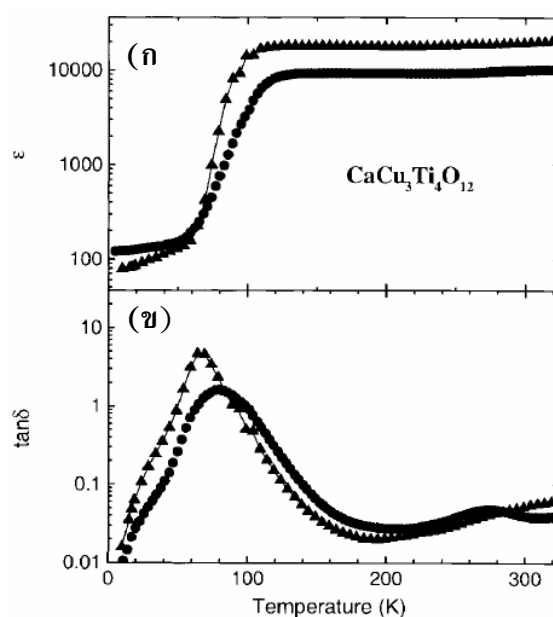


ภาพที่ 2.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ CCTO ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 450°C ที่ความถี่ 1 MHz (ดัดแปลงจาก Subramanian et al., 2000)

¹ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก หรือนิยมเรียกว่า สภาพยอมทางไฟฟ้าสัมพัทธ์ (relative permittivity, ϵ_r)

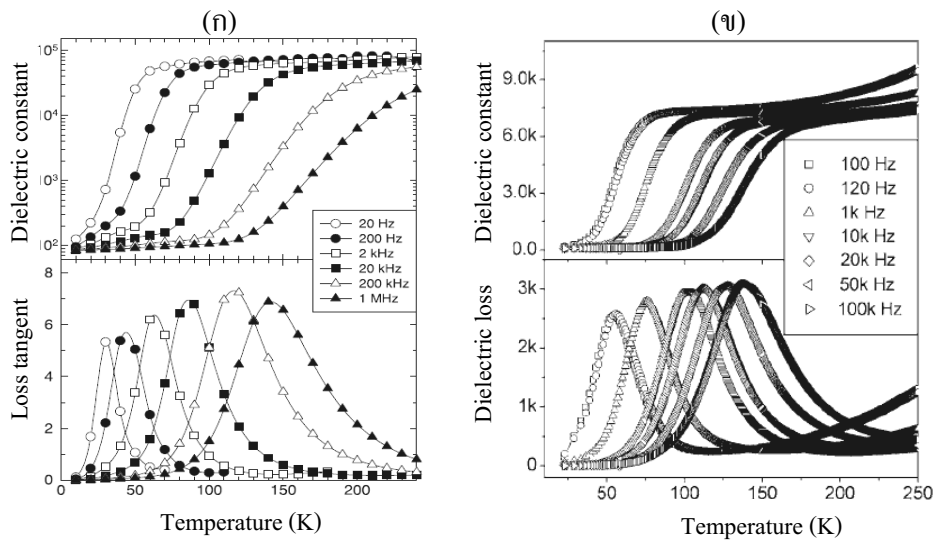
Ramirez et al. (2000) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO โดยขยายช่วงของอุณหภูมิในการศึกษาไปที่อุณหภูมิต่ำ คือจากอุณหภูมิห้องลดลงถึง -263°C พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากรายงานวิจัยของ Subramanian et al. (2000) และมีค่าที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิห้องลดลงไปถึงอุณหภูมิประมาณ -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)

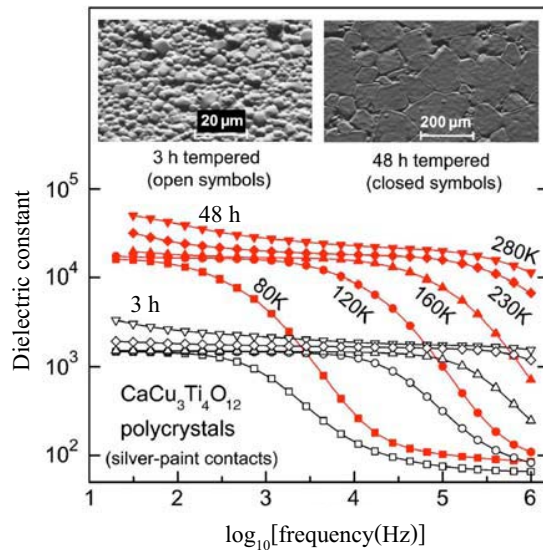
ภาพที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงกับความอุณหภูมิของสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') แทนเจนต์ของการสูญเสีย ($\tan\delta$) และการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (ϵ'')) ที่ความถี่ต่างๆ สำหรับวัสดุ CCTO ทั้งที่เป็นผลึกเดี่ยวและหลายผลึก (Homes et al., 2005; Wang, Zhang, 2007) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผลึกเดี่ยวมีค่ามากกว่าวัสดุเซรามิกแบบหลายผลึก 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 หรือที่เรียกว่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (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 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ ณ หนึ่งเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านกระบวนการโพลาไรเซชัน 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 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปริแลกเซอร์ 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

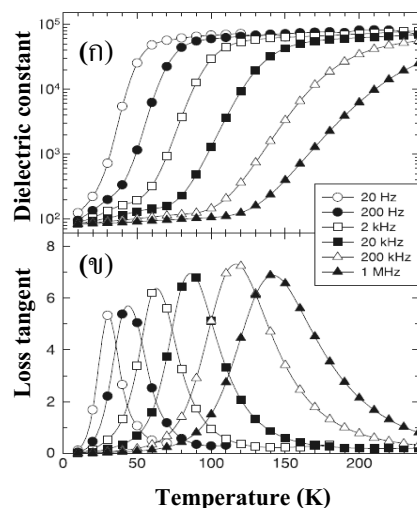
2.1.4.1 ผลของธรรมชาติในตัวเอง (intrinsic physics effects)

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)

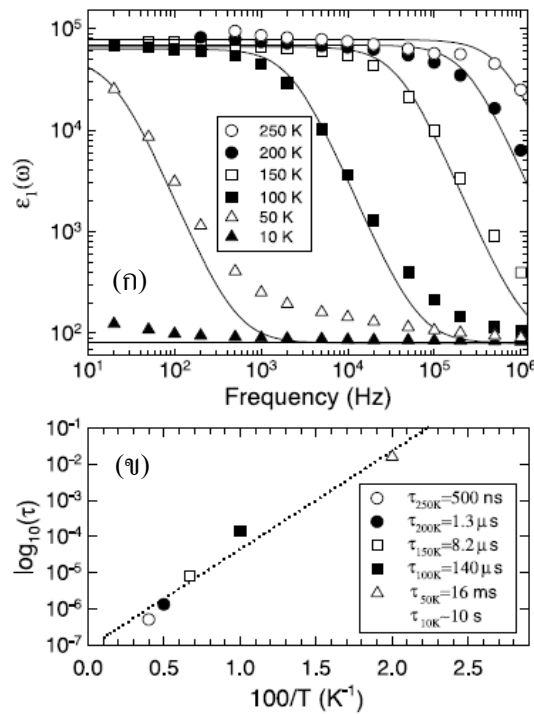
($\sim 10^4$) โดยมีค่าประมาณ 10^5 (ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ต่ำ) แต่พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกมีลักษณะคล้ายกับที่พบใน CCTO แบบหลายผลึก คือมีการเลื่อนตำแหน่งการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและยอดกราฟของแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความถี่ เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของ 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 และที่อุณหภูมิต่ำไดโพลไฟฟ้าในโดเมนระดับนาโนเมตรมีการก่อกำล้งลดของการเปลี่ยนแปลงต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ดังที่ปรากฏเด่นชัดในการเพิ่มขึ้นของ

เวลาของการรีแลกเซชัน และการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม การที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ทำให้ข้อเสนอดังกล่าวไม่ถูกต้องและเกิดคำถามที่ตามมาในการอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO

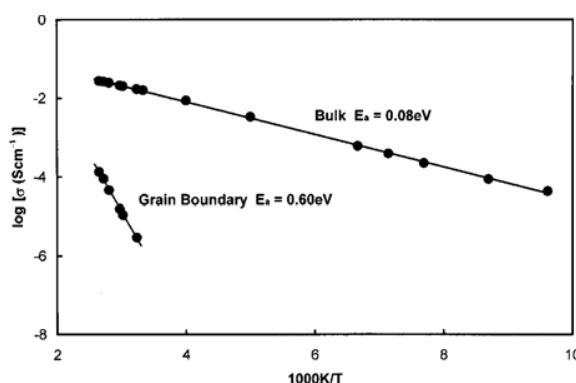
Subramanian et al. (2000) ได้เสนอว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุดของ CCTO ในกลุ่มวัสดุ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีสาเหตุเนื่องจากโครงภายในสร้างผลึก โดยได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ CCTO กับการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} เทียบกับวัสดุ BaTiO_3 พบว่าการสมมาตรของตำแหน่ง 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 $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{YCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองมีค่าน้อยมาก (Sinclair et al., 2002) จากข้อมูลดังกล่าวนี้ยังคงทำให้ข้อเสนอกล่าวมาขึ้นต้นมีปัญหาและไม่สามารถอธิบายถึงสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO ได้เช่นกัน

2.1.4.2 ผลเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic effects)

เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุออกไซด์ที่ประกอบด้วย TiO_2 และ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ เป็นวัสดุฉนวนที่สามารถลดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการลดจำนวนออกซิเจนในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้าของ $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ $10^{12} \Omega\text{cm}$ แต่ภายหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,300^\circ\text{C}$ ภายใต้อากาศของ $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$ ($\delta \leq 0.002$) สภาพต้านทานจะลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $10 \Omega\text{cm}$ และการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในวัสดุเซรามิก โดยการให้ความร้อนสูงภายใต้ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศและเงื่อนไขที่เหมาะสมอื่น ๆ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นของฉนวนบาง ๆ ตามผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหรือเกิดตามแนวขอบเขตระหว่างเกรนและบริเวณภายนอกของแต่ละเกรนได้ โครงสร้างทางจุลภาคลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า IBLC ซึ่งการมีโครงสร้างทางจุลภาคเช่นนี้จะมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าสูงมาก (Sinclair et al., 2002) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC

แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าในปัจจุบันตัวเก็บประจุที่ประดิษฐ์จากวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC ที่พบในท้องตลาดทั่วไปส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุเซรามิกที่ประกอบด้วย $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 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 $1,000/T (\text{K}^{-1})$ 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 $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

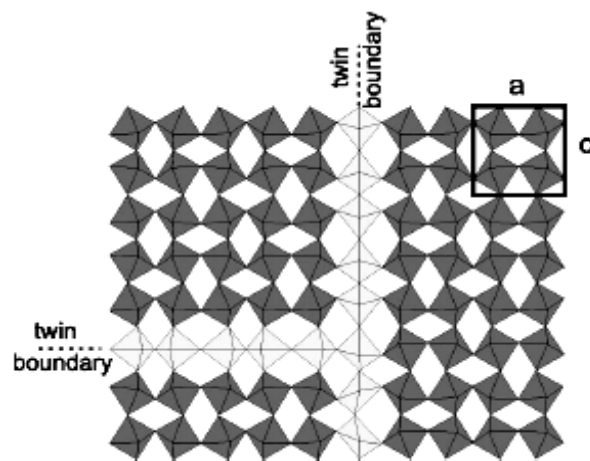


ภาพที่ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\sigma(\text{Scm}^{-1}))$ กับ $1,000/T (\text{K}^{-1})$ (ดัดแปลงจาก Sinclair et al., 2002)

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)

ในการศึกษาเพื่อหาสาเหตุของการมีค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงมากของ CCTO บนสมมติฐานของอิทธิพลภายนอก นอกเหนือจากการศึกษาในเรื่องของการมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ IBLC แล้ว ได้มีการศึกษาในแง่มุมอื่นๆ เพื่อยืนยันการมีค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงมากของ CCTO ว่ามีสาเหตุเนื่องจากอิทธิพลภายนอก (extrinsic) ไม่ใช่เกิดจากธรรมชาติในตัวเอง และจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของ CCTO ยังขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดรวมทั้งความหนาของวัสดุตัวอย่าง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าการมีค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงของ 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 ที่มีผลต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของ CCTO เช่น ขนาดของเกรนและความหนาของชั้นฉนวนที่กั้นระหว่างเกรน (Zhang, 2005; Zang et al., 2005) ผลของกระบวนการเตรียมวัสดุผง CCTO (Bender, Pan, 2005) และผลของการเจือสารและการคอมโพสิต CCTO ด้วยวัสดุต่างๆ โดยจะกล่าวอย่างละเอียดดังต่อไปนี้

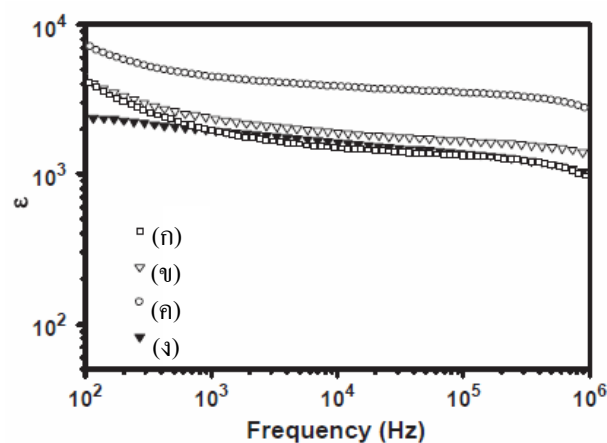
2.1.5 ผลของชนิดและวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดและความหนาของวัสดุตัวอย่างต่อสมบัติทางไดโอิเล็กทริกของ CCTO

จากการศึกษารอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับผิวหน้าของวัสดุเซรามิก CCTO พบว่าค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของ CCTO ขึ้นกับชนิดและวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด โดยวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N₂ และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพลทินัม (Pt) จะให้ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกมากที่สุด เมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ (Yang et al., 2005) ดังแสดงในภาพที่ 2.12 ผลการทดลองดังกล่าวนี้เป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนว่าการมีค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงมากของ 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 ส่งผลให้ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของ CCTO ที่มีแพลทินัมเป็นอิเล็กโทรดมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ CCTO ที่มีเงิน

² กำแพงศักย์แบบชอตคีย์ เกิดจากรอยต่อของผิวสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำกับโลหะที่มีคุณสมบัติในการกรองกระแส

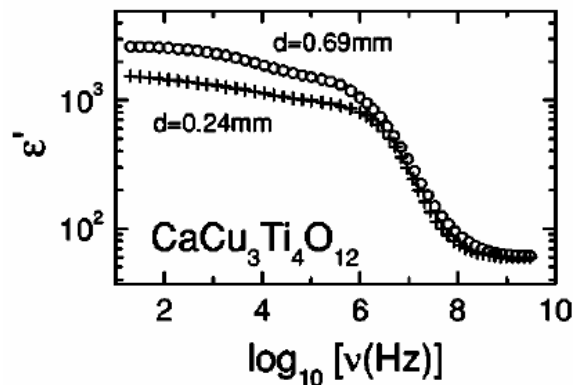
เป็นอิเล็กโทรด ในกรณี CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ O_2 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของพื้นผิว CCTO มีค่าสูงมาก ($4.3 \times 10^9 \Omega cm$) ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CCTO ที่มีวิธีการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีนี้มีค่าต่ำกว่าการเตรียมอิเล็กโทรดแบบอื่นๆ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

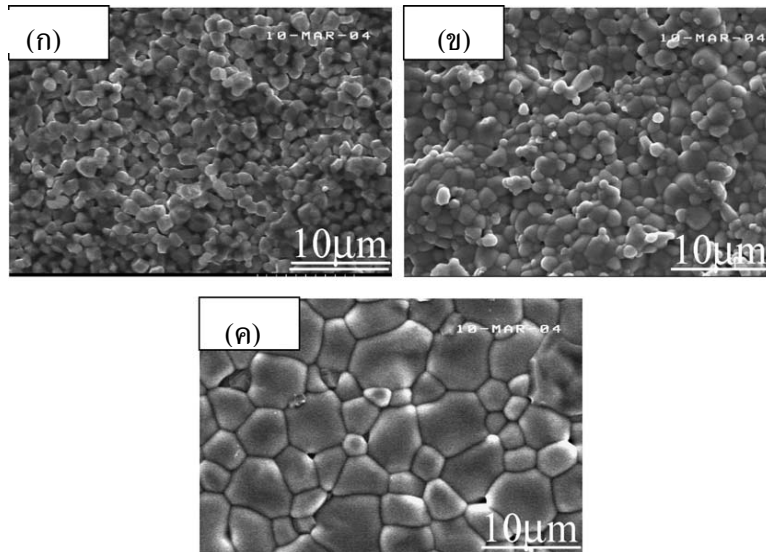
- (ก) อิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน (silver paint)
 - (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากกาวเงิน
 - (ค) วัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ N_2 และอิเล็กโทรดทำจากโลหะแพททินัม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



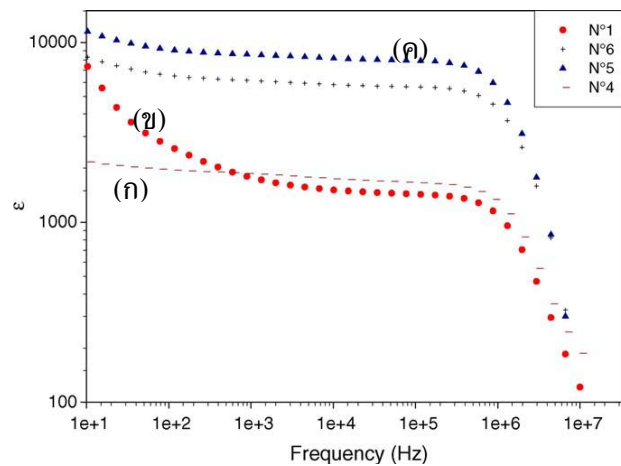
ภาพที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่มีความหนาต่างกัน (ดัดแปลงจาก Lunkenheimer et al., 2004)

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

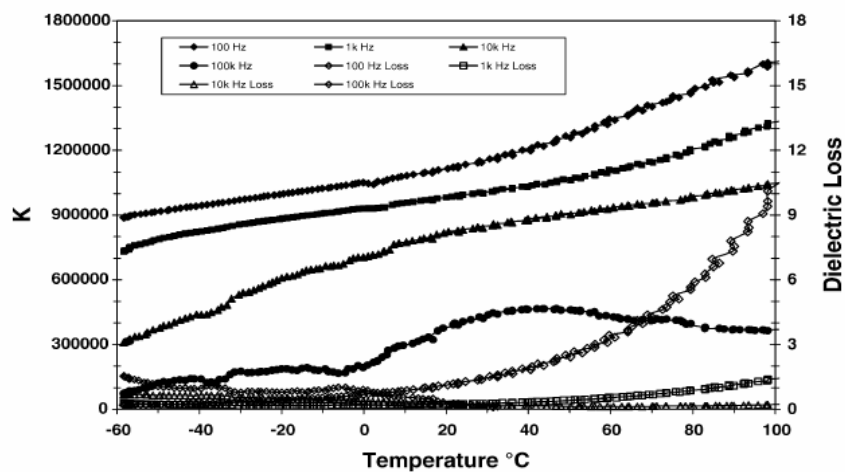
(Bender, Pan, 2005)

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 $\pm$ 0.2	30 ถึง 170	25/75	11,700*	0.047	$\pm$ 9.4
AM1-3	AM1	3	94.3	2.6 $\pm$ 1.5	30 ถึง 180	50/50	60,500	0.052	$\pm$ 16.9
AM1-16	AM1	16	94.5	เกิดการเติบโตของเกรนที่ผิดปกติ			109,800	0.052	$\pm$ 13.2
AM2-3	AM2	3	97	2.9 $\pm$ 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)	$\epsilon_{gb,exp}$
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

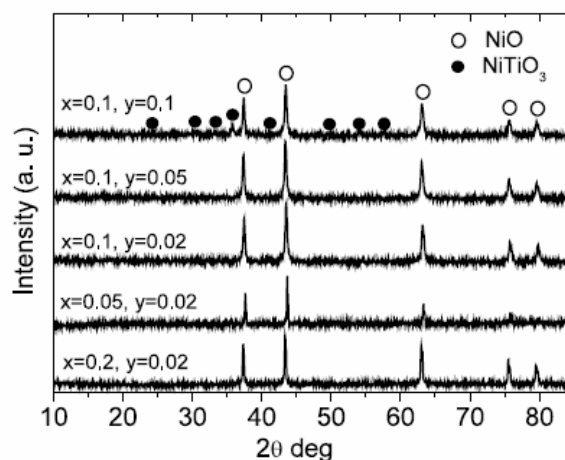
2.2 การสังเคราะห์และสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ NiO ที่เจือด้วย Li และ Ti (LTNO)

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)

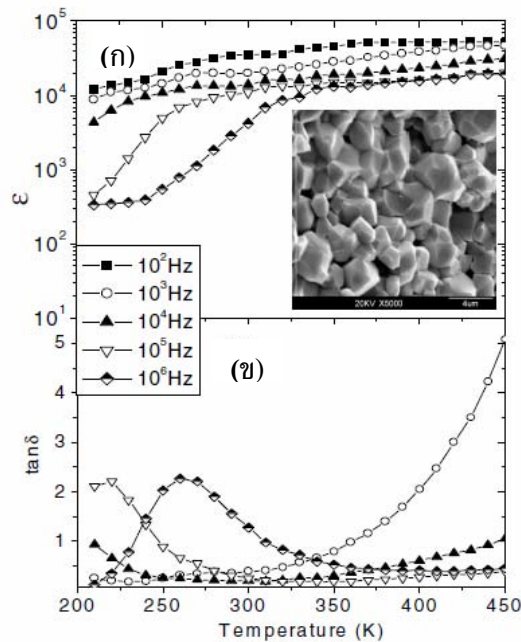


ภาพที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (Wu et al., 2003)

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

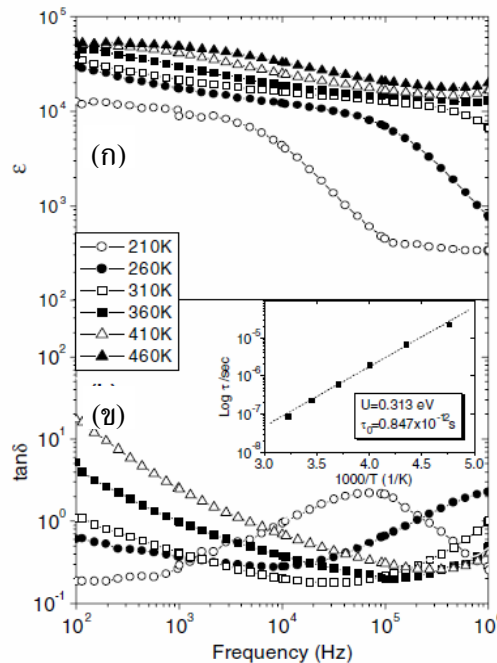


ภาพที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (ข) ค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุ LTNO ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz (ภาพแทรกแสดงภาพถ่ายผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM) (Wu et al., 2002)

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

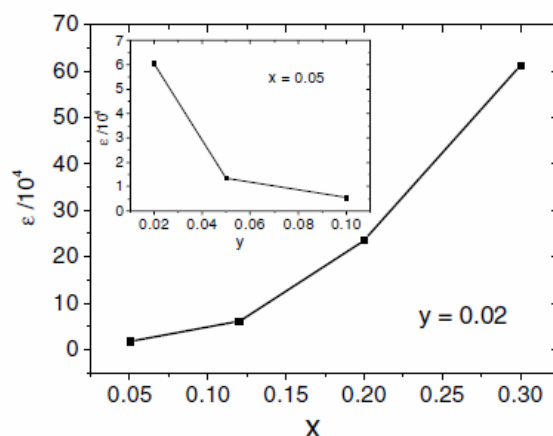
จากผลการศึกษาลักษณะผิวหน้าและการวิเคราะห์พื้นผิวย่อยหักของวัสดุเซรามิก LTNO พบว่า Ti ที่เสริมเข้าไปใน NiO สามารถตรวจพบได้ในปริมาณมากที่บริเวณขอบเขตระหว่างเกรน แต่ตรวจพบได้น้อยมากที่บริเวณภายในเกรน ส่วน Li สามารถตรวจพบได้ในปริมาณมากภายในเกรน ดังนั้นภายในเกรนจึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (NiO ถูกเจือด้วย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

พบว่ามีความคล้ายกับตัวเก็บประจุอย่างง่ายที่ประกอบด้วยแผ่นตัวนำคู่ขนานภายในบรรจุด้วยฉนวน (ไดอิเล็กตริก) ลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคดังกล่าวนี้เรียกว่า 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

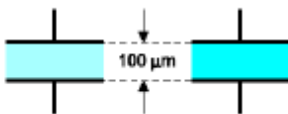
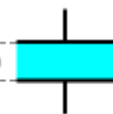
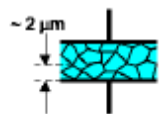


ภาพที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ กับปริมาณของ Li และ Ti (ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz) (ดัดแปลงจาก Wu et al., 2002)

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 และจากผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุ 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

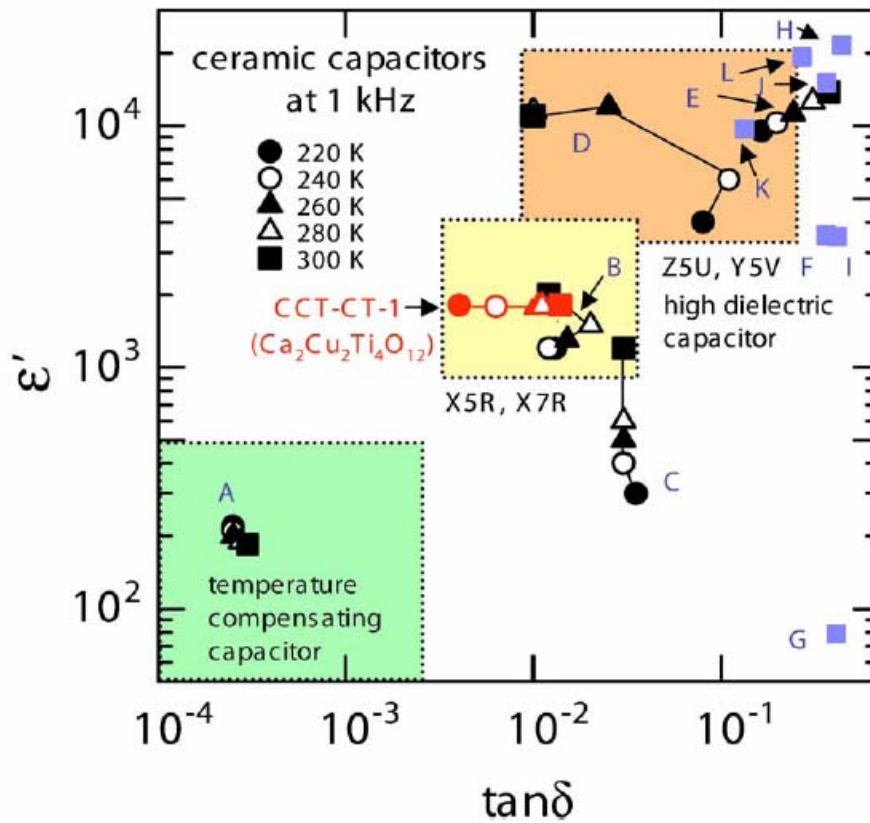
(Moulson, Herbert, 2003)

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

$$C_S = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_S}{t_{phys}} \quad (2.4)$$

เมื่อ C_S คือความจุไฟฟ้าของเซลล์ตัวเก็บประจุใน DRAM, ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์เซลล์ตัวเก็บประจุ, A_S คือพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด และ t_{phys} คือความหนาของชั้นไดอิเล็กตริกภายในเซลล์ 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 เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปบดให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 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 เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปบดให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 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 เจลแห้งที่ได้ถูกนำไปบดให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 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 จนกระทั่งได้เจลใสหนืด 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 ในเอธานอลและทำการบดด้วยลูกบด 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

วัสดุผงที่เตรียมได้จะถูกนำมาอัดขึ้นรูปและศึกษาพฤติกรรมการเผาผนึก (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 compressionometer)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

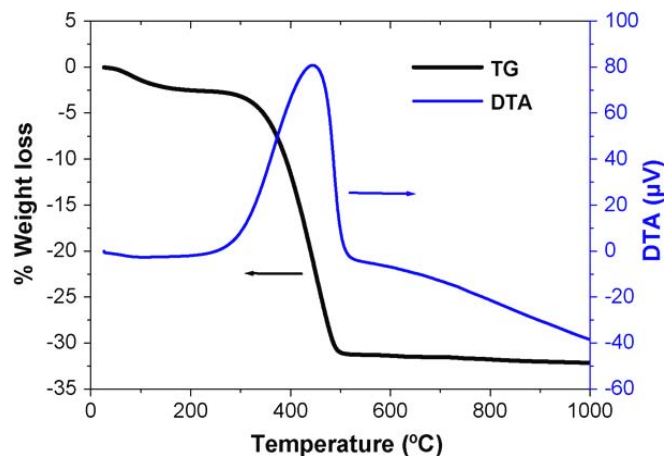
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

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

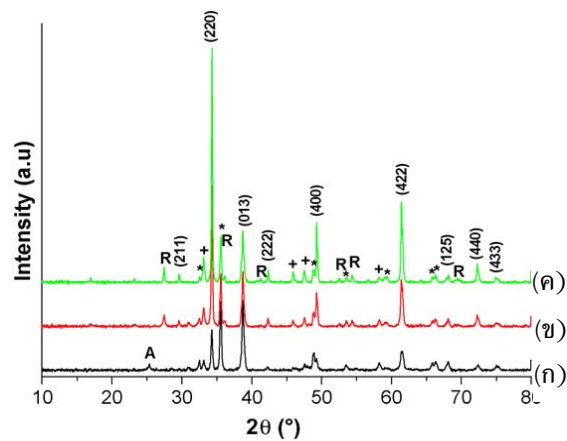
4.1 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีทางเคมีต่างๆ

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

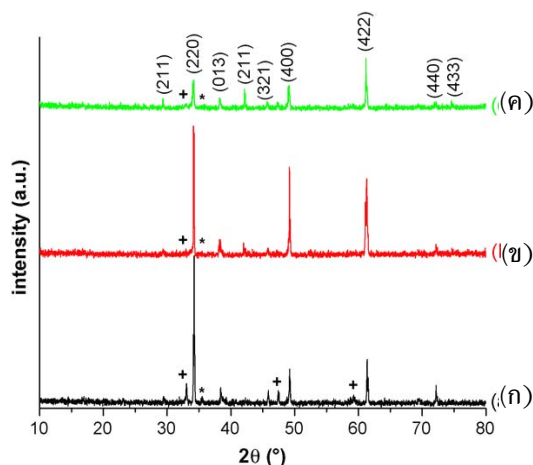
การเตรียมวัสดุผง CCTO โดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนเป็นวิธีการเตรียมสารทางเคมีที่สามารถสังเคราะห์วัสดุผลที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยอาศัยโครงข่ายพอลิเมอร์ของ ethylene glycol ในการตรึงไอออนของโลหะสารตั้งต้นที่ผสมลงไปตามสัดส่วนจำนวนโมลที่จะก่อให้เกิดองค์ประกอบของ CCTO 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 ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวนี้นี้คาดว่าจะเป็ช่วงอุณหภูมิที่สามารถทำให้เกิดเฟสของสารประกอบ 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

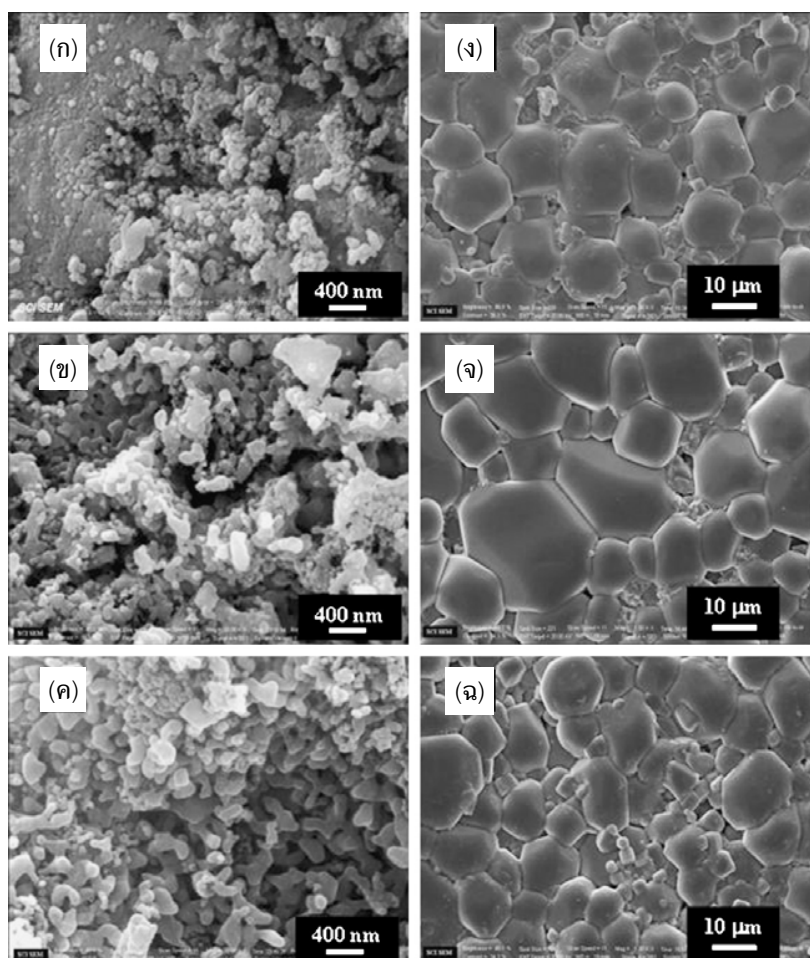


ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (+ CaTiO_3 , * CuO , A Anatase TiO_2 และ R Rutile TiO_2)

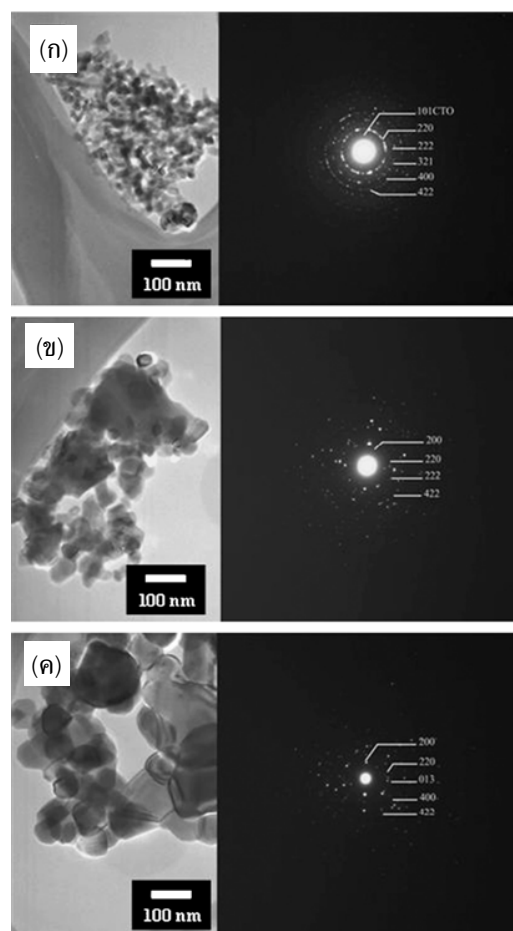


ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยสังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (+ CaTiO_3 และ * CuO)

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 ที่ผ่านการศึกษาคโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค 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'

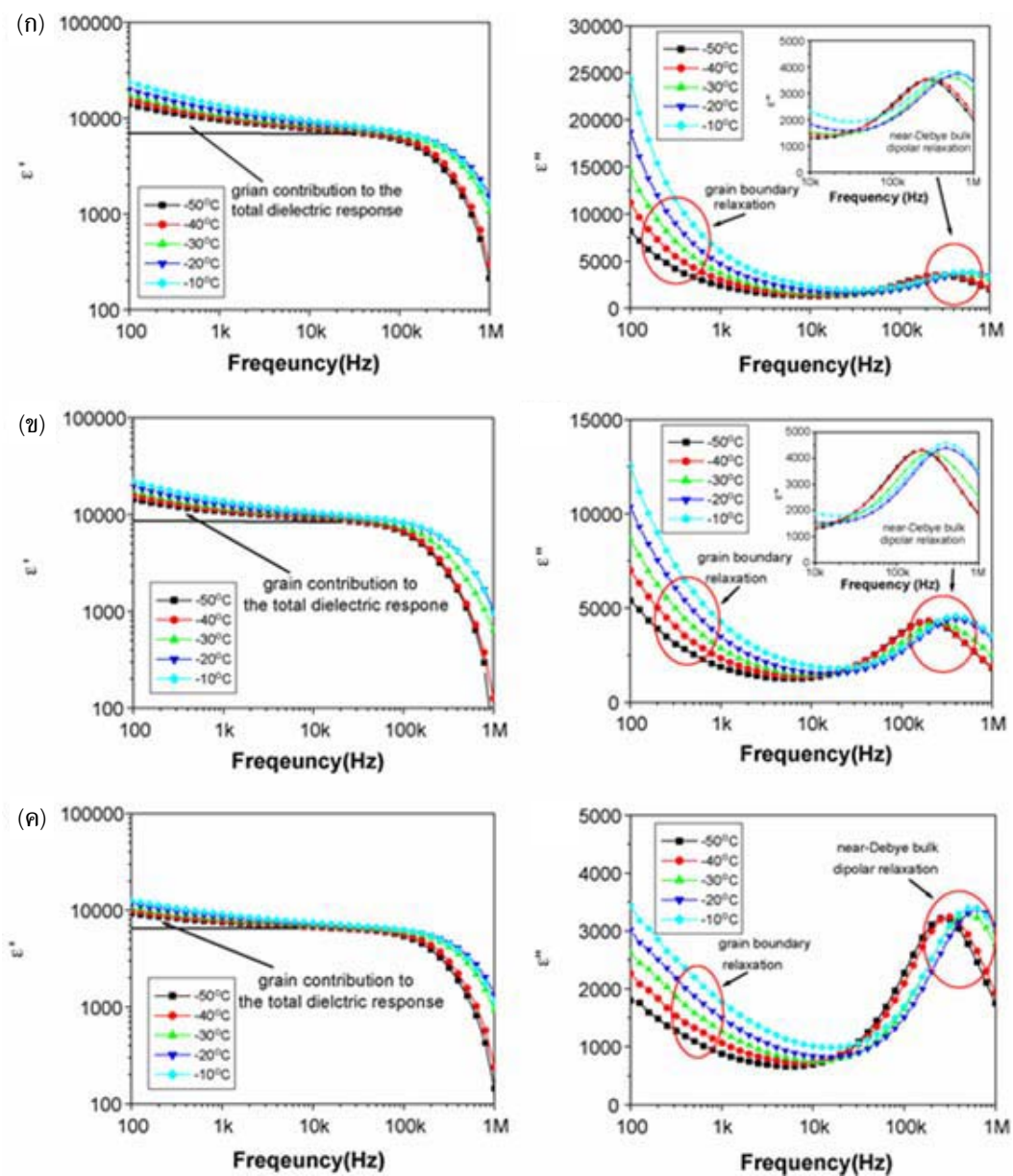
โดยอาศัยความสัมพันธ์ของเวลาของการผ่อนคลาย (τ) กับ ความถี่ของสนามไฟฟ้าจากสมการ

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

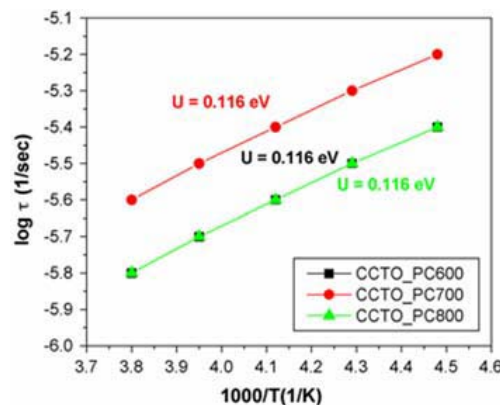
เราสามารถคำนวณค่า τ ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ โดย f_p คือความถี่ของสนามไฟฟ้า ณ ตำแหน่งพีคของ ϵ'' ดังแสดงในภาพที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของค่า τ กับอุณหภูมิมีพฤติกรรมที่เป็นไปตามกฎของ Arrhenius ดังสมการ

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

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

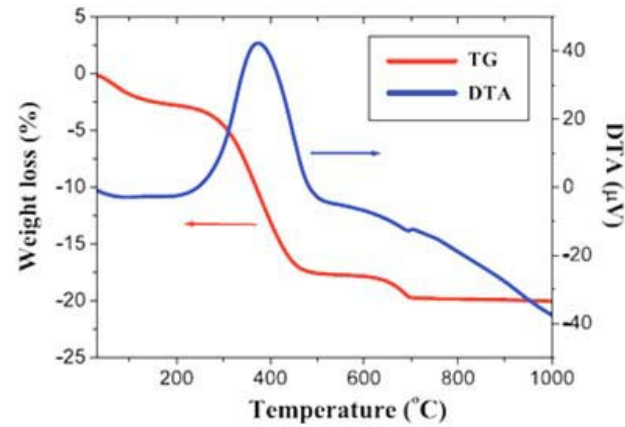


ภาพที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของเวลาของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (τ) ของวัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C 700 °C และ 800 °C

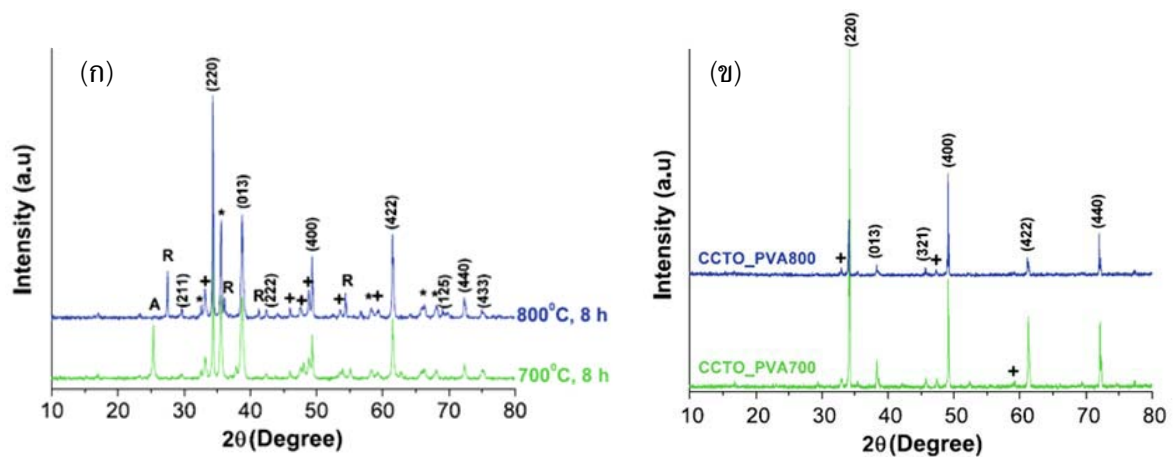
4.1.2 วัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ที่เตรียมโดยวิธี PVA โซลเจล

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 ± 0.002 Å และ 7.390 ± 0.002 Å ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม มีเพียงเฟสเจือปนของ CaTiO_3 เท่านั้นที่สามารถสังเกตได้ในวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.9(ข) ค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้มีค่า 7.387 ± 0.003 Å และ 7.388 ± 0.003 Å 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

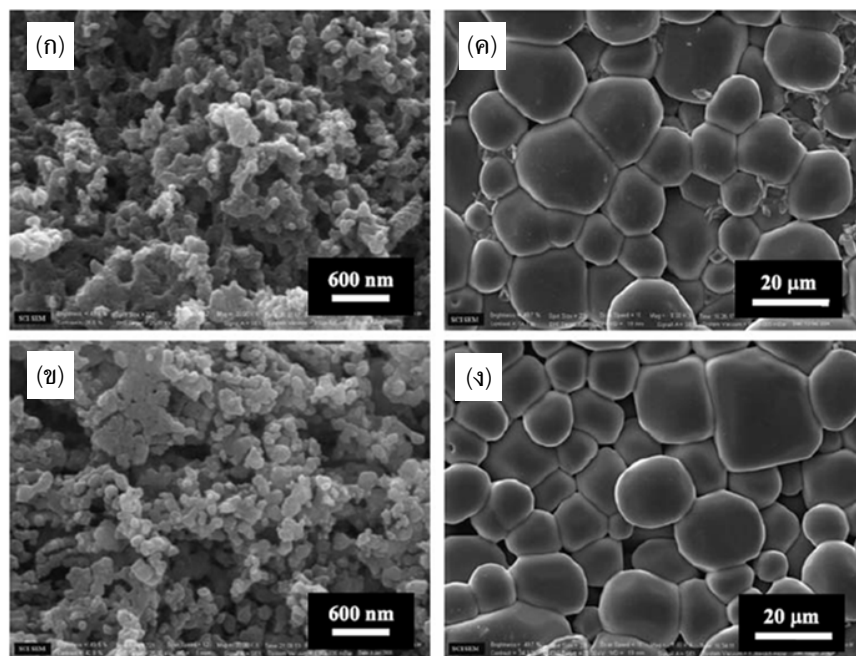
อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C แสดงดังภาพที่ 4.10(ค) และ 4.10(ง) ขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุเซรามิกทั้งสองมีค่าประมาณ $14.7 \pm 4.2 \text{ }\mu\text{m}$ และ $13.5 \pm 4.8 \text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ



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



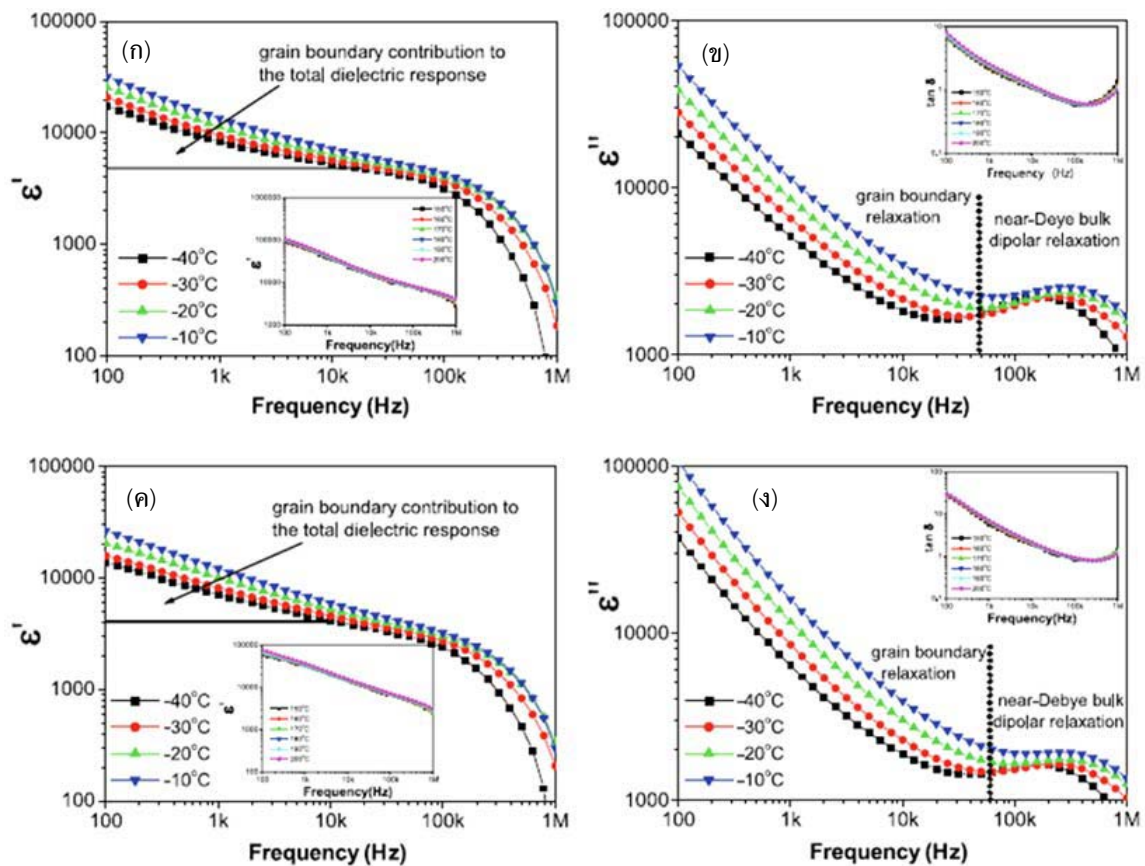
ภาพที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผง CCTO ที่เตรียมโดยวิธี PVA โซลเจล และ (ข) วัสดุเซรามิก CCTO (+ CaTiO_3 , * CuO , A Anatase TiO_2 และ R Rutile TiO_2)



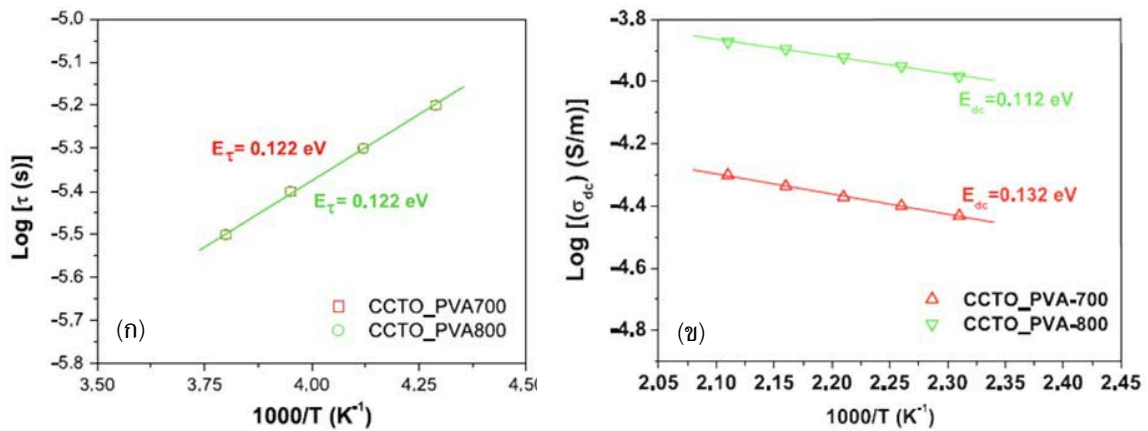
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ (ก) 700 °C และ (ข) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และพื้นผิวของวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C

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

$$\tau \approx R_{lg} C_{lgb} = \tau_{lg} C_{lgb}/C_{lg} = C_{lgb}/C_{lg} (\tau_{lg}^0 \exp(E_{lg}/k_B T)) \quad (4.7)$$

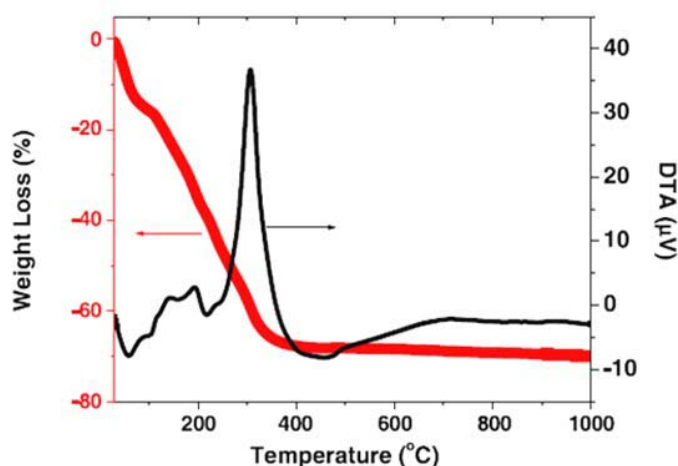
จากสมการที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า ทั้งการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกและสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก CCTO มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เหมือนกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองดังตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานกระตุ้นทั้งสองมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่าการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ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

ตารางที่ 4.1 พลังงานกระตุ้นสำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก และการนำไฟฟ้ากระแสตรง

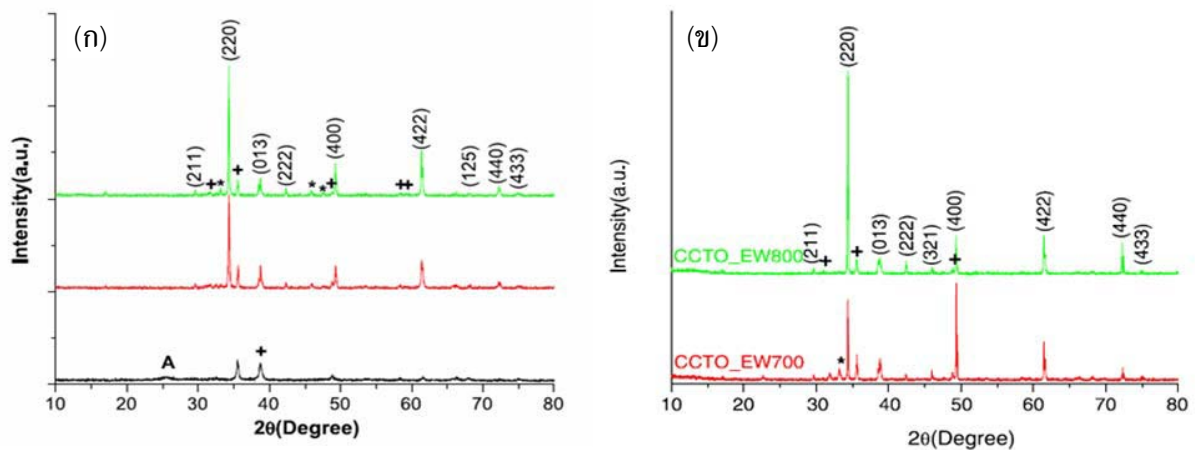
CCTO เซรามิกสังเคราะห์จากวัสดุผงแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	พลังงานกระตุ้น (eV)	
	(E_a)	(E_{dc})
700 °C	0.122	0.132
800 °C	0.122	0.112

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

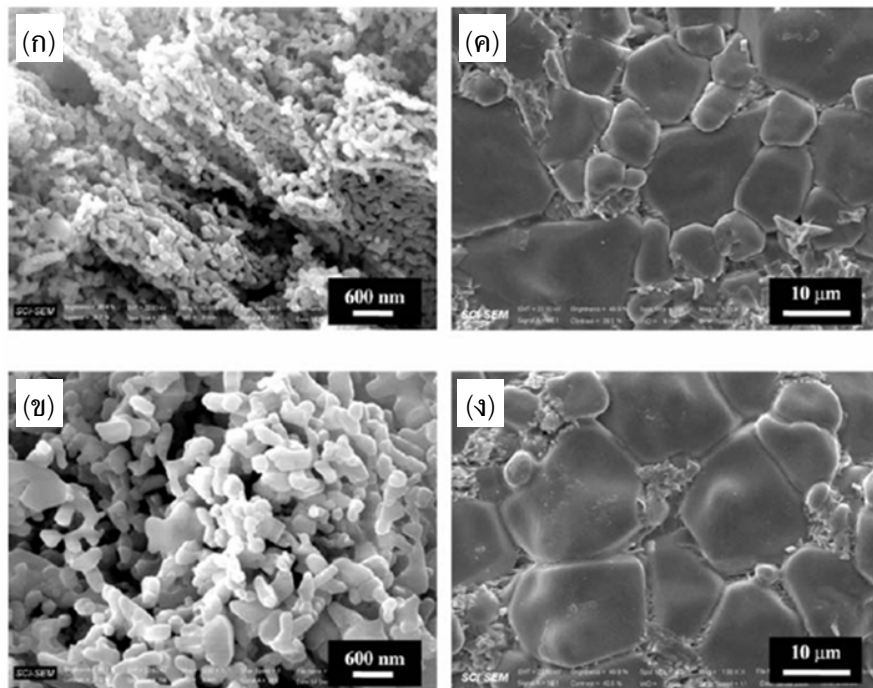


ภาพที่ 4.13 การสลายตัวทางความร้อนของเจลแห้งในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1000 °C ที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะตามสัดส่วนจำนวนโมลของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และพอลิเมอร์ PVA

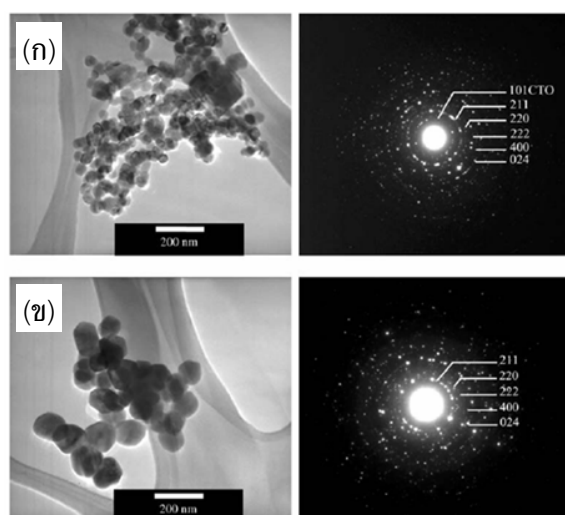


ภาพที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผงของ CCTO รวมทั้งเจลแห้งก่อนแคลไซน์ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล และ (ข) วัสดุเซรามิก CCTO ที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C (+ CaTiO₃, * CuO, และ A Anatese TiO₂)

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



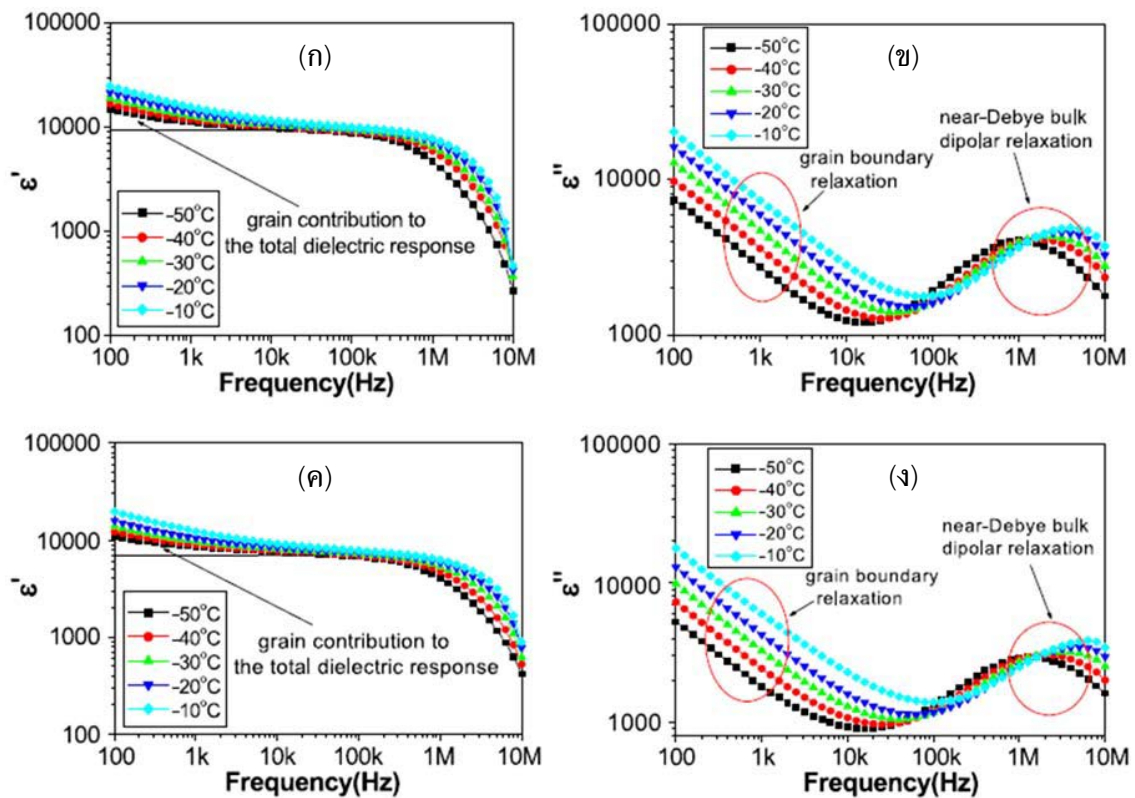
ภาพที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง CCTO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ (ก) 700 °C และ (ข) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าวัสดุเซรามิก CCTO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมงที่สังเคราะห์จากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C



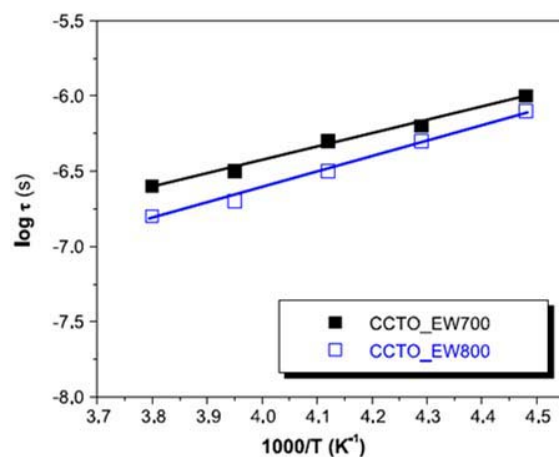
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

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

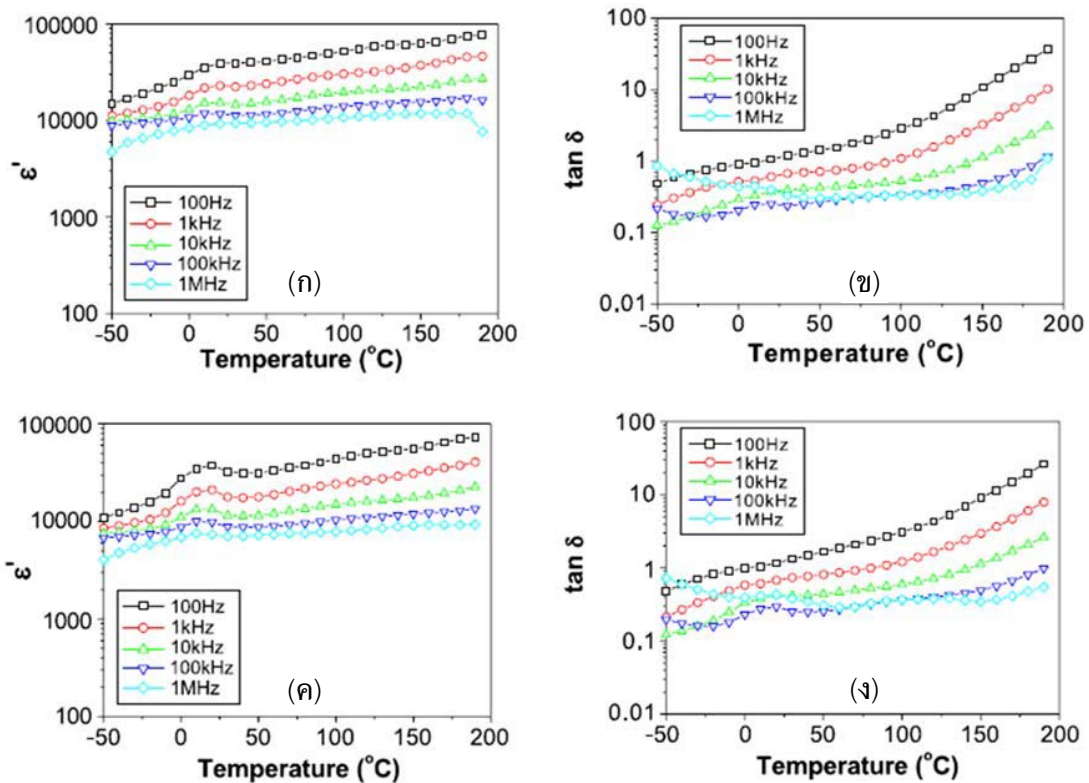
การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า ϵ' และ $\tan\delta$ แสดงดังภาพที่ 4.19 พบว่าทั้งค่า ϵ' และ $\tan\delta$ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ค่า $\tan\delta$ (ที่ 30 °C และ 1 kHz) ของวัสดุเซรามิก CCTO ทั้งสองตัวอย่างมีค่าที่มากกว่า 0.05 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ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

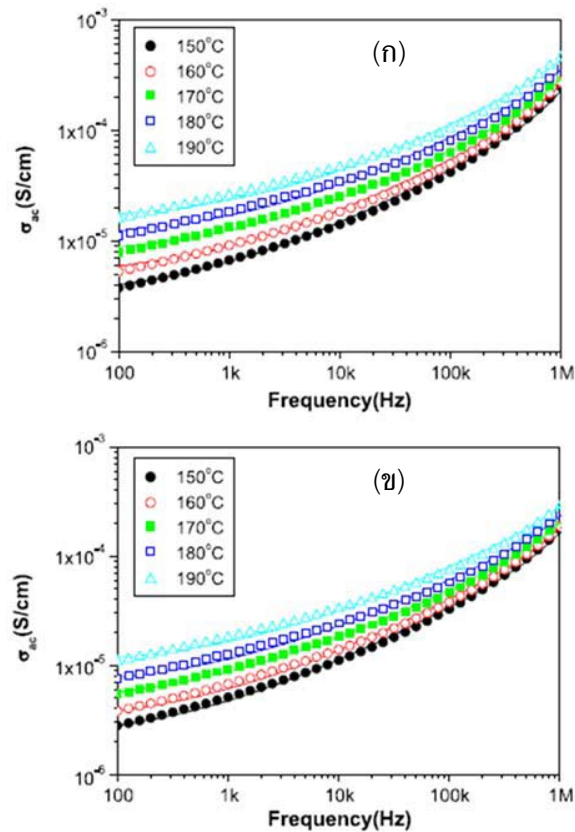
งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CCTO ศึกษาสภาพนำไฟฟ้ากระแสสลับ (σ_{ac}) ที่ความถี่และอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.20 ค่า σ_{ac} ในช่วงอุณหภูมิ 150-200 °C มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองการนำไฟฟ้ากระแสสลับ ดังสมการ

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

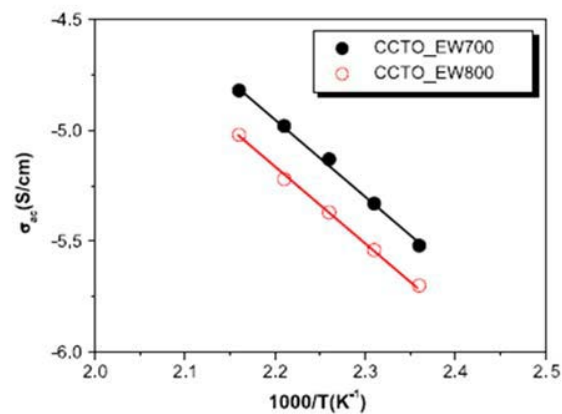
$$\sigma_{ac} = \sigma_{gb} + \alpha f^t + \alpha f^2 \quad (4.9)$$

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} สามารถทราบได้จากการปรับเทียบดังกล่าวนี้ และพบว่าการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นไปตามกฎของ 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

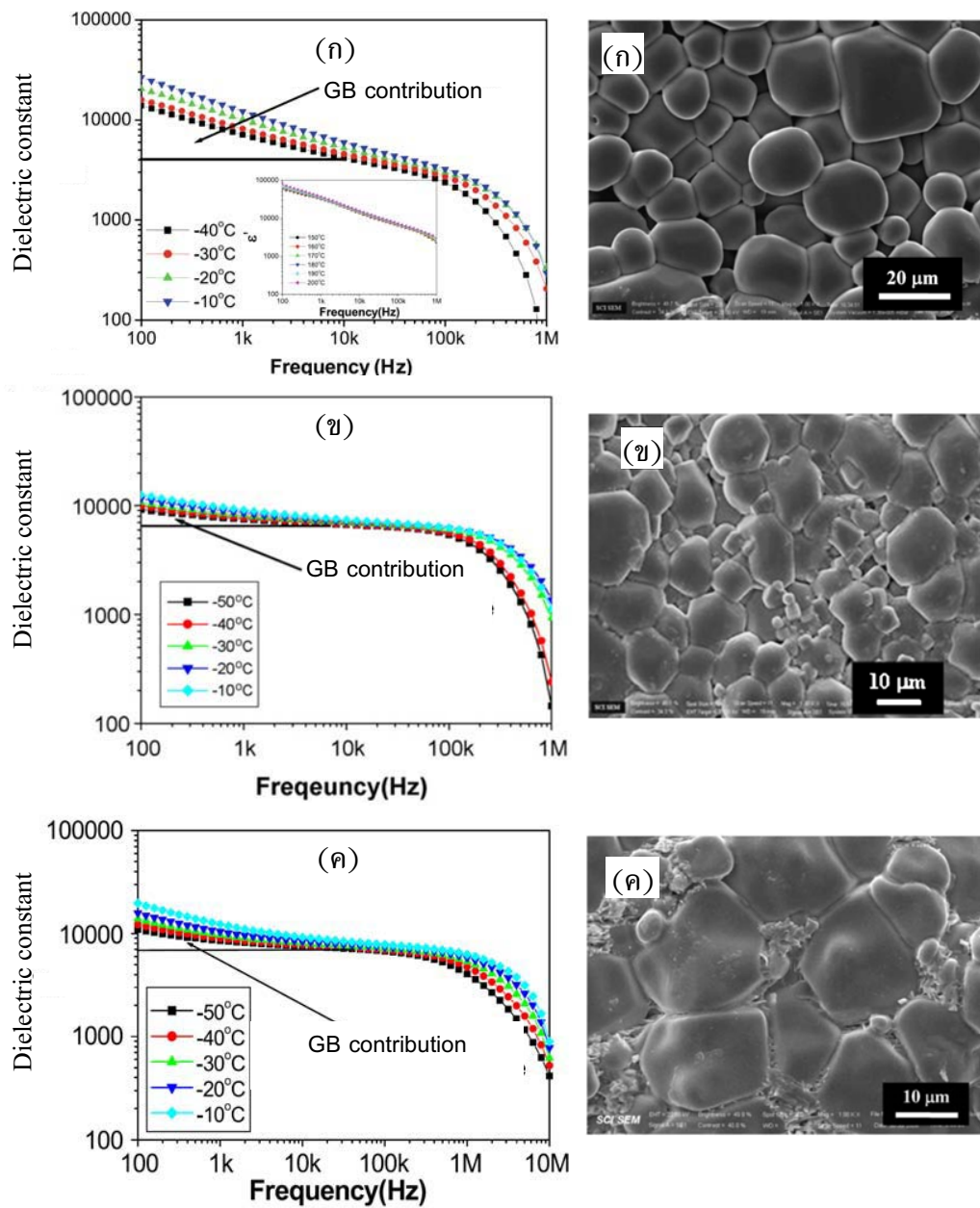
4.1.4 เปรียบเทียบผลของการเตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ ต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO

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+} ไอออนในวัสดุทั้งตัวของ 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

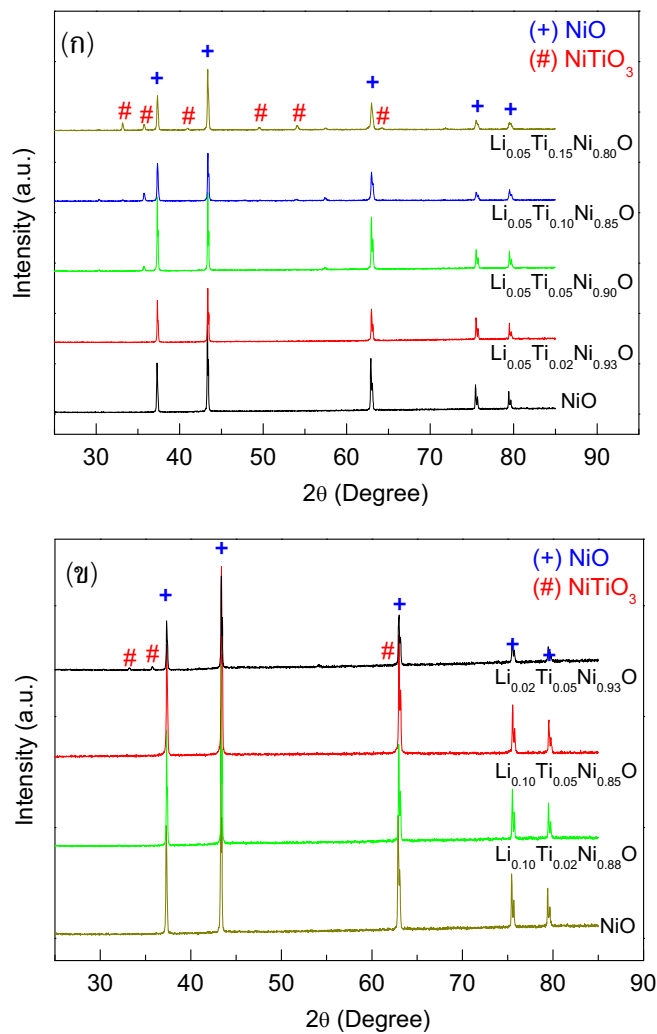
4.2.1.1 (Li, Ti) โดป NiO (LTNO)

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)

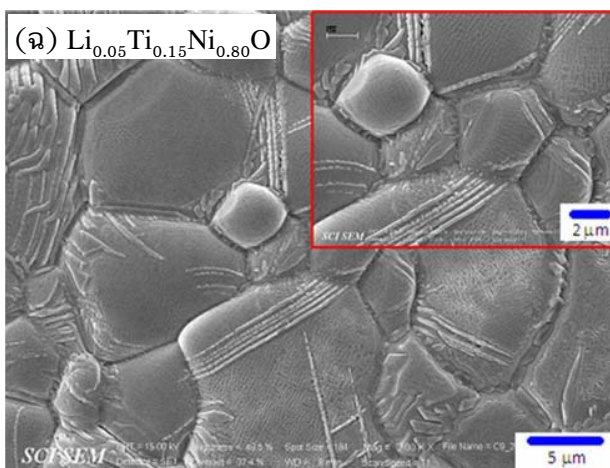
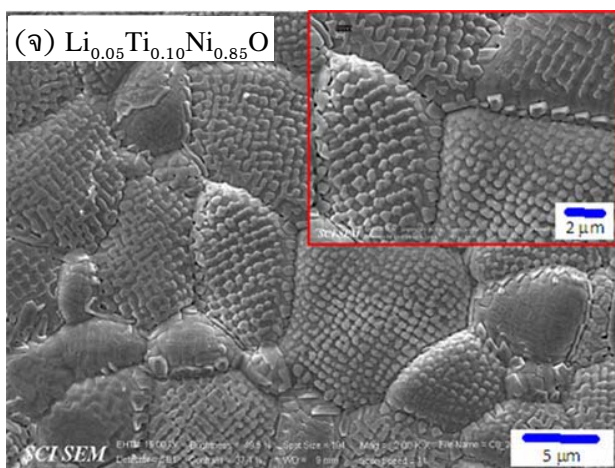
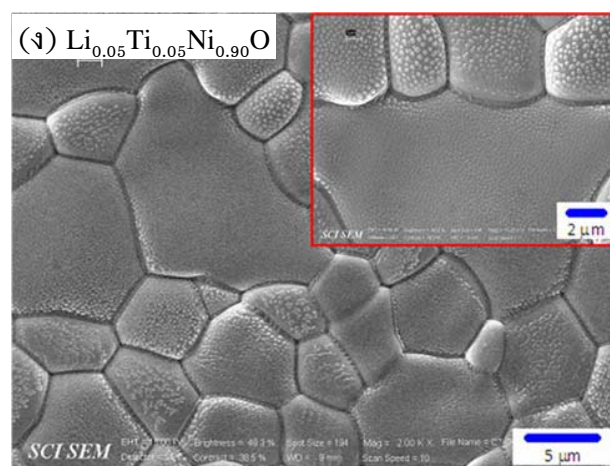
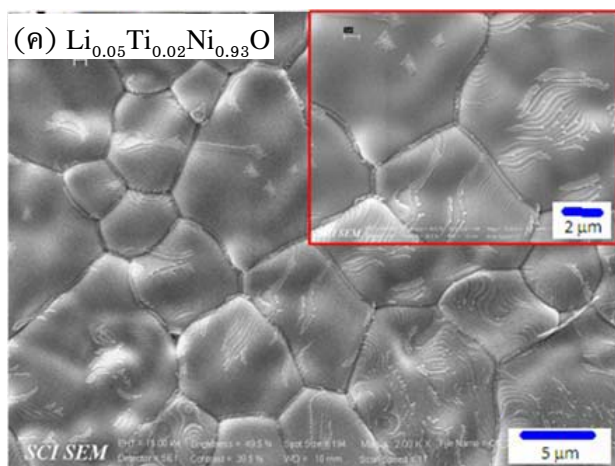
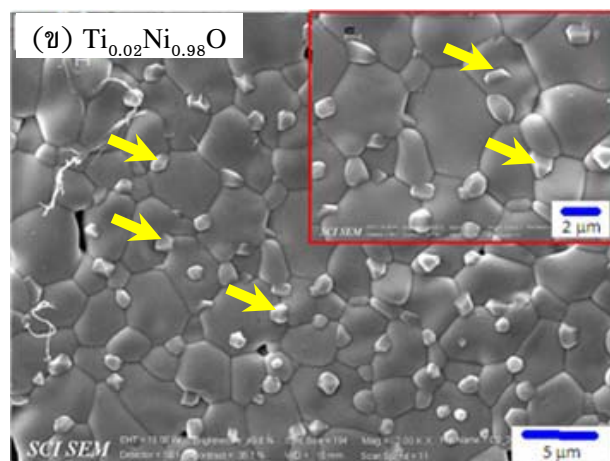
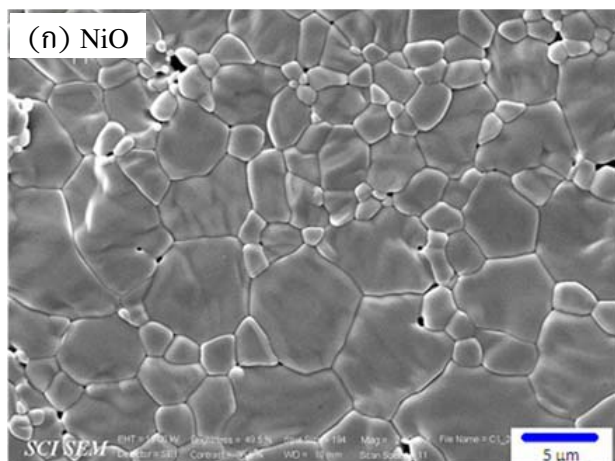
เมื่อโดป 5 mol % Li เข้าไปในวัสดุ $\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$ เกิดเป็นสารประกอบ $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ค) อนุภาคของ NiTiO_3 ที่เคยปรากฏในโครงสร้างไม่สามารถสังเกตเห็นได้ และขนาดของเกรนจะโตขึ้นประมาณ 2 เท่า (จาก 5.5–97 μm) ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ว่า 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 $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}$

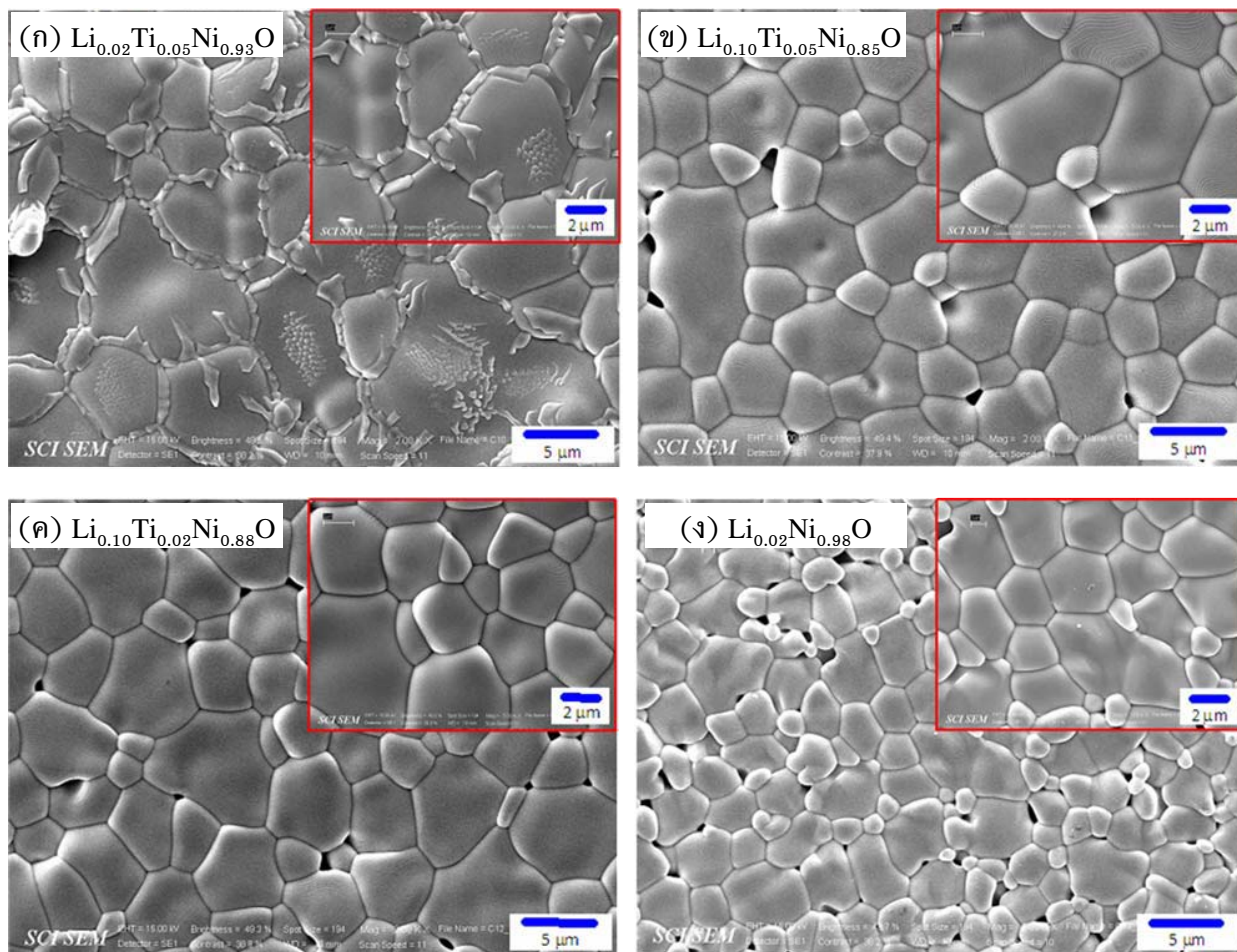
เมื่อพิจารณาผลของ Li ที่มีต่อการกระจายตัวของเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ดังแสดงในภาพที่ 4.25(ก) สำหรับวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ พบว่า NiTiO_3 มีการกระจายตัวตามขอบเกรนทำให้ขอบเกรนมีความหนาประมาณ 0.5–1.0 μm เมื่อเพิ่มปริมาณของ Li จาก 2–5 mol % (ดังแสดงในภาพที่ 4.24(ง) 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 ดังกล่าวนี้อีกกล่าวคือ 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

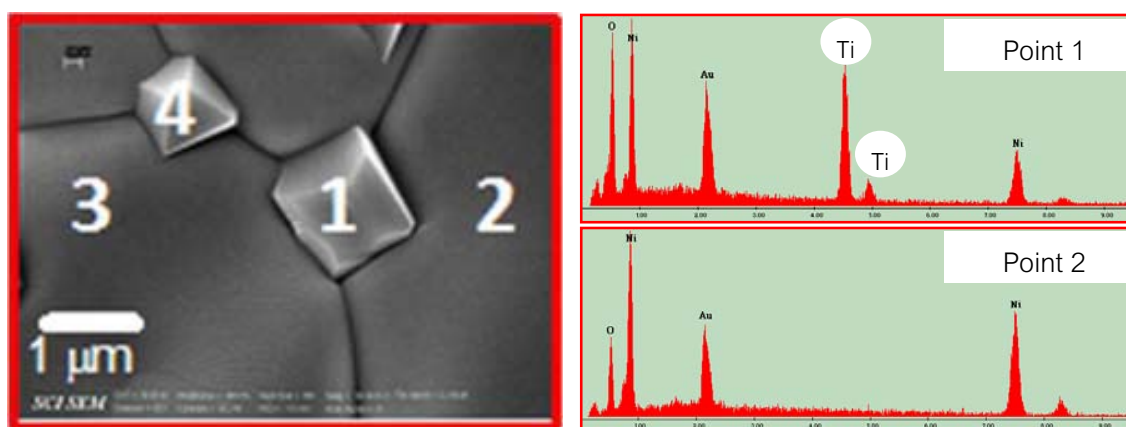
สำหรับการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางจุลภากดังกล่าวนี้อาจอธิบายได้โดยการเผาผนึกแบบเฟสของเหลว (Liquid-phase sintering) ซึ่งเป็นกระบวนการเผาผนึกที่ทำให้วัสดุมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีอัตราการเผาผนึกเพิ่มมากขึ้น การเกิดของเหลวในโครงสร้างทางจุลภาคจะส่งผลโดยตรงต่อการแพร่ของไอออนต่าง ๆ ในวัสดุ ซึ่งการแพร่ของไอออนจะส่งผลต่อเนื่องถึงอัตราการเผาผนึกของวัสดุ 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 ดังนั้นของเหลวมีปริมาณที่น้อยและไม่เพียงพอที่จะออกแรงผลักให้อนุภาคของ 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
Ti _{0.02} Ni _{0.98} O	4.178±0.002	~5.55
Ti _{0.05} Ni _{0.95} O	4.179±0.002	~3.21
Ti _{0.10} Ni _{0.90} O	4.178±0.001	~2.75
Ti _{0.15} Ni _{0.85} O	4.178±0.001	~3.03
Li _{0.05} Ti _{0.02} Ni _{0.93} O	4.176±0.001	9.72
Li _{0.05} Ti _{0.05} Ni _{0.90} O	4.175±0.001	9.93
Li _{0.05} Ti _{0.10} Ni _{0.85} O	4.175±0.001	10.47
Li _{0.05} Ti _{0.15} Ni _{0.80} O	4.176±0.001	10.68
Li _{0.10} Ti _{0.02} Ni _{0.88} O	4.175±0.001	5.85
Li _{0.10} Ti _{0.05} Ni _{0.85} O	4.173±0.001	6.90
Li _{0.02} Ti _{0.05} Ni _{0.93} O	4.177±0.002	8.98

B. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO

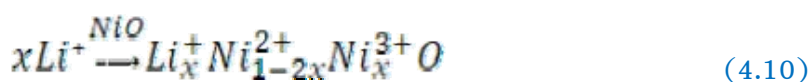
จากการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค XRD, SEM และ EDS ผลการทดลองพบว่าการแทนที่ของ Ti ในโครงสร้างผลึกสามารถเพิ่มขีดความสามารถได้โดยการเพิ่มปริมาณของ Li ที่ใช้โดป ดังนั้น Ti ทั้งส่วนที่แทนที่จริงในโครงสร้างผลึก และส่วนที่รวมตัวกับ NiO เกิดเป็นเฟสเจือปนของ NiTiO_3 ควรส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก 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

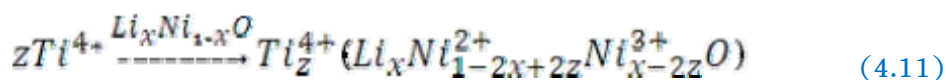
การโพลาริเซชันแบบ interfacial คือเมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุจะทำให้ประจุไฟฟ้ามีการสะสมที่ขอบเกรน เกิดเป็นการโพลาริเซชันแบบดังกล่าวนี้ และส่งผลโดยตรงต่อการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก LTNO ด้วยเหตุดังกล่าวนี้ เมื่อเพิ่มปริมาณการโดปของ Li ลงไปในวัสดุเซรามิก LTNO ประจุอิสระภายในเกรน ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของ 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



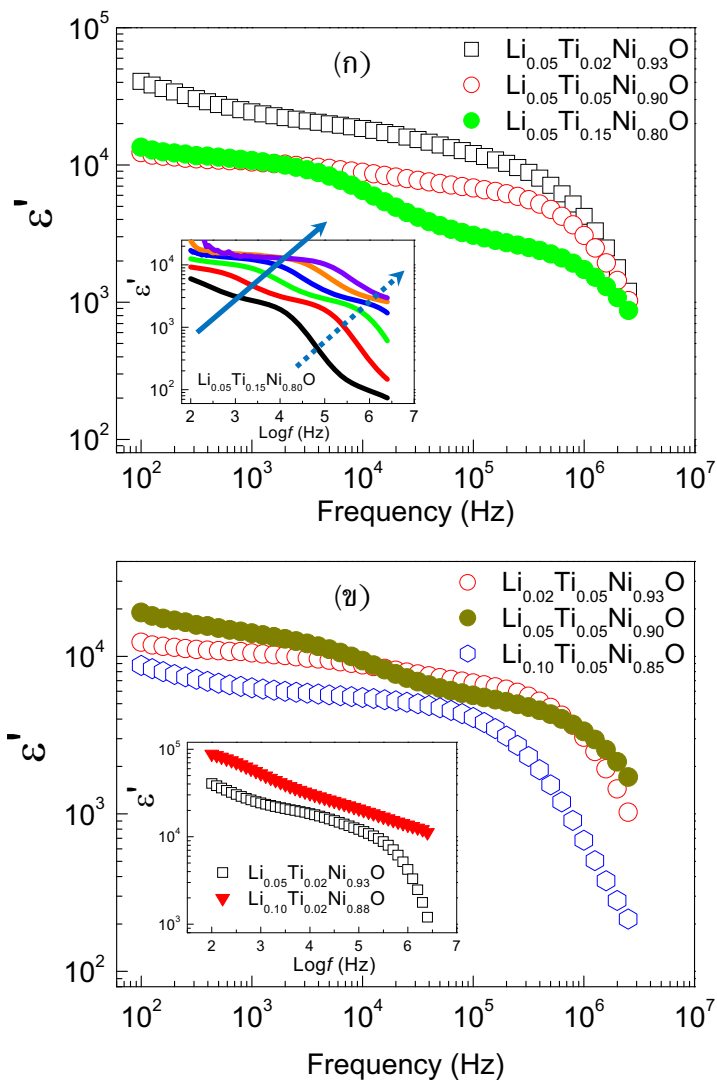
จากสมการ การโดป Li^+ 1 ไอออน จะเหนี่ยวนำให้ Ni^{2+} 1 ไอออน กลายเป็น Ni^{3+} 1 ไอออน ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวนี้ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ อิเล็กตรอนจะสามารถกระโดดไป-มาระหว่างตำแหน่งของ

$\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ 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 ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก LTNO จึงลดลงเมื่อจำนวนของ Ti ที่สามารถแทนที่ในโครงสร้างผลึกได้จริงมีปริมาณที่เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าประจุอิสระมีปริมาณลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ Ti ไอออนในโครงสร้างผลึก ด้วยเหตุนี้ ค่า ε' จึงมีค่าน้อยลงเมื่อ Ti เข้าไปอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่มากขึ้น

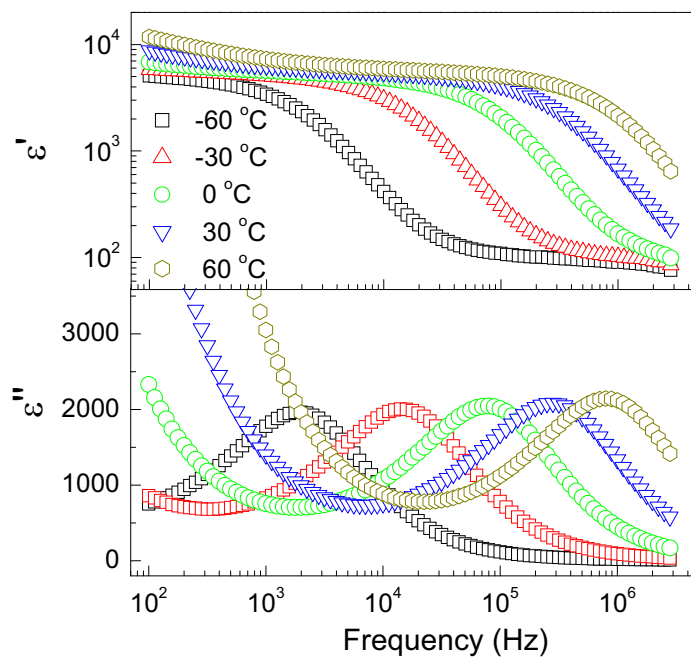
ในการงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ดังแสดงในภาพที่ 4.28 แสดงการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ทั้งช่วงการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ε' และพีคของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ε'' มีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางของความถี่ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 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

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

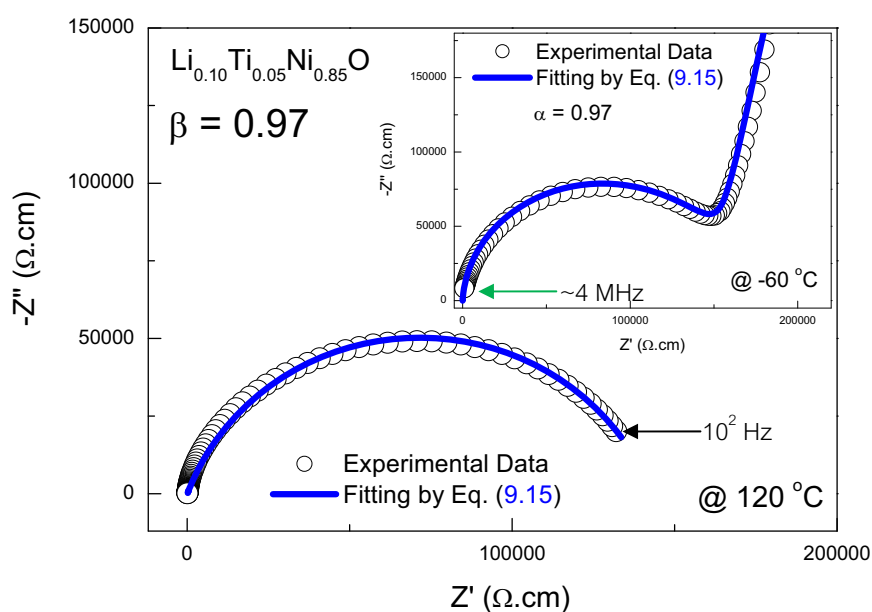
$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (4.13)$$

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

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

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

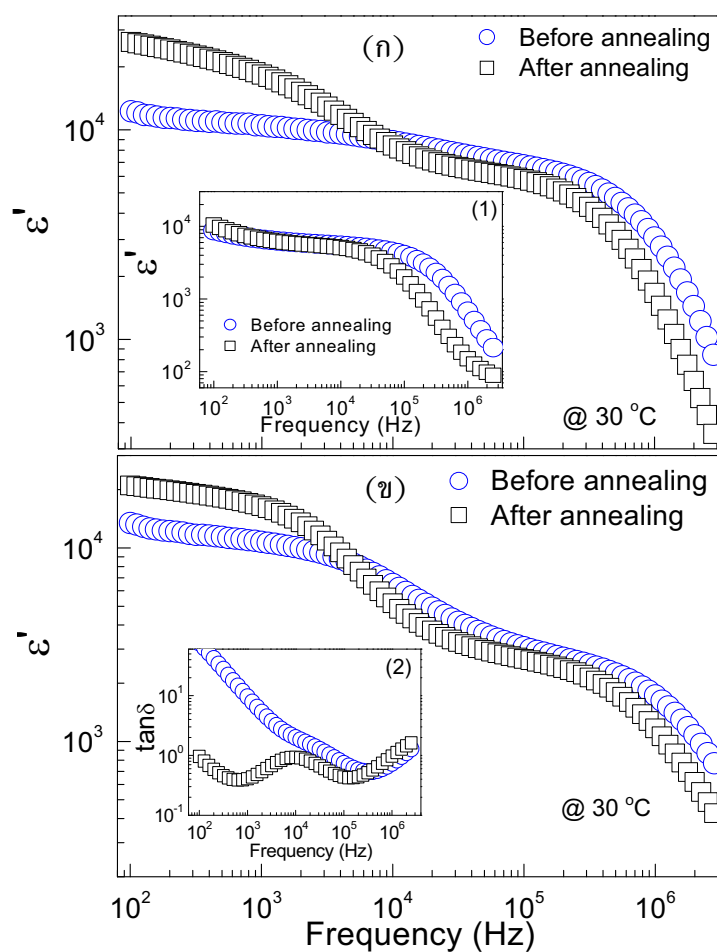
เมื่อ α และ β คือค่าคงที่โดยมีค่าอยู่ในช่วง $0 < \alpha, \beta \leq 1$ แบบจำลองการตอบสนองทางไฟฟ้าในวัสดุที่ประกอบด้วยเกรนและขอบเกรนตามสมการที่ 4.15 สามารถอธิบายผลการทดลองได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในภาพที่ 4.29 นั่นคือแบบจำลองสามารถปรับเทียบให้ตรงกับค่าอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนจากการทดลองได้เป็นอย่างดี ดังนั้นโครงสร้างทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก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



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

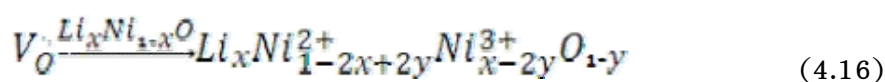
D. ผลของการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก LTNO

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

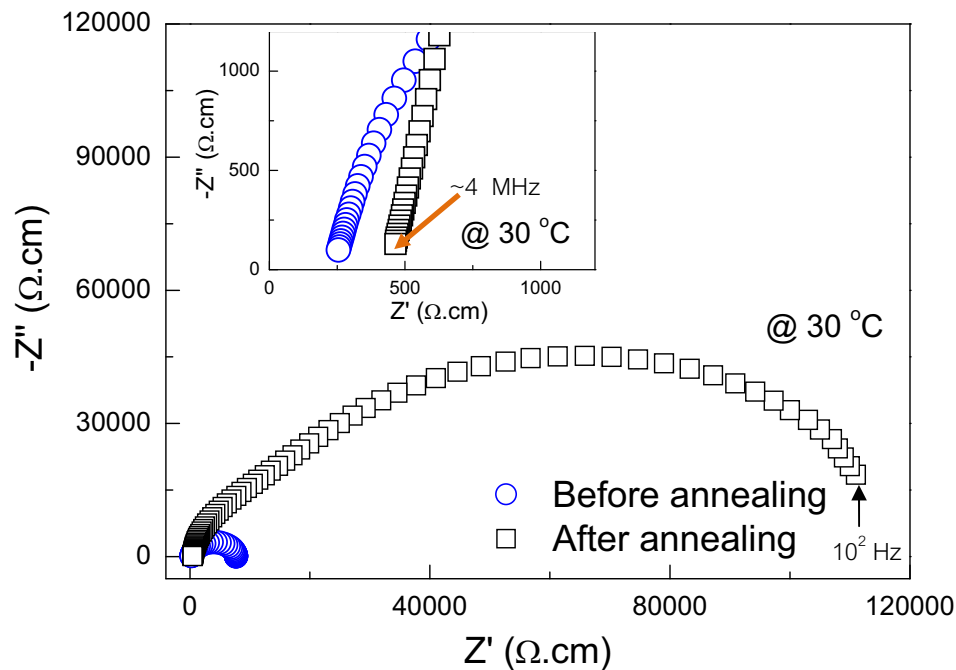
จากผลการทดลองพบว่า การอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก ผลการทดลองพบสิ่งที่น่าสนใจคือ ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงความถี่ต่ำ (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 ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างได้มีผลต่อพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO ด้วย ผลการศึกษาศสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก LTNO โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.31 พบว่า หลังจากการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ค่าความต้านทานรวมของวัสดุเซรามิกจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็นอย่างมาก และค่าความต้านทานภายในเกรนยังมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ผลการทดลองดังกล่าวนี้ได้สนับสนุนผลการทดลองในส่วนสมบัติทางไดอิเล็กตริกดังที่ได้อธิบายมาก่อนหน้านี้ ในวัสดุเซรามิก LTNO ค่าความต้านทานรวมและความต้านทานไฟฟ้า

ภายในเกรนจะมีค่าเพิ่มขึ้น (สภาพนำไฟฟ้าลดลง) เมื่อเพิ่มปริมาณของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้าง ซึ่งเกิดจากกระบวนการชดเชยของประจุไฟฟ้าเพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าภายในวัสดุเซรามิก

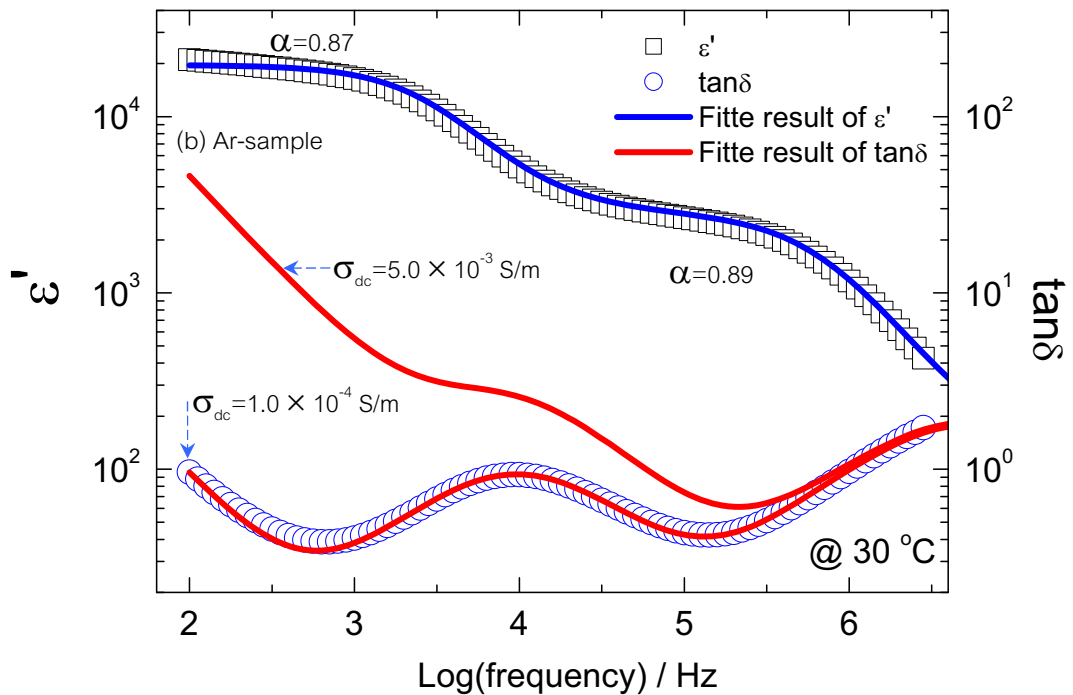


ภาพที่ 4.31 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ที่อุณหภูมิห้อง ภาพแทรกแสดงอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนในช่วงความถี่สูงซึ่งบ่งชี้ถึงสภาพต้านทานไฟฟ้าภายในเกรน

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

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

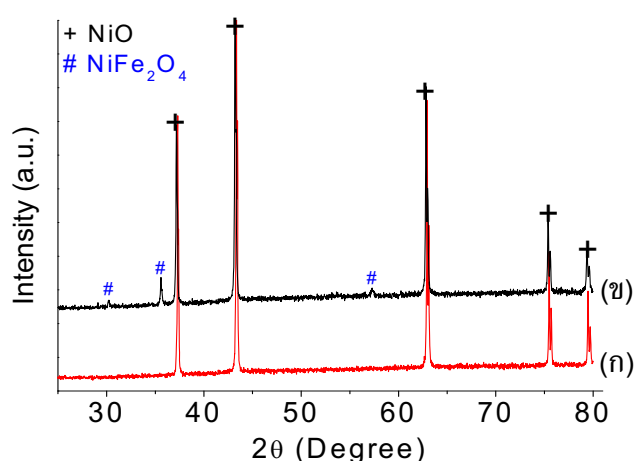
เมื่อ ε'_s และ ε'_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง ตามลำดับ จากภาพที่ 4.32 จะเห็นได้ว่า สภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงสามารถส่งผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LTNO เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ผลการเปรียบเทียบแบบจำลองตามสมการที่ 4.17 กับผลการทดลอง พบว่า ค่า σ_{dc} 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



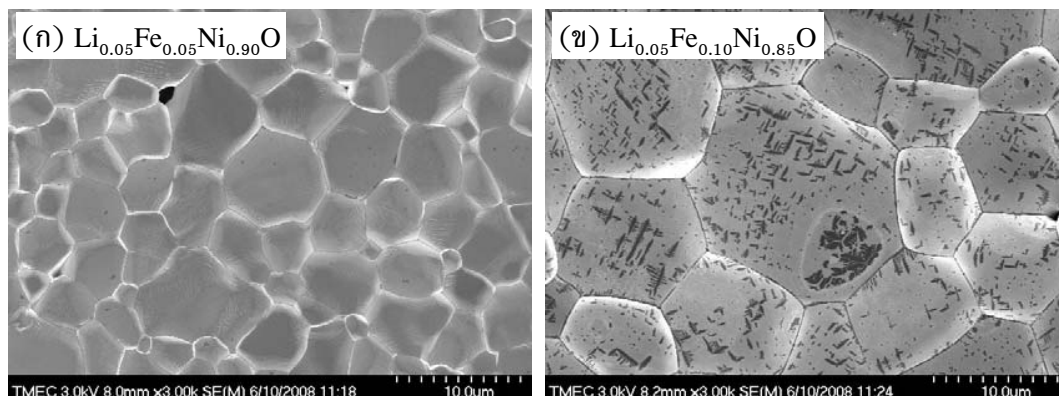
ภาพที่ 4.32 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ε' และค่า $\tan\delta$ ที่อุณหภูมิ 30 °C ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เส้นทึบสีแดงและสีน้ำเงิน ได้จากการปรับเทียบจากสมการ 4.17

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