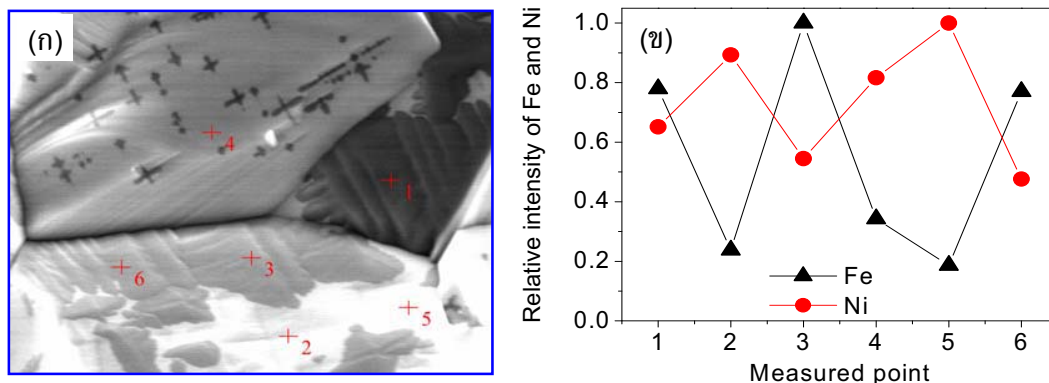
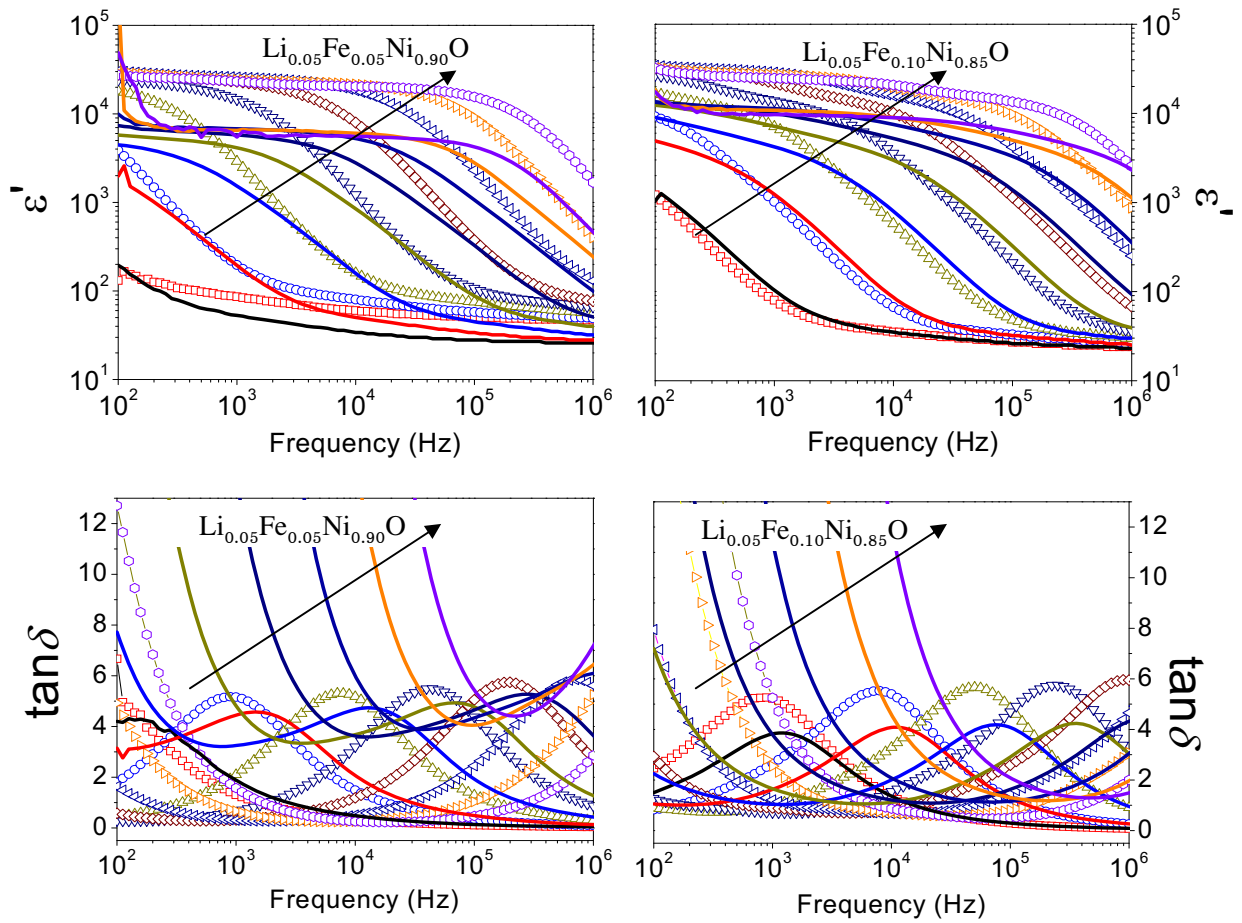




ภาพที่ 4.35 (ก) ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวรอยหักในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ (ข) ปริมาณสัมพัทธ์ของ Fe ที่ใช้โด๊ปใน NiO และ Ni ที่จุดต่างๆ ทดสอบโดยเทคนิค EDS

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

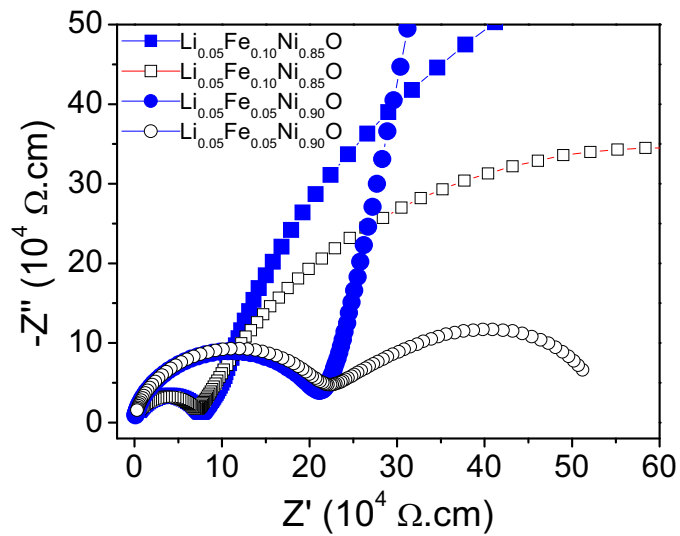


ภาพที่ 4.36 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ที่ไม่ผ่านการขัดผิวหน้า (สัญลักษณ์ต่างๆ) และผ่านการขัดผิวหน้า (เส้นทึบสีต่างๆ) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น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

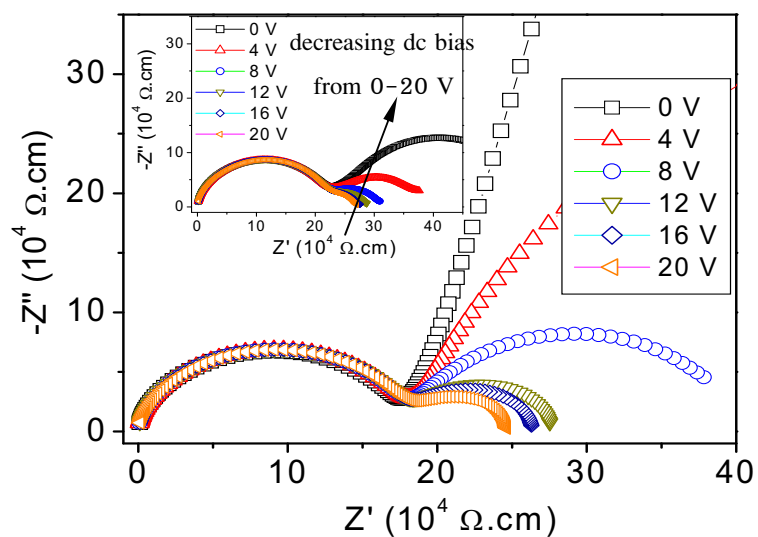
เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ งานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Impedance spectroscopy) ในการศึกษาสมบัติดังกล่าวนี้ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.37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

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

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

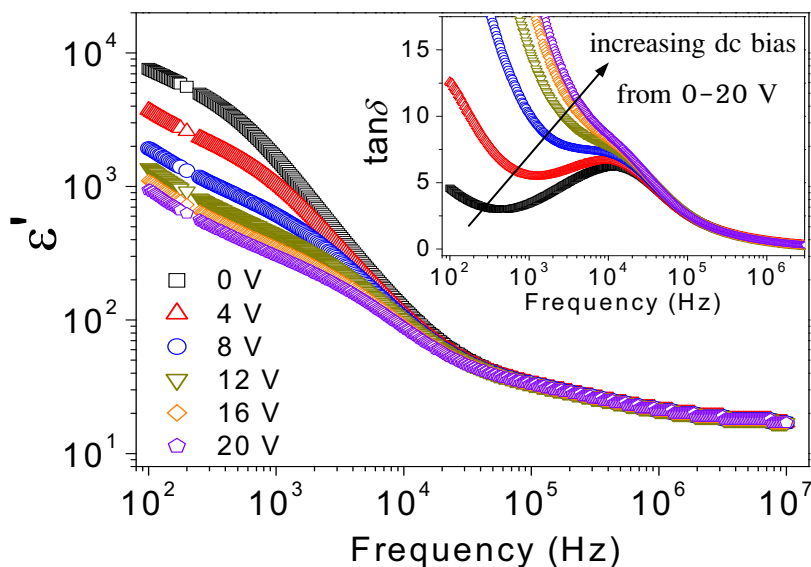


ภาพที่ 4.37 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุตัวอย่าง as-sample และ polished-sample ที่อุณหภูมิห้อง สัญลักษณ์ที่บ่งชี้สีน้ำเงินและสัญลักษณ์โปร่งสีขาวแทนวัสดุเซรามิก LFNO ก่อนและหลังขัดผิวหน้าตามลำดับ



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

งานวิจัยในส่วนนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก LFNO ดังแสดงในภาพที่ 4.38 และ 4.38 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง รัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์ที่เกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าในส่วน of ชั้นฉนวนมีขนาดเล็กลง บ่งชี้ได้อย่างชัดเจนถึงการลดลงของความต้านทานไฟฟ้าของขอบเกรนและชั้นผิวหน้าวัสดุเซรามิก LFNO อย่างไรก็ตามแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดรัศมีของครึ่งวงกลมอิมพีแดนซ์เล็ก (ใกล้จุดกำเนิด) ซึ่งเกิดจากการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรน ผลการทดลองดังกล่าวนี้แสดงได้ว่าความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุเซรามิก LFNO $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ไม่เปลี่ยนแปลงกับแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ให้ระหว่าง 0-20 V จากการศึกษาค่าของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก ดังแสดงในภาพที่ 4.38 พบว่าค่า ϵ' ที่ความถี่ต่ำกว่า 10^4 Hz ของวัสดุเซรามิก LFNO มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มขนาดของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง และจากภาพแทรกของภาพที่ 4.38 พบว่าค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำกว่าพิกของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ผลการทดลองทั้งสองนี้สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงกับวัสดุเซรามิก LFNO ประจุที่มีการสะสมที่ขอบเกรนบางส่วนสามารถเคลื่อนที่ข้ามกำแพงศักย์ที่ขอบเกรนได้ ดังนั้นประจุที่สะสมที่บริเวณขอบเกรนจะมีจำนวนลดน้อยลง ส่งผลให้ขนาดของการโพลาไรเซชันลดลงซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของค่า ϵ' เมื่อพิจารณาประจุในส่วนที่มีพลังงานมากพอที่จะสามารถข้ามกำแพงศักย์ของขอบเกรนได้ ประจุอิสระเหล่านี้จะมีผลทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยรวมของวัสดุ เซรามิก LFNO เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของสภาพนำไฟฟ้างานี้ได้ส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่า $\tan\delta$ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก

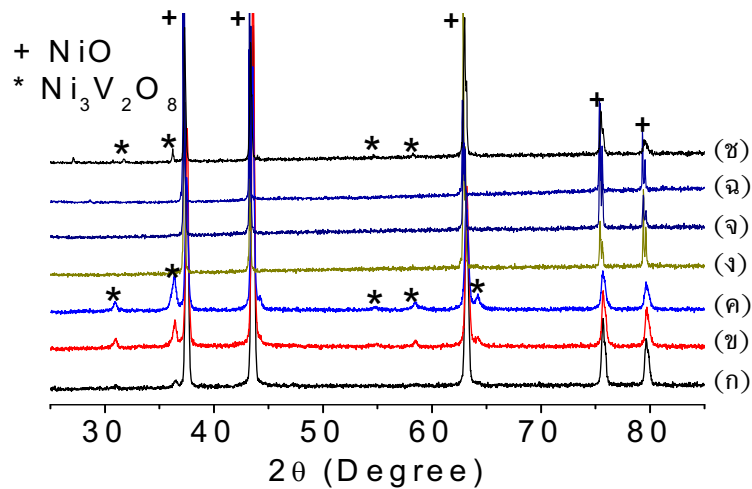


ภาพที่ 4.39 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริก (ϵ' และ $\tan\delta$) ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ หลังขัดผิวหน้า

4.2.1.3 (Li, V) โดป NiO (LVNO)

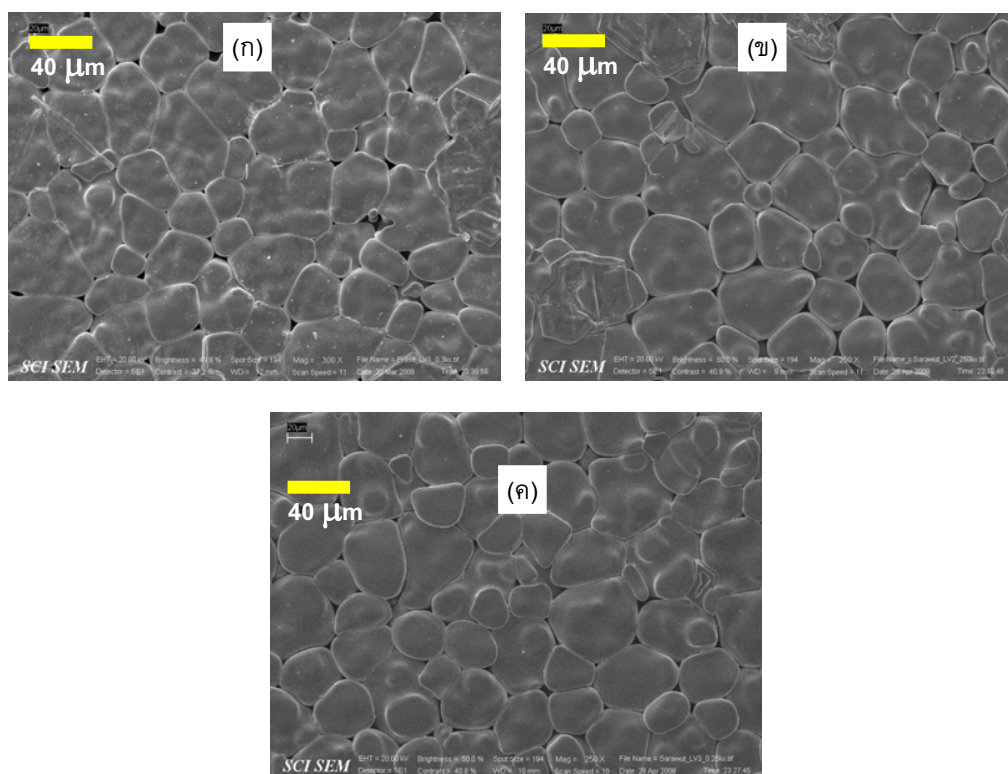
นอกเหนือจากวัสดุเซรามิกกลุ่ม (Li, Ti)NiO และ (Li, Fe)NiO ที่แสดงสมบัติทางโจอันต์ไดอิเล็กตริกแล้ว งานวิจัยนี้ได้พบว่าวัสดุเซรามิกกลุ่ม (Li, V)NiO เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่า ϵ' ที่สูงมาก เช่นเดียวกันกับวัสดุเซรามิกทั้งสองกลุ่มที่ได้กล่าวมาในสองหัวข้อที่ผ่านมา งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติทางทางไดอิเล็กตริก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

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



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

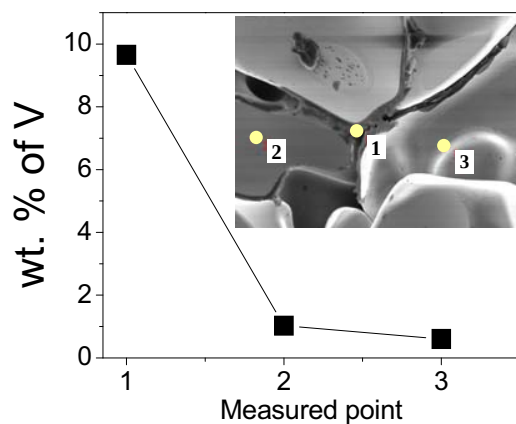
จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ พบว่าวัสดุเซรามิกมีโครงสร้างในลักษณะของเกรนและขอบเกรน ดังแสดงในภาพแทรกของภาพที่ 4.14 ขนาดโดยเฉลี่ยของเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$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



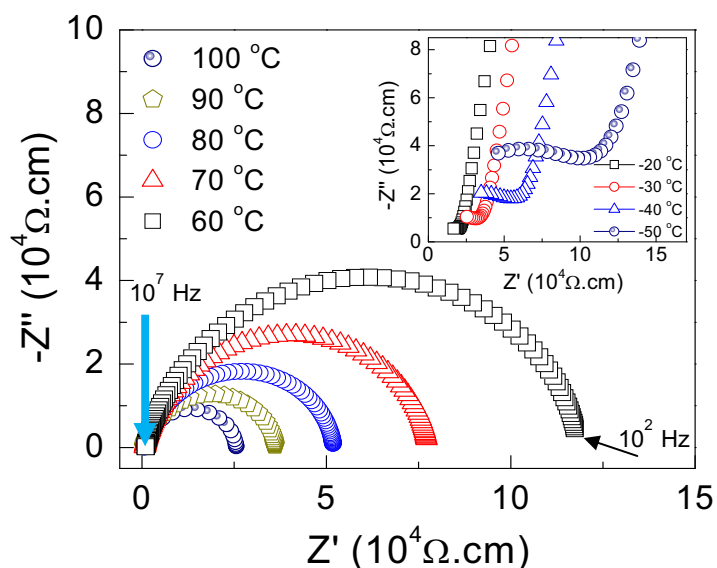
ภาพที่ 4.41 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (ข) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ และ (ค) $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$

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

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



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



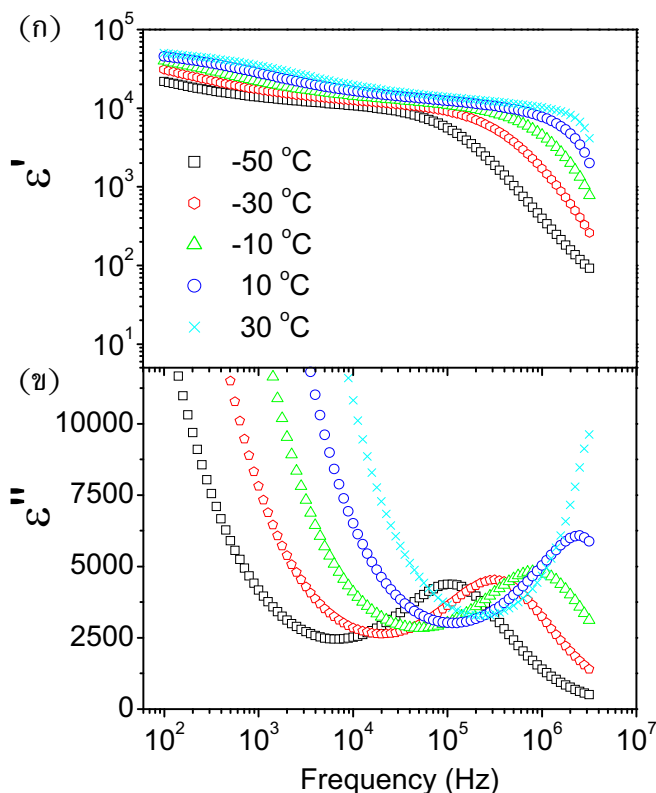
ภาพที่ 4.43 อิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ 60–100 °C และภาพแทรกแสดงอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ -50 – -20 °C

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

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

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

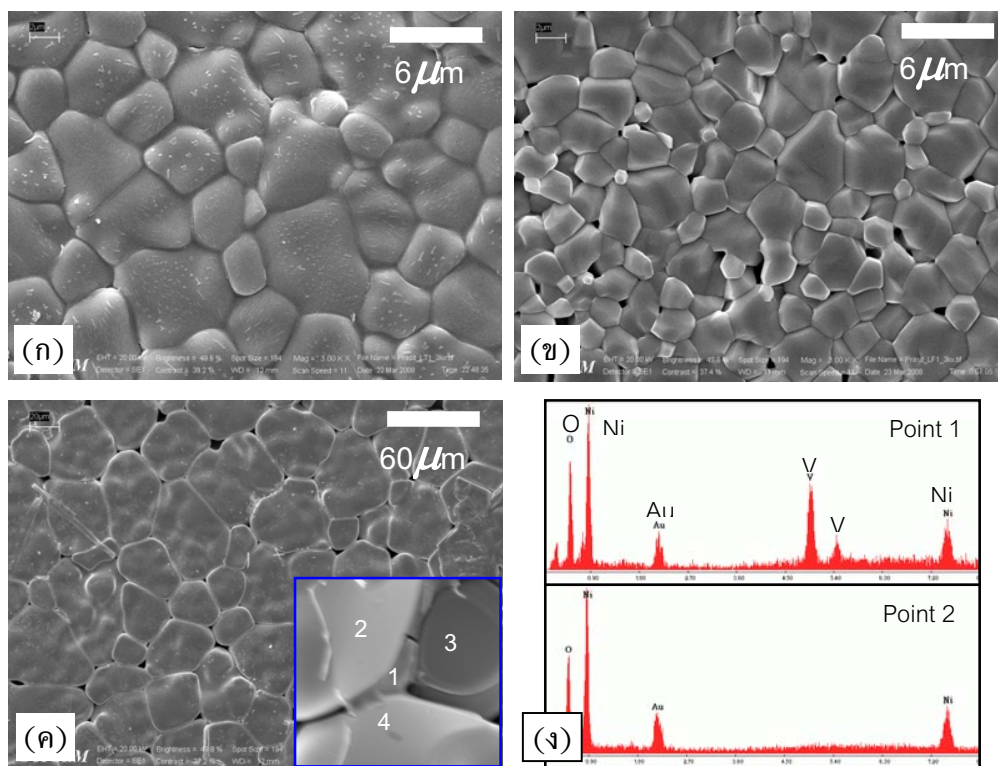
จากผลการศึกษาพฤติกรรมการณ์การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีพอร์ลิเมอร์ ไพโรไลซิส ดังแสดงในภาพที่ 4.44 พบว่า ค่า ϵ' ในช่วงความถี่ต่ำกว่า 10^5 Hz ที่ค่าเปลี่ยนแปลงกับความถี่น้อยมาก และช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก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



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

4.2.1.4 อิทธิพลของการโดป NiO ด้วยไอออนต่างๆ ที่มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดต่างกัน

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



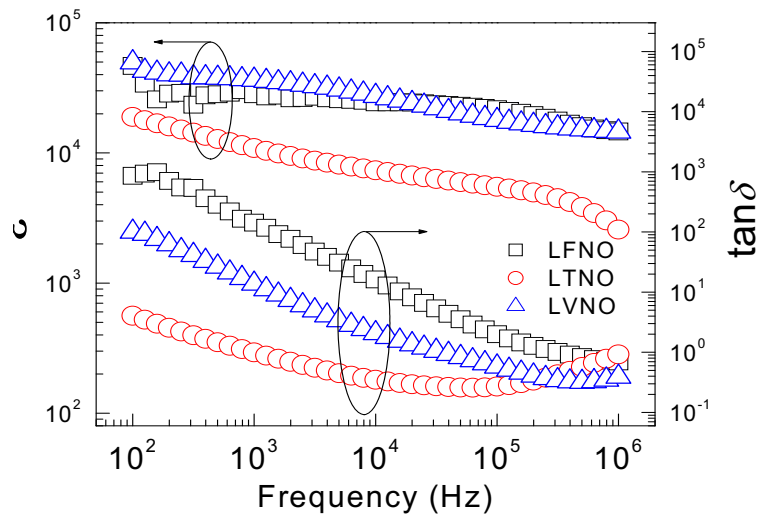
ภาพที่ 4.45 (ก) (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{V}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ตามลำดับ และ (ง) แสดงสเปกตรัมของ EDS ที่ทดสอบที่บริเวณเกรนและขอบเกรนของวัสดุเซรามิก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

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

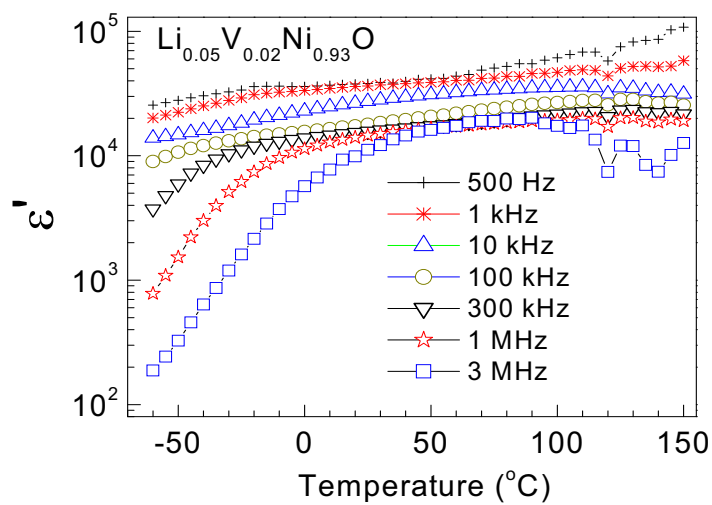
วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ประมาณ 10 เท่า จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ สามารถสรุปได้ว่าการโด๊ปไอออนต่างๆ ของ Ti^{4+} , Fe^{3+} และ V^{5+} ใน NiO ได้ส่งผลอย่างมากต่อลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิกโพลีคริสตัลไลน์กลุ่ม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

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

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



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



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

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

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

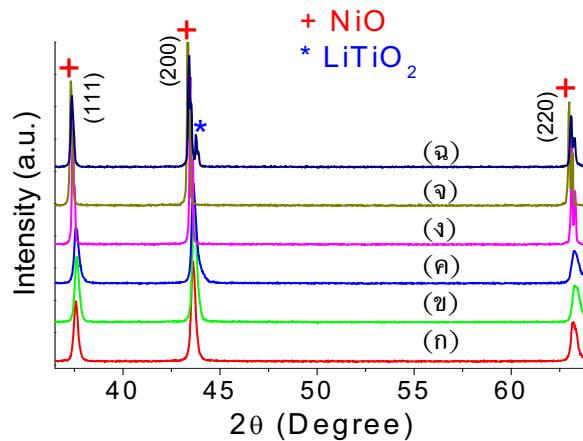
ผลการทดลองที่สำคัญสรุปได้ดังตารางที่ 4.5 การโด๊ปไอออนของ Ti, Fe และ V ร่วมกับ Li ใน NiO ได้มีผลอย่างมากต่อโครงสร้างทางจุลภาค ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO จากตารางที่ 4.5 พบว่า ค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ มีค่าต่ำที่สุด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

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

4.2.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอ

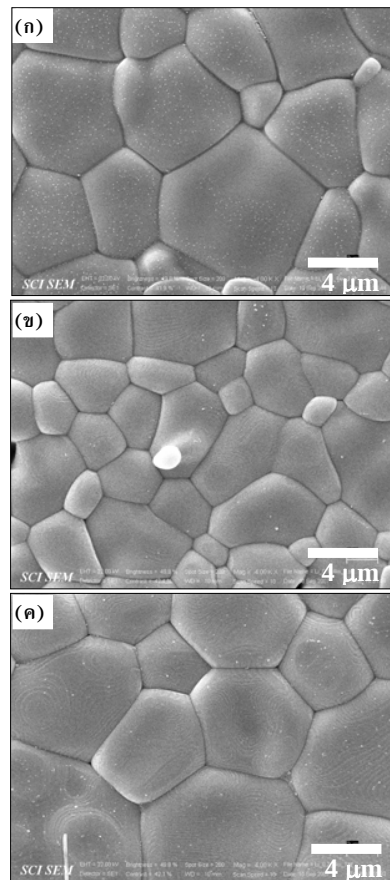
4.2.2.1 (Li, Ti) โดป NiO (LTNO)

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

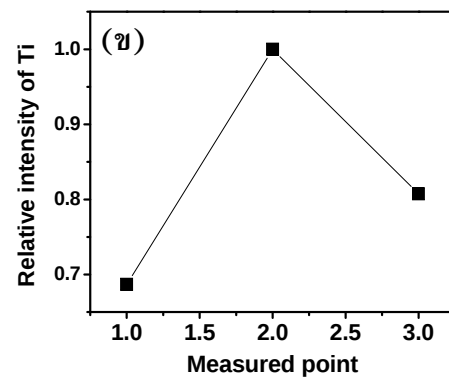
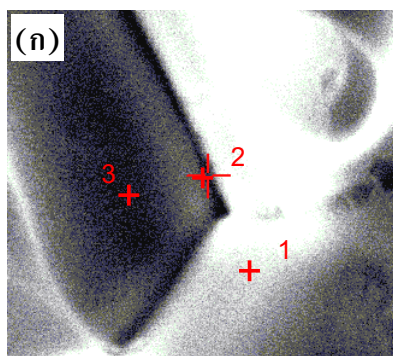


ภาพที่ 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (ก)–(ค) วัสดุผง และ (ง)–(จ) วัสดุเซรามิก สำหรับวัสดุตัวอย่าง $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$ และ $\text{Li}_{0.20}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{O}$ ตามลำดับ

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



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

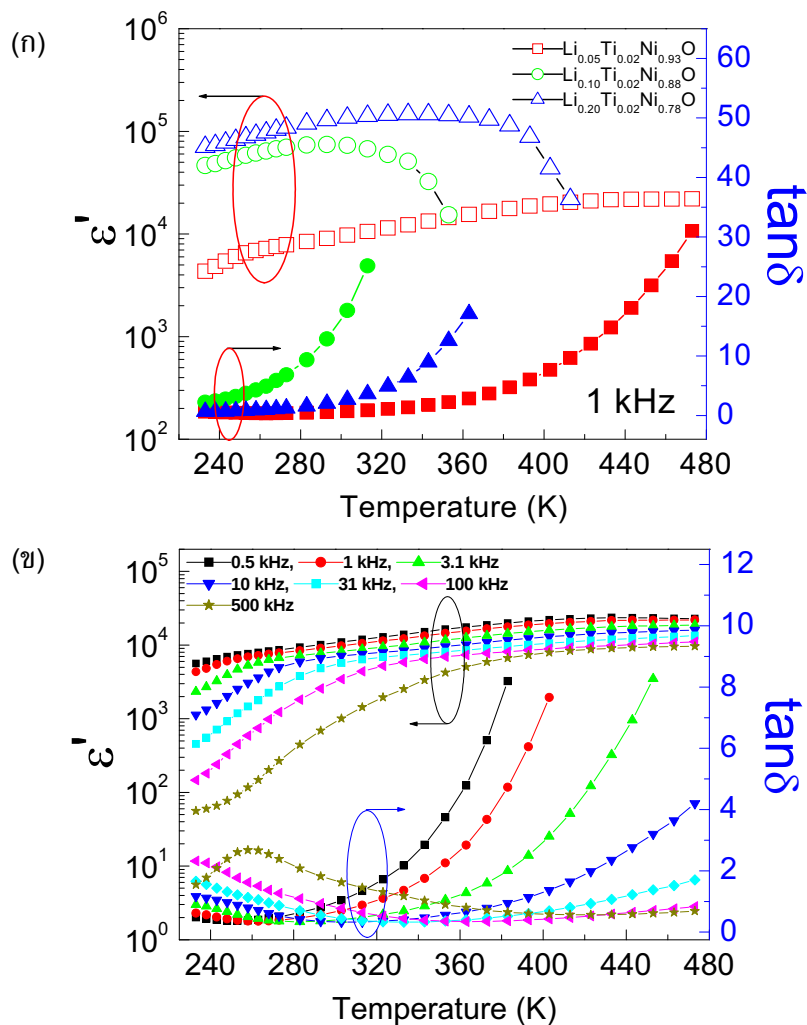


ภาพที่ 4.50 (ก) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวรอยหักของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ และ (ข) แสดงปริมาณของ สัมพัทธ์ Ti ที่บริเวณเกรนและขอบเกรน

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

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

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



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

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

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

และ

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

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

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

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

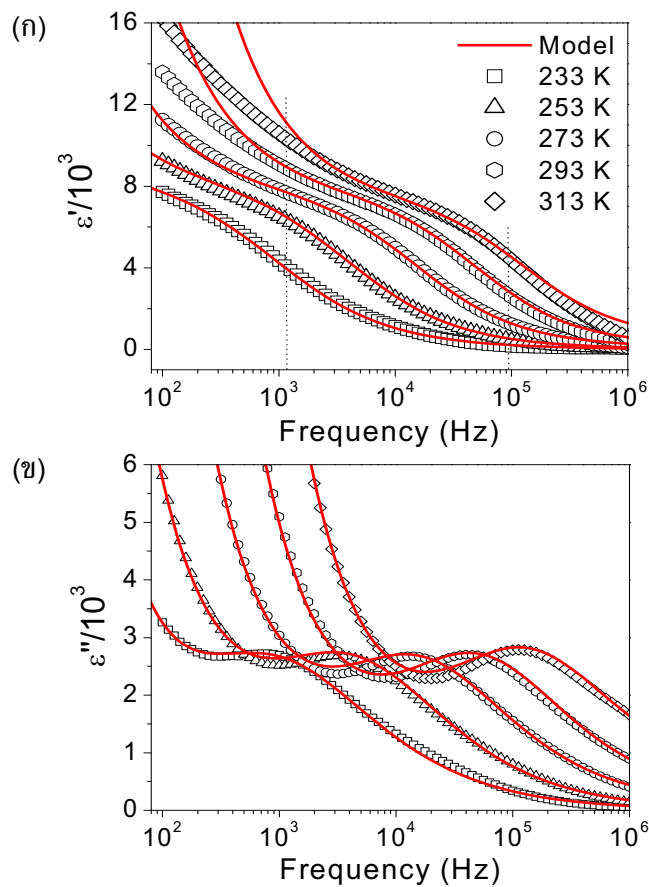
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)\}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} + \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (4.21)$$

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

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

ตารางที่ 4.6 ตัวแปรต่างๆ ที่ได้จากการปรับเทียบแบบจำลองกับข้อมูลการทดลอง

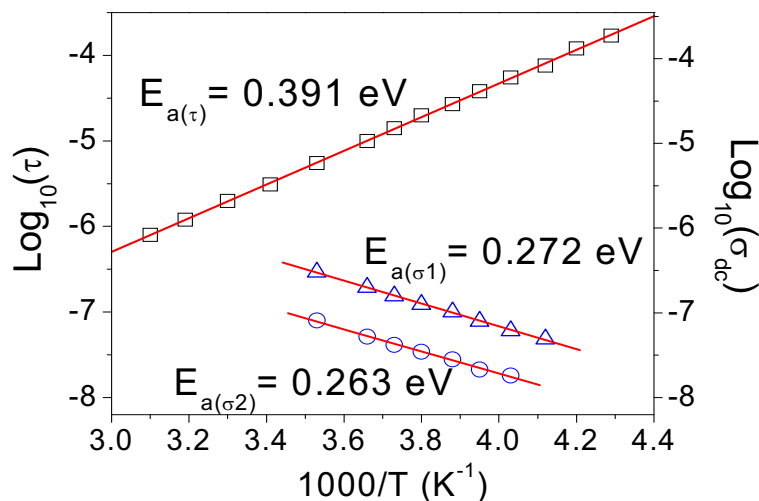
T (K)	$\Delta\varepsilon=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$	α	s	τ (μs)	σ_1 (10^{-4} Sm^{-1})	σ_2 (10^{-4} Sm^{-1})
233	8700	0.340	–	170	–	–
253	8250	0.320	0.8	38	0.080	0.021
273	7800	0.300	0.8	10	0.210	0.053
293	7500	0.280	0.8	3.1	0.460	0.180
313	7000	0.275	0.85	1.2	1.350	0.640



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

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

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



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

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

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

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

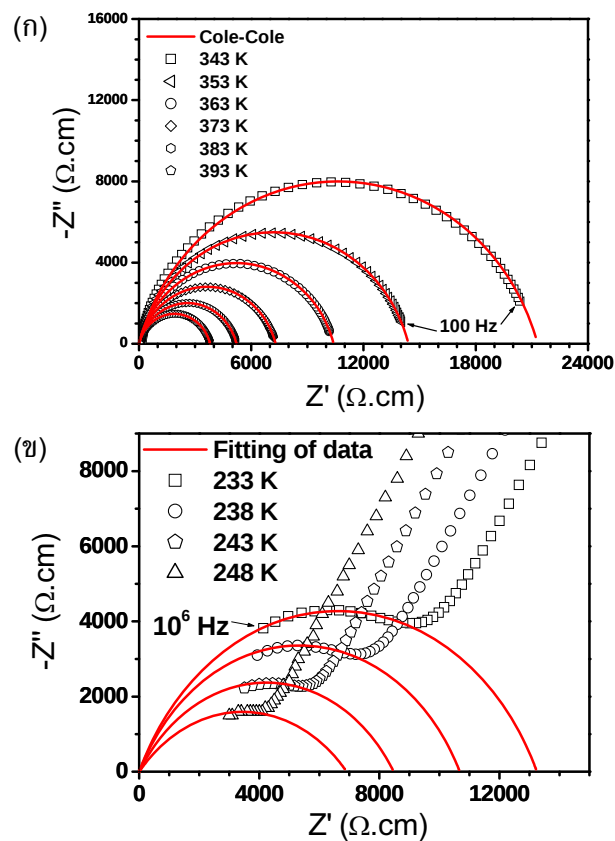
ในการงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.98-x}\text{O}$ โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในส่วนของเกรนและขอบเกรน (Sinclair et al., 2002) อิมพีแดนซ์เชิงซ้อน (Z^*) ของวัสดุตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์

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

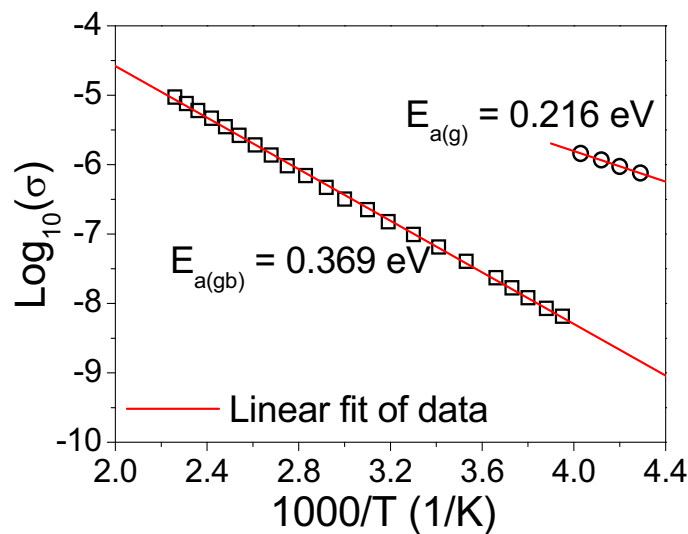
เมื่อ ε' และ ε'' คือส่วนจริงและส่วนจินตภาพของเพอร์มิทิวิตีที่เชิงซ้อน (ε^*) และ ω คือความถี่เชิงมุม ($\omega = 2\pi f$) เมื่อ $j = \sqrt{-1}$ โดยที่ $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ คือตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนานที่กั้นด้วยอากาศ (empty cell capacitance) S คือ พื้นที่ของวัสดุตัวอย่าง และ d คือความหนาของวัสดุตัวอย่าง

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

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



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



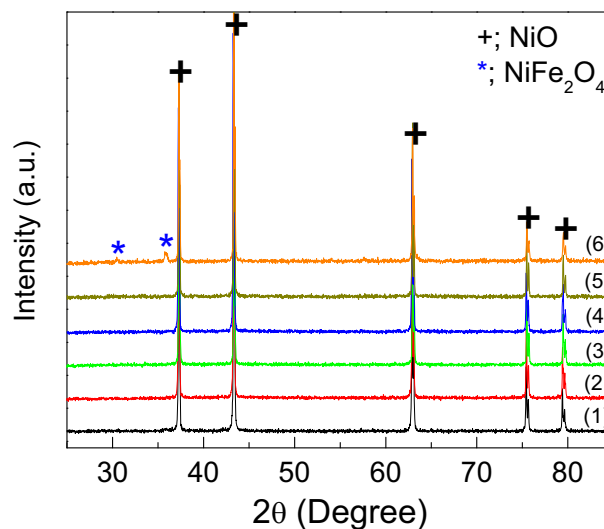
ภาพที่ 4.55 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรนและบริเวณขอบเกรน

4.2.1.2 (Li, Fe) โดป NiO (LFNO)

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

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

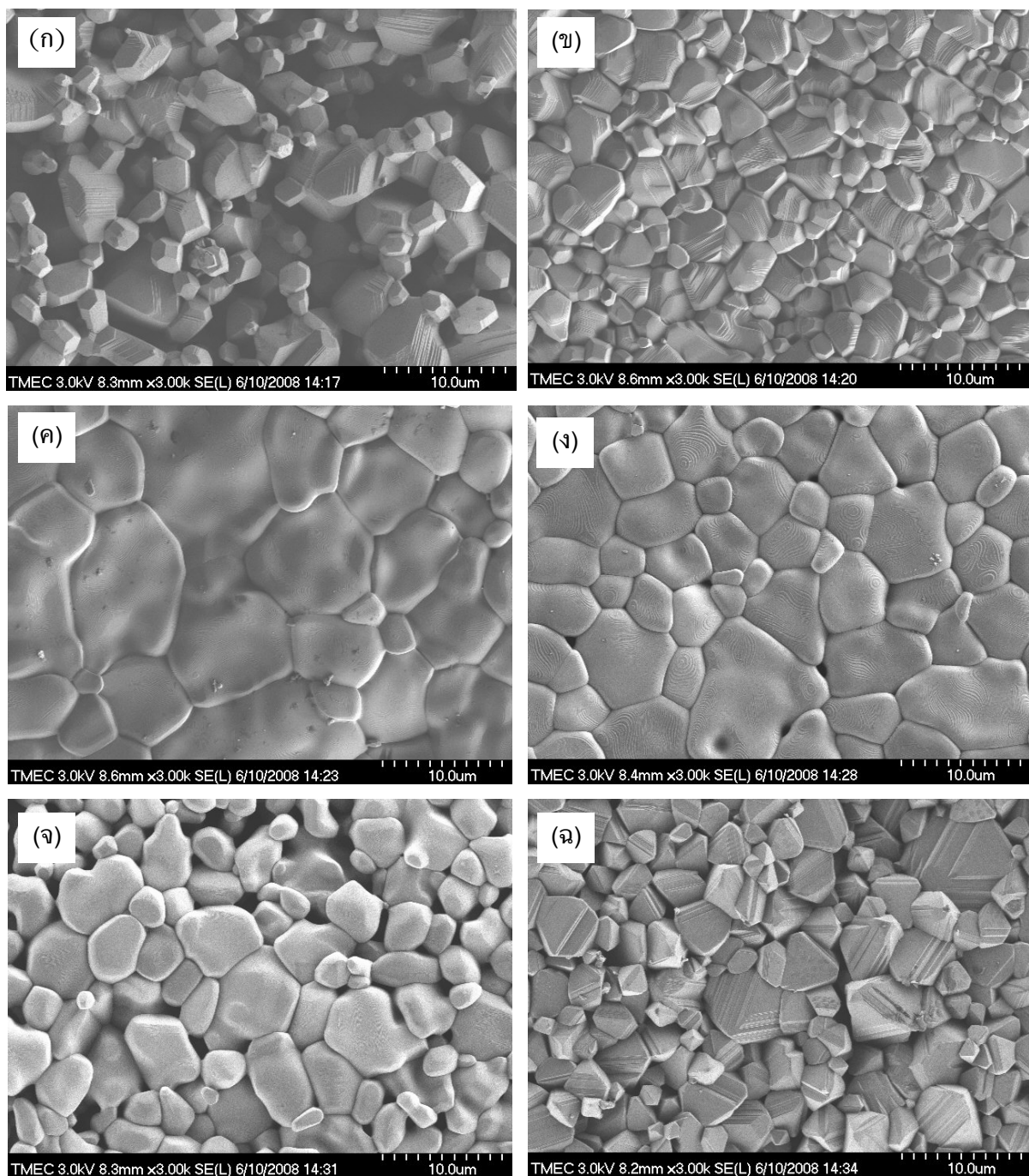
จุลภาคมีความแน่นตัวเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของ Li ที่ใช้โด๊ปเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณของ Fe ที่ใช้โด๊ป ผลการทดลองพบว่า โครงสร้างทางจุลภาคมีรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้าง การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ ดังแสดงในภาพ 4.57(ง)–4.57(จ) เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซ-เจลแบบพีวีเอกับวัสดุเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพ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



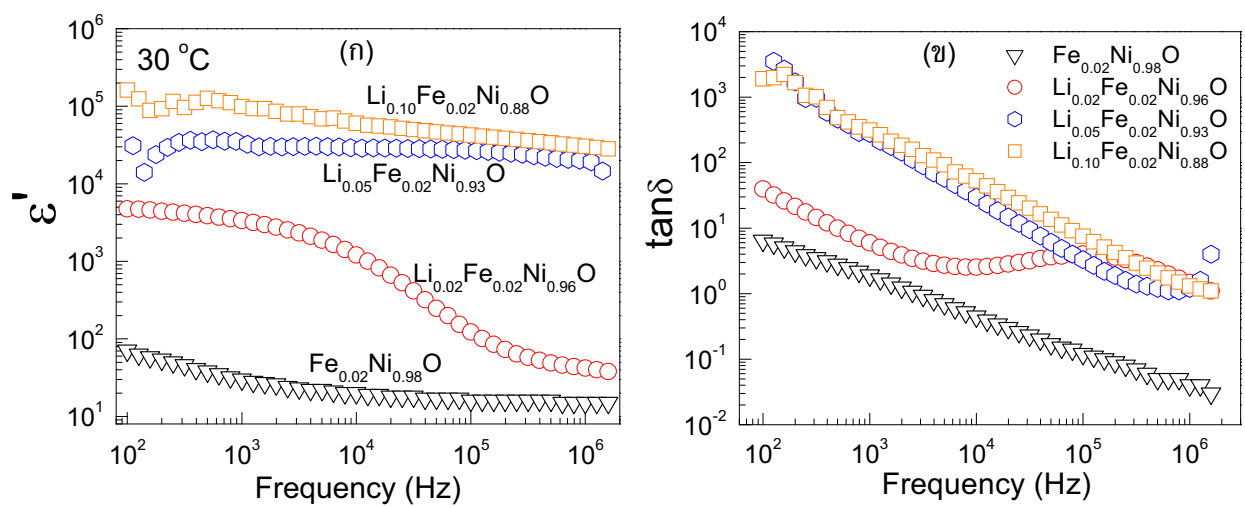
ภาพที่ 4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซเจลแบบพีวีเอ (1) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (2) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (3) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (4) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$,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

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

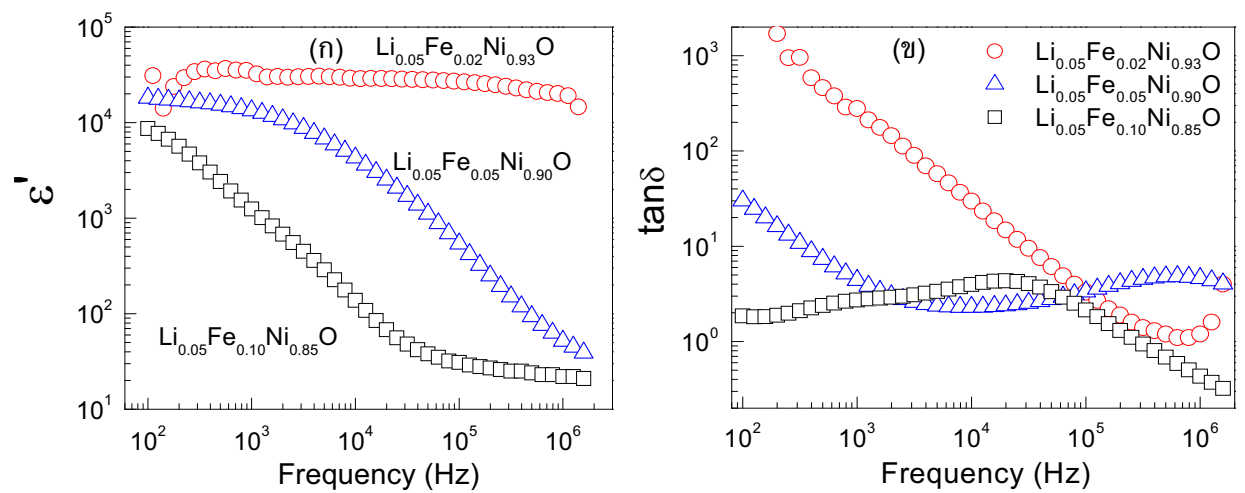
Sample	a (Å)	E_a (eV)	E_g (eV)
$\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$	4.176	0.855	0.643
$\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$	4.176	0.425	0.418
$\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$	4.172	–	–
$\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$	4.177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



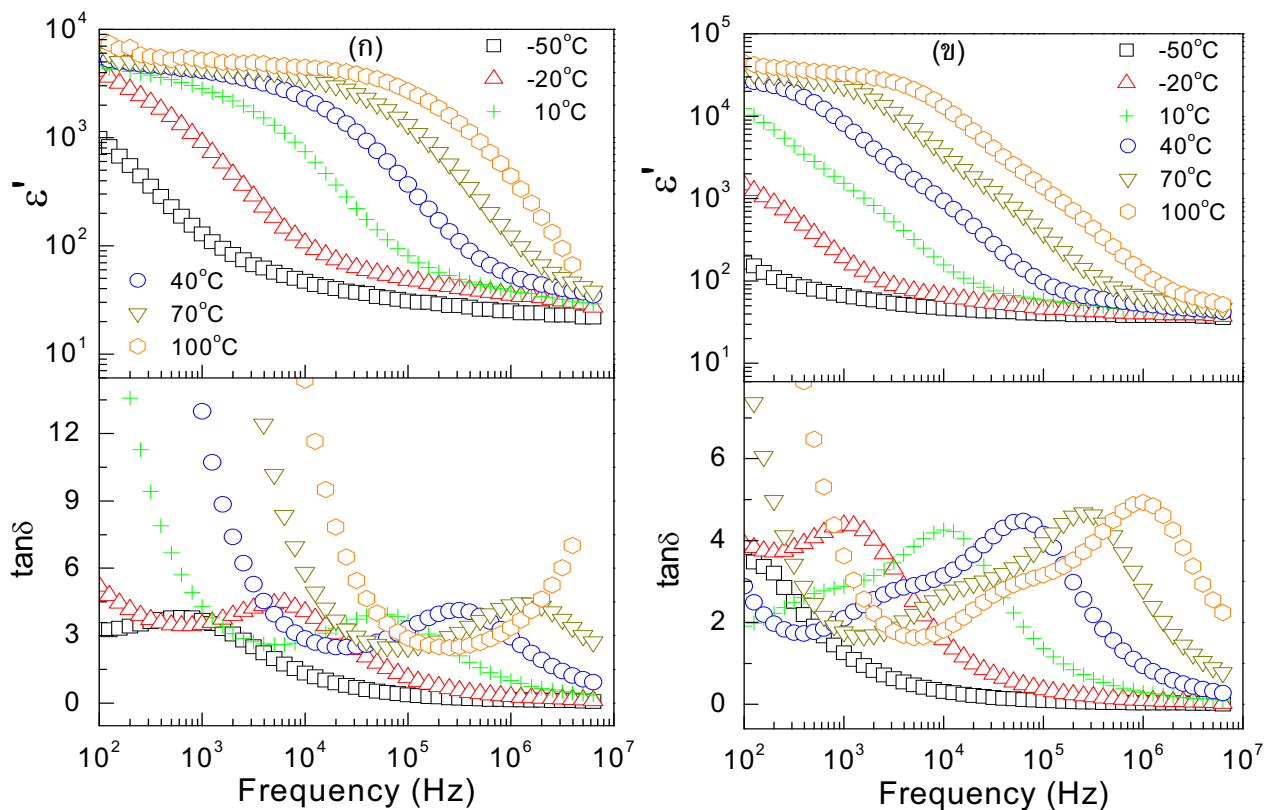
ภาพที่ 4.57 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิก LFNO ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบพืวีเอ ที่โดปด้วย Li และ Ti ในปริมาณต่างๆ คือ (ก) $\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$, (ข) $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.96}\text{O}$, (ค) $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$, (ง) $\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.88}\text{O}$,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



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



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



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

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

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

4.2.3 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน

4.2.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาผนึกต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ

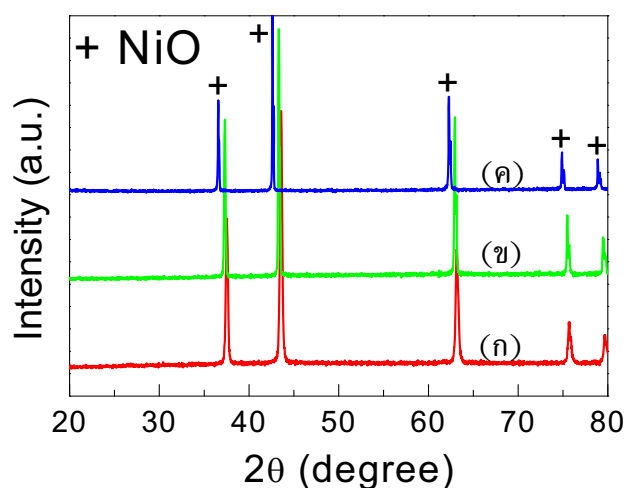
เซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$

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

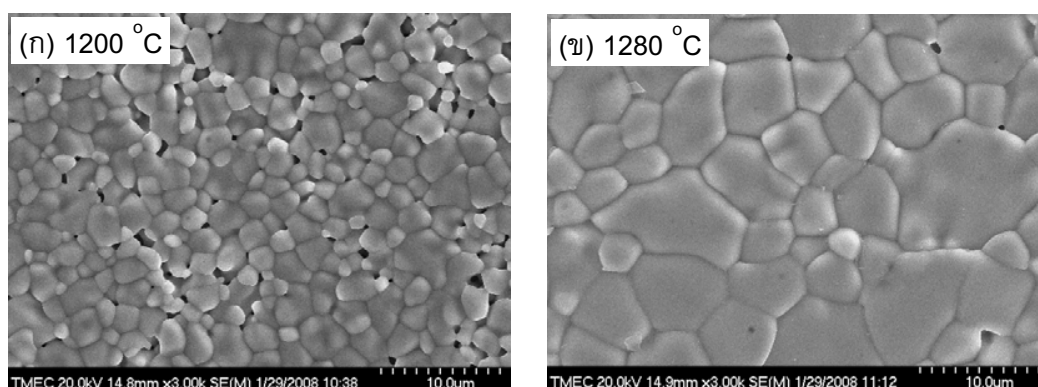
ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1280 °C โดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.61 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในวัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$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

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

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

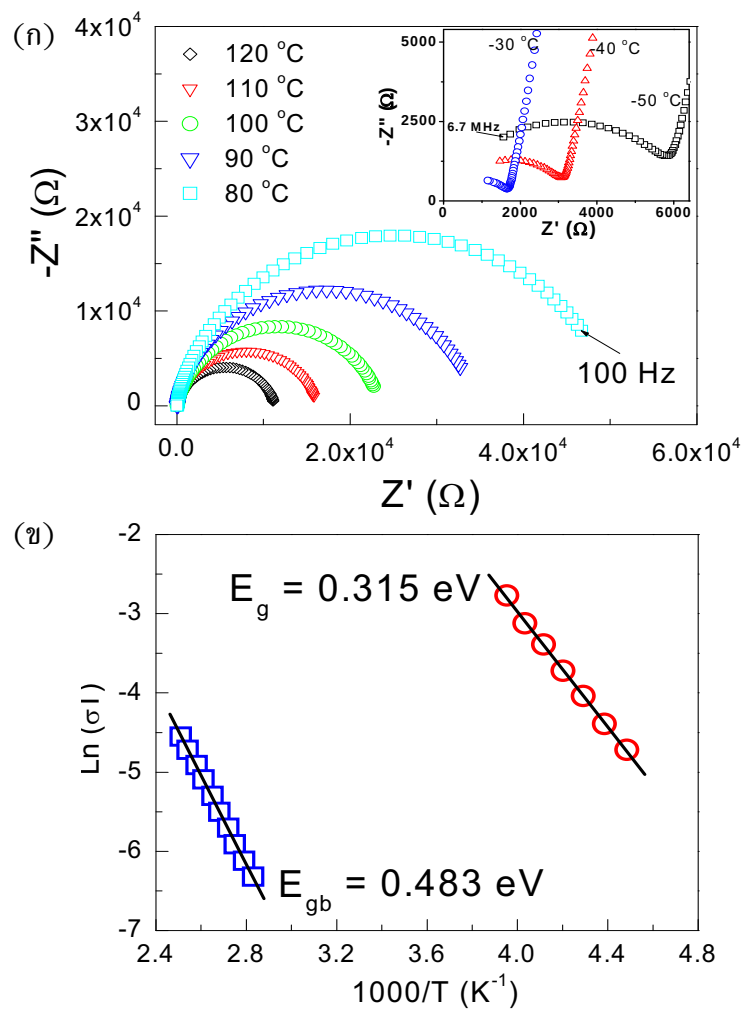


ภาพที่ 4.61 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) วัสดุผงและวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ (ข) 1200 °C และ (ค) 1280 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



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

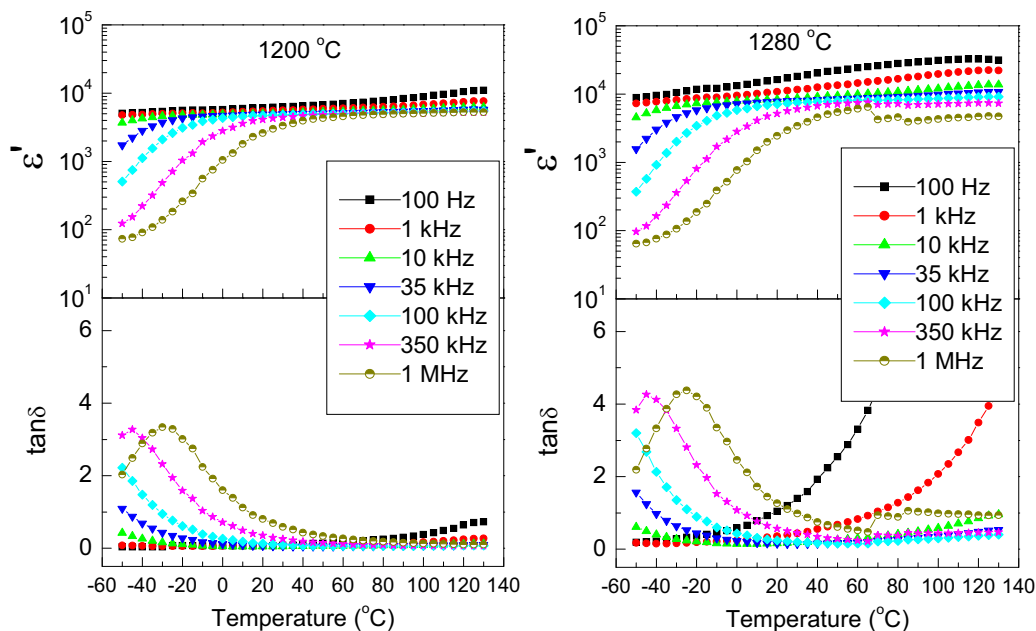
วัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ที่ผ่านการศึกษาคอร์สร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ดังแสดงในภาพที่ 4.63 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$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



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

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

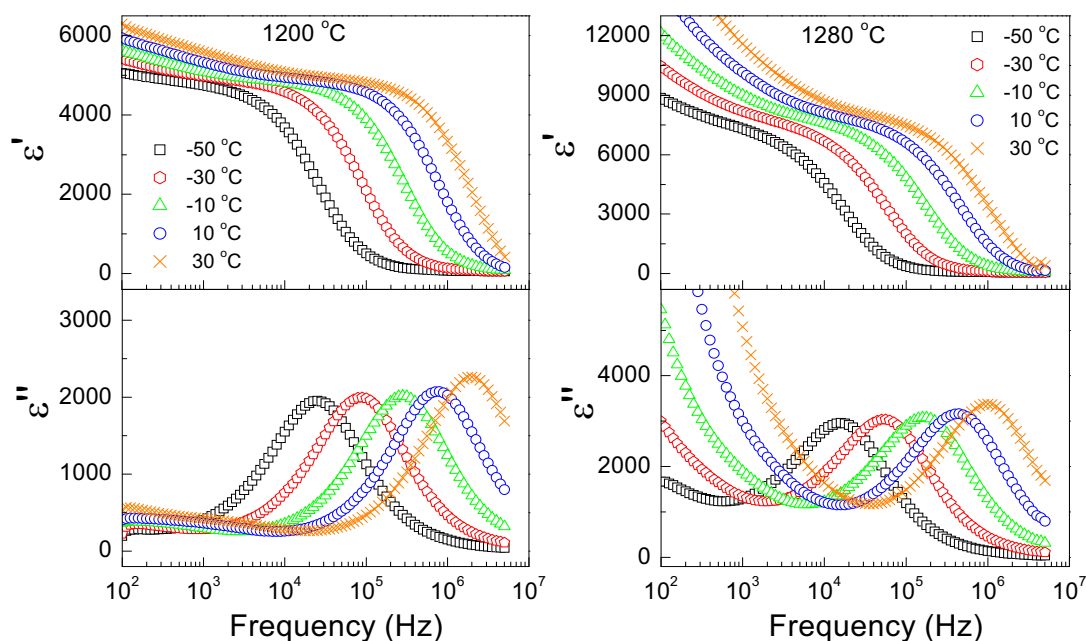
อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	ค่าคงที่ผลึก (Å)	ขนาดเกรน (μm)	ϵ' (300 K and 1 kHz)	E_a (eV)	E_g (eV)	E_{gb} (eV)
1200	4.173	2.67 ± 0.75	5534	0.320	0.324	0.562
1280	4.175	6.02 ± 2.38	11187	0.303	0.315	0.483



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

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

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



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

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

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

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

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

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

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนรวม (ε^*) สามารถเขียนได้ดังนี้

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

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

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

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

ที่ความถี่เป็นศูนย์หรือที่ความถี่ต่ำมากๆ สมการที่ 4.28 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปอย่างง่าย ดังนี้

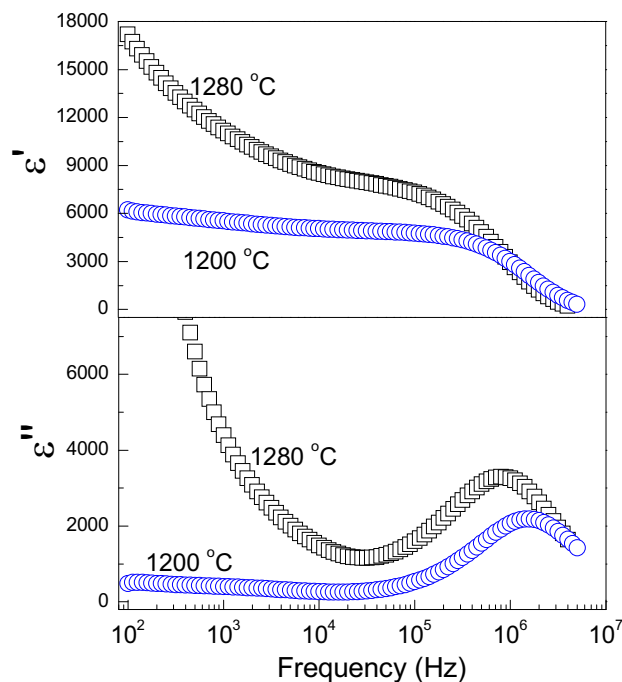
$$\varepsilon' = \frac{L\varepsilon_{gb}}{t_{gb}}. \quad (4.29)$$

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

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

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

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



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

4.2.1.2 (Li, Al) โดป NiO (LANO)

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

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

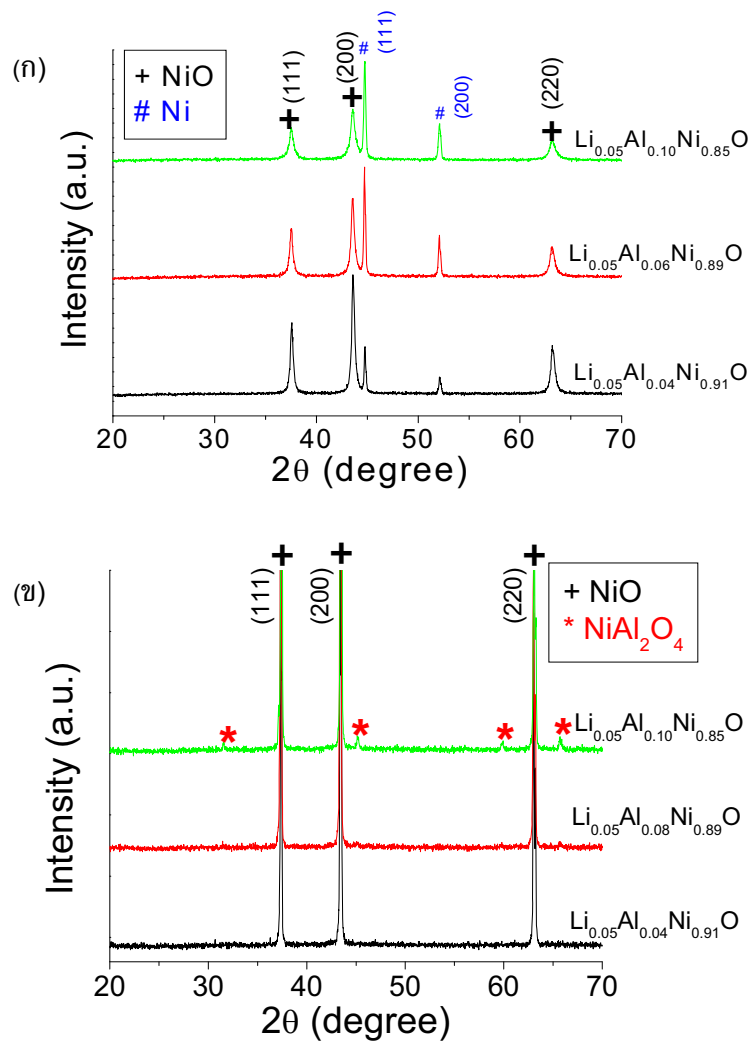
จากการตรวจพบเฟสเจือปนของ NiAl_2O_4 ดังกล่าวนี้ ปริมาณสัมพัทธ์ของ NiAl_2O_4 ที่เทียบกับปริมาณของเฟสหลัก NiO สามารถคำนวณได้โดยการประมาณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ โดยอาศัยความสัมพันธ์ ดังสมการ (Hsiao et al., 2007)

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

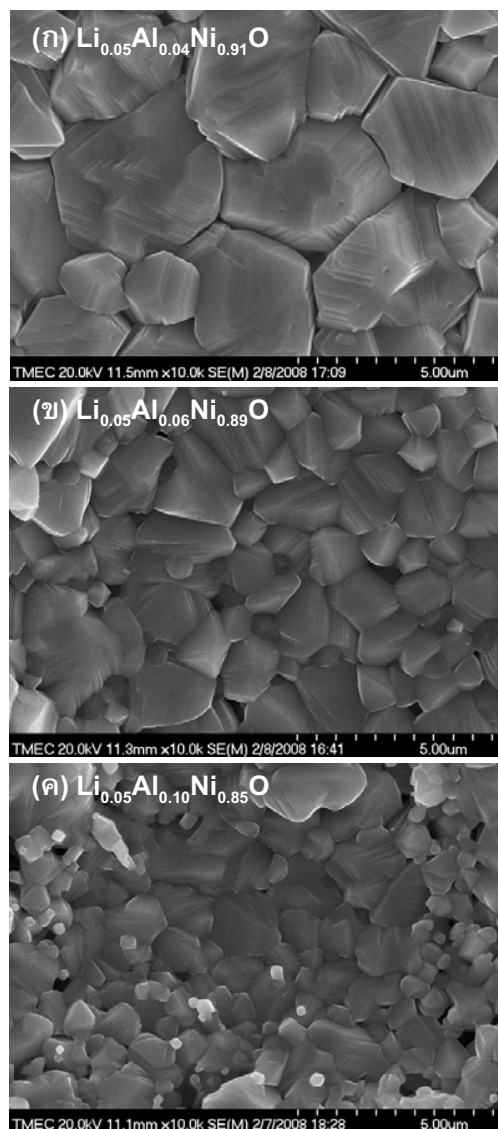
เมื่อ $I_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}(311)$ และ $I_{\text{NiO}}(200)$ คือความเข้ม (intensity) ของพีคหลักสำหรับเฟสของ NiAl_2O_4 (311) และ NiO (200) ตามลำดับ จากผลการคำนวณพบว่าปริมาณสัมพัทธ์ของเฟสเจือปน NiAl_2O_4 ที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ มีประมาณ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

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

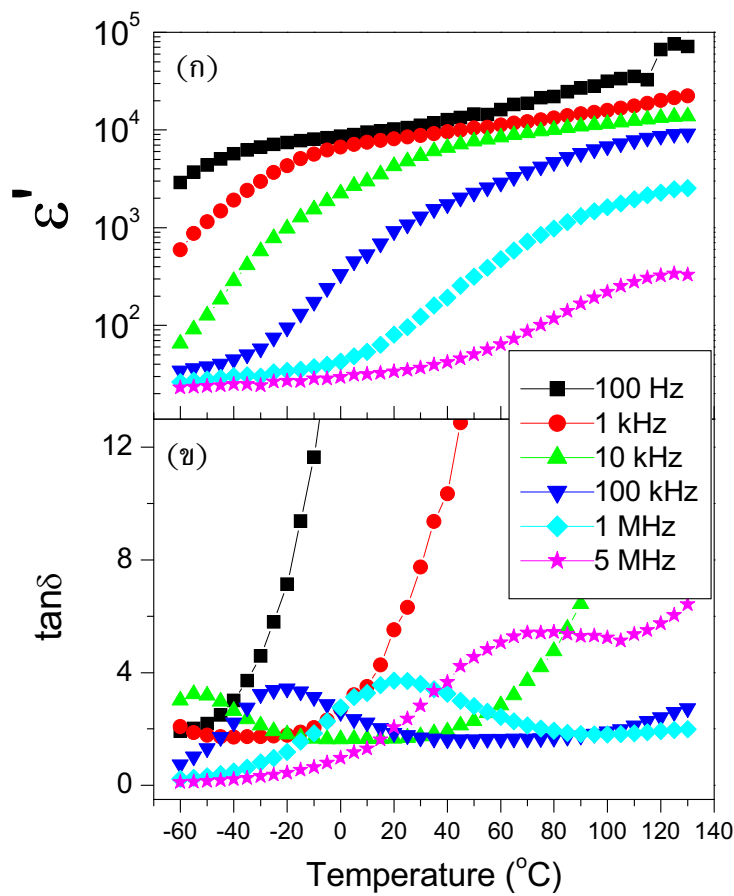
การยับยั้งการเกิดออกไซด์ของ NiO โดย Al ที่ใช้โด๊ป



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



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



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

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

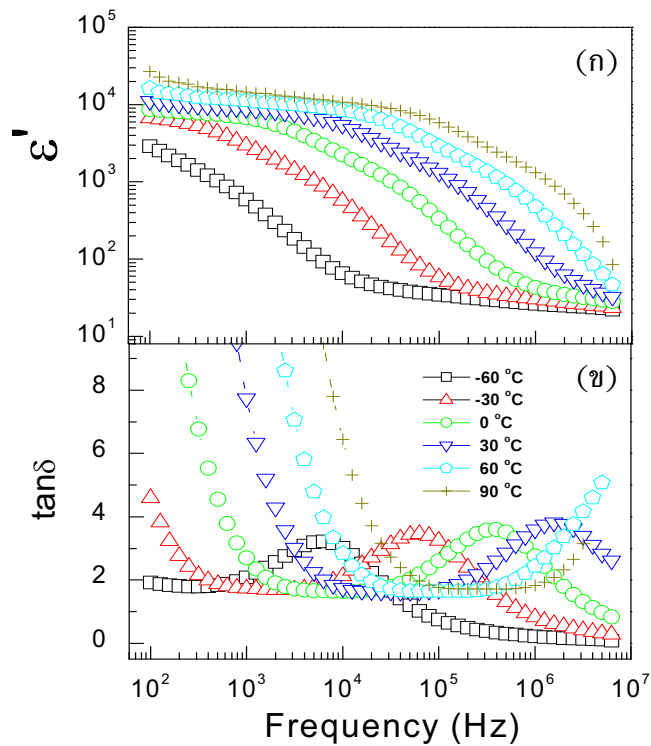
จากผลการศึกษาพฤติกรรมการณ์ผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_{0.04}\text{Ni}_{0.91}\text{O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.70 พบว่าทั้งช่วงของการลดลงอย่างฉับพลันของค่า ϵ' และพีคของ $\tan\delta$ ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีการเลื่อนตำแหน่งไปสู่ช่วงความถี่ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทดลอง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

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

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

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

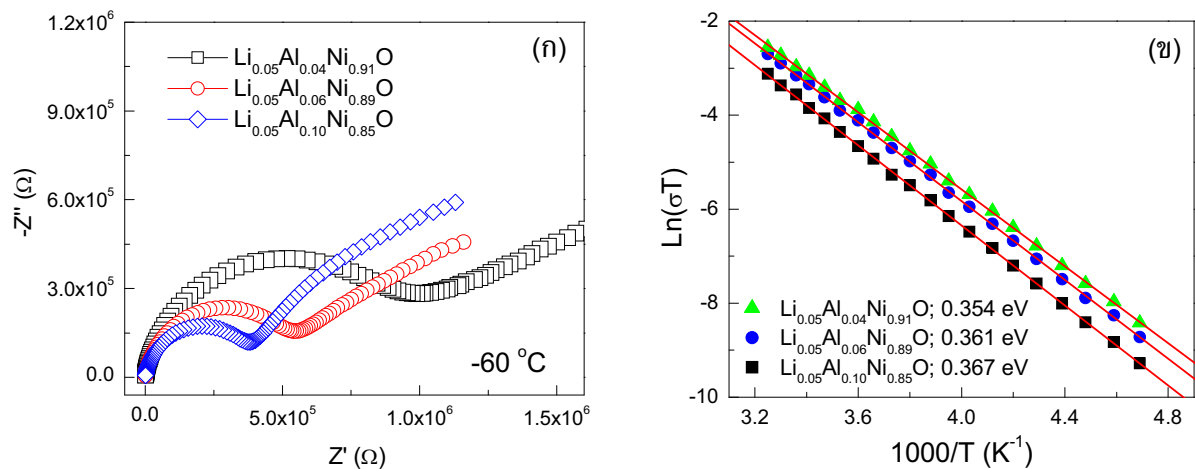
จากผลการคำนวณโดยอาศัยสมการที่ 4.33 ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการขับเคลื่อนกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (E_a) สามารถคำนวณได้ สำหรับกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ค่าพลังงานกระตุ้นของวัสดุเซรามิกทั้งสามตัวอย่างนี้แสดงดังตารางที่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



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

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

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



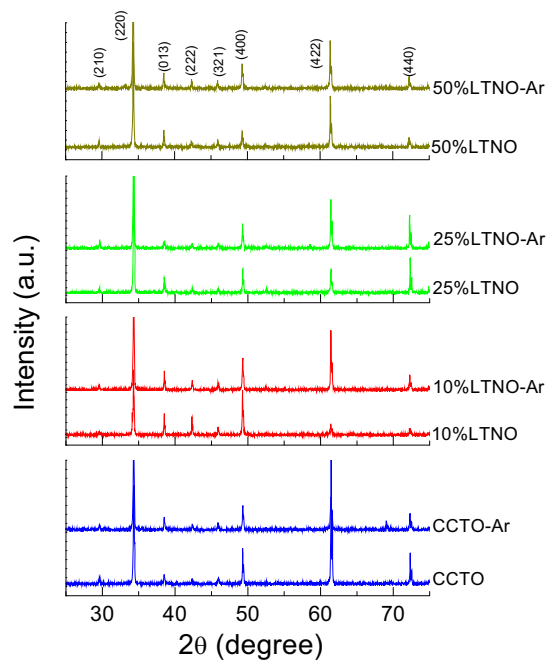
ภาพที่ 4.71 (ก) สเปกตรัมอิมพีแดนซ์เชิงซ้อนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ($x=0.04, 0.06$ และ 0.10) ที่อุณหภูมิ $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าภายในเกรน

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

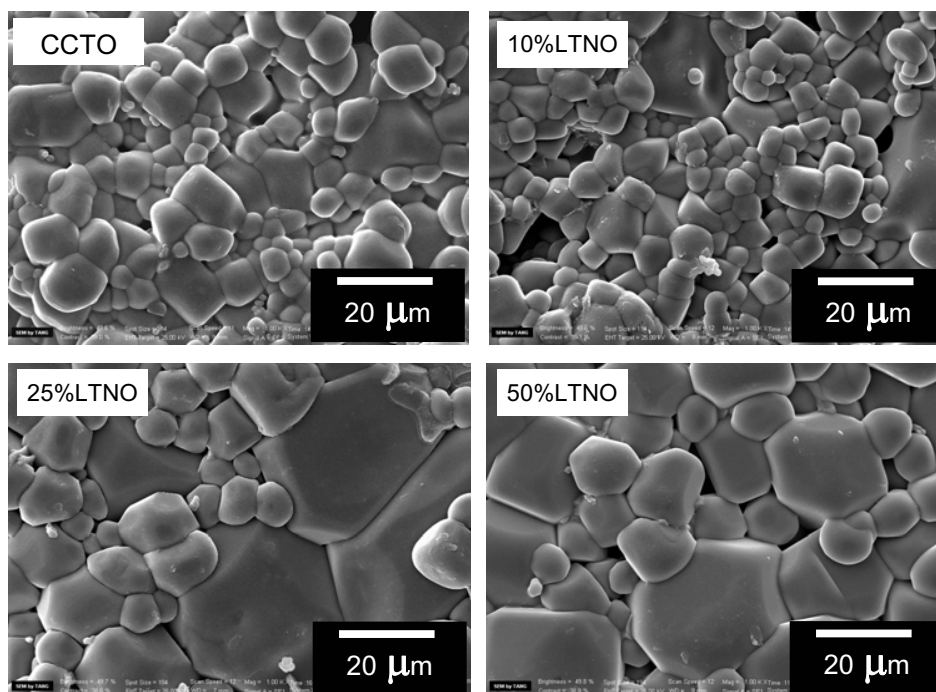
ดังกล่าวนี้แสดงดังตารางที่ 4.9 จากผลการคำนวณดังกล่าวนี้ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าทั้งในส่วนของเกรนและที่ขอบเกรนของวัสดุเซรามิก $\text{Li}_{0.05}\text{Al}_x\text{Ni}_{0.95-x}\text{O}$ ตัวอย่างทั้งสามนี้มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยตามปริมาณของ Al ที่เจือใช้เข้าไปใน NiO ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณไอออนของ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

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

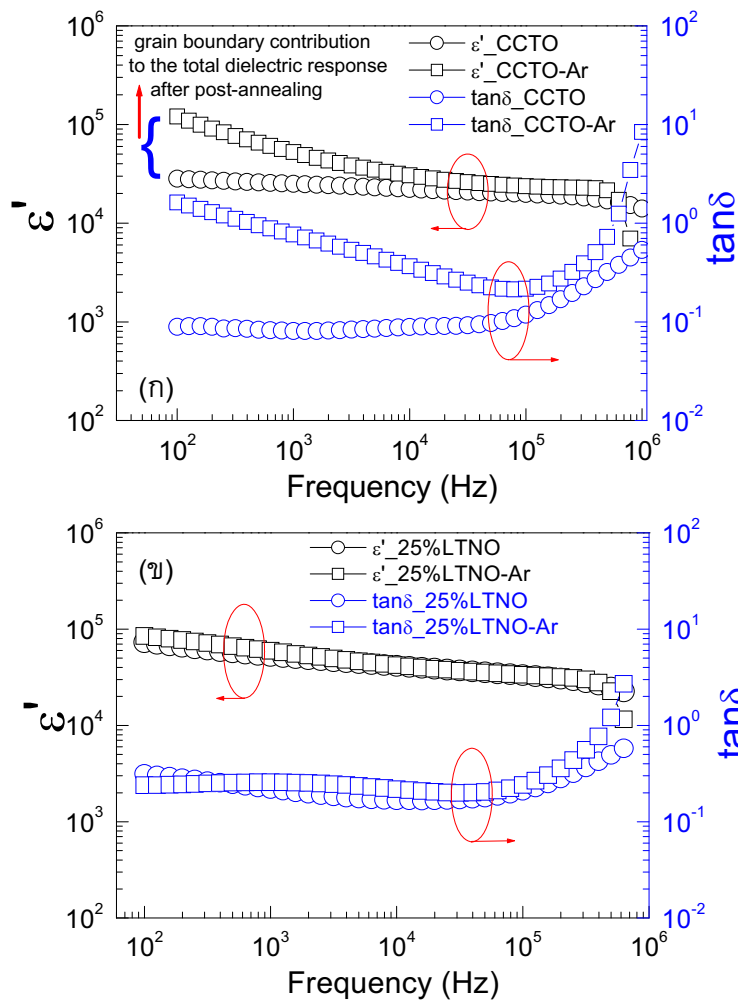
ในงานวิจัยในส่วนนี้ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิตของ $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ในช่วงความถี่ 10^2-10^6 Hz และในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C โดยใช้วัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$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



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



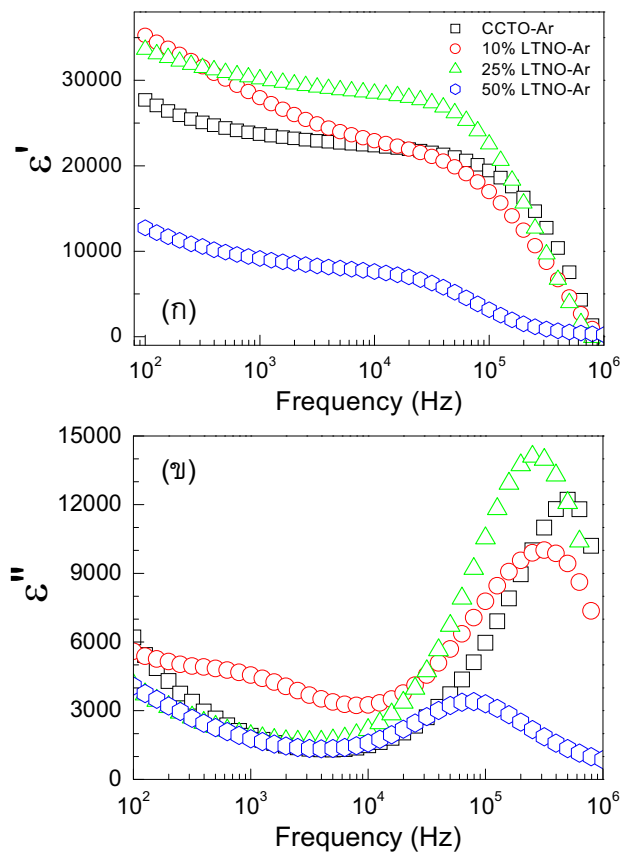
ภาพที่ 4.73 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ ก่อนการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน



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

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

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



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

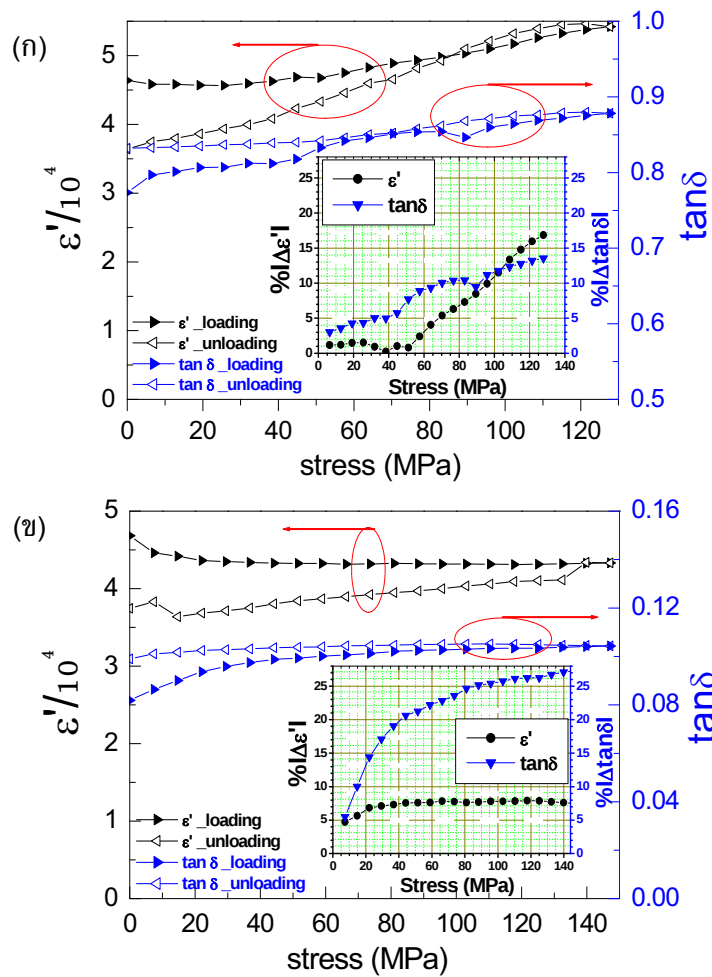
สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกคอมโพสิต $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ แสดงดังภาพที่ 4.75 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่า ϵ' และ ϵ'' หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน ผลการทดลองพบว่าค่า ϵ' มีการเปลี่ยนแปลงกับปริมาณของ $\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$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

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

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

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

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

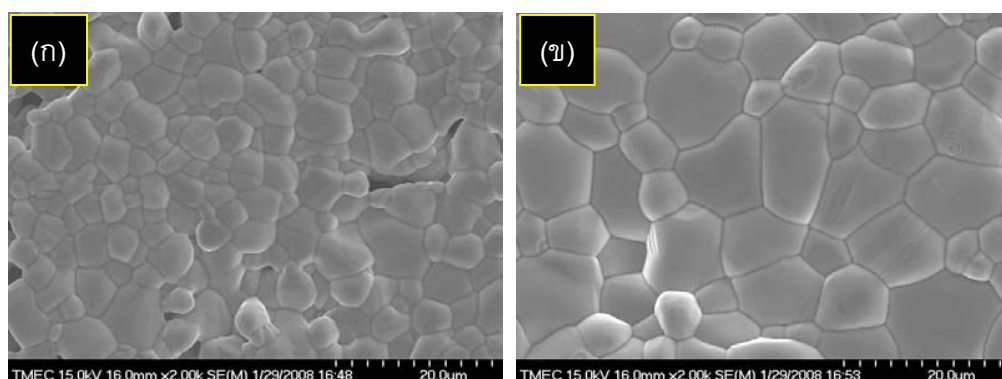


ภาพที่ 4.76 การเปลี่ยนแปลงกับความเค้นแบบแกนเดียวของค่า ϵ' และค่า $\tan\delta$ ที่อุณหภูมิห้อง ของวัสดุเซรามิก (ก) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ (ข) วัสดุเซรามิกคอมโพสิต $0.75\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-0.25\text{Li}_{0.30}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ หลังการอบให้ความร้อนในบรรยากาศอาร์กอน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

4.4 สมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO

4.4.1 การศึกษาผลของเกรน ขอบเกรน และผลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO

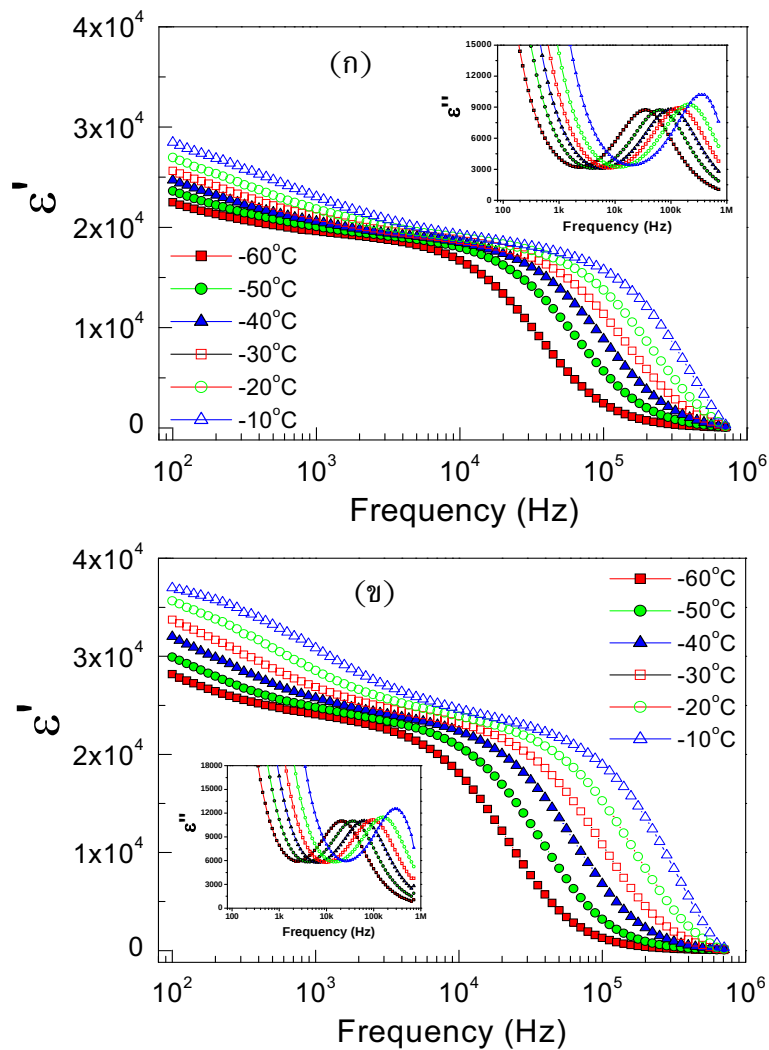
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO โดยได้ศึกษาผลของการตอบสนองทางไฟฟ้าภายในเกรนเกรนและที่ขอบเกรน รวมทั้งผลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริก งานวิจัยในส่วนนี้ได้สังเคราะห์วัสดุเซรามิก CuO จากวัสดุผง CuO (99.999%) โดยนำวัสดุผงไปขึ้นรูปโดยการอัดด้วยแรงดันแบบแกนเดียว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



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

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

จากงานวิจัยนี้มีการอัดแน่นตัวมากกว่าและมีรูพรุนน้อยมาก ในขณะที่วัสดุเซรามิก CuO ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยของ S Sarkar และคณะ มีรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างทางจุลภาคเป็นจำนวนมากและมีขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยประมาณ 1.4 μm ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าวัสดุเซรามิก CuO ที่ได้จากงานวิจัยนี้



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

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

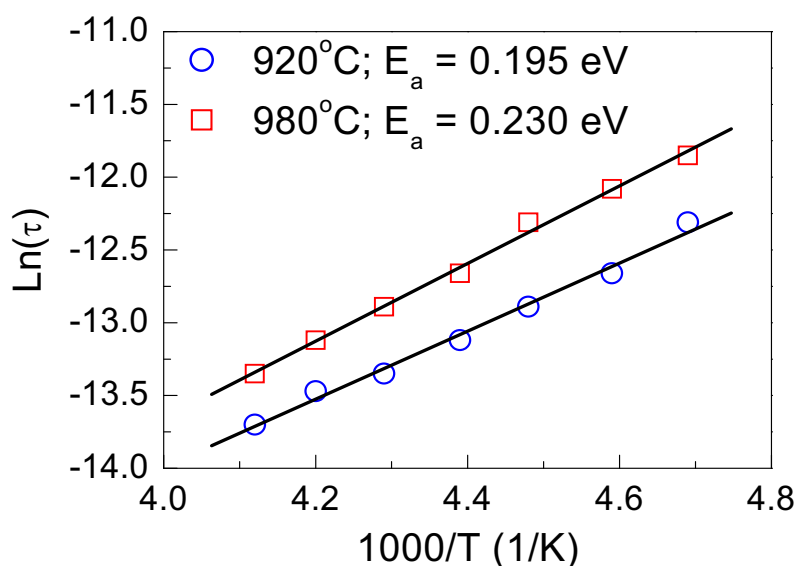
จากผลการทดลองพบว่าค่า ϵ' ของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C มีค่ามากกว่าวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C ผลการทดลองดังกล่าวนี้อาจมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางจุลภาค กล่าวคือขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าของวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 980 °C อาจจะส่งผลให้ค่า ϵ' มีค่าเพิ่มมากขึ้น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

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

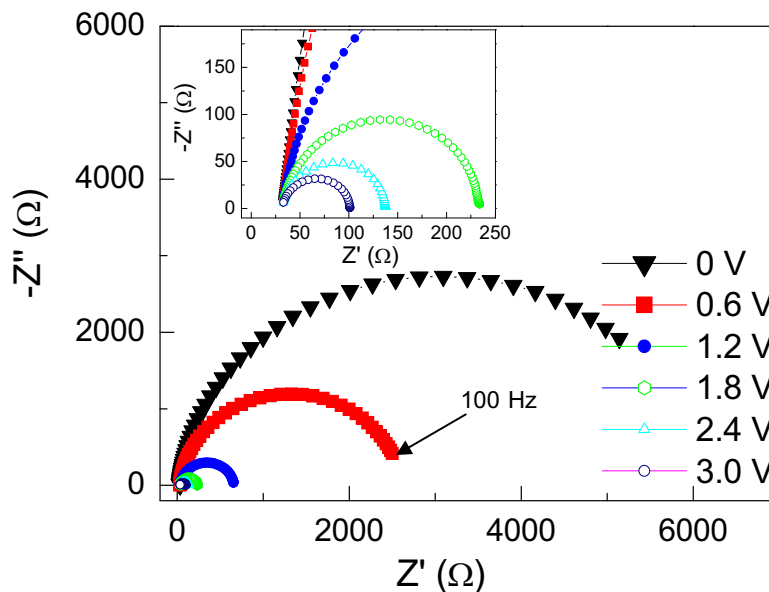
$$\omega\tau = 1 \quad (4.34)$$

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

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



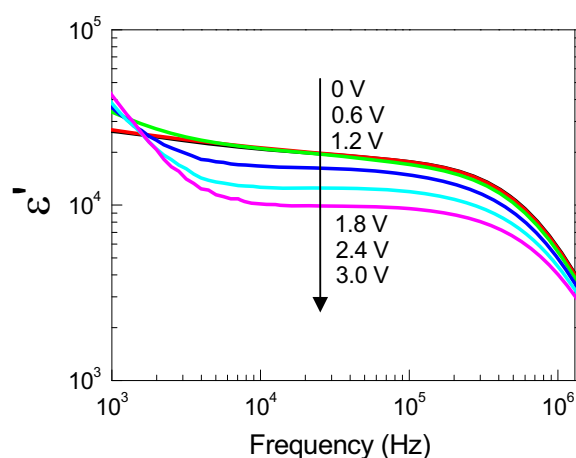
ภาพที่ 4.79 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเวลาของการผกผันทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CuO ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C และ 980 °C



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

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

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



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

4.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับการมีค่าที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของวัสดุเซรามิก CuO

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

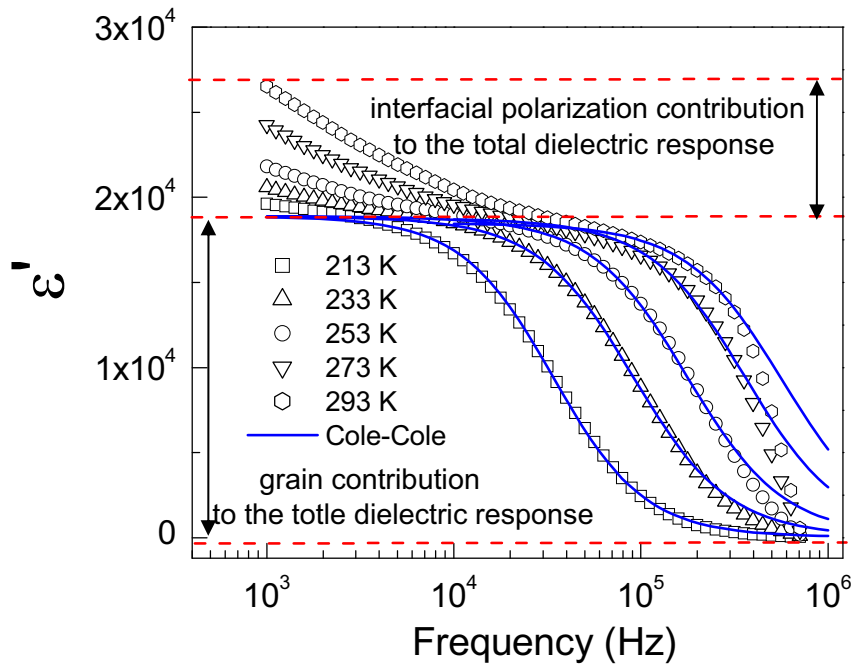
อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โพลาริเซชันมีอัตราการตอบสนองที่เร็วขึ้น ดังนั้นการตอบสนองทางไดอิเล็กตริกอย่างสมบูรณ์จึงเกิดได้ที่ความถี่ที่สูงขึ้น

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

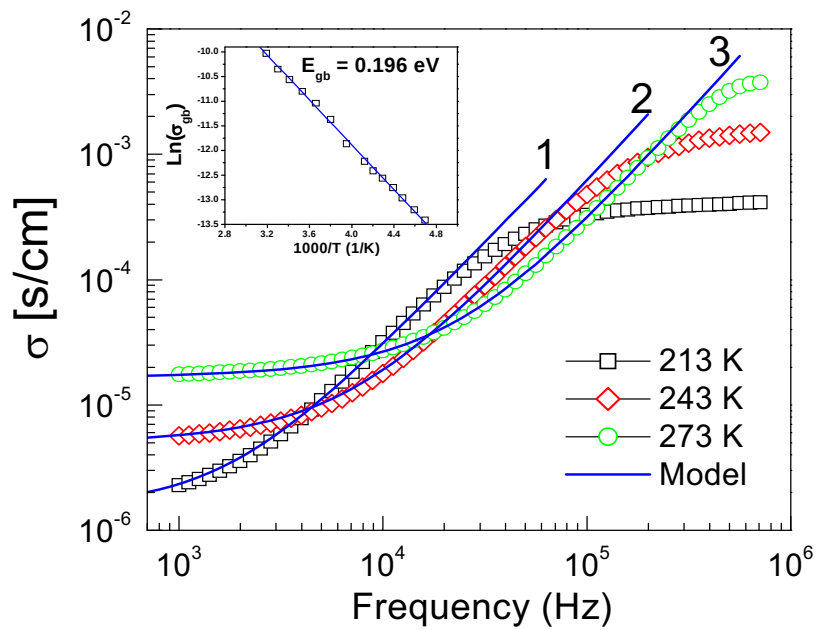
เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมการณ์นำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิก CuO งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก CuO โดยศึกษาสภาพการนำไฟฟ้าแบบกระแสสลับ (ac conductivity) ดังแสดงในภาพที่ 4.93 พบว่าเส้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นราบตามแนวแกนนอนสองบริเวณคือที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่สูง และส่วนของเส้นกราฟที่มีลักษณะชัน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

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

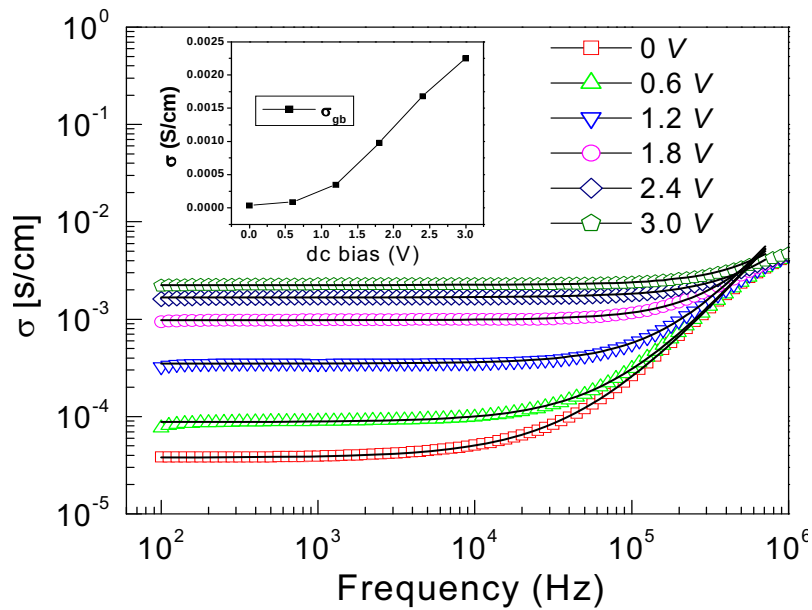
เมื่อ σ_{gb} คือสภาพนำไฟฟ้าของขอบเกรน (grain boundary conductivity) และตัวแปร A_1 , A_2 , p , and q คือค่าคงที่ ในสมการ 4.35 นี้ พจน์ของ $\sigma_{gb} + A_1 f^p$ เป็นพจน์ที่อธิบายถึงการผ่อนคลายทางไฟฟ้าของขอบเกรน (grain-boundary conductivity relaxation) เมื่อ f เพิ่มขึ้น กลไกของสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกใน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



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



ภาพที่ 4.83 ผลการเปรียบเทียบค่าสภาพการนำไฟฟ้ากระแสสลับของวัสดุเซรามิก CuO จากผลการทดลองกับแบบจำลองตามสมการที่ 4.35 ภาพแทรกแสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน



ภาพที่ 4.84 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงต่อสภาพนำไฟฟ้ากระแสตรงของวัสดุเซรามิก CuO

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

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

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

5.1 วัสดุเซรามิก CCTO

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีการเตรียมทางเคมี 3 วิธี คือวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ วิธีโซขาว และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน วัสดุผงที่เตรียมได้จากวิธีทั้งสามนี้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคผงที่ได้จากการเตรียมทั้งสามวิธีนี้มีขนาดประมาณ 97.6, 84.9 และ 85.3 nm ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคดังกล่าวนี้มีขนาดที่ต่างกันเพียงเล็กน้อย วัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมได้จากวัสดุผงทั้งสามชนิดนี้มีความแน่นตัวสูงและปราศจากรูพรุน โครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยเกรนและขอบเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO (ที่ความถี่ 1 kHz) ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมทั้งสามวิธีนี้มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 10000–20000 วัสดุเซรามิกที่เตรียมจากวิธีโซขาวและวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อนมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่เล็กน้อย ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุที่เตรียมจากวิธีโซลเจลแบบพีวีเอมีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่เป็นอย่างมาก ผลการศึกษาพฤติกรรมการณ์การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมจากวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ บ่งชี้ถึงพฤติกรรมการณ์การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกที่คล้ายกับแบบจำลองของเดบาย และพบว่าเป็นไปตามแบบจำลองการโพลาริเซชันแบบ Maxwell-Wagner โดยใช้พลังงานในกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกประมาณ 0.122, 0.210 และ 0.116 eV สำหรับวัสดุเซรามิก CCTO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ วิธีโซขาว และวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน ตามลำดับ ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่ากระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับกลไกการนำไฟฟ้าภายในวัสดุเซรามิก CCTO ดังนั้นการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของวัสดุเซรามิก CCTO อาจมีสาเหตุเนื่องจากกระบวนการตอบสนองทางไฟฟ้าผ่านกระบวนการโพลาริเซชันที่ซับซ้อนภายในวัสดุ เช่น ที่ขอบเกรนและผนังโดเมน (grain boundary and domain barriers layer capacitance effect) หรือที่ชั้นฉนวนที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตัวอย่างกับอิเล็กโทรด (surface barrier layer capacitance effect)

5.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO

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

5.2.1 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีพอลิเมอร์ไพโรไลซิส

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

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

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

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

5.2.2 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน

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

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

5.2.3 วัสดุเซรามิกกลุ่ม NiO ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบพีวีเอ

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

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

ได้โดยแบบจำลองการผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริกของ Cole–Cole ซึ่งการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากเกิดจากการโพลาริเซชันแบบ Maxwell–Wagner และการตอบสนองของไดโพลไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากจุดบกพร่องในผลึก

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

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

5.4 วัสดุเซรามิก CuO

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

5.5 ข้อเสนอแนะของโครงการวิจัย

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

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

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

5.5.4 งานวิจัยที่น่าสนใจที่ควรดำเนินการในอนาคต คือ การสร้างฟิล์มบางวัสดุ CCTO, วัสดุกลุ่ม NiO และ CuO

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

เอกสารอ้างอิง

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

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

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

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

Output ที่ได้จากโครงการ

1. การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. การผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่สาขาฟิสิกส์ เน้นด้านฟิสิกส์เชิงวัสดุ

3.1 ระดับปริญญาตรี

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

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

3.2 ระดับปริญญาเอก

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

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

หมายเหตุ

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

**ได้รับรางวัลวิทยานิพนธ์ดี ระดับปริญญาเอก จากมหาวิทยาลัยขอนแก่น ประจำปีการศึกษา 2552 ในวันที่ 12 กุมภาพันธ์ 2553

*** ได้รับรางวัลนักศึกษาที่มีผลงานวิจัยดีเด่น ระดับปริญญาเอก จากโครงการ TGIST สวทช. ประจำปี 2552

ภาคผนวก

(ก) Reprint/Manuscript

(ข) Abstract ที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

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

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

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

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

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

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

[DOI: 10.1063/1.2957063]

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

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

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

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

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

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

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

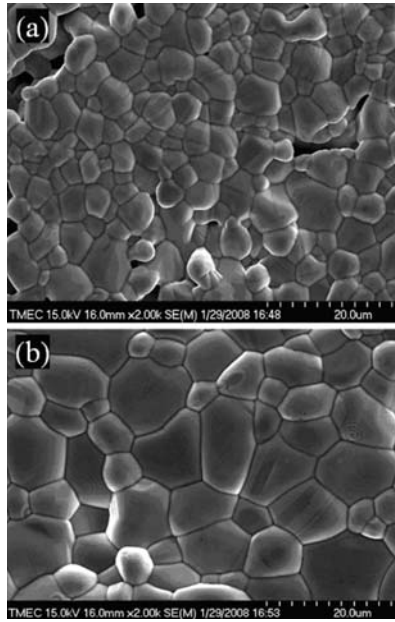


FIG. 1. SEM micrographs of the CuO ceramics. (a) CuO-1 sintered at 1193 K and (b) CuO-2 sintered at 1253 K.

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

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

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

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

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

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

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

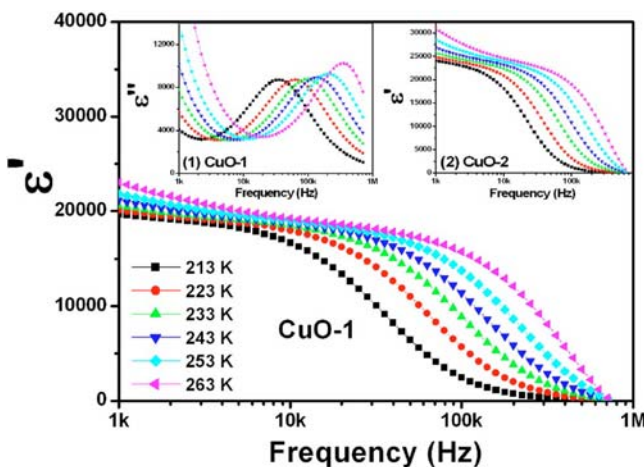


FIG. 2. (Color online) The frequency dependence of ϵ' for CuO-1 at various temperatures; inset (1) shows the frequency dependence of ϵ'' for CuO-1, and inset (2) displays the frequency dependence of ϵ' for CuO-2.

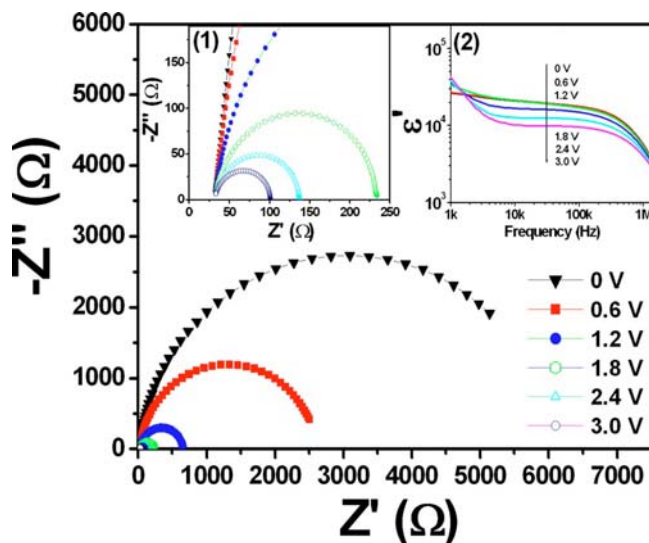


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra as a function of dc bias for CuO-1 at room temperature; inset (1) shows an expanded view of the high frequency data close to the origin, and inset (2) displays the frequency dependence of ϵ' for CuO-1 under 0–3 V dc bias.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I. INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

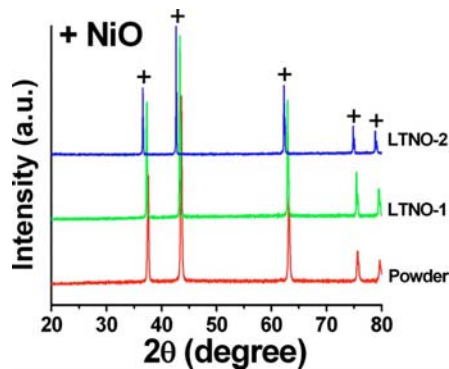


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of the LTNO powder and LTNO ceramics (LTNO-1 and LTNO-2).

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

II. EXPERIMENTS

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

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

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

III. RESULTS AND DISCUSSION

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

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

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

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

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

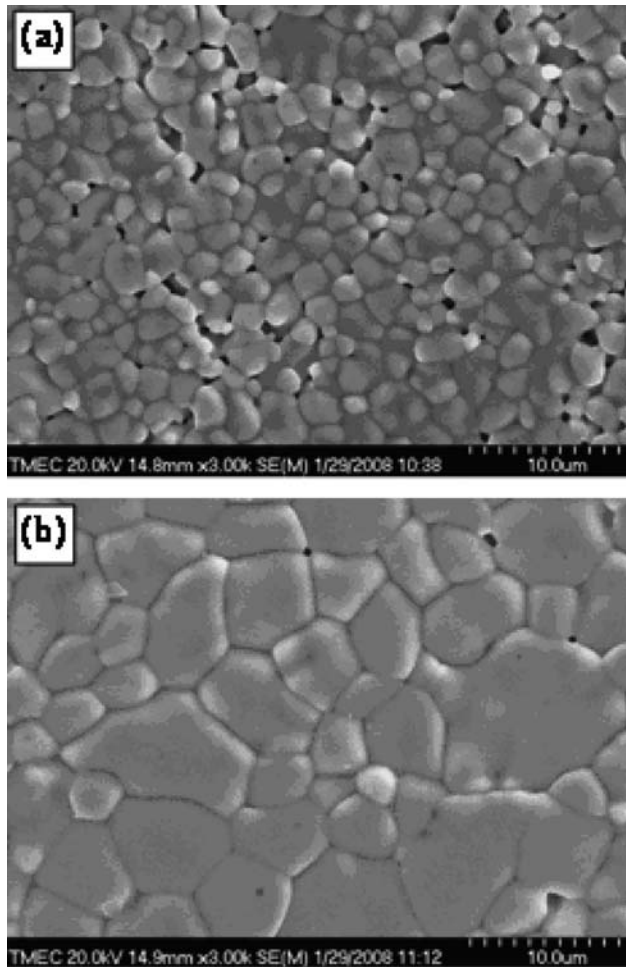


FIG. 2. SEM images of surface morphologies of (a) LTNO-1 and (b) LTNO-2.

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

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

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

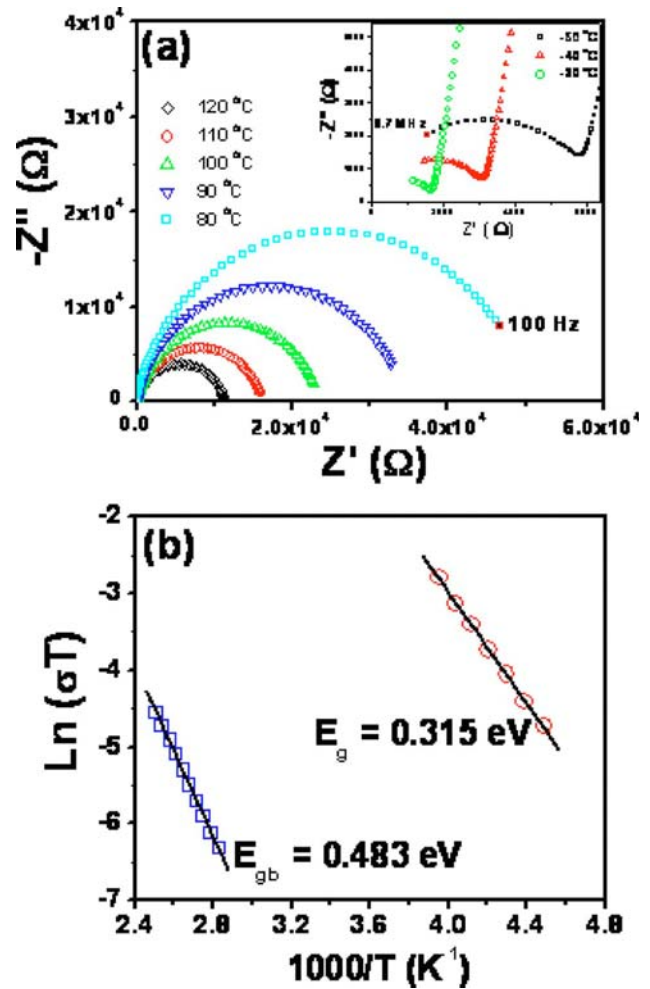


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra as a function of temperature for the LTNO-2 sample. Inset is the impedance spectra at low temperature. (b) The Arrhenius plots of the conductivities of the grain and the GB.

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

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

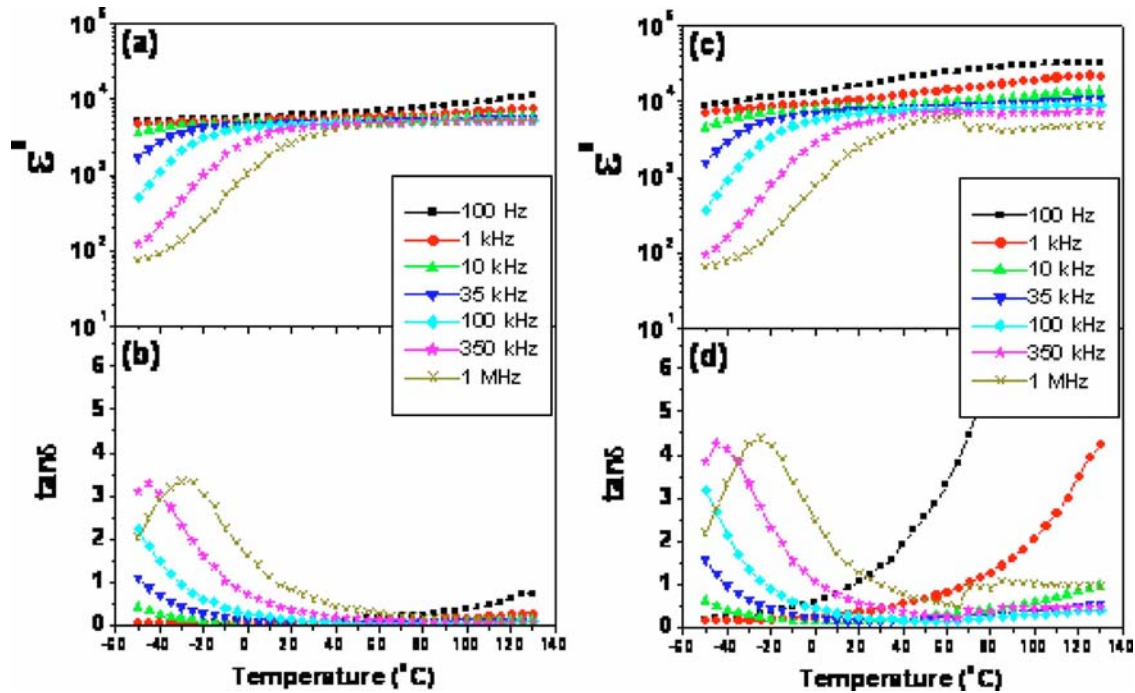


FIG. 4. (Color online) [(a) and (c)] Temperature dependence of ϵ' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. [(b) and (d)] Temperature dependence of $\tan \delta$ for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively.

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

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

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

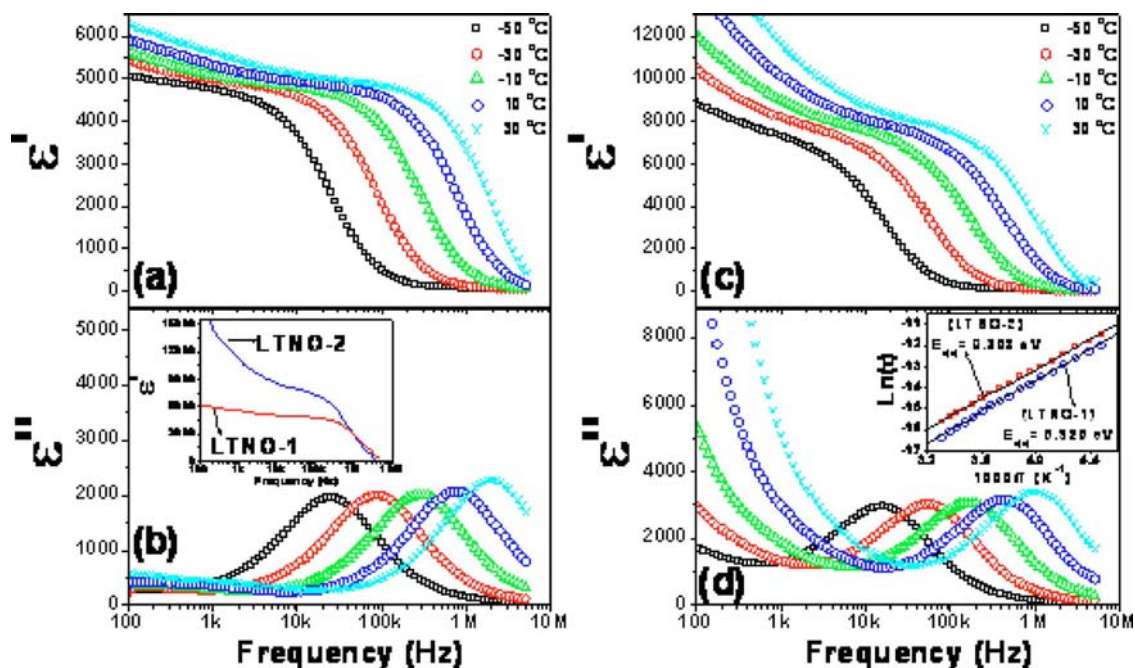


FIG. 5. (Color online) [(a) and (c)] Frequency dependence of ϵ' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. [(b) and (d)] Frequency dependence of ϵ'' for the LTNO-1 and LTNO-2, respectively. Inset of (b) shows the comparison of ϵ' at room temperature over the measured frequencies. Inset of (d) demonstrates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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV. CONCLUSION

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

ACKNOWLEDGMENTS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

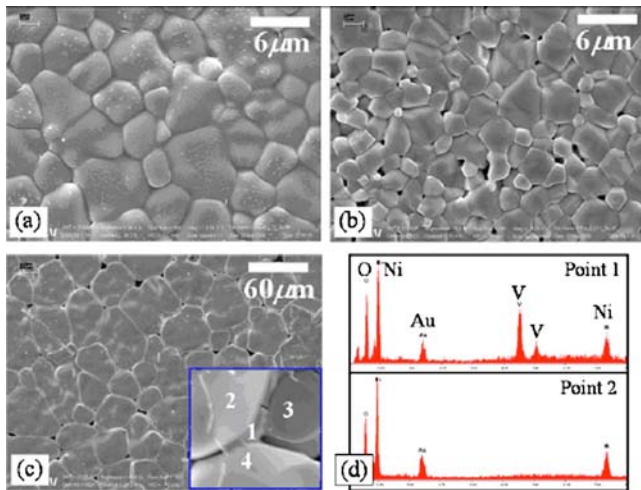


FIG. 1. (Color online) SEM images of the surfaces for the samples of (a) LTNO, (b) LFNO, and (c) LVNO; inset of (c) shows the fractured surface of the LVNO sample. (d) EDS spectra of the grains and GB for the LVNO sample.

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

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

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

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

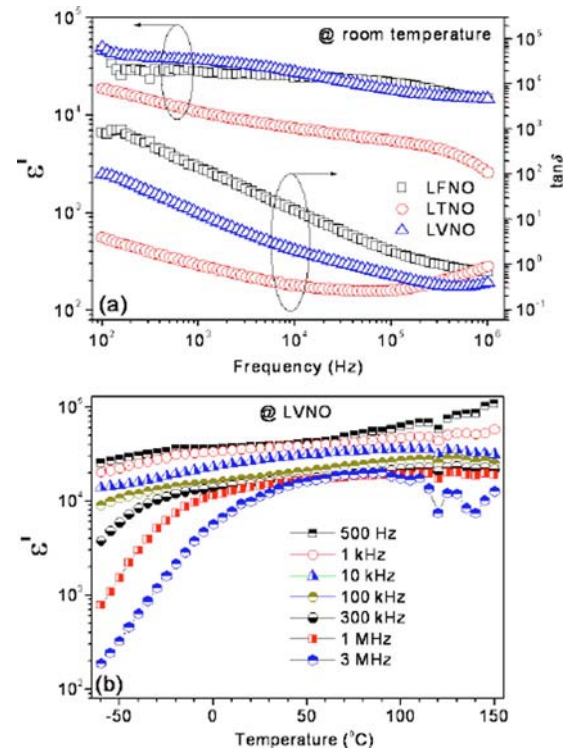


FIG. 2. (Color online) (a) Frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ at room temperature of the LTNO, LFNO, and LVNO samples. (b) The temperature dependence of ϵ' at selected frequencies for the LVNO sample.

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

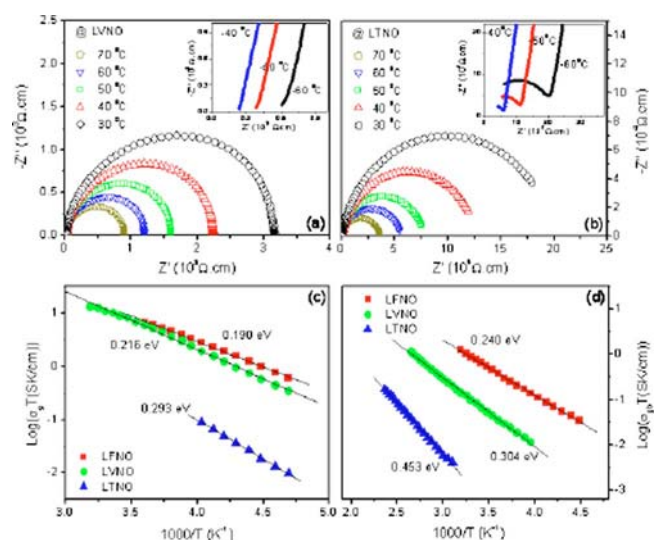


FIG. 3. (Color online) The complex impedance plane plots for the samples of (a) LVNO and (b) LTNO at various temperatures. Insets show the corresponding impedance spectra at low temperatures. (c) and (d) are the Arrhenius plots of the conductivities of the grains and GBs, respectively.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

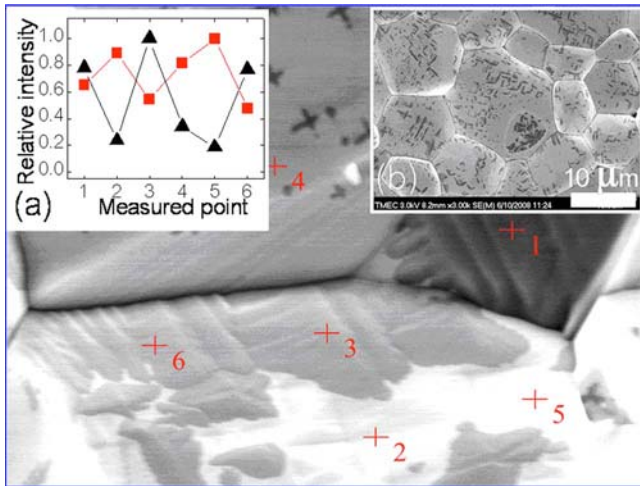


FIG. 1. (Color online) Fractured surface of the $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ sample. Inset (a) shows Ni (■) and Fe (▲) element profiles obtained from the EDS spectra at different points. Inset (b) is a SEM image of surface morphology.

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

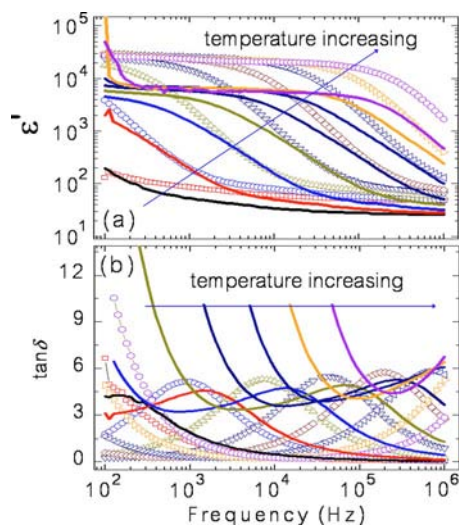


FIG. 2. (Color online) Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) $\tan \delta$ for LFNO-1Be (symbols) and LFNO-1Af (solid lines) samples at various temperatures from -40 to 200 °C with the step increase in temperature is 30 °C.

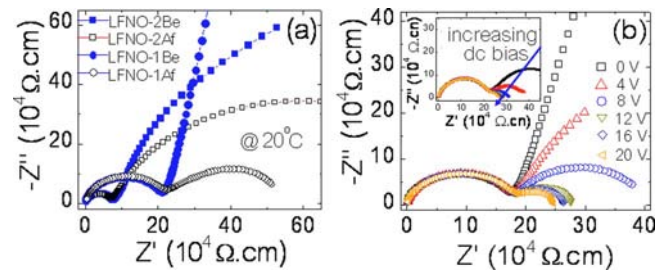


FIG. 3. (Color online) (a) Impedance spectra of LFNO samples before and after surface polishing at 20 °C. (b) Impedance spectra as a function of dc bias of LFNO-1Be. Inset shows impedance spectra of LFNO-1Af.

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

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

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

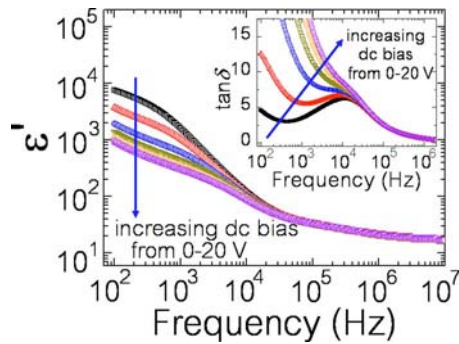


FIG. 4. (Color online) Frequency dependence of ϵ' at various applied voltages at room temperature for LFNO-1Af sample. Inset shows its frequency dependence of $\tan \delta$ at different applied voltages.

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

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

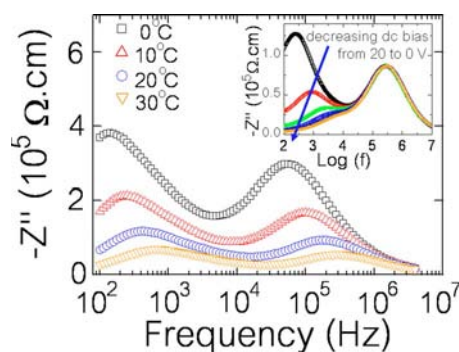


FIG. 5. (Color online) Frequency dependence of Z'' at various temperatures for LFNO-1Af sample. Inset shows the frequency dependence of Z'' at different applied voltages for LFNO-1Af sample.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I. INTRODUCTION

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

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

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

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

II. EXPERIMENT

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

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

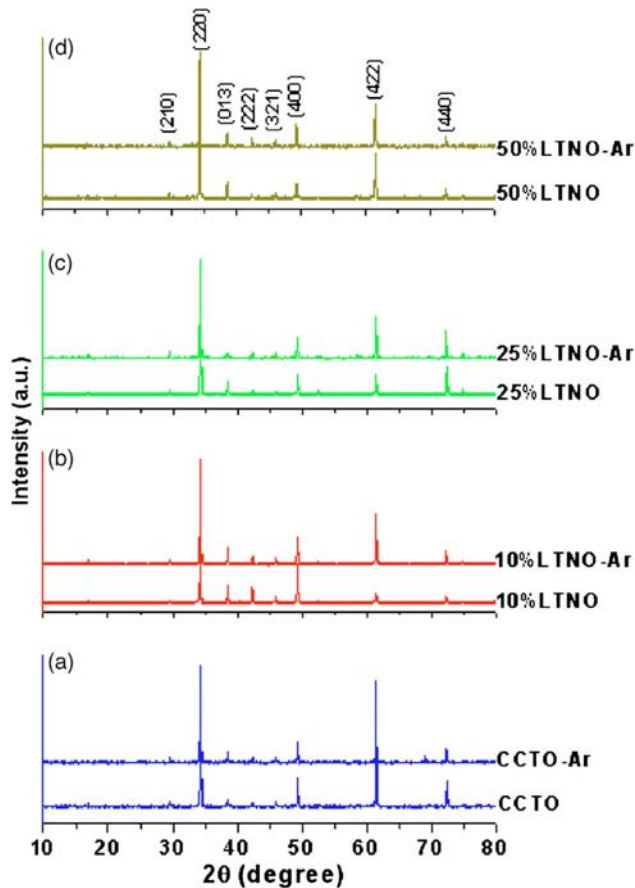


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of the sintered materials of CCTO and CCTO-LTNO before and after annealing at 1000 °C for 5 h under flowing argon. (a) CCTO, (b) 10%LTNO, (c) 25%LTNO, and (d) 50%LTNO.

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

III. RESULTS AND DISCUSSION

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

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

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

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

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

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

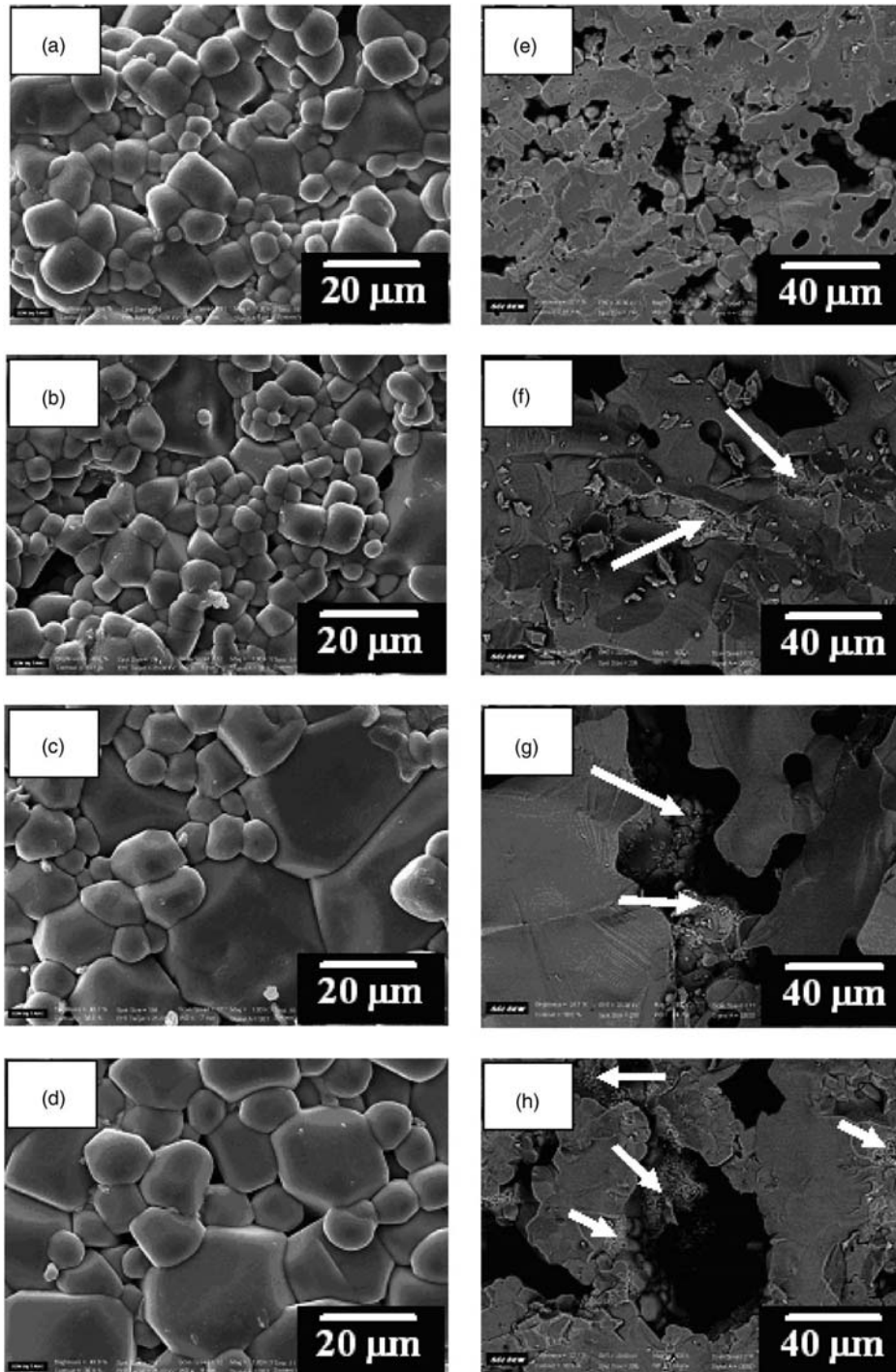


FIG. 2. SEM micrographs of the ceramic samples sintered in air at 1100 °C for 16 h: (a) CCTO, (b) 10%LTNO, (c) 25%LTNO, and (d) 50%LTNO; (e)-(d) show the backscattered SEM micrograph of fracture surface of CCTO, 10%LTNO, 25%LTNO, and 50%LTNO, respectively.

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

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

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

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

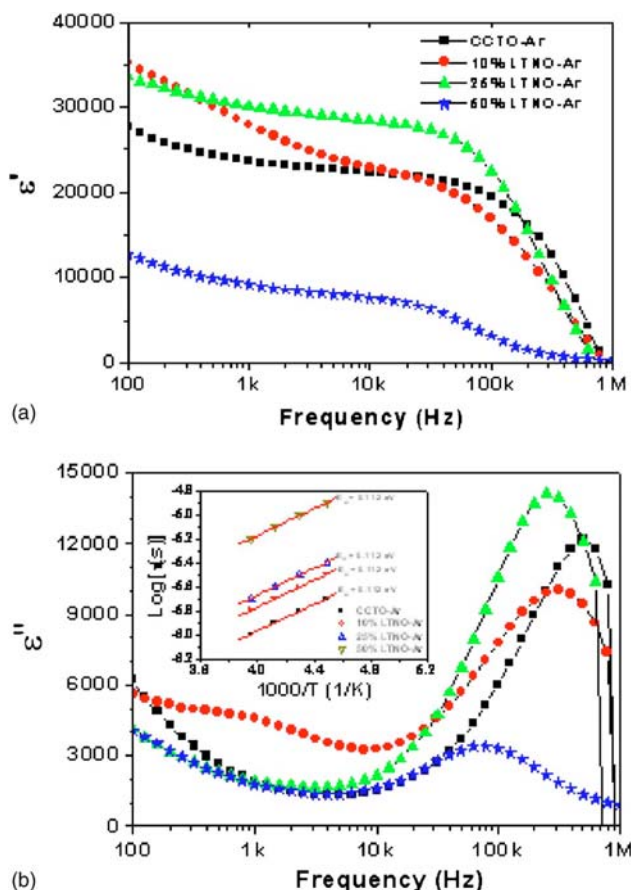


FIG. 3. (Color online) The frequency dependence of dielectric dispersions of CCTO ceramic and CCTO-LTNO composites after postsintering annealing in argon at 1000 °C measured at -50 °C. (a) the real part ϵ' and (b) the imaginary part ϵ'' . The inset displays the Arrhenius plot of $\log \log(\tau)$ vs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

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

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

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

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

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

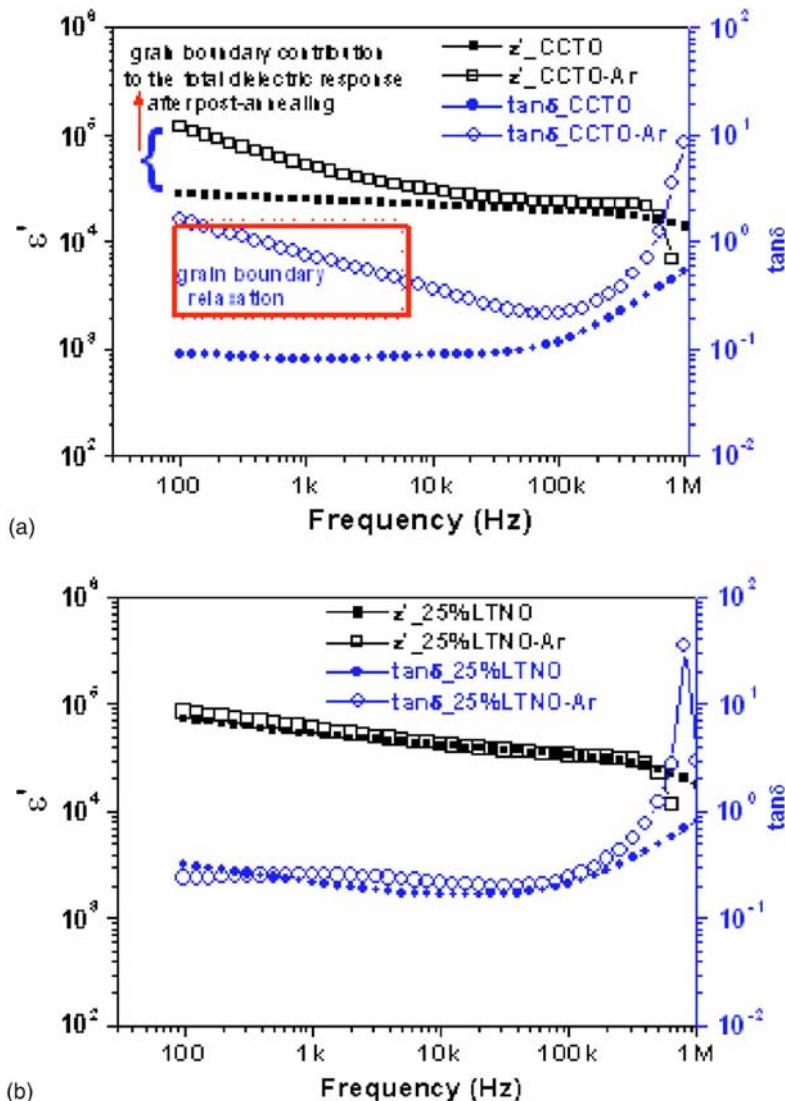


FIG. 4. (Color online) Room temperature ϵ' and $\tan \delta$ of (a) CCTO and (b) 25%LTNO, before and after postsintering annealing.

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

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

IV. CONCLUSION

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