

การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO₃ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี
การดูดกลืนรังสีเอกซ์

นายอ่อนลมี กมลอินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2552

**THE STUDY OF DOPED BaTiO₃ PTCR USING X-RAY
ABSORPTION SPECTROSCOPY**

Onlamee Kamon - in

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

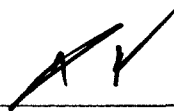
Suranaree University of Technology

Academic Year 2009

การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO₃ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี
การดูคลื่นรังสีเอกซ์

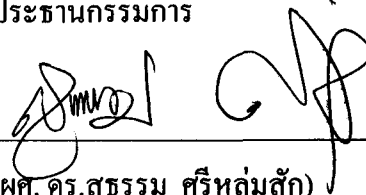
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษาชั้นปีนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร. สุขเกษม กิ่งวานตระกูล)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร. สุธรรม ศรีห่มสัก)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

วันวิสา พัฒนศิริวิศว

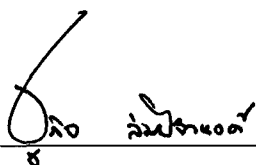
(ดร. วันวิสา พัฒนศิริวิศว)

กรรมการ



(อ. ดร. วีระยุทธ ลอประชูร)

กรรมการ



(ศ. ดร. ชูกิจ ลิ้มปิ๋จันงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ



(รศ. น.อ. ดร. วรพจน์ จำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อ่อนลณี กมลอินทร์ : การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO₃ โดยใช้เทคนิค
สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (THE STUDY OF DOPED BaTiO₃ PTCR USING
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก, 133 หน้า.

แบเรียมไททานเนต (BaTiO₃) เป็นสารประกอบเซรามิกชนิดหนึ่งที่สามารถนำไปทำเป็น
actuators capacitors gas sensors และ PTCR heating element ได้ โดยปกติแล้วที่อุณหภูมิมากกว่า
130°C แบเรียมไททานเนตบริสุทธิ์จะมีโครงสร้างเป็น perovskite (ABO₃) ที่มี Ba อะตอมอยู่ตรง
ตำแหน่ง A มุมของรูปลูกบาศก์ มี Ti อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง B กึ่งกลางของรูปลูกบาศก์ และมี O
อะตอมอยู่ตรงตำแหน่งกลางของหน้ารูปลูกบาศก์ แบเรียมไททานเนตบริสุทธิ์มีสมบัติไม่
ดี ไม่สามารถใช้ทำเป็น PTCR ได้ หากจะใช้ทำ PTCR จะเติมสารเจือประเภท donor doped เช่น
เติม La³⁺ ไปแทนที่ Ba²⁺ นอกจากนี้นักวิจัยมักจะเติม Mn²⁺ เข้าไปในภายหลังเพื่อให้เห็นสมบัติ
PTCR ได้เด่นชัดยิ่งขึ้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลการเติมสารเจือที่มี La³⁺ อะตอม
เข้าไปแทนที่ Ba²⁺ อะตอมในตำแหน่ง A ของโครงสร้าง และผลการเติมสารเจือ Mn ไอออน
ที่มีผลต่อโครงสร้างตามสูตรส่วนผสมดังนี้ 0.01Mn+Ba_{1-x}La_xTiO₃ เมื่อ x = 0.0 ถึง 0.2 โดยการ
สังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Solid-State Reaction และ Polymeric Precursor เพื่อหาความ
แตกต่างของลักษณะ โครงสร้างที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกัน จากนั้นวิเคราะห์ด้วยเทคนิค
X-ray diffraction (XRD) แบบ Rietveld refinement และเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy
(XAS) แบบ XANES เพื่ออธิบายถึงผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการเติมสารเจือ
นอกจากนั้นยังวัดสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบเพื่อหาสภาพความต้านทานไฟฟ้า ซึ่งจะยืนยัน
ผลของการทดลองจะทำให้เข้าใจกลไกของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของ
PTCR ได้

ผลการศึกษาพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง จากผลการ
เติมสารเจือ La³⁺ และ Pb²⁺ แต่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ba นอกจากนี้ยังพบว่า
ผลการเติม Mn ไอออน ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ส่วนค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะ
เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ La และ Pb เพิ่มขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา อ่อนลณี กมลอินทร์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [ลายมือ]
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ไพรัตน์ วัฒนศิริ

ONLAMEE KAMON-IN : THE STUDY OF DOPED BaTiO₃ PTCR USING
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY. THESIS ADVISOR :
ASST. PROF. SUTHAM SRILOMSAK, Ph.D., 133 PP.

PTCR BaTiO₃/XANES/XRD/ELECTRICAL PROPERTIES

The barium titanate (BaTiO₃) ceramics is one of the most investigated ferroelectric ceramics because of its numerous practical applications such as actuators capacitors, gas sensors, and PTCR heating element. Normally, at the temperature higher than 130°C, BaTiO₃ transforms ferroelectric to paraelectric at this temperature; undoped BaTiO₃ has perovskite (ABO₃) structure that the Ba atom is A position in corner of cubic, Ti atom is B position in center of cubic and O atom is position in face center of cubic. The pure BaTiO₃ has no PTCR properties. If it is used to make PTCR, donor dopant such La³⁺ ion has to be added to substitute Ba²⁺ ion. On the other hand, the researcher usually adds Mn²⁺ ion later to exhibit more distinct PTCR properties. This research aimed to study the effects of La atom doped as substitute for Ba atom in A position of the structure, and influence of Mn atom doped following 0.01Mn + Ba_{1-x}La_xTiO₃ formula where is x = 0.0 - 0.2 by synthesis from Solid State Reaction and Polymeric Precursor methods to find different structures from different syntheses. The analysis by Rietveld refinement of X-ray diffraction (XRD) and XANES technique of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) could explain the effects of displacement of dopant in the structure. In addition, the electrical properties of PTCR were measured to calculate electrical resistivity and dielectric constant to understand the mechanism of transforming crystal structure and electrical properties of PTCR in confirming the results of the experiment.

The results of the study suggest that La^{3+} and Pb^{2+} substitutions cause the distortion around Ti atom while there is almost no change around Ba atom. Besides, it was found that the addition of Mn ion had no effects on the reformed structure, and that the electrical resistivity increases while the additions of La and Pb increase.

School of Ceramic Engineering

Academic year 2009

Student's Signature onlamee kamon-in

Advisor's Signature Sutham Sritamsak

Co-advisor's Signature Nannisa Pattanasirihisawa

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหาและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทาน ผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

2) ดร.วันวิสา พัฒนศิริวิศว นักวิจัยประจำสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้โอกาสทางการศึกษา คำปรึกษาทางด้านวิชาการ ช่วยแก้ปัญหาและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุม วิชาการระดับนานาชาติ

3) อาจารย์ ดร.อนุชา แสงไชยสง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยเหลือและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

4) อาจารย์ ดร.นงลักษณ์ มีทอง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยเหลือและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

5) ขอขอบคุณ ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ ผู้จัดการระบบลำเลียงแสงที่ 8 ฝ่ายวิจัยและ วิชาการ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือ วิเคราะห์แสงซินโครตรอน และให้โอกาสในการขอใช้แสงซินโครตรอนมาโดยตลอด

6) ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้มอบทุนการศึกษา ระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งได้มอบโอกาสทางการศึกษา และทำให้การวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การ ช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ พร้อมทั้งขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และ ถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา จนทำให้ประสบผลความสำเร็จในชีวิต

อ่อนลมี กมลอินทร์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ต
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ปรีक्षणวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 บทนำ.....	4
2.2 ทฤษฎีและโมเดลของ PTCR แบบ donor doping.....	6
2.3 ผลของการเติมทรานซิชัน (Transition) ไอออน เข้าไปใน แบเรียมไททานตที่มีสมบัติ PTCR.....	9
2.4 ผลของการเติม isovalent ไอออน เข้าไปในแบเรียมไททานต ที่มีสมบัติ PTCR.....	11
2.5 ทฤษฎีและเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-Ray Absorption Spectroscopy).....	11
2.6 การสังเคราะห์สารประกอบแบเรียมไททานต.....	15
2.7 การเติมสารเจือ La ในสารประกอบแบเรียมไททานต.....	18
2.8 การเติมสารเจือ La และ Mn ในสารประกอบแบเรียมไททานต.....	24

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.9	การวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	26
2.10	การวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ Rietveld refinement.....	30
3	วิธีการดำเนินการวิจัย.....	32
3.1	บทนำ.....	32
3.2	การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี.....	36
3.2.1	การสังเคราะห์สาร PTCR แบบรีมไททานเนต ด้วยวิธี Solid-state reaction.....	36
3.2.2	การสังเคราะห์ PTCR แบบรีมไททานเนต ด้วยวิธี Polymeric precursor.....	40
3.3	การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer.....	46
3.3.1	การวิเคราะห์วัฏภาค.....	46
3.3.2	การวิเคราะห์โครงสร้าง.....	47
3.4	การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	47
3.4.1	การเตรียมตัวอย่างแบบผงและความพร้อมของระบบวัด.....	48
3.4.2	การเตรียมตัวอย่างแบบเหรียญและความพร้อมของระบบวัด.....	49
3.4.3	การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญ ด้วยเทคนิค XAS.....	50
3.5	การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	50
3.6	การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างแบบเหรียญ.....	52
3.7	การวิเคราะห์หาความหนาแน่นของตัวอย่างแบบเหรียญ.....	53
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	55
4.1	บทนำ.....	55
4.2	การวิเคราะห์ปฏิกิริยาของสารตั้งต้น.....	55

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3	การวิเคราะห์วัฏภาค.....	57
4.3.1	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานต.....	59
4.3.2	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต.....	62
4.4	การวิเคราะห์โครงสร้างด้วย Rietveld refinement.....	67
4.4.1	การวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบผงที่เตรียม โดยวิธี Polymeric precursor.....	67
4.4.2	การวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบเหรียญที่เตรียม โดยวิธี Polymeric precursor.....	73
4.5	การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	79
4.5.1	การวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานต จากตัวอย่างแบบผง และแบบเหรียญ.....	79
4.5.2	การวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานต จากตัวอย่างแบบผง และแบบเหรียญ.....	87
4.6	การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	90
4.6.1	การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานต.....	90
4.6.2	การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานต.....	90
4.7	การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าของ PTCR แบเรียมไททานต.....	97
4.8	การวิเคราะห์ความหนาแน่นของ PTCR แบเรียมไททานต.....	101

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.9 เปรียบเทียบวิธีสังเคราะห์ที่มีต่อ โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า.....	104
5 บทสรุป.....	105
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	105
5.1.1 ผลของการเติมสารเจือ La ³⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XRD และ SEM.....	105
5.1.2 ผลของการเติมสารเจือ La ³⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XANES.....	105
5.1.3 ผลของการเติมสารเจือ La ³⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและความหนาแน่น.....	106
5.1.4 ผลของการเติมสารเจือ Pb ²⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XRD และ SEM.....	106
5.1.5 ผลของการเติมสารเจือ Pb ²⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XANES.....	106
5.1.6 ผลของการเติมสารเจือ Pb ²⁺ และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและความหนาแน่น.....	107
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	107
5.2.1 วิธีการหาแลตทิทพารามิเตอร์และขนาดของผลึกด้วย Rietveld refinement.....	107
5.2.2 วิธีการหาโครงสร้างด้วย X-ray Absorption Near-edge Spectroscopy (XANES).....	107

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2.3 ข้อเสนอแนะสำหรับการใช้ผลงานวิจัย.....	108
5.2.4 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป.....	108
รายการอ้างอิง.....	109
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. วิธีใช้โปรแกรม IFEFFIT 1.2.11 และ X'Pert HighScore Plus 2.2	116
ภาคผนวก ข. PDF ของสารมาตรฐาน.....	123
ภาคผนวก ค. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	127
ประวัติผู้เขียน.....	133

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 การทดสอบและจำนวนตัวอย่าง.....	35
3.1 การทดสอบและจำนวนตัวอย่าง (ต่อ).....	36
3.2 สูตรส่วนผสมของแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} โดยวิธี Solid-state reaction.....	38
3.3 สูตรส่วนผสมของแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ Pb^{2+} โดยวิธี Solid-state reaction.....	38
3.4 สูตรส่วนผสมที่ได้คำนวณของการเติมสารเจือ La^{3+} โดยวิธี Polymeric precursor.....	41
3.5 สูตรส่วนผสมที่ได้คำนวณของการเติมสารเจือ Pb^{2+} โดยวิธี Polymeric precursor.....	42
4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	71
4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบเหรียญ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	74
4.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า จากตัวอย่างแบบ Polymeric precursor.....	100
4.4 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า จากตัวอย่างแบบ Solid-state reaction.....	100

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	ลอคิริทิมของสภาพความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของแบเรียมไททานेट ที่แสดงสมบัติ PTCR.....	5
2.2	ผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททานेटเซรามิก ที่มีอะตอมของ Ti อยู่ตรงกลาง ของลูกบาศก์ อะตอมของ Ba อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ และ อะตอมของ O อยู่ที่กลางหน้าของลูกบาศก์.....	5
2.3	การเปลี่ยนแปลงผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททานेट ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	6
2.4	Blocking layer ที่บริเวณขอบเกรนของแบเรียมไททานेट ตามโมเดลของ Heywang.....	7
2.5	โมเดล PTCR ของ Daniels (ก) โครงสร้างภายในเกรนและชั้นของฉนวนหุ้ม รอบ ๆ ขอบเกรน (ข) ชั้นของฉนวนทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ากั้นขวาง การเคลื่อนที่ของพาหะประจุ.....	8
2.6	โมเดล PTCR ของ Jonker (ก) โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองและมีโดเมนที่มีทิศทาง ต่าง ๆ กันที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ข) โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง และสร้างประจุที่ผิวบริเวณขอบเกรน.....	9
2.7	ผลของการเติมสารเจือทรานซิชั่นไอออน ที่มีผลต่อสภาพความต้านทานไฟฟ้า ของ Mn Cr และ Si ไอออน ในแบเรียมไททานेटเซรามิก.....	10
2.8	ผลของการเติมสารเจือประเภท isovalent ที่มีผลต่อสภาพความต้านทานไฟฟ้า ของ Pb และ Sr ไอออน ในแบเรียมไททานेटเซรามิก.....	11
2.9	สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ของการดูดกลืนชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L1 L2 และ L3 (L1 L2 L3-edge absorption).....	12
2.10	วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (ก) transmission mode (ข) fluorescent yield mode และ (ค) กัม (ง) electron-yield mode.....	13

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.11	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS สเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn_2O_3 (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน.....	14
2.12	โมเดลของผลของการเกิดการสูญเสียออกซิเจนเมื่อลดอุณหภูมิจาก $1350^{\circ}C$ จนถึงอุณหภูมิห้องที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อปริมาณ $x = 0.03$ ในสูตรส่วนผสม $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$	20
2.13	โมเดลของผลของการเกิดการสูญเสียออกซิเจนเมื่อลดอุณหภูมิจาก $1350^{\circ}C$ จนถึงอุณหภูมิห้องที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อปริมาณ $x = 0.02$ ในสูตรส่วนผสม $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$	20
2.14	การเคลื่อนที่ของอะตอมไททานเนียม เมื่ออะตอมของ Ba ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคลูกบาศก์.....	21
2.15	การเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจน เมื่ออะตอมของ Ba ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคทรงแทงโกนัล.....	21
2.16	โมเดลกลุ่มของ $SrTiO_3$ ที่เป็น $[TiO_6Sr_8(TiO_5)_6Sr_{24}]^{20+}$	28
3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	34
3.2	ร่างบดสารตัวอย่าง.....	37
3.3	เครื่องอัดไฮดรอลิก ที่ใช้อัดตัวอย่างแบบเหรียญก่อนเผาผนึก.....	39
3.4	วิธีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ.....	40
3.5	สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบ Polymeric precursor method.....	41
3.6	(ก) เครื่องคนผสม (stirrer) (ข) คนผสมสารละลายระหว่าง $Ti(OC_4H_9)_4$ กับ Ethylene glycol จนได้สารละลายสีเหลือง.....	42
3.7	(ก) สารละลายแลนทานัมไนเตรดที่เตรียมได้ (ข) แสดงการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดไนตริก กับ สารประกอบของคาร์บอนและไนเตรด.....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.8 (ก) การเปลี่ยนสีของสารเป็นสีชมพูอ่อน (ข) สีน้ำตาลอ่อน และ (ค) สีดำ.....	44
3.9 เตาไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาให้ความร้อน (calcine) และเผาผนึก (sintering).....	46
3.10 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005 ที่ศูนย์เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	47
3.11 เครื่องวัดสเปกตรัมในสถานีการทดลอง XAS ของระบบลำเลียงแสง beamline 8 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน).....	48
3.12 (ก) แผ่นเฟรมที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง (ข) แสดงการติดเทปขาว.....	49
3.13 การติดตัวอย่างแบบเหรียญลงบนที่ใส่ตัวอย่าง.....	49
3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL ที่ศูนย์เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	51
3.15 ตัวอย่างแบบเหรียญที่ผ่านการขัดละเอียดพร้อมที่นำไปวิเคราะห์จุดโครงสร้าง ด้วย SEM.....	51
3.16 เครื่อง ion sputtering ที่ใช้เคลือบผิวตัวอย่างแบบเหรียญด้วยทองที่ศูนย์เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	52
3.17 การติดตั้งอุปกรณ์วัดสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างแบบเหรียญ.....	53
3.18 วิธีการหาค่าความหนาแน่นของตัวอย่างแบบเหรียญ.....	54
4.1 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง $Ba_{0.80}La_{0.20}TiO_3$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction ด้วยเทคนิค DTA.....	56
4.2 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง $Ba_{0.80}La_{0.20}TiO_3$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor ด้วยเทคนิค DTA.....	57
4.3 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์โดย วิธี Solid-state reaction.....	58
4.4 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped $BaTiO_3$ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction.....	60
4.5 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped $BaTiO_3$ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor.....	61

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO ₃ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction XRD	63
4.7 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO ₃ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ในช่วง 2θ ที่ 42-60° ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction	64
4.8 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO ₃ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor	65
4.9 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO ₃ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ในช่วง 2θ ที่ 42-60° ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor	66
4.10 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped BaTiO ₃ แบบผง ในช่วง 2θ ที่ 20-135° ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor	68
4.11 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง BaTiO ₃ (BTO) แบบผงด้วยเทคนิค Rietveld refinement	68
4.12 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.95} La _{0.05} TiO ₃ (BLTO1) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	69
4.13 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.90} La _{0.10} TiO ₃ (BLTO2) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	69
4.14 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.85} La _{0.15} TiO ₃ (BLTO3) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	70
4.15 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.80} La _{0.20} TiO ₃ (BLTO4) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	70
4.16 การเปลี่ยนแปลงแลตทิทพารามิเตอร์ของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement	71
4.17 การเปลี่ยนแปลงความยาวของอัตราส่วนแกน c/a ของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement	72

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement.....	72
4.19 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La และ Mn-doped BaTiO ₃ ในช่วง 2θ ที่ 20-135° ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor.....	73
4.20 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง BaTiO ₃ (BTO) แบบชั้นตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	74
4.21 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.95} La _{0.05} TiO ₃ (BLTM1) แบบชั้นตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	75
4.22 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.90} La _{0.10} TiO ₃ (BLTM2) แบบชั้นตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	75
4.23 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.85} La _{0.15} TiO ₃ (BLTM3) แบบชั้นตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	76
4.24 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba _{0.80} La _{0.20} TiO ₃ (BLTM4) แบบชั้นตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement.....	76
4.25 การเปลี่ยนแปลงแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวอย่างแบบชั้นตัวอย่าง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement.....	77
4.26 การเปลี่ยนแปลงความยาวของอัตราส่วนแกน c/a ของตัวอย่างแบบชั้นตัวอย่าง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement.....	77
4.27 การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวอย่างแบบชั้นตัวอย่าง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement.....	78
4.28 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ Ba _{1-x} La _x TiO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1.....	80
4.29 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ba L _{III} -edge ของ Ba _{1-x} La _x TiO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1.....	81

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ La L_{III} -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1 82
4.31	(ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 2 83
4.32	(ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2 84
4.33	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ba L_{III} -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2 85
4.34	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ La L_{III} -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2 85
4.35	(ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบเหรียญ 86
4.36	(ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง 88
4.37	(ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบเหรียญ 89
4.38	จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_3$ เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน 91
4.39	จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.90}La_{0.10}TiO_3$ เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน 92
4.40	จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.85}La_{0.15}TiO_3$ เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน 93

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.41 จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.80}La_{0.20}TiO_3$ เฝ้าผืนที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน.....	94
4.42 จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ เฝ้าผืนที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ.....	95
4.43 จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.90}Pb_{0.10}TiO_3$ เฝ้าผืนที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ.....	95
4.44 จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO_3$ เฝ้าผืนที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ.....	96
4.45 จุดโครงสร้างของ $Ba_{0.80}Pb_{0.20}TiO_3$ เฝ้าผืนที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ.....	96
4.46 สมบัติทางไฟฟ้าของ La-doped $BaTiO_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง $250^\circ C$ (ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี PPM.....	97
4.47 สมบัติทางไฟฟ้าของ La-doped $BaTiO_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง $250^\circ C$ (ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี SSR.....	98
4.48 สมบัติทางไฟฟ้าของ Pb-doped $BaTiO_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง $250^\circ C$ (ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี PPM.....	99
4.49 สมบัติทางไฟฟ้าของ Pb-doped $BaTiO_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง $250^\circ C$ (ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี SSR.....	99
4.50 แสดงความหนาแน่นของ La-doped $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (ก) ความหนาแน่น (ข) ความหนาแน่นสัมพัทธ์.....	101
4.51 แสดงความหนาแน่นของ La-doped $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (ก) ความหนาแน่น (ข) ความหนาแน่นสัมพัทธ์.....	102
4.52 แสดงความหนาแน่นของ Pb-doped $BaTiO_3$ (ก) Polymeric precursor (ข) Solid-state reaction.....	103

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

V_{Ba}''	=	barium vacancy defect
$V_O^{\bullet\bullet}$	=	oxygen vacancies
ρ	=	Resistivity
χ	=	ความหนาของตัวอย่าง
θ	=	มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
ϵ_0	=	ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า
ϵ_r	=	dielectric constant
μ	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์
A	=	พื้นที่หน้าตัด
Ba L_{III} edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น L_{III} ของอะตอมแบเรียม
BST	=	แบเรียมสตรอนเทียมไททานेट
CGP	=	citrate gel process
C_p	=	capacitance
CPP	=	citrate precursor process
d	=	ความหนาของชั้นตัวอย่าง
DCM	=	double crystal monochromator
DTA	=	differential thermal analysis
EXAFS	=	Extended X-ray Absorption Fine Structure
I	=	ความเข้มรังสีเอกซ์หลังการดูดกลืน
I_0	=	ความเข้มรังสีเอกซ์ก่อนการดูดกลืน
Mn K -edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมแมงกานีส
Mpa	=	เมกะพาสคัล
O K -edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมออกซิเจน
Pb M_V -edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น M_V ของอะตอมตะกั่ว
pH	=	ค่ากรด-ด่าง
PPM	=	polymeric precursor method

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

PTCRs	=	positive temperature coefficient resistors
PVA	=	โพลีไวนิลแอลกอฮอล์
R_p	=	resistant
SEM	=	scanning electron microscope
SSR	=	solid-state reaction
Ti <i>K</i> -edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น <i>K</i> ของอะตอมไททานเนียม
W_D	=	น้ำหนักแห้ง
W_S	=	น้ำหนักอิมตัวด้วยน้ำ
W_{SS}	=	น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ
XANES	=	X-Ray Absorption Near-edge Structure
XAS	=	X-Ray Absorption Spectroscopy
XRD	=	X-Ray Diffraction

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

แบเรียมไททาเนต (barium titanate) เป็นสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ที่มีการศึกษามากที่สุด ถูกค้นพบครั้งแรกในปีคริสต์ศักราช 1943 โดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจากสหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น และรัสเซีย แบเรียมไททาเนตเป็นวัสดุอิเล็กทริกเซรามิกอย่างหนึ่งที่นักวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสนใจศึกษา เพราะมีโครงสร้างที่ทำให้ศึกษาเข้าใจง่าย มีความเสถียรทางเคมีและทางกล สามารถเตรียมเป็นสารประกอบขึ้นมาได้ นอกจากนั้นยังแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาได้ง่าย โดยแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) มีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ ABO_3 ที่มี Ba อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง A มุมของรูปลูกบาศก์ มี Ti อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง B กึ่งกลางของรูปลูกบาศก์ และมี O อะตอมอยู่ตรงตำแหน่งกลางของหน้ารูปลูกบาศก์ มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature) 130°C ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีแบเรียมไททาเนต จะมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) และเป็น วัฏภาคที่ไม่มีขั้ว (non-polar phase) ดังนั้น ที่อุณหภูมินี้จึงเป็นพาราอิเล็กทริก (paraelectric) แต่เมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง 0 ถึง 130°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบทรงแทงโกนัล (tetragonal) เกิดจากการยืดตัวไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งของลูกบาศก์ และการหดตัวในอีก 2 ทิศทางที่เหลือจึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 100 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 6 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 6 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง -90 ถึง 0°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ซึ่งเกิดจากการยืดตัวไปในทิศทะแยงมุมของด้านหน้าด้านหนึ่งของลูกบาศก์ และการหดตัวของด้านหน้าด้านหนึ่งในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 110 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 12 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 12 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิมาในช่วงที่ต่ำกว่า -90°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ซึ่งเกิดจากการยืดตัวไปในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ และการหดตัวในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 111 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 8 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 8 ทิศทาง

PTCR (positive temperature coefficient resistivity) เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่มีความซับซ้อน หากทำความเข้าใจได้ก็จะเป็นต้นแบบในการศึกษาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกชนิดอื่น ๆ ได้ เมื่อเข้าใจวัสดุได้ดีแล้วสามารถทำให้วัสดุมีสมบัติตามที่ต้องการได้ โดยใช้ข้อมูลและผลการทดลองจากวัสดุต้นแบบที่ได้ศึกษานี้ PTCR แบบเรียมไททานเนตเป็นวัสดุที่ได้มีการศึกษาวิจัยมาเป็นเวลาหลายปี ในส่วนของอุปกรณ์ที่นำไปประยุกต์ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เช่น actuators capacitors gas sensors และ PTCR heating element โดยที่อุปกรณ์เหล่านี้ผลิตจากแบบเรียมไททานเนตซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า โดยส่วนใหญ่จะนิยามความหมายของ PTCR แบบเรียมไททานเนตว่าเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ ใกล้กับอุณหภูมิคูรีของวัสดุ หากต้องการทำให้แบบเรียมไททานเนตมีสมบัตินำไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกต้องอาศัยกลไกการเติมสารเจือ (dopant) การเติมสารเจือแต่ละชนิดจะให้สมบัติที่แตกต่างกัน ประเภทของการเติมสารเจือแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ donor-doping acceptor-doping และ isovalent-doping

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาผลของการเติม La และ Mn ไอออน ในโครงสร้างแบบเรียมไททานเนต ด้วยเทคนิค X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) แบบ X-Ray Absorption Near-edge Structure (XANES) และเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) ด้วยการวิเคราะห์ผลแบบ Rietveld refinement เพื่อหาความแตกต่างของการเติมสารเจือในแบบเรียมไททานเนตจากวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกัน และเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของการเติมสารเจือในแบบเรียมไททานเนตเพื่อเปรียบเทียบผลของการทดลองที่ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของการเติมสารเจือในแบบเรียมไททานเนต โดยใช้เทคนิค XANES กับ XRD

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียมไททานเนตต่อค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR

1.2.3 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างระหว่างวิธี Solid-state reaction (SSR) และ Polymeric precursor method (PPM) ว่ามีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าอย่างไร

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ศึกษาวิธีการทำ PTCR เซรามิก โดยการเติม La ในแบเรียมไททานेटตั้งสูตร ส่วนผสมต่อไปนี้ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ เมื่อปริมาณ $x = 0.00$ 0.05 0.10 0.15 และ 0.20 แล้วเติม Mn ในภายหลังในปริมาณคงที่ 0.01 โมล

1.3.2 อธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของการเติมสารเจือในแบเรียมไททานेट เซรามิกโดยใช้เทคนิค XANES และเทคนิค Rietveld refinement

1.3.3 อธิบายผลของการเติมสารเจือ (dopant) ต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของ PTCR แบเรียมไททานेटเซรามิกได้

1.3.4 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) และ Polymeric precursor method (PPM) ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เข้าใจถึงการวิเคราะห์โครงสร้างของ PTCR แบเรียมไททานेटเซรามิก โดยการใช้เทคนิค XAS แบบ XANES เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมของสารเซรามิก

1.4.2 การใช้เทคนิค XANES สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ PTCR ได้

1.4.3 สามารถสังเคราะห์ PTCR แบเรียมไททานेटเซรามิกให้มีประสิทธิภาพ

1.4.4 เข้าใจองค์ความรู้ใหม่ในกระบวนการเตรียมสารประกอบ PTCR แบเรียมไททานेट ตลอดจนอิทธิพลของการเติมสาร La และ Mn ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า

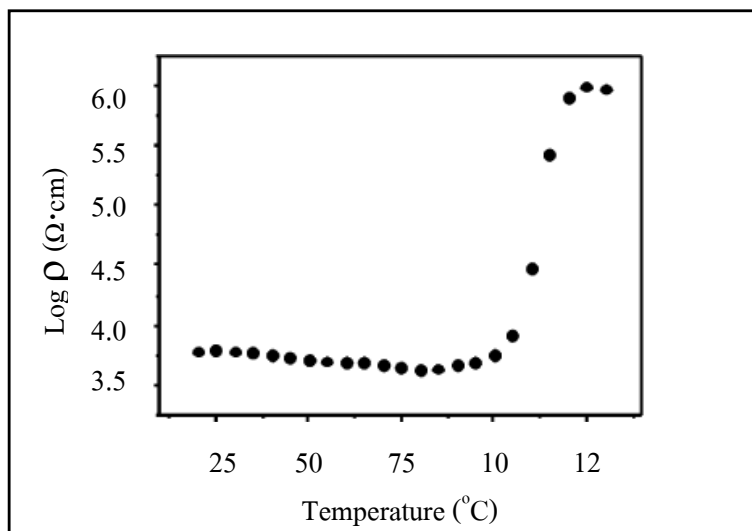
1.4.5 เข้าใจเกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของ PTCR แบเรียมไททานेटต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

บทที่ 2

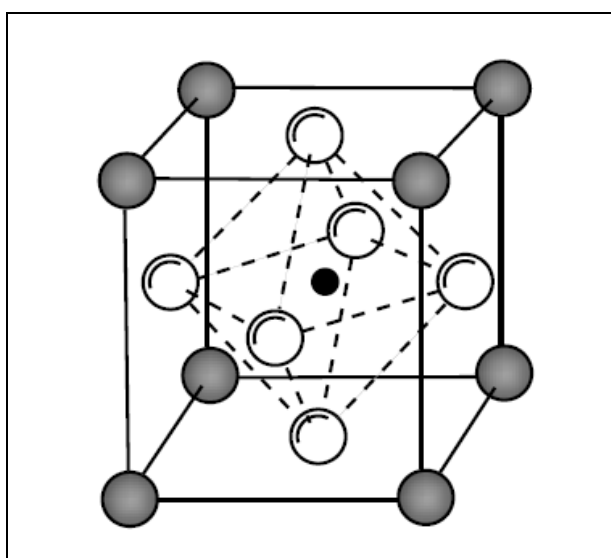
ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

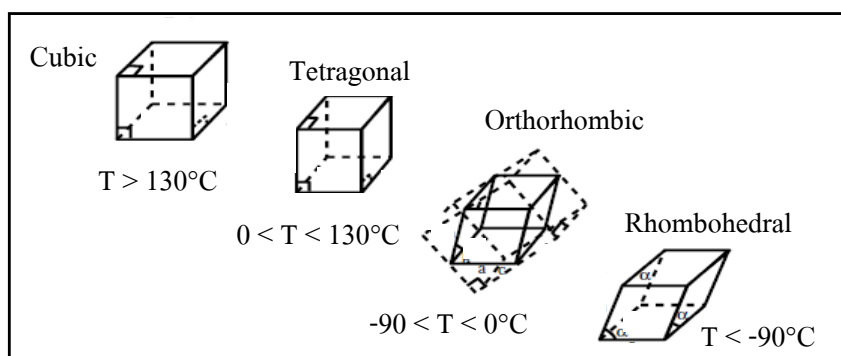
PTCR แบบเรียบมไททานเนตเซรามิกเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิคูรีของวัสดุ แสดงดังรูปที่ 2.1 แบบเรียบมไททานเนตมีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ ABO_3 ที่มี Ba อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง A มุมของรูปลูกบาศก์ มี Ti อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง B กึ่งกลางของรูปลูกบาศก์ และมี O อะตอม อยู่ตรงตำแหน่งกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ แสดงดังรูปที่ 2.2 มีอุณหภูมิคูรี 130°C ถ้าอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีแบบเรียบมไททานเนต จะมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์และเป็นวัฏภาคที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นที่อุณหภูมินี้จึงเป็น พาราอิเล็กทริก แต่เมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง 0 ถึง 130°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบเทอร์โกนัลเกิดจากการยืดตัวไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งของลูกบาศก์ และการหดตัวในอีก 2 ทิศทางที่เหลือ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ต่างกันในกลุ่ม $\langle 100 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 6 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ทั้งหมด 6 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง -90 ถึง 0°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกเกิดจากการยืดตัวในทิศทะแยงมุมของด้านหน้าด้านหนึ่งของลูกบาศก์ และการหดตัวของด้านหน้าด้านหนึ่งในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 110 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 12 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง ทั้งหมด 12 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิมานในช่วงที่ต่ำกว่า -90°C จะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัลเกิดจากการยืดตัวในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ และการหดตัวในทิศทะแยงมุมของลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 111 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 8 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 8 ทิศทาง แสดงดังรูปที่ 2.3 หากจะทำให้แบบเรียบมไททานเนตมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกจะต้องอาศัยกลไกการเติมสารเจือ โดยแบ่งการเติมสารเจือออกเป็น 3 ประเภท คือ donor-doping acceptor-doping และ isovalent-doping



รูปที่ 2.1 ลอการิทึมของสภาพความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของแบเรียมไททานेट ที่แสดงสมบัติ PTCR (Gheno et al., 2007)



รูปที่ 2.2 ผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททานेटเซรามิกที่มีอะตอมของ Ti อยู่ตรงกลางลูกบาศก์ อะตอม Ba อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ และอะตอมของ O อยู่ที่กลางหน้าของลูกบาศก์ (Phanichphant and Heimann, 2007)



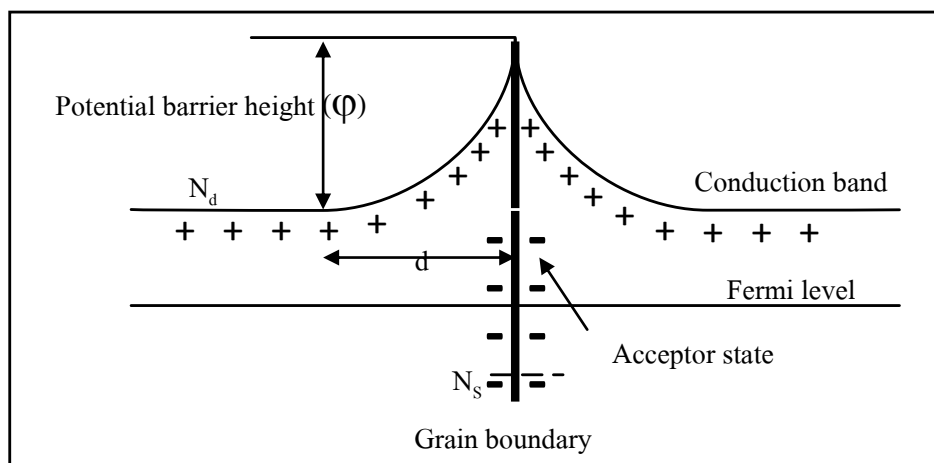
รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททานेट ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

(Kay and Vousdan, 1949)

2.2 ทฤษฎีและโมเดลของ PTCR แบบ donor doping

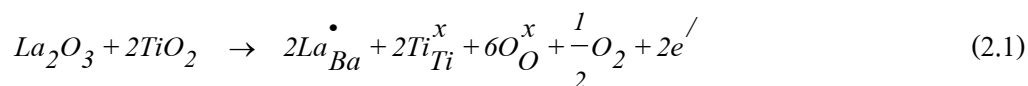
Heywang (1961) อธิบายว่าปรากฏการณ์ของ PTCR เกิดจาก blocking layer ซึ่งอยู่ระหว่างขอบเกรนของ BaTiO₃ โดย Heywang กล่าวว่า layer นี้มีคุณสมบัติเป็น accepting state ที่คอยดักจับอิเล็กตรอนจากสารเจือประเภท donor ไอออน ที่เติมลงไปในแบเรียมไททานेट แสดงดังรูปที่ 2.4 ตามโมเดลของ Heywang ปรากฏการณ์ PTCR เกิดขึ้นที่บริเวณชั้นขอบเกรน ที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิคูรี ความต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพราะศักย์ไฟฟ้ากั้นขวาง (potential barrier) แปรตามอุณหภูมิอย่างเอ็กซ์โพเนนเชียล ดังนั้นความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ PTCR จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

Daniels, et al. (1978) อธิบายว่าปรากฏการณ์ PTCR เกิดจากการกระจายตัวของ defect ในชั้นตัวอย่าง PTCR เมื่อเติมสารเจือประเภท donor ไอออน ลงไปในแบเรียมไททานेट เช่น แทนที่ La³⁺ ไอออน ลงไปในตำแหน่งของ Ba²⁺ ไอออน หรือแทนที่ Nb⁵⁺ ไอออน ลงไปในตำแหน่งของ Ti⁴⁺ ไอออน อาจจะเขียนสมการ defect ต่าง ๆ ได้ดังสมการที่ 2.1 2.2 และ 2.3 เมื่อลดอุณหภูมิแบเรียมไททานेटจากอุณหภูมิเผาผลาญลงมา defect หลักที่เกิดขึ้นได้มากกว่า defect อื่นคือ Barium vacancy defect ($V_{Ba}^{//}$) เมื่อเทียบกับ defect อื่น Barium vacancy defect จะมีจำนวนมากขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิลงมาเรื่อย ๆ defect ชนิดนี้จะเกิดขึ้นที่ขอบเกรนแล้วจะซึมผ่านจากขอบเกรนเข้าไปในเกรน เนื่องจากว่า defect ชนิดนี้จะแพร่ผ่านชั้นเกรนได้ช้ามาก จึงไม่สามารถแพร่เข้าไปในเกรนได้ ยังคงเกาะกันอยู่ตามขอบเกรนเกิดเป็น defect ที่จะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ ดังนั้น defect เหล่านี้จึงทำให้บริเวณที่มี defect จะเป็นฉนวนทำให้เกิดชั้นของฉนวนหุ้มรอบ ๆ เกรน แสดงดังรูปที่ 2.5 (ก)

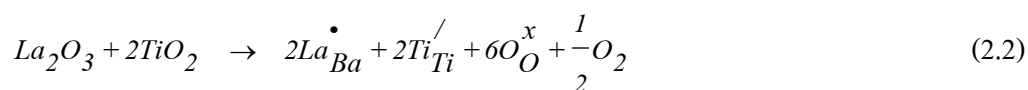


รูปที่ 2.4 Blocking layer ที่บริเวณขอบเกรนของแบเรียมไททานเต ตามโมเดลของ Heywang (Heywang, 1961)

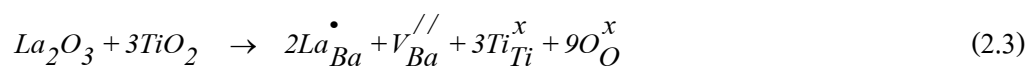
Electronic defect



Titanium ion defect

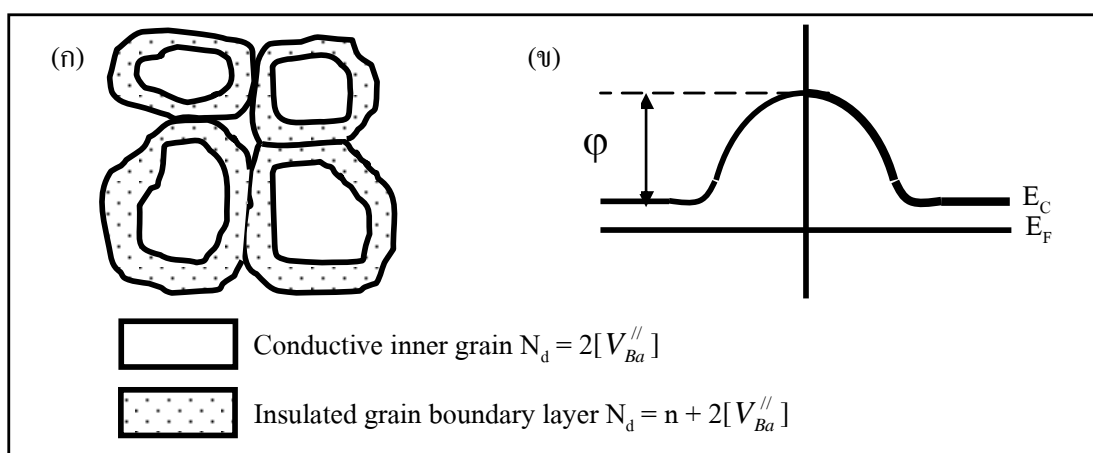


Barium vacancy defect



นอกจากนั้นชั้นของฉนวนนี้จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ แสดงดังรูปที่ 2.5 (ข) โดย Barium vacancy ทำหน้าที่เหมือนเป็น acceptors คอยจับอิเล็กตรอน ที่ออกมา นำไฟฟ้า จะเห็นว่าทั้ง Daniel และ Heywang เห็นว่าขอบเกรนของการเติมสารเจือประเภท

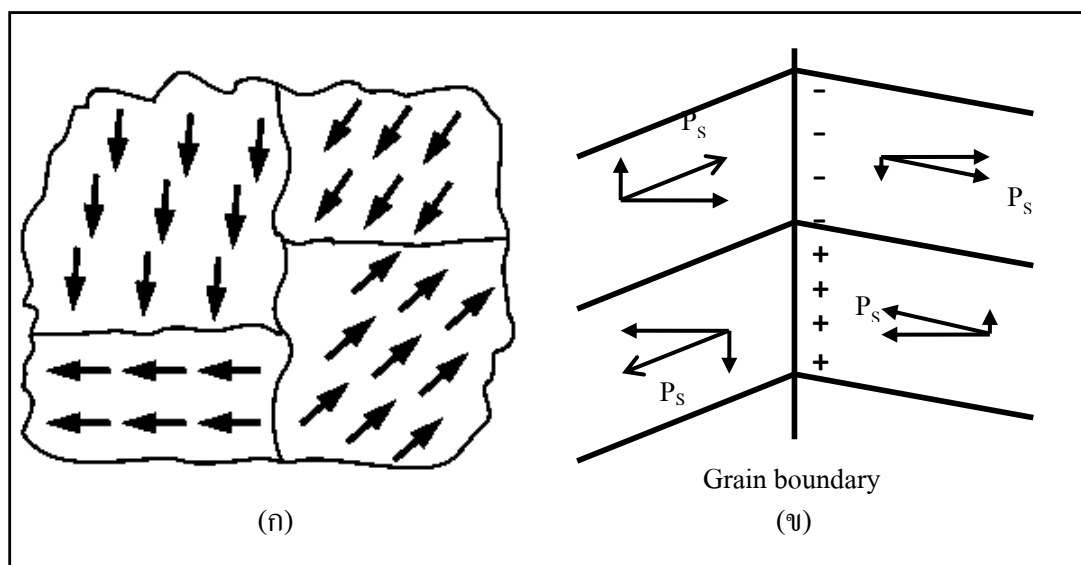
donor ไอออนลงไปในแบเรียมไททานेट จะทำตัวเป็น acceptor คอยดักจับอิเล็กตรอน ทำให้ปรากฏการณ์ PTCR ขึ้นกับความหนาของขอบเกรน ปกติแล้วความหนาของขอบเกรนขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างด้วยกัน เช่น ปริมาณการเติมสารเจือประเภท donor ไอออน อุณหภูมิเผาผนึก บรรยากาศที่ใช้เผาผนึก และอัตราเร็วที่ลดอุณหภูมิตัวอย่างลงมาจากเผาผนึก โดยทั่วไปแล้วการลดอุณหภูมิตัวอย่างที่รวดเร็ว จะได้ชั้นของขอบเกรนบาง ๆ ทำให้แสดงสมบัติ PTCR ได้ดี แต่การลดอุณหภูมิตัวอย่างที่ช้า ๆ จะทำให้ได้ขอบเกรนหนาทำให้มีสมบัติ PTCR ไม่ดี



รูปที่ 2.5 โมเดล PTCR ของ Daniels (ก) โครงสร้างภายในเกรนและชั้นของฉนวนหุ้มรอบ ๆ ขอบเกรน (ข) ชั้นของฉนวนทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ (Daniels et al., 1978)

Jonker (1964) อธิบายว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี แบเรียมไททานेटจะมีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองและมีโดเมนที่มีทิศทางต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 2.6 (ก) ทิศทางของโดเมนจะควบคุมสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) โดยโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองจะทำให้เกิดประจุที่ผิวบริเวณขอบเกรน แสดงดังรูปที่ 2.6 (ข) ซึ่งเห็นว่าจะมีครึ่งหนึ่งของประจุที่ผิวมีประจุเป็นบวกอีกครึ่งหนึ่งมีประจุเป็นลบ Jonker อธิบายว่าบริเวณที่ผิวซึ่งมีประจุเป็นลบจะหักล้างกับศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางตามทฤษฎีของ Heywang ทำให้ศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางตามทฤษฎีของ Heywang ไม่มีผลที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี แบเรียมไททานेटที่เติมสารเจือประเภท donor ไอออน จึงมีความต้านทานไฟฟ้าไม่มาก เนื่องจากแบเรียมไททานेटเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีแบเรียมไททานेटจึงไม่มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง จึงทำให้ไม่มีประจุไฟฟ้าที่ผิวเกรนในรูปที่ 2.6 (ข) ไปหักล้างกับ

ศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางตามทฤษฎีของ Heywang จึงทำให้สารประกอบแบเรียมไททาเนต มีความต้านทานสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ประจุที่ผิวที่มีประจุเป็นบวกไม่มีผลใด ๆ ต่อการนำไฟฟ้า เพราะวาอิเล็คตรอนจะเคลื่อนที่ไปในบริเวณที่มีความต้านทานไฟฟ้าน้อยกว่า ดังนั้นอิเล็คตรอนจึงไม่เคลื่อนที่ไปในบริเวณประจุที่ผิวที่เป็นบวกซึ่งมีศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางสูงกว่า

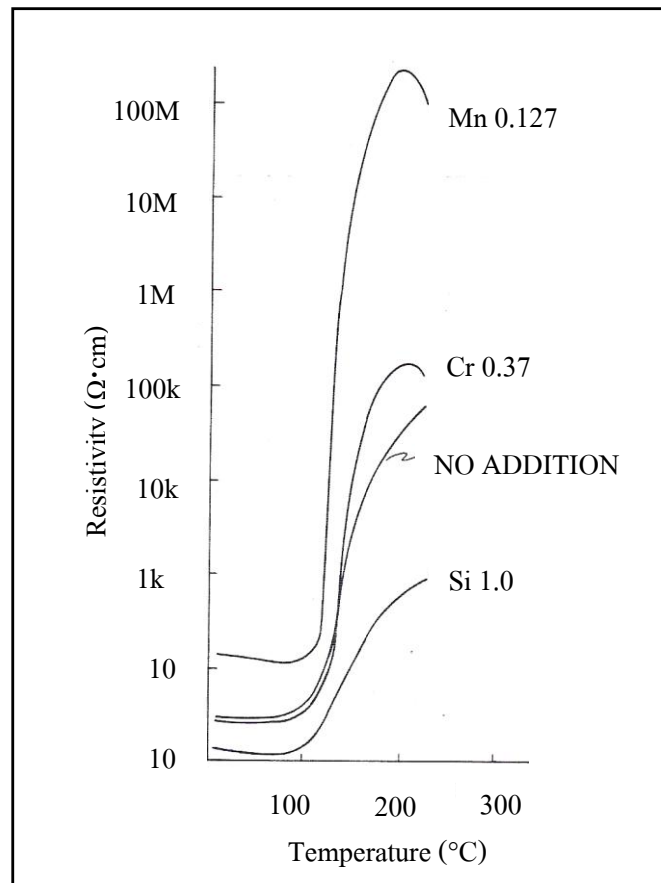
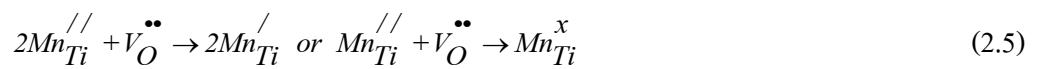
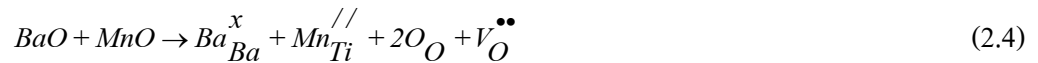


รูปที่ 2.6 โมเดล PTCR ของ Jonker (ก) โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองและมีทิศทางโดเมนต่าง ๆ กัน ที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ข) โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองและสร้างประจุที่ผิวบริเวณขอบเกรน (Jonker, 1964)

2.3 ผลของการเติมทรานซิชัน (Transition) ไอออนเข้าไปในแบเรียมไททาเนต ที่มีสมบัติ PTCR

นักวิจัยพบว่า การเติมทรานซิชันไอออนเข้าไปในแบเรียมไททาเนตที่มีสมบัติ PTCR จะช่วยกระตุ้นให้พฤติกรรม PTCR ของแบเรียมไททาเนตเด่นชัดขึ้น กล่าวคือ ความแตกต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าก่อนและหลังอุณหภูมิคูรีมีความแตกต่างกันมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.7 Ueoka (1974) อธิบายผลของการเติมสารเจือ Mn ไอออน ลงไปในแบเรียมไททาเนตซึ่งสามารถนำไปอธิบายผลของการเติมทรานซิชันไอออนชนิดอื่น ๆ ว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ Mn ไอออน ที่เติมเข้าไปในแบเรียมไททาเนต จะอยู่ในรูปของ Mn^{2+} ทำให้แบเรียมไททาเนตปรับสมดุลประจุโดยการเกิด oxygen vacancies ($V_O^{\bullet\bullet}$) อย่างไรก็ตาม เมื่อลดอุณหภูมิแบเรียมไททาเนตลงมาที่อุณหภูมิห้องในบรรยากาศปกติ $V_O^{\bullet\bullet}$ จะมีจำนวนลดลงทำให้ Mn^{2+} ที่อยู่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} เปลี่ยนสถานะเป็น

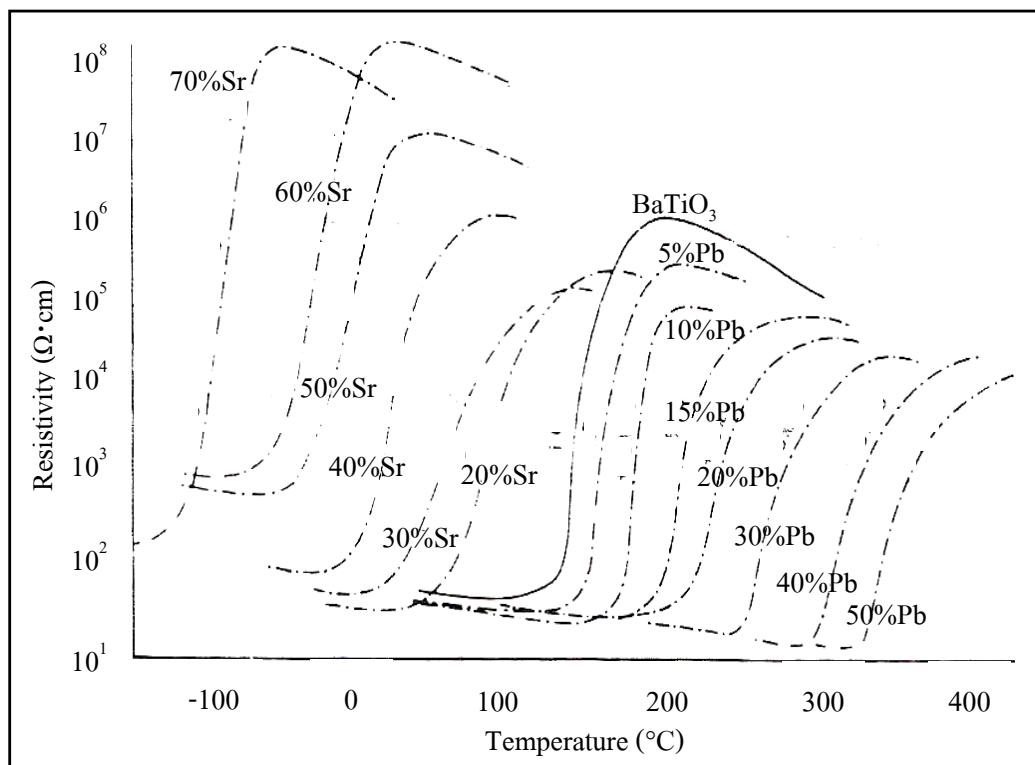
Mn ไอออน ที่มีประจุสูง เช่น Mn^{3+} หรือ Mn^{4+} เพื่อรักษาสมดุลของประจุ โดย Mn ไอออน ที่มีประจุสูง เหล่านี้จะเป็นตัวจับอิเล็กตรอนทำให้ศักย์ไฟฟ้ากั้นขวางตามทฤษฎีของ Heywang สูงขึ้น ดังนั้นวัสดุจึงแสดงสมบัติ PTCR มากยิ่งขึ้น อาจเขียนสมการ defect ตามคำอธิบายของ Ueoka (1974) ได้ดังสมการที่ 2.4 ที่ high temperature และสมการที่ 2.5 ที่ low temperature



รูปที่ 2.7 ผลของการเติมสารเจือทรานซิชันไอออน ที่มีผลต่อสภาพความต้านทานไฟฟ้าของ Mn Cr และ S ไอออน ในแบเรียมไททานตเซรามิก (Ueoka, 1974)

2.4 ผลของการเติม isovalent ไอออน เข้าไปในแบเรียมไททานเนตที่มีสมบัติ PTCR

การแทนที่ Ba^{2+} ในแบเรียมไททานเนตที่มีสมบัติ PTCR ด้วยไอออนที่มีประจุไฟฟ้าเท่ากัน (isovalent doping) เช่น การแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Sr^{2+} หรือการแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} จะทำให้ปรากฏการณ์ PTCR เลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิต่ำลงหรือสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.8 นักวัสดุศาสตร์อาจจะอาศัยความรู้เรื่องนี้ไปควบคุมให้ PTCR แบเรียมไททานเนตแสดงพฤติกรรม PTCR ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามต้องการ

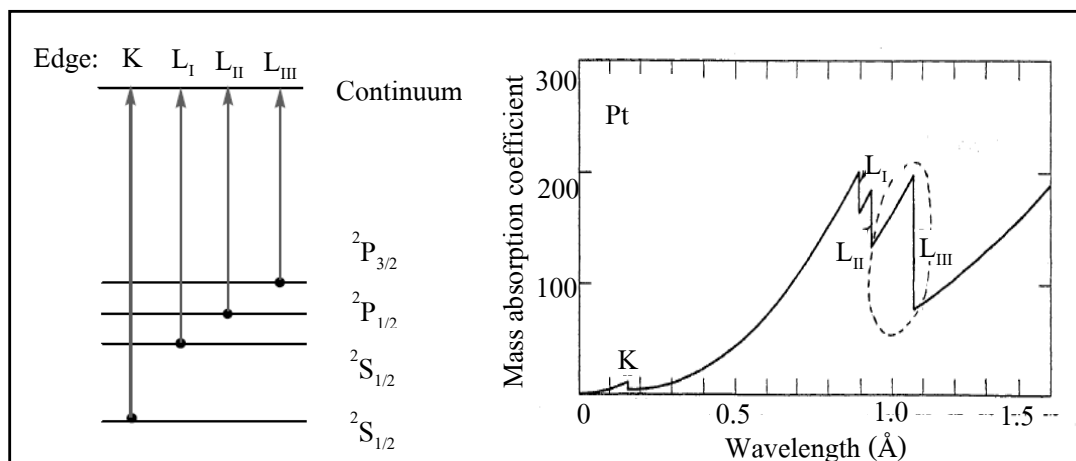


รูปที่ 2.8 ผลของการเติมสารเจือประเภท isovalent ที่มีผลต่อสภาพความต้านทานไฟฟ้าของ Pb และ Sr ไอออน ในแบเรียมไททานเนตเซรามิก (Andrich, 1965)

2.5 ทฤษฎีและเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-Ray Absorption Spectroscopy)

เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นการทดลองและศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอน หรือพลังงานรังสีเอกซ์วันทนา กล้ายสุบรรณ (2552) ระบุว่ารังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดี่ยว

สามารถปรับค่าได้ (tunable monochromatic x-rays) และมีพลังงานโฟตอนที่อยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอน โดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K L หรือ M ซึ่งเป็นพลังงานชั้นระดับลึกของอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้นดังกล่าว สามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่า คือ สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นวาเลนซ์ จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึกขึ้น เช่น การดูดกลืนชั้น K (K -edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L_1 L_2 และ L_3 (L_1 L_2 L_3 -edge absorption) เป็นต้น แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ของการดูดกลืนชั้น K (K -edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L_1 L_2 และ L_3 (L_1 L_2 L_3 -edge absorption) (Jalilehvand, 2002)

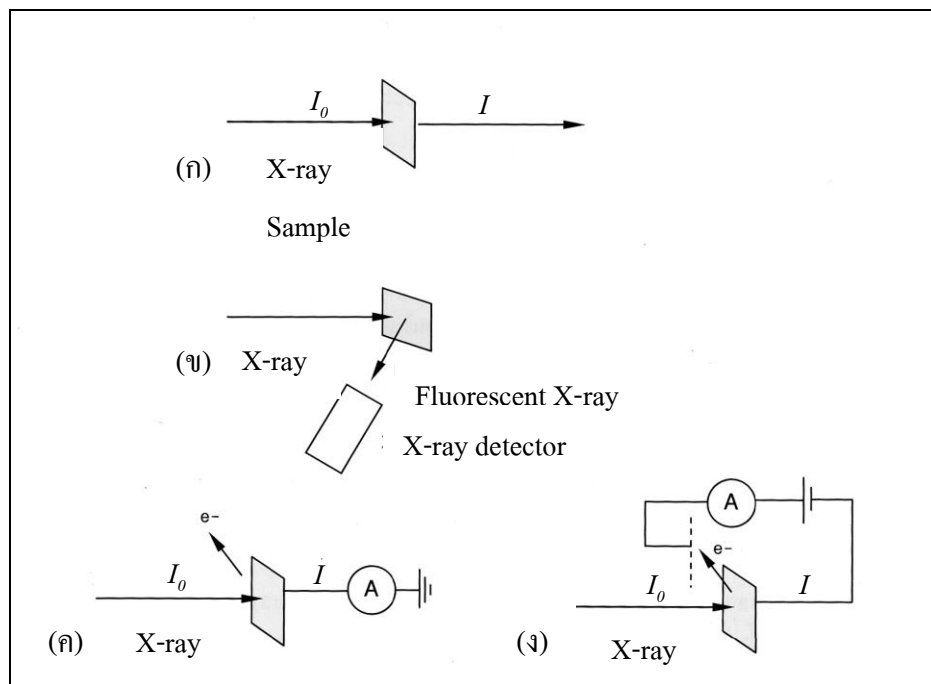
ในทางปฏิบัติเราสามารถเลือกการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างได้ 3 วิธี คือ

- 1) การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (transmission-mode XAS)
- 2) การวัด XAS แบบเรืองแสง (fluorescent-mode XAS)
- 3) การวัด XAS แบบกระแสอิเล็กตรอน (electron-yield XAS)

โดยในแต่ละวิธีมีความเหมาะสมและประสิทธิภาพสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันไป เช่น องค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของอะตอม ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

การวัดแบบทะลุผ่านแสดงดังรูปที่ 2.10 (ก) จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีที่ลดลง หลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มรังสีก่อน (I_0) และหลังตัวอย่าง (I) มีความสัมพันธ์ตาม สมการที่ 2.6

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

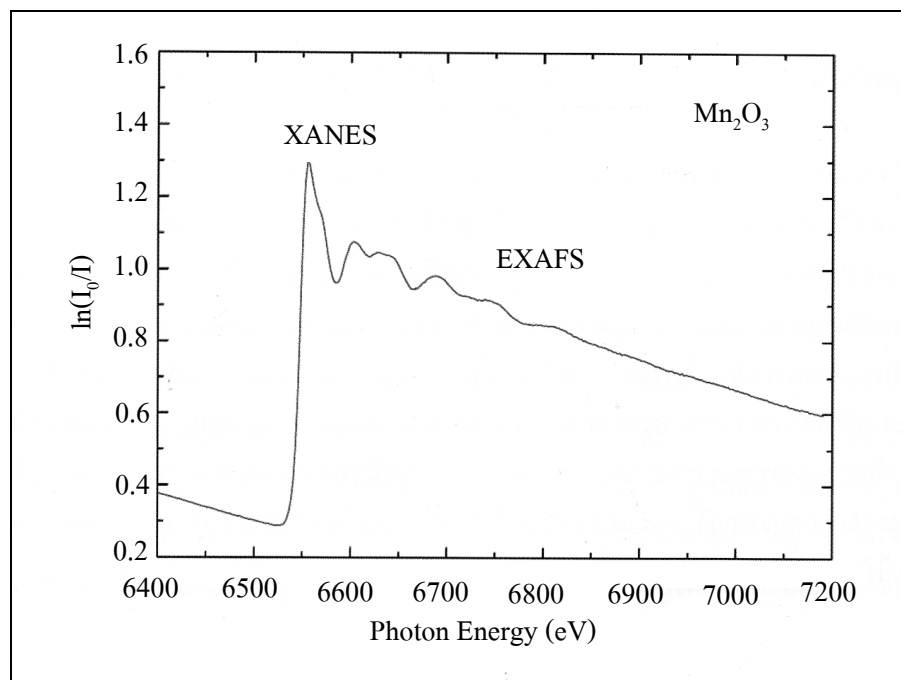


รูปที่ 2.10 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (ก) transmission mode (ข) fluorescent-yield mode และ (ค) กับ (ง) electron-yield mode (วันทนา กล้ายสุบรรณ, 2552)

โดยที่ตัวแปร μ และ x คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และความหนาของตัวอย่าง ตามลำดับ ส่วนการวัดในอีกสองวิธีคือการวัดสัญญาณเรืองแสง I_f แสดงดังรูปที่ 2.10 (ข) และการวัดสัญญาณอิเล็กตรอน I_e แสดงดังรูปที่ 2.10 (ค และ ง) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (μ) ในสมการที่ 2.7 จะถูกกำหนดด้วยสมการที่แตกต่างกับสมการที่ 2.6 คือ

$$I_{f,e} = \mu I_0 \quad (2.7)$$

ไม่ว่าจะวัด XAS ด้วยวิธีไหนก็ตามผลของสเปกตรัมที่ได้ควรจะมีลักษณะที่เหมือนกัน แสดงดังรูปที่ 2.11 เป็นสเปกตรัม XAS ของอะตอมแมงกานีส ซึ่งสเปกตรัมจะประกอบไปด้วย โครงสร้างหลักสองชนิด คือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) (คำย่ออ่านว่า เซนต์) และ โครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) (คำย่ออ่านว่า เอ็กซ์เอฟส์)



รูปที่ 2.11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS สเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn_2O_3 (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2552)

2.6 การสังเคราะห์สารประกอบแบเรียมไททานเตต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบแบเรียมไททานเตตและสารประกอบที่มีโครงสร้าง perovskite ที่เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์นี้มีดังต่อไปนี้

Cho, et al. (1998) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบแบเรียมไททานเตต ด้วยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 ถึง 900°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของสารประกอบแบเรียมไททานเตตมีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร และผลึกโครงสร้างที่ได้มีความเป็นเทระโกนัลที่อนุภาคมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี

Vold, et al. (2001) ได้ศึกษาการเติมสารเจือตะกั่วในแบเรียมไททานเตต ด้วยวิธี hydrothermal ด้วยสูตรทางเคมีเป็น $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ เมื่อช่วงปริมาณ x ตั้งแต่ 0.025 ถึง 0.750 พบว่าตะกั่วสามารถเข้าไปในโครงสร้างแบเรียมไททานเตตได้ไม่เกิน 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ตะกั่วที่เติมเข้าไปมากกว่านี้จะทำให้เกิดวัฏภาคแปลกปลอมปนออกมา นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าตะกั่วที่เติมเข้าไปในปริมาณ 2.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ถึง 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะทำให้โครงสร้างแบเรียมไททานเตตเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นออร์โทโรมบิก

Cheung, et al. (2001) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบแบเรียมไททานเตต ด้วยวิธี sol-gel coprecipitation และ mixed oxide ซึ่งพบว่าสามารถสังเคราะห์ผงอนุภาคแบเรียมไททานเตตที่มีขนาด 100 นาโนเมตร 300 นาโนเมตร และ 1 ถึง 3 ไมโครเมตร ตามลำดับ และเมื่อนำผงที่เตรียมจากทั้ง 3 วิธี ไปเผาที่อุณหภูมิ 1320°C พบว่าขนาดเกรนของแบเรียมไททานเตตที่เตรียมจากวิธี mixed oxide มีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ที่สุดประมาณ 20 ไมโครเมตร ส่วนวิธี sol-gel และ coprecipitation ได้ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กกว่า นอกจากนั้นยังพบว่าเกรนจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผานี้ที่เพิ่มขึ้น

Arya, et al. (2003) ได้ศึกษาการเติมสารเจือตะกั่วในแบเรียมไททานเตต ด้วยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ ด้วยสูตรทางเคมีเป็น $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ เมื่อช่วงปริมาณ x ตั้งแต่ 0.0 ถึง 0.75 พบว่าตัวอย่างที่ได้ผลึกมีความเป็นเทระโกนัล และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างมีขนาดประมาณ 50 ถึง 54 นาโนเมตร

Ries, et al. (2003) ได้ศึกษาวิธีการเตรียมผงแบเรียมสทรอนเทียมไททานเตต (barium strontium titanate) ด้วยอัตราส่วนของ Ba ต่อ Sr เป็น 80 ต่อ 20 โดยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ (หรือที่เรียกว่าเป็นกระบวนการ Pechini) แล้วนำผงที่ได้หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าเกิดวัฏภาคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก

- 1) การที่มีคาร์บอนมากเกินไปจากการสังเคราะห์แบบเรียมสทรอนเทียมไททานเนต ด้วยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์
- 2) รูปแบบพันธะของคาร์บอนในวัสดุอินทรีย์อาจจะเกิดการแตกตัวที่อุณหภูมิต่ำแต่ต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้น
- 3) ผงส่วนใหญ่อาจจะจับกันเป็นก้อนและทำให้ไปยับยั้งการเกิดเกรนในช่วงของการเพิ่มขนาดของจุลโครงสร้าง

Stojanovic, et al. (2004) ได้ศึกษาแบบเรียมไททานเนตที่เติมสารเจือด้วย Nb^{5+} และ Y^{3+} จากวิธีสารละลายซิเตรต (citrate solution) โดยกระบวนการ Pechini แบบเดิมและกระบวนการ Pechini แบบ 2 ขั้นตอน จากนั้นนำไปเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1310 ถึง 1380°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และศึกษาโครงสร้างของอะตอม Ti^{4+} ในแบบเรียมไททานเนต เมื่อเติมสารเจือ Nb^{5+} และ Y^{3+} ด้วยเทคนิค XRD XAS (XANES และ EXAFS) พบว่าการเติมสารเจือ Nb^{5+} และ Y^{3+} ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งโครงสร้างบริเวณอะตอม Ti^{4+} และยังคงมีโครงสร้างเป็นวัฏภาคของรอมโบฮีดรัล นอกจากนี้ผลของการเติม Nb^{5+} ในแบบเรียมไททานเนต ที่สังเคราะห์จาก 2 วิธีนั้นยังทำให้ความเป็นเทระโกนัล (tetragonality) ลดลงเล็กน้อยในขณะที่ผลของการเติม Y^{3+} ไม่มีผลต่อความเป็นเทระโกนัลเลย

Cao, et al. (2005) ได้ศึกษาการเตรียมผง $La(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ด้วยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ พบว่าอัตราส่วนระหว่างกรดซิตริก (citric) กับโลหะทรานซิชัน (transition metal) และ pH ของสารละลาย มีผลต่อการเกิดผลึกของสารประกอบดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมกันด้วยวิธีนี้ยังได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากและมีความเป็นผลึกสมบูรณ์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Xinle, et al. (2006) ได้ศึกษาการเติม La^{3+} ในแบบเรียมไททานเนต ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ sol-gel พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900°C ที่ปริมาณการเติมสารเจือ 7 โมลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดวัฏภาคลูกบาศก์เพียงวัฏภาคเดียวเท่านั้นและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 43.34 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาเพิ่มขึ้น

Vinothini, et al. (2006) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบแบบเรียมไททานเนต ด้วยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ พบว่าเมื่อเผาแบบเรียมไททานเนตที่อุณหภูมิ 500°C จะเกิดวัฏภาคของลูกบาศก์ เทระโกนัล และเฮกซะโกนัล (hexagonal) ปนกันอยู่ แต่เมื่อเผาแบบเรียมไททานเนตที่อุณหภูมิ 600°C จะเกิดวัฏภาคของเทระโกนัลเพียงวัฏภาคเดียว นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร

Mao, et al. (2007) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต ให้มีผลึก รัศมีนาโนเมตรและกระจายตัวได้ดี โดยวิธีแบบใหม่และวิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ แบบง่าย วิธีแบบใหม่เป็นการทำให้เกิดการตกผลึกสีขาวของสารตั้งต้นได้โดยตรงจากสารละลาย ภายในช่วงของ pH ที่จำเพาะ หลังจากนั้นนำสารตั้งต้นไปเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 850°C จะได้ผง ของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต (BST) ที่มีความบริสุทธิ์ หลังจากตรวจสอบเพื่อหาลักษณะ ปฏิริยาการแตกตัวของสารตั้งต้น พบว่าเกิดปฏิริยาการแตกตัวของสารประกอบออกซีคาร์บอเนต (oxycarbonate) และเกิดปฏิริยาของของแข็งระหว่าง (Ba Sr)CO₃ และ TiO₂ สิ้นสุดปฏิริยาเมื่อ อุณหภูมิ 570°C การสังเคราะห์ผง BST ด้วยวิธี citrate precursor process (CPP) จะทำให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเหมือนกันและมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าวิธี citrate gel process (CGP)

Ianculescu, et al. (2007) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงนาโน Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ เมื่อ x = 0.0 0.20 0.25 0.30 และ 0.35 ด้วยวิธี Pechini โดยใช้กรดซิตริกเป็นตัวคีเลต (chelating) ซึ่งจะเป็นสารที่ทำ ปฏิริยากับไอออนของโลหะและป้องกันการตกตะกอนของโลหะไอออน ส่วนสาร ethylene glycol เป็นตัวทำให้เกิด esterification พบว่าสารละลายของแข็ง (Ba Sr)TiO₃ ไม่เกิดวัฏภาคแปลกปลอม ของ BaCO₃ หรือผลึกอสัญฐานของ TiO₂ เมื่อนำสารตั้งต้นที่เป็นพอลิเมอร์ไปเผาที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แล้วนำไปอัดเม็ดเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ 85 ถึง 93 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นนำไปวัดสมบัติ ทางไฟฟ้าจะได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงประมาณ 1500 ถึง 12000 มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ต่ำที่อุณหภูมิห้อง และพบว่าการเลื่อนของการเปลี่ยนสถานะจาก เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ 7 ถึง 127°C เมื่อมีค่า x ลดลง

Manzoor and Kim (2007) ได้สังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ด้วยวิธีที่ทำให้เกิดปฏิริยา ของแข็ง (solid-state reaction) ระหว่างสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตกับไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าปฏิริยาเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อใช้อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็ก เพราะว่าใน ระหว่างการบดอนุภาคของแบเรียมคาร์บอเนตจะถูกเร่งให้เกิดปฏิริยาการแพร่ขึ้น ซึ่งจะช่วยลด อุณหภูมิการเผาได้ นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถควบคุมให้มีขนาดอนุภาค 60 นาโนเมตรได้โดย การใช้วิธีการบดผสมแบบดั้งเดิม

Mirjana, et al. (2008) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบแบเรียมไททาเนต ด้วยวิธีการเตรียม สารตั้งต้นจากพอลิเมอร์และวิธีทำให้เกิดปฏิริยาของแข็ง พบว่าได้สารประกอบแบเรียมไททาเนตที่มี วัฏภาคลูกบาศก์และขนาดอนุภาค 40 ถึง 80 นาโนเมตร ที่เตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ ส่วนวิธี ทำให้เกิดปฏิริยาของแข็งได้แบเรียมไททาเนตที่เป็นวัฏภาคลูกบาศก์เหมือนกันแต่มีขนาดอนุภาค 200 ถึง 250 นาโนเมตร นอกจากนี้พบว่าเมื่อเผาผนึกแบเรียมไททาเนตจากทั้งสองวิธีจะทำให้

ได้วัฏภาคที่เป็นเทอร์อะโกนัลและการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ยังทำให้เกิดผลึกที่ดีกว่าวิธีที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาของแข็ง

2.7 การเติมสารเจือ La ในสารประกอบแบเรียมไททานต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานตที่เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์นี้มีดังต่อไปนี้

Makoto, et al. (1997) ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคูรีของแบเรียมไททานตที่ไม่ได้เติมสารเจือกับแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} ในปริมาณน้อยกว่า 0.5 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อเผาผลึกที่อุณหภูมิสูง พบว่าจะเป็นการดึงตัวนำไฟฟ้า เมื่อเติมสารเจือ La^{3+} ในปริมาณ 0.3 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิคูรีจะเพิ่มขึ้นเมื่อเผาผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น กลไกที่จะทำให้อุณหภูมิคูรีและค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเกิดจากการเพิ่มอุณหภูมิเผาผลึกที่วิเคราะห์โดยพื้นฐานของโมเดลต่าง ๆ ที่พบในงานวิจัยอื่น ๆ ที่ผ่านมา โดยปกติแล้วจะเกิดจากความบกพร่องทางเคมี (defect chemistry) ในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าเซรามิกและอิทธิพลของการเกิดวัฏภาคของเหลว (liquid phase) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาผลึก

Urek, et al. (2000) ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานต โดยเติมในช่วงปริมาณตั้งแต่ 0.3 ถึง 1.5 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1380°C ในบรรยากาศที่มีความดันออกซิเจนต่ำ ซึ่งทำให้เกิดการโตของเกรนที่ผิดปกติและการเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของสารเจือ หากจะทำให้ได้สารที่มีสมบัติ PTCR มากที่สุดจึงนำไปเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1100°C ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติมสารเจือในปริมาณที่มากกว่า 0.3 โมลเปอร์เซ็นต์ สารประกอบดังกล่าวจะแสดงสมบัติ PTCR มากขึ้น เพราะไม่เกิดการโตของเกรนที่ผิดปกติเมื่อวิเคราะห์จากจุลโครงสร้าง

Finlay, et al. (2001a; 2001b; 2001c) ได้ศึกษาผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานต โดยอธิบายสาเหตุความผิดปกติของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่มีค่าต่ำสุดเกี่ยวข้องกับ 2 สาเหตุที่เป็นไปได้ที่แตกต่างกัน คือ

1) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่างจะลดลงเพราะว่าเกิดการสูญเสียออกซิเจน (oxygen vacancies) จากแลตทิซในทิศทางตรงกันข้ามกับปริมาณการเติมสารเจือของ La^{3+} โดยเหตุผลที่ทำให้เกิดการสูญเสียออกซิเจนไปนั้น จะทำให้ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าน่าจะประมาณ 5 ถึง 10 โอห์ม · เซนติเมตร ($\Omega \cdot \text{cm}$)

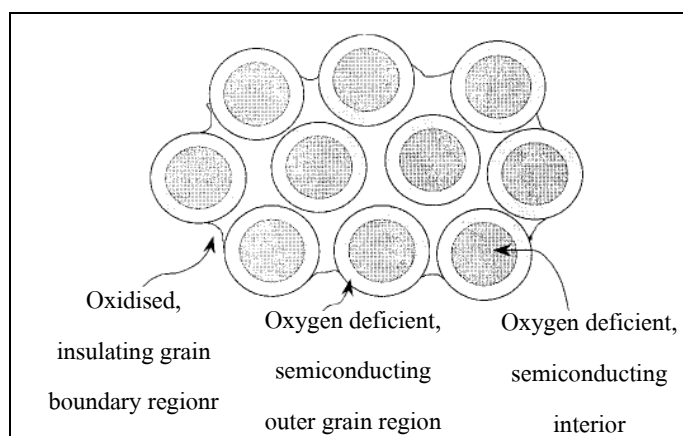
2) ตัวอย่างที่ผ่านการเผาออกซิไดซ์ใหม่ (reoxidized) แล้วทำให้เย็นตัวลงโดยทันทีจะเกิดการสูญเสียออกซิเจนไปและกลายเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า เริ่มจากบริเวณขอบของเกรน

(grain boundary) และผิวหน้าของเกรน (grain surface) ดังนั้นค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น จากนั้นค่อยลดลงจนเหลือต่ำสุด ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับทั้งจำนวนการสูญเสียออกซิเจนในช่วงการให้ความร้อน จึงสามารถแบ่งตัวอย่างเชรามิกออกเป็น 3 ประเภท คือ ฉนวนไฟฟ้า กึ่งตัวนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้า แต่ก็ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของออกซิเจนที่เกิดขึ้นด้วย ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอัตราส่วนผสม พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นและคงที่ค่าหนึ่งเมื่อปริมาณการเติมสารเจือเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าขึ้นอยู่กับปัจจัยอีกหลายอย่าง เช่น เวลาในการให้ความร้อน อุณหภูมิ ความดันบรรยากาศออกซิเจน และโครงสร้างจุลภาคเชรามิก (ceramic microstructure) และยังได้ศึกษาต่อไปอีกพบว่าสมบัติทางไฟฟ้าของ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานเต ยังขึ้นกับปริมาณออกซิเจนและอุณหภูมิเผา โดยทั่วไปเมื่อเผาเชรามิกในบรรยากาศปกติแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงจากอุณหภูมิ 1350°C จะเกิดการสูญเสียออกซิเจน พบว่าที่ปริมาณ $x = 0.03$ ในสูตรส่วนผสม $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ที่บริเวณภายในเกรนจะเป็นกึ่งตัวนำไฟฟ้าและบริเวณขอบของเกรนจะเป็นฉนวนไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.12 ส่วนที่ปริมาณ $x = 0.02$ ทั้งบริเวณภายในเกรนและขอบเกรนจะเป็นฉนวนไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.13 โดยตัวแปรที่สำคัญที่ทำให้เกิดสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันนี้คือ ปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} และจุลโครงสร้างเชรามิก นอกจากนี้แล้ววิธีการควบคุมการสูญเสียออกซิเจนในวัสดุเชรามิกยังทำให้สมบัติทางไฟฟ้าเป็นไปตามที่ต้องการได้ คือ

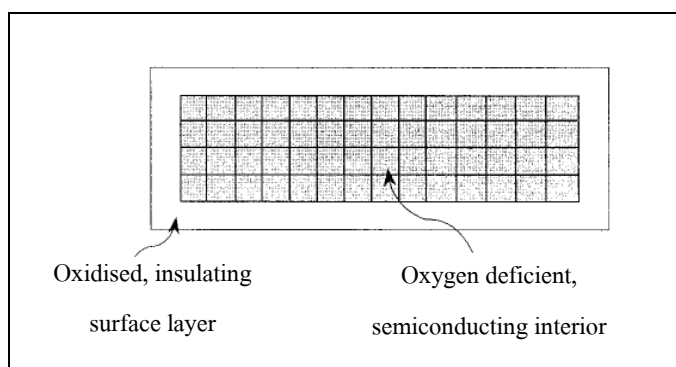
- 1) ให้มีค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริก (dielectric permittivity) สูง ๆ และมีสมบัติเป็นสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C ในบรรยากาศออกซิเจน ถ้าเกิดการสูญเสียออกซิเจนไปจากโครงสร้างมาก ๆ ตัวอย่างจะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น
- 2) สารประกอบจะมีความเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าทุก ๆ ปริมาณค่า x ที่เติมสารเจือเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน ซึ่งจะทำให้เกิดการสูญเสียออกซิเจนจากโครงสร้างน้อยลง
- 3) สารประกอบจะมีสมบัติทางไฟฟ้าไม่ดี เพราะเกิดจากความแตกต่างของการสูญเสียออกซิเจนในตัวอย่างเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C ในบรรยากาศปกติ

Patino and Stashans (2001) ได้อธิบายผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานเต โดยศึกษาด้วยวิธีการหาค่าเฉลี่ยควอนตัมเคมีชั้นสูงบนพื้นฐานของทฤษฎี Hartree-Fock โดยการจำลองเซลล์ขนาดใหญ่จำนวน 135 อะตอม เมื่อศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคลูกบาศก์ของวัสดุ ที่ได้หาค่าพลังงานต่ำสุดรวมของผลึกแล้ว พบว่าค่า relaxation energy เท่ากับ 0.94 eV และเกิดอิเล็กตรอนพิเศษที่มาจากอะตอมของ La^{3+} โดยจะถูกพบเมื่ออยู่ในช่วงระดับพลังงานของช่องว่าง (band gap) และเมื่อศึกษากับวัฏภาคเตตระโกนัล พบว่าค่า relaxation energy ที่ได้เท่ากับ

0.52 eV และจะเกิดอิเล็กตรอนพิเศษที่มาจากอะตอมของ La^{3+} ซึ่งช่วยยืนยันผลการทดลองโดยจะพบว่าค่า relaxation energy จะอยู่ในช่วงระดับพลังงานของช่องว่าง (band gap) จากการวิเคราะห์โดยอาศัยการแทนที่ของอะตอม La^{3+} ในตำแหน่งของอะตอม Ba^{2+} ของโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาด้วยการประมาณบนพื้นฐานแบบ large unit cell (LUC) พบว่าโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ

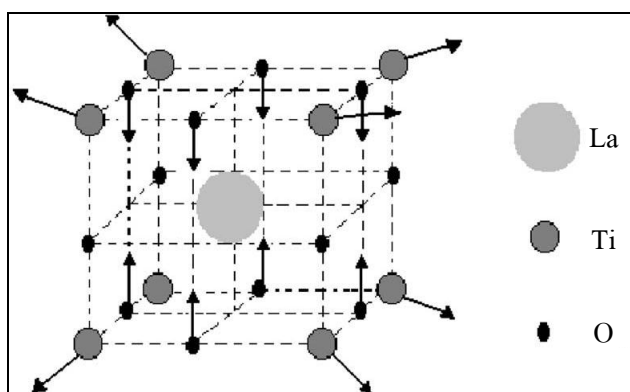


รูปที่ 2.12 โมเดลของผลการสูญเสียออกซิเจนเมื่อลดอุณหภูมิจาก 1350°C จนถึงอุณหภูมิห้องที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อปริมาณ $x = 0.03$ ในสูตรส่วนผสม $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (Finlay et al., 2001)

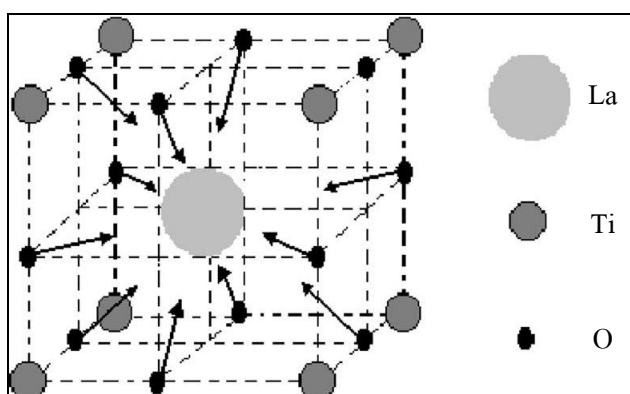


รูปที่ 2.13 โมเดลของผลการสูญเสียออกซิเจนเมื่อลดอุณหภูมิจาก 1350°C จนถึงอุณหภูมิห้องที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อปริมาณ $x = 0.02$ ในสูตรส่วนผสม $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (Finlay et al., 2001)

- 1) เมื่ออะตอมของ Ba^{2+} ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La^{3+} ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคลูกบาศก์ จะเกิดการเคลื่อนที่ออกของอะตอมไททานเนียมที่อยู่ใกล้กับอะตอมแลนทานัมมากที่สุดที่มุมทั้งหมด 8 อะตอม แสดงดังรูปที่ 2.14 และทำให้อะตอมออกซิเจนเกิดการเคลื่อนตัวเข้าหาอะตอมแลนทานัม
- 2) เมื่ออะตอมของ Ba^{2+} ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La^{3+} ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคเตตระโกนัล จะเกิดการเคลื่อนที่เข้าของอะตอมออกซิเจนที่อยู่ใกล้กับอะตอมแลนทานัมมากที่สุดที่ขอบทั้งหมด 12 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ส่วนอะตอมของไททานเนียมมีการเคลื่อนที่น้อยมาก



รูปที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของอะตอมไททานเนียม เมื่ออะตอมของ Ba^{2+} ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La^{3+} ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคลูกบาศก์ (Patino and Stashans, 2001)



รูปที่ 2.15 การเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจน เมื่ออะตอมของ Ba^{2+} ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ La^{3+} ที่เกิดขึ้นกับวัฏภาคเตตระโกนัล (Patino and Stashans, 2001)

Darko, et al. (2001) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ตั้งแต่ 0 ถึง 12 โมลเปอร์เซ็นต์ ในสารประกอบแบเรียมไททานेट พบว่าที่อุณหภูมิห้องสภาพต้านทานไฟฟ้าหลังจากเผาออกซิเดชันใหม่ (reoxidation) จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น เพราะว่าเกิดการเพิ่มความหนาของเกรนจึงทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่การเผาออกซิเดชันใหม่จะเกิดการแพร่ของออกซิเจนเข้าไปภายในเกรนและตกตะกอนร่วมกับ Ti เกิดเป็นสารประกอบใหม่ของ $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ เมื่อเกิดกลไกการสมดุลประจุทางไฟฟ้าจะทำให้ Ti สมดุลประจุตัวเองให้อยู่ในรูปที่เสถียรโดยเกิดการสูญเสีย Ti ในโครงสร้างขึ้น และเมื่อการเติมสารเจือมากขึ้นจะเกิดออกซิเจนมากขึ้นทำให้สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างได้ระหว่างการเผาออกซิเดชันใหม่

Aparna, et al. (2001) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट โดยปริมาณตั้งแต่ $x = 0.0, 0.05, 0.001$ และ 0.003 พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเทอร์โกนัลทำให้ขนาด unit cell ลดลงและอุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้น เมื่อนำไปวิเคราะห์ห้วงกันระหว่าง impedance และ admittance spectroscopy พบว่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลของปริมาณที่ $x = 0.003$ มีค่ามากกว่าแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์ โดยการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट จะทำให้ขนาด unit cell มีขนาดลดลงและการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constance) และอุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้น

Lin and Lu (2002) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट พบว่าทำให้เกิดความหนาแน่นด้วยวิธีการแผ่รังสีความร้อนของ CO_2 -Laser ซึ่งจะทำให้เกิดการละลายอย่างช้า ๆ ของ La^{3+} แพร่เข้าไปในโครงสร้างแบเรียมไททานेटและมีบางส่วนเกิดการละลายกันไม่สมบูรณ์เกิดเป็นวัฏภาคแปลกปลอมในรูปของสารประกอบ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ และพบว่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าการเกิดเกรนโตซึ่งจะถูกยับยั้งเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} ที่ปริมาณ 0.3 โมลเปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาของแข็งระหว่างไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีมากเกินกับแบเรียมไททานेटอยู่ในรูปของ polytitanate เป็นสารประกอบของ $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ และจับกับแลนทานัมเป็นสารประกอบของ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ซึ่งทั้งสองจะเกิดขึ้นในระหว่างการเผาเน็ทของส่วนผสมที่มีไททานเนียมไดออกไซด์เกินมา โดยจะพบวัฏภาคแปลกปลอมเป็นเกรนของ monoclinic- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ นอกจากนั้นยังพบว่าวัฏภาคแปลกปลอมเหล่านี้อาจเกิดขึ้นจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของส่วนผสมทางเคมีของไททานเนียมไดออกไซด์กับสารตั้งต้นแบเรียมไททานेट

Hector, et al. (2004) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट ที่ส่วนผสม $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0, 0.003, 0.03$ และ 0.10 พบว่าตัวอย่างทุกตัวแสดงพฤติกรรมเป็นฉนวนไฟฟ้าโดยไม่แสดงให้เห็นว่าเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า สาเหตุอาจจะเป็นเพราะผลจากการเติมสารเจือโดยตรงหรือเกิดการสูญเสียออกซิเจน (oxygen loss) ซึ่งพบว่ามี 2 กลไกที่อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการเผาผลาญ คือ

- 1) เกิดการแทนที่กันโดยตรงของ La^{3+} ใน Ba^{2+} ทำให้ Ti เกิดการลดประจุของตัวเองลงจาก Ti^{4+} เป็น Ti^{3+}
- 2) เกิดการสูญเสียออกซิเจนในระหว่างการเผาผลาญที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไอเล็กตรอนในโครงสร้างหลุดออกไป จึงทำให้ประจุของ Ti ลดลงจาก Ti^{4+} เป็น Ti^{3+}

Sukhleen, et al. (2006) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट ที่ส่วนผสม $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{40}$ เมื่อ $x = 0$ ถึง 0.7 พบว่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} มากขึ้น อาจเป็นเพราะว่า La^{3+} เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Ba^{2+} จึงทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} มากขึ้น ส่วนค่าสูญเสียทางไฟฟ้า (tangent loss) ลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้นและไม่ได้เป็นไปตามปริมาณ La^{3+} ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าแลตทิทพารามิเตอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น

Brutchey, et al. (2008) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट พบว่าเกิดการแทนที่ของ La^{3+} เข้าไปใน Ba^{2+} จึงทำให้เกิดการสูญเสีย Ti^{4+} เมื่อเกิดการสมดุลประจุ นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट ยังให้ผลที่สำคัญ 2 ประการคือ

- 1) ทำให้สารประกอบเซรามิกเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง
- 2) ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็นหลายเท่าเมื่อเข้าใกล้อุณหภูมิคูรีหรือเกิดปรากฏการณ์ PTCR

Mancic, et al. (2008) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट พบว่าค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริก (dielectric permittivity) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี modified Pechin มีค่าอยู่ในช่วง 800 ถึง 12000 ที่ 1 kHz

Wenhu, et al. (2009) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} ในสารประกอบแบเรียมไททานेट ที่ส่วนผสม $(1-x)\text{BaTiO}_3 + 1/2x\text{La}_2\text{O}_3 + (2+x)\text{TiO}_2$ เมื่อ x เท่ากับ 0.003 ถึง 0.15 พบว่าค่าปริมาณวิกฤตของการเติมสารเจือ La^{3+} ในตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นเมื่อเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1350°C ในบรรยากาศ

ก๊าซไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 1350°C ในบรรยากาศปกติ และขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อเติม La^{3+} มากขึ้น เมื่อนำตัวอย่างมาเผาออกซิเดชันใหม่ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 ถึง 1200°C จะพบว่าเกิดปรากฏการณ์ PTCR ขึ้นในบางตัวอย่างซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} ความดันออกซิเจน และอุณหภูมิเผาออกซิเดชันใหม่ อย่างไรก็ตามที่ปริมาณ La^{3+} มากถึง 9 โมลเปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างจะเป็นฉนวนไฟฟ้าหลังจากเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600°C ในบรรยากาศปกติ ดังนั้นการลดปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} ลง จึงง่ายกว่าการลดอุณหภูมิเผาออกซิเดชันใหม่ ในระหว่างเผาออกซิเดชันใหม่ ออกซิเจนจะแพร่ไปตามขอบของเกรนและเข้าไปยังตรงกลางของเกรนหรือออกซิเจนบางส่วนอาจเข้าไปในตัวอย่างจึงทำให้ตัวอย่างแสดงปรากฏการณ์ PTCR ได้เด่นชัดยิ่งขึ้น

2.8 การเติมสารเจือ La และ Mn ในสารประกอบแบเรียมไททานเตต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในสารประกอบแบเรียมไททานเตต ที่เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์นี้มีดังต่อไปนี้

Hsiang, et al. (1996) ได้ศึกษาผลของการเติม La^{3+} และ Mn ไอออน ต่อการขยายขนาดของผลึกและการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของผงแบเรียมไททานเตต โดยการเผาสารตั้งต้นที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 800 ถึง 1200°C พบว่าการโตของผลึกแบเรียมไททานเตต เป็นผลมาจากการเติม Mn เพราะจะทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) เพิ่มขึ้น ส่วนสภาพละลายได้ (solubility) ของ La ใน โครงสร้างแบเรียมไททานเตต จะทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนลดลง เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นมากกว่า 900°C จะทำให้การโตของผลึกแบเรียมไททานเตตถูกยับยั้งและขนาดของผลึกมีขนาดเล็กลง และแบเรียมไททานเตตจะเปลี่ยนวัฏภาคเป็นลูกบาศก์ ผงของแบเรียมไททานเตตที่เป็นลูกบาศก์ จะมีความเสถียรเมื่อมีขนาดเล็กกว่า 30 นาโนเมตร และการเติม La^{3+} กับ Mn ไอออน จะทำให้ขนาดของผลึกเปลี่ยนจากลูกบาศก์เป็นเทตระโกนัล ที่มีขนาดอนุภาค 100 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดประจุบวก (cation) หรือตำแหน่งว่างของออกซิเจน

Zivkovic, et al. (2006) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ไปพร้อมกันในแบเรียมไททานเตตโดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า ด้วยการเติมสารเจือ La^{3+} ในปริมาณที่ต่างกันตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ปริมาณ MnO คงที่เป็น 0.05 โมลเปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำทุก ๆ ตัวอย่างไปเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิยูเทกติก (1332°C) และพบว่ารูปร่างของโครงสร้างมีลักษณะที่เหมือนกัน โดยจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1 ถึง 3 ไมโครเมตร และปรากฏให้เห็นเกรนที่ผิดปกติซ้อนทับกันในระยะ

(111) รูปของเกรนหรือหน้าของขอบเกรนจะสังเกตได้จาก La/Mn BaTiO_3 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิประมาณยูเทกติก ตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะแสดงค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าสูงโดยประสิทธิภาพของไดอิเล็กทริกจะดีขึ้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} ในตัวอย่างปริมาณ 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C ส่วนตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} ปริมาณ 1 โมลเปอร์เซ็นต์ จะให้ค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริก (dielectric permittivity) ที่ต่ำกว่าถ้าหากเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพราะว่าจะเกิดเกรนที่ผิดปกติซ้อนทับกัน และแสดงถึงความเป็นวัฏภาคของพาราไดอิเล็กทริกเมื่อปริมาณ La^{3+} มากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และตัวแปรไดอิเล็กทริกอื่น ๆ ได้อีกด้วย

Om, et al. (2007) ได้ศึกษาส่วนผสมของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเจือร่วมกันระหว่างแลนทานัมและแมงกานีสในสัดส่วนที่เหมาะสมซึ่งจะทำให้ศึกษาพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของแบเรียมไททานตจากส่วนผสมเมื่อปริมาณ $x \leq 0.1$ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายของแข็ง หากส่วนผสมปริมาณ $x \leq 0.05$ จะพบว่าโครงสร้างที่อุณหภูมิห้องเป็นเทตระโกนัล และเมื่อส่วนผสมปริมาณ $x = 0.1$ จะมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ ถ้าหากเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับอุณหภูมิการเปลี่ยนรูป (transformation temperature) ที่ส่วนผสมเมื่อปริมาณ $x = 0.01$ จะอยู่ที่ประมาณ 376 ± 2 , 264 ± 2 และ 179 ± 2 เคลวิน ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนวัฏภาคจากลูกบาศก์เป็นเทตระโกนัล (T_{C-T}) เทตระโกนัลเป็นออร์โทโรมบิก (T_{T-O}) และออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบฮีดรัล (T_{O-R}) ตามลำดับ และยังพบว่าอุณหภูมิกูร์จะลดลงเมื่อปริมาณของแลนทานัมและแมงกานีสเพิ่มขึ้น ส่วนความกว้างของยอดสูงสุดของไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากลูกบาศก์เป็นเทตระโกนัล (T_{C-T}) จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณค่า x เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณ $x = 0.1$ จะมีค่าไดอิเล็กทริกปกติที่ 100 เคลวิน เพียงค่าเดียวเท่านั้น จากการสังเกตกราฟระหว่าง ϵ_r กับอุณหภูมิ จะพบว่าเป็นปกติเช่นกัน อาจเกิดจากผลของการจับกันของอะตอมที่จะมาแทนที่ในโครงสร้างที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิทั้ง 3 ของการเปลี่ยนวัฏภาคและที่อุณหภูมิห้องตัวอย่างจะมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำประมาณ 0.05

2.9 การวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

ตัวอย่างงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) มีดังต่อไปนี้

Kraizman, et al. (1995) ได้ศึกษาโครงสร้างและการเปลี่ยนเฟสของ BaTiO_3 โดยใช้เทคนิค XAS พบว่าหากเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งและความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง pre-edge จะทำให้อะตอมไททานเนียม (TiO_6) ที่ตำแหน่งออกตะฮีดรัล (octahedral) เปลี่ยนไปจากจุดสมมาตร

Ravel and Stern (1995) ใช้เทคนิค XAS แบบ X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) ศึกษาตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง perovskite ของ $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ เมื่อปริมาณ $x = 1.0$ 0.52 และ 0.3 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง pre-edge ซึ่งจะขึ้นกับปริมาณของ Ti และแสดงถึงการเปลี่ยนอิเล็กตรอนของอะตอม Ti จากสภาวะ $1s \rightarrow 3d$

Luca, et al. (1998) พบว่าสเปกตรัมที่ตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัม Ti K-edge ในแบเรียมไททานเนต แสดงถึงการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน $1s$ ในชั้น core ไปสู่อิเล็กตรอน $4p$ ในชั้นว่าง (unoccupied)

Ravel, et al. (1998) ได้ศึกษาโครงสร้างและการเปลี่ยนเฟสของ BaTiO_3 โดยใช้เทคนิค XAS พบว่าการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ที่ตำแหน่ง pre-edge จะแสดงถึงการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของโครงสร้าง ถ้าหากความสูงของสเปกตรัมที่ pre-edge เพิ่มขึ้น จะทำให้ผลึกของแบเรียมไททานเนตมีความเป็นโพลาไรซ์เพิ่มขึ้น

Cabaret, et al. (1999) ได้ศึกษาสเปกตรัม XANES บริเวณ pre-edge ของ Ti K-edge ของ TiO_2 -rutile พบว่าบริเวณ pre-edge แสดงถึงการเลื่อนชั้นของอิเล็กตรอนของ Ti มีทั้งที่เป็นแบบ dipolar และ quadrupolar

Rumpf and Modrow (2001) ได้เตรียมผงนาโนของสารประกอบแบเรียมไททานเนต จากวิธี combined polymerization และ pyrolysis of a metallo-organic precursor โดยขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนั้นสามารถปรับได้จากอุณหภูมิและบรรยากาศ การเกิดปฏิกิริยา การทดลองนี้ได้ศึกษา in-situ ของขนาดอนุภาคจากการเกิดปฏิกิริยาของของแข็งด้วยเทคนิค XANES โดยวัดสเปกตรัมที่ Ti K และ Ba L_{III} -edge จากผงนาโนแบเรียมไททานเนตที่ละเอียดมาก พบว่าแบเรียมไททานเนตมีโครงสร้างที่บิดรูปเสียสมมาตรมาก งานวิจัยนี้ได้ผลที่ขัดแย้งกับงานวิจัยอื่นก่อนหน้าที่ใช้ XANES ศึกษาโครงสร้างสาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะงานวิจัยที่ผ่านมาใช้แบเรียมไททานเนตที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า

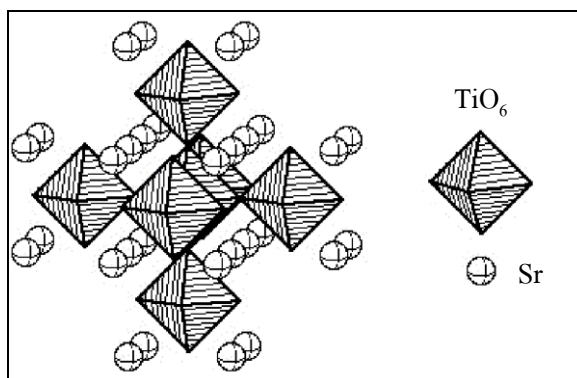
20 นาโนเมตร ขณะที่งานวิจัยนี้ใช้แบเรียมไททานेटที่มีขนาดเล็กกว่า 20 นาโนเมตร นอกจากนั้นแล้วการศึกษารูปร่างโครงสร้างของผงนาโน TiO_2 ด้วย Ti K ของ XANES ยังช่วยอธิบายความเป็นอัสติฐานของ TiO_2 กับสารประกอบแบเรียมไททานेटจากวิธีการที่เตรียมได้

Tang, et al. (2003) ได้คำนวณ XANES ของ O K -edge โดยใช้วิธี first-principle เพื่อศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของตัวอย่างโลหะผสม $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ พบว่าพลังงานของช่องว่าง (energy gap) ในโครงสร้างโลหะ perovskite ที่หาได้เป็นการทำพันธะกันระหว่าง Ti กับ O โดยการคำนวณรวมกันกับผลของ XANES จะแสดงถึงผลของการแลกเปลี่ยนประจุว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญในค่า electronegativity ของ Ba และ Sr ซึ่งมีความสำคัญต่อตัวแปรของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของตัวอย่างโลหะผสม

Fujita, et al. (2004) ได้ศึกษาในส่วนของพลังงานต่ำของสเปกตรัม Ti-K ของ XANES ในสารประกอบ SrTiO_3 และ CaTiO_3 โดยพิจารณา peak หลักและ pre-edge peak B และ C พบว่าการวิเคราะห์ลักษณะของ peak โดยใช้โมเดลของกลุ่ม DV X_α ร่วมกับฟังก์ชันคลื่น L^2 เมื่อประมาณด้วยกลุ่มโมเดล ดังแสดงในรูปที่ 2.16 พบว่าการจำลองที่ได้มีความสัมพันธ์กับตำแหน่งและความเข้มของ peak ที่พลังงานต่ำ พบการเปลี่ยนแปลงของไททานเนียมจาก $1s$ ไปเป็นชนิด p ในวงโคจรของอะตอม (AOs) ที่มีความคล้ายกันในทุก ๆ peak โดยทั่วไปแล้ววงโคจรชนิด p ของอะตอมจะมีอะตอมไททานเนียมเป็นจุดศูนย์กลางและมีอะตอม AOs ต่าง ๆ อยู่รอบ ๆ ในโมเดลกลุ่ม ดังนั้นจุดกำเนิดของ peak หลักและ pre-edge peak ของโครงสร้าง perovskite ชนิดไททานेटจะช่วยอธิบายการไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยทฤษฎีเชิงเดี่ยว (single theoretical framework)

Shirley (2004) ได้ศึกษาสเปกตรัมของ Ti K -edge ของ TiO_2 -rutile พบว่าบริเวณ pre-edge แสดงถึงการเลื่อนชั้นของอิเล็กตรอนของอะตอม Ti เมื่อเทียบผลการทดลองกับการคำนวณ

Songhak, et al. (2006) ได้ศึกษา In-situ ของ XRD และ XANES ของอนุภาคนาโนแบเรียมไททานेटโดยใช้รังสีซินโครตรอน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารละลายผสมระหว่าง alkoxide-hydroxide ที่อุณหภูมิ 80°C จะทำให้ได้นาโนผลึกที่มีขนาดเล็กกว่า 6 นาโนเมตร และจะเริ่มจับเป็นเม็ดเมื่ออุณหภูมิ 50°C โดยปราศจากรูปแบบ anatase ของสารประกอบ TiO_2 และสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบการดูดกลืน Ti K ซึ่งจะช่วยยืนยันรูปแบบการแชร์กันที่มุมของ TiO_6 ว่าเป็นรูปทรงแปดหน้า (octahedral) ที่อุณหภูมิ 60°C จากการสังเคราะห์ที่ได้มีความเป็นทอระโกนัลสูงจากการวิเคราะห์อย่างละเอียด (rietveld refinement) จากข้อมูล XRD ที่ซินโครตรอน



รูปที่ 2.16 โมเดลกลุ่มของ SrTiO_3 ที่เป็น $[\text{TiO}_6\text{Sr}_8 (\text{TiO}_5)_6\text{Sr}_{24}]^{20+}$ (Masaki et al., 2004)

Yoon, et al. (2006) ได้ศึกษาแบเรียมไททานเนต พบว่าตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัม Ti K-edge แสดงถึงพันธะ โคเวเลนต์ของออกซิเจนในตำแหน่ง 2p ที่สถานะพื้น ซึ่งเป็นการแสดงลักษณะเฉพาะของการเกิดผลึกแบเรียมไททานเนต

Boonchun, et al. (2007) ได้ศึกษาผลของการเติมสารเจือ Mn ใน PbTiO_3 และ PbZrO_3 โดยวิธี first principle ด้วยการหา ตำแหน่งแน่นอน สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก ซึ่งพบว่าพลังงานที่ได้ตรงกันอย่างแน่นอนกับการเข้าไปแทนที่ของอะตอม Mn ในตำแหน่งของ Ti/Zr อะตอม (ไม่ตรงกันกับการแทนที่ของ Pb และ O หรือการเข้าไปอยู่ในที่ตำแหน่ง interstitial) ภายใต้งานไขการสมดุลของการโตของผลึกความผิดปกติจากการเติม Mn จะทำให้ประจุไฟฟ้าเป็นกลางจากการแทนที่ของอะตอม Mn ในตำแหน่งของ Ti/Zr อะตอม ซึ่งจำนวนรวมของ electron spin จะเท่ากับ 3/2

Frenkel, et al. (2007) ได้ศึกษาความเป็นอันธูฐานและผลึกโครงสร้างของ SrTiO_3 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกคล้ายกับ BaTiO_3 พบว่าที่ตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัม Ti K-edge เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากตำแหน่งออกตะฮีดรัล (TiO_6)

Limpijumnong, et al. (2007) ได้ศึกษาคำแหน่งของ Mn ใน $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ โดยใช้เทคนิค XAS แบบ XANES ที่ขอบพลังงานการดูดกลืน K ของ Mn เปรียบเทียบผลจากการทดลองกับผลการคำนวณจาก first principle พบว่า Mn เข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Ti /Zr ใน PZT

Mastelaro, et al. (2007) ได้ศึกษา XANES ของ Ti K-edge ในสารประกอบ $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ซึ่งวิเคราะห์ส่วนผสมตั้งแต่ช่วง x เท่ากับ 0.0 ถึง 0.30 โดยใช้โปรแกรม FEFF8.2 code คำนวณ

สเปกตรัม XANES เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้ จากการทดลองพบว่าผลที่ได้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบริเวณรอบ ๆ อะตอมของไททานเนียมที่ส่วนผสมต่าง ๆ กันและขึ้นกับความ เป็นผลึกของโครงสร้าง ยิ่งไปกว่านั้นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวอย่าง ยังแสดงถึงความเป็น ผลึกของลูกบาศก์ และเป็นที่ยอมรับระหว่างผลสเปกตรัมของ XANES ที่ได้จากการทดลองกับผล ทางทฤษฎีของเทคนิค XRD สามารถอธิบายผลของการเติม La^{3+} ที่ปริมาณสูง ๆ ได้อย่างถูกต้องถึง การเปลี่ยนแปลงรอบ ๆ อะตอมของไททานเนียมในโครงสร้างของวัสดุ perovskite

Cherhirunkorn, et al. (2008) ได้ศึกษา X-ray Absorption fine structure (EXAFS) ของขอบ การดูดกลืน Mn K โดยเติมสารเจือ Mn ตั้งแต่ 0.5 1.0 และ 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปใน $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ พบว่า Mn ไอออน เข้าไปอยู่ในตำแหน่ง B (Ti/Zr) ของโครงสร้าง PZT และพบว่า ตำแหน่งสูงสุดของ peak ที่เกิดจากการแปลงแบบฟูเรียร์ (fourier transform) ของสเปกตรัม EXAFS โดยที่ตัวอย่างที่เติมสารเจือ Mn-Mg ใน PZT จะอยู่ในช่วง 1.5 อังสตรอม ซึ่งตรงกันกับการจำลอง EXAFS ของการแทนที่ในตำแหน่ง B และตรงกันข้ามกับการแทนที่ในตำแหน่ง A จากการสังเกต

Novikovskii, et al. (2008) ได้ศึกษาการคำนวณสเปกตรัม XANES ของ Ti K ของผลึก BaTiO_3 , SrTiO_3 และ CaTiO_3 โดยใช้วิธี full multiple scattering พบว่าผลการทดลองที่ได้เป็นที่ ยอมรับว่าผลึก CaTiO_3 มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับ โครงสร้างผลึกของ BaTiO_3 และ SrTiO_3 เพราะเหตุผลที่ว่าเกิดการเปลี่ยนรูปของออร์โทโรมบิกใน CaTiO_3 ส่วนการเปลี่ยนรูปใน โครงสร้าง ของ BaTiO_3 จะเป็นแบบเทตระโกนัลและไม่มีผลต่อการเปลี่ยน โครงสร้างที่ขอบการดูดกลืน Ti K-edge

Somphon and Srilomsak (2008) ได้ศึกษาการเติมสารเจือ Sr^{2+} ปริมาณตั้งแต่ 0 ถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปแทนที่ Ba^{2+} ใน BaTiO_3 ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง และวิเคราะห์ผลด้วย XAS และ XRD จากการวิเคราะห์ผลด้วย X-Ray Absorption Spectroscopy ที่ Ti K-edge และ Ba L_{III} -edge พบว่าการเติมสารเจือ Sr^{2+} ไอออน ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง อะตอมของ Ba^{2+} แต่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti^{4+} ใน โครงสร้าง เมื่อปริมาณ Sr^{2+} ไอออน เพิ่มขึ้น และผลการวิเคราะห์ XRD ยังพบว่าการเติม Sr^{2+} ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ BaTiO_3 จากเทตระโกนัลเป็นลูกบาศก์

Yimnirun, et al. (2009) ได้ศึกษาคำแหน่งของ Mn ใน BaTiO_3 โดยการใช้เทคนิค XAS ทั้ง แบบ XANES และแบบ EXAFS กับตัวอย่างที่เติมสารเจือ Mn เข้าไปใน BaTiO_3 ซึ่งตัวอย่างเป็นผง

ของ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ 0.01 ถึง 0.2 ทั้งนี้การวัดดังกล่าวเป็นแบบทะลุผ่าน (transmission mode) ที่ขอบพลังงานการดูดกลืน K ของ Mn และใช้ผลึก Ge (111) เป็นตัวคัดเลือกพลังงานแสงซินโครตรอน ซึ่งพบว่า Mn เข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Ti เท่านั้น นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับ ผลจากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ช่วยยืนยันความเป็นไปได้ที่ Mn จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Ti ในโครงสร้างของวัสดุ BaTiO_3 ได้อีกด้วย

2.10 การวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิค Rietveld refinement

การวิเคราะห์ Rietveld refinement เป็นการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์ XRD ที่ได้จากการทดลอง กับแบบจำลองโครงสร้างที่กำหนดขึ้น ถูกคิดค้นและพัฒนาโดย Dr. Hugo Rietveld นักฟิสิกส์ ตั้งแต่ปีคริสต์ศักราช 1966 เป็นต้นมา ทำให้นักวิจัยเข้าใจโครงสร้างของวัสดุและสามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุได้ โดยหลักการของ Rietveld refinement จะใช้สมการ least-square ในการประมาณค่าที่ต่ำที่สุดของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ระหว่าง pattern ที่ได้จากการทดลอง (y^{obs}) กับ pattern ของแบบจำลองโครงสร้างที่คำนวณขึ้นมา (y^{calc}) ตามสมการที่ 2.8

$$\text{Minimise} = \sum_i W_i \left\{ y_i^{\text{obs}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{calc}} \right\}^2 \quad (2.8)$$

เมื่อ	y_i^{obs}	คือ pattern ที่ได้จากการทดลอง
	y_i^{calc}	คือ pattern ของแบบจำลองโครงสร้างที่คำนวณขึ้นมา
	w_i	คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนัก (statistical weight)
	c	คือ scale factor ของทั้งหมด

โดยเปรียบเทียบผลการฟิตที่ได้ว่าถูกต้องจากค่า R ต่าง ๆ เช่น R_p (ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการ least-square หรือ ในกระบวนการฟิตข้อมูล) R_{wp} (ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพิกที่อยู่เหนือ background) R_{exp} (ค่าประมาณที่ดีที่สุดของค่า R (Residuals) สำหรับชุดข้อมูล) และ R_{bragg} (ค่าที่ทำให้ค่า R เปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะเฉพาะของวัฏภาค โดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีค่าน้อยกว่า 10 จึงจะดี ส่วนคุณภาพของการทำ refinement จะบอกด้วยค่า GOF (Goodness-of-fit) ซึ่งควรจะมีค่าน้อยกว่า 1.5 จึงจะดี โดยการทำให้ refinement สามารถบอกรายละเอียดของวัสดุจากลักษณะและ

background ของพีคได้ เช่น สามารถบอกแลตทิทพารามิเตอร์ ความเป็นผลึก ขนาดของผลึก (crystallite size) microstrain และการบิดรูปของอะตอม (atomic disorder) ได้ นอกจากนี้การหาขนาดของผลึกยังต้องอาศัยการทำ refinement ของตัวอย่างมาตรฐาน (Si) เพื่อหาค่า u v (พารามิเตอร์ที่แสดงข้อมูลเกี่ยวกับ strain ของพีค) และ w (พารามิเตอร์ที่ถูกต้องสำหรับขนาดของพีคที่เป็นไปได้) เมื่อนำข้อมูลค่า u v และ w ที่ได้ไปแทนค่า u v และ w ในตัวอย่าง จะทำให้สามารถหาขนาดผลึกของตัวอย่างได้ (นงลักษณ์ มีทอง, 2553)

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ Rietveld refinement มีดังต่อไปนี้

Kimura, et al. (2003) ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ $BaTi_2O_5$ พบว่าสมมาตรของผลึกเป็นเป็นโมโนคลินิก ที่อยู่ใน space group $C2/m$ และเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมไททานเนียมตามแนวแกน b โดยการวิเคราะห์ Rietveld refinement

Xiao, et al. (2008) ได้ศึกษาผลึกของแบเรียมไททานเนตที่มีความหนาแน่นสูง พบว่าผลึกที่ได้เป็นแบบเทตระโกนัลและออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement พบว่าผลึกที่ได้มีขนาด 30 นาโนเมตรจากการสังเกต

Kasunic, et al. (2009) ได้ศึกษาการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจนที่เกิด defect ในสารละลายของแข็ง La_2TiO_5 พบว่า La_2TiO_5 ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก อยู่ใน space group $Pnam$ และ $La_4Ga_2O_9$ อยู่ใน space group $P2(1)/c$ ที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกโดยการวิเคราะห์ Rietveld refinement

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ของสารประกอบแบเรียมไททาเนต เมื่อเติมสารเจือชนิดต่าง ๆ ในปริมาณต่าง ๆ กัน โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเติม La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในสารประกอบแบเรียมไททาเนต การเติมสารเจือด้วย La^{3+} เป็นการแทนที่ Ba^{2+} ด้วยไอออนซึ่งมีประจุมากกว่า (donor doping) จึงทำให้เกิดประจุบวกเกิน ดังนั้นโครงสร้างจึงสมดุลประจุ โดยนำไอออนบวกบางตัวออกไปจากโครงสร้าง หรือรับไอออนลบบางตัวเข้ามาในโครงสร้าง ซึ่งเป็นผลทำให้เกิด defect ขึ้นในโครงสร้าง ส่วนการเติมสารเจือ Pb^{2+} เป็นการแทนที่ Ba^{2+} ด้วยไอออน ซึ่งมีประจุเท่ากัน (isovalent doping) จึงไม่จำเป็นต้องสมดุลประจุใหม่ แต่ก็อาจจะทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ (Vold et al., 2001; Arya et al., 2003)

จากการศึกษาผลของการเติมสารเจือต่าง ๆ ในสารประกอบแบเรียมไททาเนตของนักวิจัยในอดีตที่ผ่านมา โดยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาเฉพาะผลของการเติมสารเจือกับสมบัติทางไฟฟ้า (Finlay et al., 2001a; 2001b; 2001c) ซึ่งพบว่าสารประกอบแบเรียมไททาเนตที่มีการเติมสารเจือ La^{3+} จะมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่างกัน เมื่อเผชิญกับบรรยากาศที่แตกต่างกัน ส่วนงานวิจัยอื่นที่พบจะเป็นการศึกษาผลของการเติมสารเจือ La^{3+} กับกลไกในการเกิด defect ต่าง ๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงสภาพการเผชิญและอุณหภูมิการเผชิญ (Hector et al., 2004) นอกจากนั้นแล้วยังมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับผลของการเติมสารเจือ La^{3+} กับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการอธิบายผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ที่เกิดขึ้นกับโครงสร้าง (Lin and Lu, 2002) นอกจากนี้ยังพบงานวิจัยที่ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต ด้วยการแทนที่อะตอมของ La^{3+} ไปในตำแหน่ง Ba^{2+} และจำลองการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ด้วยทฤษฎีทางฟิสิกส์ (Patino and Stashans, 2001) แต่ยังไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ PTCR ได้ชัดเจน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเติมสารเจือซึ่งเป็นไอออนของธาตุทรานซิชันในแบเรียมไททาเนต โดยเติม Mn ไอออน เป็นสารเจือช่วยให้แสดงสมบัติความเป็น PTCR ที่เด่นชัดขึ้น เนื่องจาก งานวิจัยที่ผ่านมาเป็นการเติมสารเจือของธาตุชนิดนี้แล้ว พบว่าไอออนของธาตุชนิดนี้ทำให้แบเรียมไททาเนตที่เติมสารเจือประเภท donor ไอออน แสดงสมบัติ PTCR ได้เด่นชัดยิ่งขึ้น

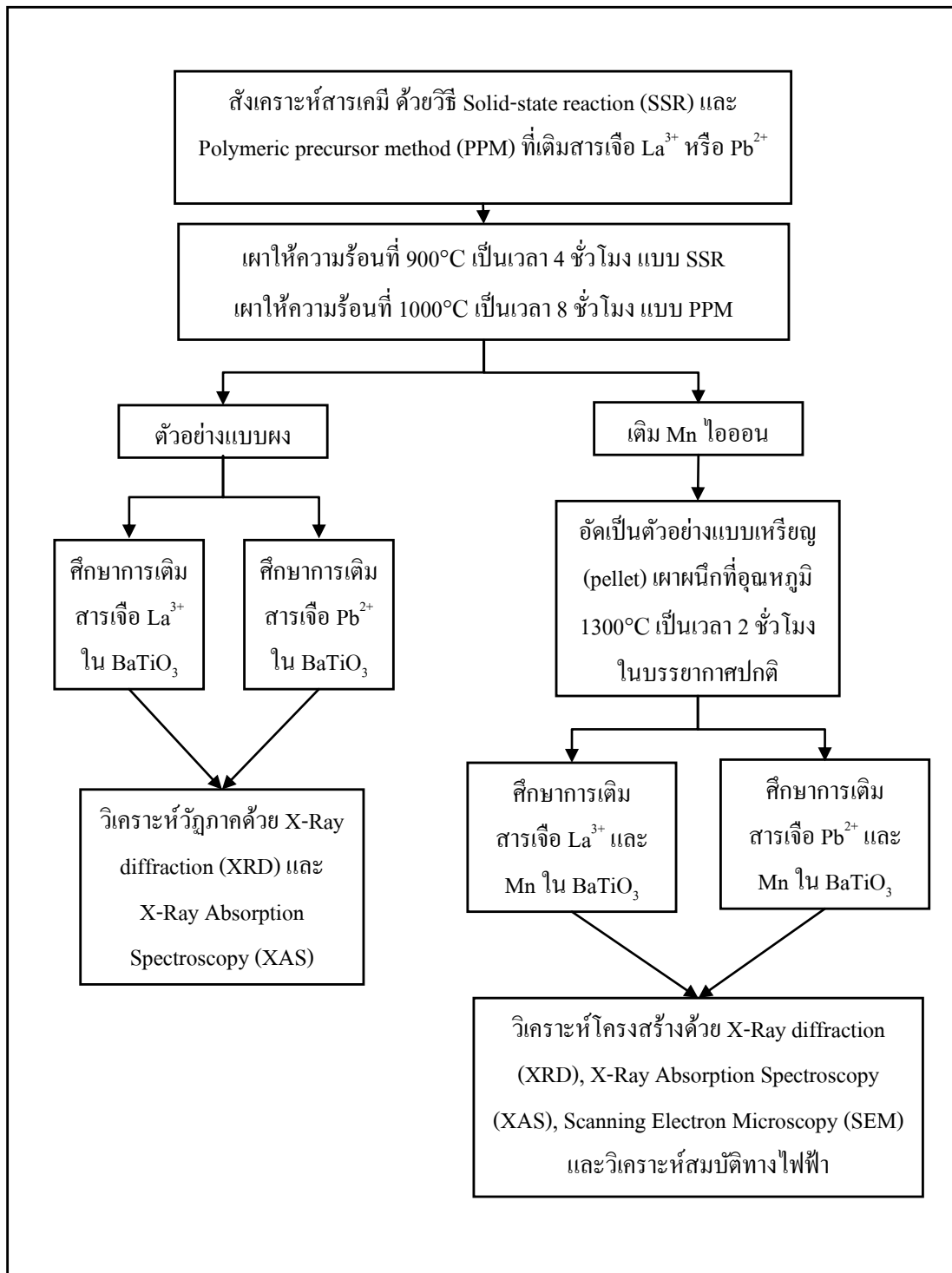
(Hsiang et al., 1996; Zivkovic et al., 2006; Om et al., 2007) แต่ก็ยังไม่มีการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างแท้จริงโดยพบว่าเป็นการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้ามากกว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง นอกจากนี้ยังพบว่าในงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีการใช้เทคนิค สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ในการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือดังกล่าว

ผู้วิจัยจึงเลือกใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคหลักในการหาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน โดยได้ร่วมมือกับสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ PTCR แบบรีมไททาเนต นอกจากนี้ยังมีงานวิจัย ที่มีการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบบรีมไททาเนต จากการเติมสารเจือ Sr^{2+} ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นภายในโครงสร้าง และได้ผลเป็นที่น่ายอมรับในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้น (Somphon and Srilomsak, 2008) นอกจากนี้ยังมีเทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy (EXAFS) ที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้เช่นกัน จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสามารถอธิบายตำแหน่งการแทนที่อะตอมในโครงสร้างได้อย่างดี (Yimnirun et al., 2009)

เพื่อให้มีข้อมูลด้านการนำไปใช้งาน จึงทำการศึกษาผลการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) แบบ Rietveld refinement และการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยแนวทางการวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ

- 1) การศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในสารประกอบแบบรีมไททาเนต
- 2) การศึกษาการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในสารประกอบแบบรีมไททาเนต

ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction และ Polymeric precursor method เพื่อหาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือดังกล่าว จึงใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อทำนายการแทนที่ของอะตอมในโครงสร้าง และวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เพื่อหาผลการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าจากผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง แผนงานวิจัยทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 3.1 วิธีการทดสอบและจำนวนตัวอย่าง แสดงดังตารางที่ 3.1 รายละเอียดขั้นตอนของการทดลองและวิธีการทดสอบดังจะได้กล่าวในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ตารางที่ 3.1 การทดสอบและจำนวนตัวอย่าง

ศึกษาวิธีการเตรียมตัวอย่าง PTCR แบบเรียมไททานต		
	Solid-state reaction	Polymeric precursor method
1) ผลการเติมสารเจือ La^{3+} ในปริมาณ 0 5 10 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ (แบบผง)	5 ตัวอย่าง	5 ตัวอย่าง
2) ผลการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในปริมาณ 0 5 10 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ (แบบผง)	5 ตัวอย่าง	5 ตัวอย่าง
3) ผลการเติมสารเจือ La^{3+} ในปริมาณ 0 5 10 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ กับ 0.01 โมล ของ MnO_2 ในทุก ๆ สูตร (แบบเหรียญ)	5 ตัวอย่าง	5 ตัวอย่าง
4) ผลการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในปริมาณ 0 5 10 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ กับ 0.01 โมลของ MnO_2 ในทุก ๆ สูตร (แบบเหรียญ)	5 ตัวอย่าง	5 ตัวอย่าง
ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ PTCR แบบเรียมไททานต		
5) วิเคราะห์โครงสร้าง		
1) X-ray Diffraction (แบบผงและแบบเหรียญ)	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง
2) X-ray Absorption Spectroscopy (แบบผงและแบบเหรียญ)	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง
3) Scanning Electron Microscopy (แบบผงและแบบเหรียญ)	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง

ตารางที่ 3.1 การทดสอบและจำนวนตัวอย่าง (ต่อ)

ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ PTCR แบบเรียมไททานเนต		
	Solid-state reaction	Polymeric precursor method
6) ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า		
1) วัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง
2) วัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง
ศึกษาความหนาแน่นของ PTCR แบบเรียมไททานเนต		
7) หาความหนาแน่นแบบ Archimedes method	9 ตัวอย่าง	9 ตัวอย่าง

3.2 การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี

ในงานวิจัยนี้การเตรียมสารประกอบของ PTCR แบบเรียมไททานเนต จะเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ Solid-state reaction (SSR) และ Polymeric precursor method (PPM) เนื่องจากตามแผนการดำเนินงานวิจัย แสดงดังรูปที่ 3.1 ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน และขั้นตอนในการสังเคราะห์สารตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 วิธี ซึ่งจะได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

3.2.1 การสังเคราะห์สาร PTCR แบบเรียมไททานเนต ด้วยวิธี Solid-state reaction

การสังเคราะห์สารประกอบ PTCR แบบเรียมไททานเนต ด้วยวิธี Solid-state reaction เป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลายในการสังเคราะห์สารตัวอย่างทางเซรามิก โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของสารประกอบออกไซด์ (Manzoor and Kim, 2007) ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) (99 เปอร์เซ็นต์ Acros organics) ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (98.5 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) (99 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) เลดออกไซด์ (PbO) (99.7 เปอร์เซ็นต์ Acros organics) แบเรียมไททานเนต (BaTiO_3) (99 เปอร์เซ็นต์ Acros organics) ไอโซโพรพิวแอลกอฮอล์ (99.7 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) และแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) (90 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

1) ล้างขูดบดสาร ด้วยการบดสารประกอบแบเรียมไททานเนตบริสุทธิ์ ปริมาณ 50 กรัม ในสารละลายไอโซโพรพิวแอลกอฮอล์ โดยใช้ลูกบด stabilized- ZrO_2 บดเป็นเวลา 30 นาที ใช้รางบด แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 รางบดสารตัวอย่าง

- 2) ล้างเบเรียมไททานเนตออกจากขวดบดให้หมดด้วยน้ำ deion
- 3) นำขวดบดไปตากแดดให้แห้ง ส่วนลูกบดสามารถนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 4) ชั่งส่วนผสมตามสูตรที่ได้คำนวณไว้ ดังตารางที่ 3.2 และ 3.3 ด้วยเครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ส่วนผสมทั้งหมดและไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ พร้อมทั้งใส่ลูกบดลงไปในขวดบด ให้มีที่ว่างภายในขวดบดอย่างน้อย 1 ใน 4 ส่วนของขวดบด
- 5) ปิดฝาขวดบดให้แน่น ใช้หนังยางรัดรอบ ๆ ขวดบด เพื่อให้ขวดบดหมุนได้ในรางบด
- 6) นำขวดใส่ในรางบด บดเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 7) กรองผงที่บดได้ออกให้หมด ใส่ในบีกเกอร์อย่างให้ติดลูกบดมากใช้ ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ล้างขวดบดและลูกบดให้สะอาด
- 8) นำบีกเกอร์ไปต้มไล่สารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิ 80°C ใช้เครื่องคนผสม (stirrer) ต้มไล่ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ จนกระทั่งได้ผงที่แห้งของสารตั้งต้น
- 9) นำผงแห้งของสารตั้งต้นที่ได้เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating) และการเย็นตัว (cooling) เท่ากับ 5°C ต่อ นาที จะได้สารประกอบที่ทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์แล้ว
- 10) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 3.2 สูตรส่วนผสมของแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} โดยวิธี Solid-state reaction

สูตร	ปริมาณ 40 กรัม				
	x	BaCO ₃	TiO ₂	La ₂ O ₃	รวม (กรัม)
BaTiO ₃	0.00	28.5773	11.4227	0.0000	40
Ba _{0.95} La _{0.05} TiO ₃	0.05	27.3187	11.4943	1.1869	40
Ba _{0.90} La _{0.10} TiO ₃	0.10	26.0443	11.5669	2.3889	40
Ba _{0.85} La _{0.15} TiO ₃	0.15	24.7536	11.6404	3.6061	40
Ba _{0.80} La _{0.20} TiO ₃	0.20	23.4464	11.7148	4.8388	40

ตารางที่ 3.3 สูตรส่วนผสมของแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ Pb^{2+} โดยวิธี Solid-state reaction

สูตร	ปริมาณ 40 กรัม				
	x	BaCO ₃	TiO ₂	PbO	รวม (กรัม)
BaTiO ₃	0.00	28.5773	11.4227	0.0000	40
Ba _{0.95} Pb _{0.05} TiO ₃	0.05	27.0220	11.3695	1.6086	40
Ba _{0.90} Pb _{0.10} TiO ₃	0.10	25.4810	11.3167	3.2022	40
Ba _{0.85} Pb _{0.15} TiO ₃	0.15	23.9543	11.2645	4.7812	40
Ba _{0.80} Pb _{0.20} TiO ₃	0.20	22.4416	11.2127	6.3456	40

11) ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่าง ที่ผ่านการตรวจสอบวิฤภาคแล้ว จำนวน 1 โมล ในข้อ 10 เติมสารเจือแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO₂) ในปริมาณ 0.01 โมล

12) จากข้อ 11 นำไปใส่ขวดบด บดผสมในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

13) กรองเอาสารที่บดได้นำไปต้มไล่ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ให้ระเหยออกจนหมดจะได้ผงแห้ง

14) นำสารที่สังเคราะห์ได้ผสมกับสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ (ปริมาณ PVA 0.008 กรัม ต่อ ผงแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือแล้ว 1 กรัม) คนให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิไม่เกิน 60°C

15) จากข้อ 14 ทำเป็นเม็ดเล็ก ๆ (granule) โดยร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช แล้วชั่งน้ำหนักสารตัวอย่าง 2 กรัม อัดเป็นชิ้นตัวอย่างแบบเหรียญขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร สูง 2 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก แสดงดังรูปที่ 3.3 ใช้แรงอัด 180 MPa

16) นำตัวอย่างแบบเหรียญไปเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แสดงดังรูปที่ 3.4 จะได้ตัวอย่าง เซรามิกแบบเหรียญ (pellet) ที่เผาผลึกแล้ว

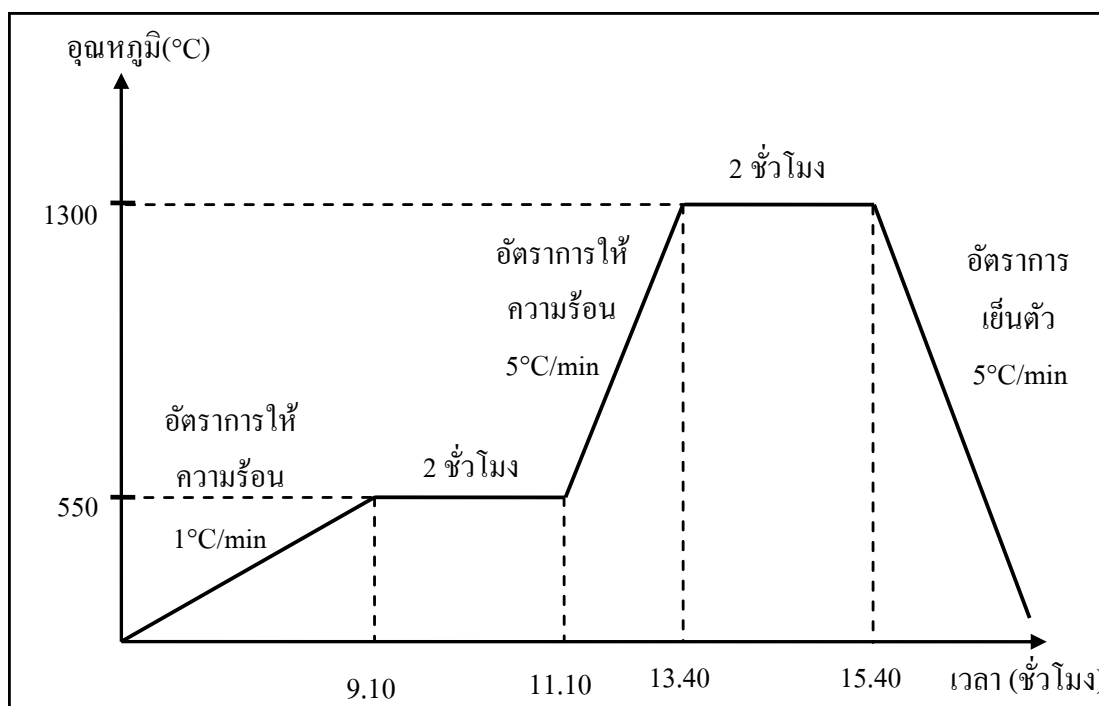
17) นำตัวอย่างแบบเหรียญที่ได้ไปตรวจสอบวัฏภาค เพื่อหาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลังการเผาผลึกด้วย XRD

18) นำตัวอย่างแบบเหรียญมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยเทคนิค XAS และ SEM

19) หาความหนาแน่นและวัดสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 3.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก ที่ใช้อัดตัวอย่างแบบเหรียญก่อนเผาผลึก



รูปที่ 3.4 วิธีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ

3.2.2 การสังเคราะห์ PTCR แบบเรียมไททานเนต ด้วยวิธี Polymeric precursor

การสังเคราะห์สารเซรามิกแบบใหม่ต้องอาศัยวิธีทางเคมีไม่ว่าจะเป็นวิธี hydrothermal (Vold et al., 2001) sol-gel coprecipitation (Cheung et al., 2001) และ citrate gel (Stojanovic et al., 2004) โดยวิธีเหล่านี้สามารถนำมาสังเคราะห์สารให้มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และได้อนุภาคขนาดระดับนาโนเมตร นอกจากนี้วิธีดังกล่าวยังสามารถสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณมาก และใช้เวลาน้อยกว่าวิธีทางเซรามิกแบบเดิม ในส่วนของงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ PTCR แบบเรียมไททานเนตแบบ citrate gel หรือที่เรียกว่า Pechini โดยสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้ ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) (99 เปอร์เซ็นต์ Ajax Finechem) ไททานเนียมเททระบิวทอกไซด์ ($\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$) (99 เปอร์เซ็นต์ Acros organics) แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) (99 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) เลดไนเตรด ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (99 เปอร์เซ็นต์ Ajax Finechem) แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) (90 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) กรดซिटริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (99.5 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) เอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (99.5 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) สารละลายแอมโมเนียม (NH_4OH) (30 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) และ กรดไนตริก (HNO_3) (65 เปอร์เซ็นต์ Carlo Erba) แสดงดังรูปที่ 3.5 โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.5 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบ Polymeric precursor method

1) ชั่งสารเคมีตามสูตรส่วนผสมที่ได้คำนวณไว้ แสดงดังตารางที่ 3.4 และ 3.5 โดยใช้ส่วนผสมปริมาณ 0.05 โมล ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ และ $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$

ตารางที่ 3.4 สูตรส่วนผสมของแบเรียมไททานเตที่เติมสารเจือ La^{3+} โดยวิธี Polymeric precursor

สารเคมี	สูตรส่วนผสม $Ba_{1-x}La_xTiO_3$				
	x = 0.00	x = 0.05	x = 0.10	x = 0.15	x = 0.20
Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (กรัม)	17.0175	17.0175	17.0175	17.0175	17.0175
Ethylene glycol (กรัม)	62.0700	62.0700	62.0700	62.0700	62.0700
Citric acid (กรัม)	48.0300	48.0300	48.0300	48.0300	48.0300
น้ำ (กรัม)	12.0075	12.0075	12.0075	12.0075	12.0075
แบเรียมคาร์บอเนต (กรัม)	9.8670	9.3737	8.8803	8.3869	7.8936
แลนทานัมออกไซด์ (กรัม)	-	0.4073	0.8146	1.2218	1.6291
Nitric acid (มิลลิลิตร)	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000
น้ำ (มิลลิลิตร)	-	50.0000	50.0000	50.0000	50.0000

ตารางที่ 3.5 สูตรส่วนผสมแบบเรียมไททานเนตที่เติมสารเจือ Pb^{2+} โดยวิธี Polymeric precursor

สารเคมี	สูตรส่วนผสม $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$				
	x = 0.00	x = 0.05	x = 0.10	x = 0.15	x = 0.20
Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (กรัม)	17.0175	17.0175	17.0175	17.0175	17.0175
Ethylene glycol (กรัม)	62.0700	62.0700	62.0700	62.0700	62.0700
Citric acid (กรัม)	48.0300	48.0300	48.0300	48.0300	48.0300
น้ำ (กรัม)	12.0075	12.0075	12.0075	12.0075	12.0075
แบเรียมคาร์บอเนต (กรัม)	9.8670	9.3737	8.8803	8.3869	7.8936
เลดไนเตรต (กรัม)	-	0.8280	1.6560	2.4840	3.3120
Nitric acid (มิลลิลิตร)	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000
น้ำ (มิลลิลิตร)	-	-	-	-	-

2) ใช้เครื่องคนผสมให้สารละลาย Ti(OC₄H₉)₄ กับ Ethylene glycol เป็นเนื้อเดียวกัน ในขณะเดียวกันให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 นาที จนได้สารละลายสีเหลืองใส แสดงดังรูปที่ 3.6 (ก) และ (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.6 (ก) เครื่องคนผสม (stirrer) (ข) คนผสมสารละลายระหว่าง Ti(OC₄H₉)₄ กับ Ethylene glycol จนได้สารละลายสีเหลือง

3) เติมผงกรดซัลฟิวริกกับน้ำ deion คนต่อที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที จนผงกรดซัลฟิวริกทำปฏิกิริยากับ Ethylene glycol จนหมด ได้สารละลายสีเหลืองใส อัตราส่วนระหว่าง Ethylene glycol กับผงกรดซัลฟิวริก เป็น 4 ต่อ 1 (Ethylene glycol 1 โมล ต่อ ผงกรดซัลฟิวริก 0.25 โมล)

4) เตรียมผสมกรดไนตริกกับแลนทานัมออกไซด์ ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80°C จะได้สารละลายแลนทานัมไนเตรต แสดงดังรูปที่ 3.7 (ก)

5) กรณีการสังเคราะห์ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ให้เติมแบเรียมคาร์บอเนตกับแลนทานัมไนเตรต ที่เตรียมได้ในข้อ 4 ลงในสารละลายในข้อ 3 จะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวของสารประกอบคาร์บอเนตและไนเตรต แสดงดังรูปที่ 3.7 (ข) หากเป็นการสังเคราะห์ $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ให้เติมแบเรียมคาร์บอเนตกับเลดไนเตรต พร้อมเติมกรดไนตริก ความเข้มข้น 65% ปริมาณ 1.5 มิลลิลิตร การเติมกรดไนตริกความเข้มข้น 65% จะช่วยให้การสลายพันธะของคาร์บอนและไนโตรเจน ที่มีในแบเรียมคาร์บอเนต แลนทานัมไนเตรต และเลดไนเตรตได้เร็วขึ้น จึงทำให้สลายตัวได้ง่ายและทำปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์ (Mao et al., 2007)

6) จากข้อ 5 คนต่อที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายสีเหลืองใสอีกครั้ง



(ก)



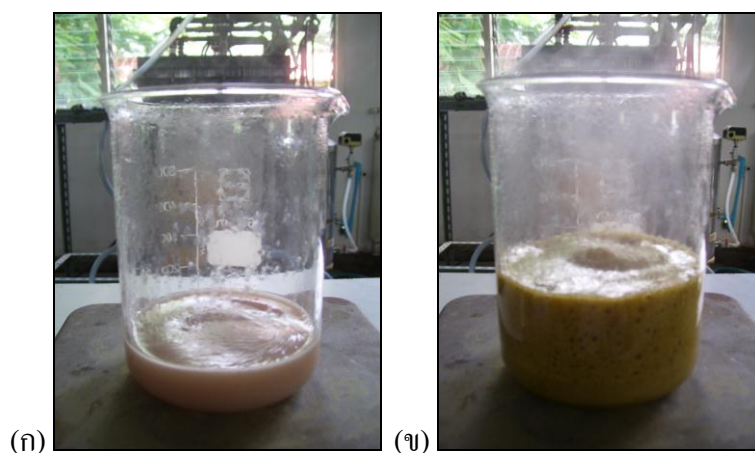
(ข)

รูปที่ 3.7 (ก) สารละลายแลนทานัมไนเตรตที่เตรียมได้ (ข) แสดงการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดไนตริก กับ สารประกอบของคาร์บอนและไนเตรต

7) ปล่อยให้ของผสมในข้อ 6 เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วปรับค่า pH ให้ได้ 7 โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ในระหว่างการปรับ pH จะสังเกตเห็นว่าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีขาวขุ่น (gel) และจะกลับมามีสีเหลืองใสเหมือนเดิมเมื่อ pH เท่ากับ 7

8) หลังจากปรับ pH แล้ว นำกลับไปคนผสมต่อที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายเข้ากันดี

9) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 140°C และคนต่อไปอีกจนกระทั่งสารละลายสีเหลืองเปลี่ยนเป็นสารที่หนืดมีสีชมพูอ่อน น้ำตาลอ่อน และ ดำ ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.8 (ก) (ข) และ (ค)



รูปที่ 3.8 (ก) การเปลี่ยนสีของสารเป็นสีชมพูอ่อน (ข) สีน้ำตาลอ่อน และ (ค) สีดำ

- 10) นำสารละลายชนิดสีดําไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ถ่านสีดําออกมา
- 11) นำถ่านสีดําไปบดให้เป็นผง แล้วนำไปเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating) และการเย็นตัว (cooling) เท่ากับ 5°C ต่อ นาที จะได้สารประกอบสีขาวที่ทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์แล้ว
- 12) นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 13) ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างในข้อ 12 ที่ผ่านการตรวจสอบวัฏภาคแล้วจำนวน 1 โมล และเติมสารเจือของแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ในปริมาณ 0.01
- 14) จากข้อ 13 นำไปใส่ขวดบด บดผสมในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ เป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 15) กรองเอาผงที่บดได้นำไปต้มใส่ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ให้ระเหยออกจนหมด จะได้ผงแห้ง
- 16) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ (ปริมาณ PVA 0.008 กรัม ต่อ ผงแบบเตรียมไททานเนตที่เติมสารเจือแล้ว 1 กรัม) คนให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิไม่เกิน 60°C
- 17) จากข้อ 16 ทำเป็นเม็ดเล็ก ๆ (granule) โดยร้อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช แล้วชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างมา 2 กรัม อัดเม็ดเป็นชิ้นตัวอย่างแบบเหรียญขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร สูง 2 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้แรงอัด 180 MPa
- 18) นำตัวอย่างแบบเหรียญไปเผาผนึกโดยใช้เตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แสดงดังรูปที่ 3.9 จะได้ตัวอย่างเซรามิกแบบเหรียญ (pellet) ที่เผาผนึกแล้ว
- 19) นำตัวอย่างแบบเหรียญที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาค เพื่อหาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหลังการเผาผนึก ด้วย XRD
- 20) นำตัวอย่างแบบเหรียญมาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XAS และ SEM
- 21) หาความหนาแน่นและวัดสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 3.9 เตาไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาให้ความร้อน (calcine) และเผาพูนึก (sintering)

3.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 3.10 สามารถช่วยยืนยันได้ว่าสารประกอบที่สังเคราะห์นั้น มีวัฏภาคที่บริสุทธิ์หรือมีวัฏภาคอื่นปนรวมอยู่ด้วย ในงานวิจัยนี้จะแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ การวิเคราะห์วัฏภาค และการวิเคราะห์โครงสร้าง

3.3.1 การวิเคราะห์วัฏภาค

ทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบที่เติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานต และการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต ทั้งแบบผงและแบบเหรียญโดยวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบดังกล่าว เริ่มตั้งแต่ 2θ ที่ 20 ถึง 80° ใช้ scan step เท่ากับ 0.02° ต่อ step และ scan speed เท่ากับ 0.4 วินาที ต่อ step โดย Rotation เท่ากับ 15 รอบ ต่อ นาที divergence slit เท่ากับ 1 และ antiscattering slit เท่ากับ 1 ในทุกตัวอย่าง แล้วใช้โปรแกรม Diffra^{plus} EVA ในการวิเคราะห์วัฏภาค



รูปที่ 3.10 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005 ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้าง

ตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบที่เติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานेटทั้งแบบผงและแบบเหรียญ โดยทำการวิเคราะห์ห้วงภาคของสารประกอบดังกล่าว เริ่มตั้งแต่ 2θ ที่ 20° ถึง 135° ใช้ scan step เท่ากับ 0.01° ต่อ step และ scan speed เท่ากับ 4 วินาที ต่อ step โดย Rotation เท่ากับ 15 รอบ ต่อ นาที divergence slit เท่ากับ 1 และ antiscattering slit เท่ากับ 0.5 ในทุกตัวอย่าง แล้วใช้โปรแกรม PANalytical X'Pert HighScore Plus version 2.2 (PANalytical, 2006) วิเคราะห์โครงสร้าง (ภาคผนวก ก.)

3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

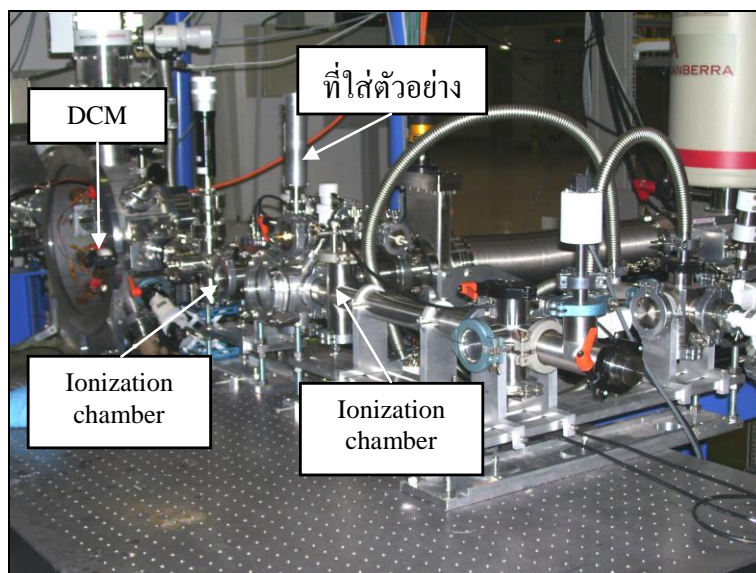
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ผ่านมา ยังไม่สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากผลของการเติมสารเจือในปริมาณที่น้อยกว่า 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ จึงได้เลือกใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในสถานีทดลอง XAS ของระบบลำเลียงแสง beamline 8 ซึ่งเทคนิคนี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถช่วยอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นได้ โดยวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบแบเรียมไททานेटที่เติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn^{2+} ไอออน ทั้งแบบผงและ

แบบเหรีญ และเล็กวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน (transmission) และแบบเรืองแสง (fluorescence) ซึ่งขั้นตอนและวิธีการทดลองวัดสเปกตรัม XAS มีดังต่อไปนี้

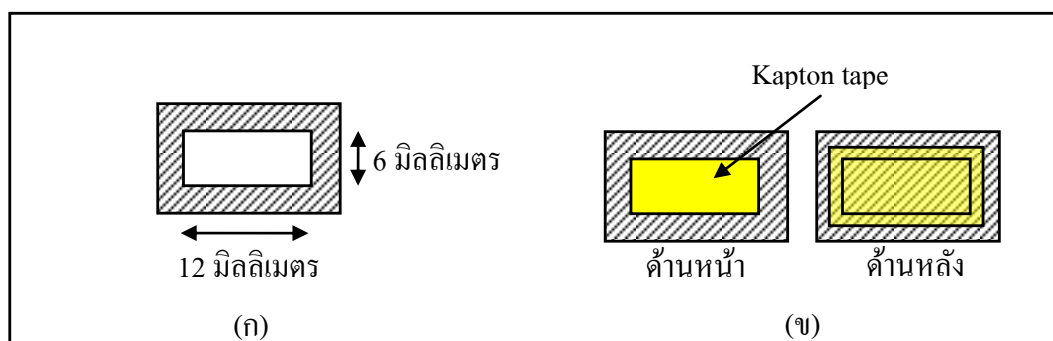
3.4.1 การเตรียมตัวอย่างแบบผงและความพร้อมของระบบวัด

เตรียมความพร้อมของสถานีการทดลอง ด้วยการเลือกใช้ผลึกและติดตั้งผลึกในเครื่อง double crystal monochromator (DCM) เป็นตัวคัดเลือกพลังงานแสง โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ผลึกของ Ge (220) และเติมก๊าซอาร์กอน 15 และ 80 มิลลิบาร์ ใน Ionization chamber ทั้งก่อนและหลังตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 3.11 ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างแบบผง เพื่อวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2552) มีดังต่อไปนี้

- 1) ตัดแผ่นเฟรมให้มีขนาด ยาว 12 มิลลิเมตร กว้าง 6 มิลลิเมตร โดยใช้แผ่นสไลด์แยกสาร แสดงดังรูปที่ 3.12 (ก)
- 2) ติดเทปกาวหน้าเดียวที่ทำจากวัสดุโพลีเอไมด์หรือเทป Kapton ลงบนแผ่นเฟรมที่เตรียมเอาไว้ แสดงดังรูปที่ 3.12 (ข)
- 3) นำสารตัวอย่างแบบผงมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร (ceramic หรือ agate mortar) เพื่อให้เป็นผงที่ละเอียดและเกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน



รูปที่ 3.11 เครื่องวัดสเปกตรัมในสถานีการทดลอง XAS ของระบบลำแสง beamline 8 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)



รูปที่ 3.12 (ก) แผ่นเฟรมที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง (ข) แสดงการติดเทปกาว

4) จากข้อ 3 เคาะเบา ๆ เพื่อกำจัดผงส่วนเกินที่ไม่ติดกาวออกไป ทำความสะอาดแผ่นเฟรม ตรวจสอบความสม่ำเสมอของการเตรียมตัวอย่าง โดยส่องดูใต้แสงสว่าง ควรหลีกเลี่ยงการเตรียมตัวอย่างที่มีช่องว่างหรือรูเข็ม

5) เมื่อทำตัวอย่างลงบนแผ่นเฟรมแล้วใช้เทปกาวปิดทับด้านบน จากนั้นใช้ก้านสำลีกครีดีให้เรียบทั่วบริเวณ

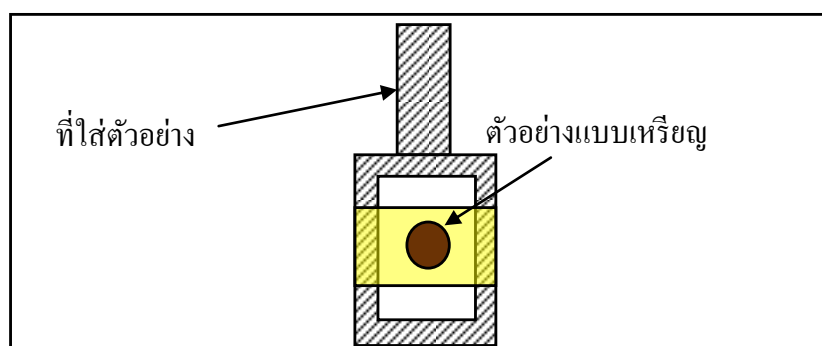
3.4.2 การเตรียมตัวอย่างแบบเหรียญและความพร้อมของระบบวัด

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างแบบเหรียญเพื่อวัดสเปกตรัม XAS แบบเรืองแสง มีขั้นตอนการทดลองวัดสเปกตรัม XAS ดังต่อไปนี้

1) ติดเทปกาว Kapton ลงบนที่ใส่ตัวอย่าง (sample holder)

2) นำตัวอย่างแบบเหรียญติดตรงกลางเทปกาว Kapton แสดงดังรูปที่ 3.13

โดยกำหนดให้ความหนาเท่ากับ 1 มิลลิเมตรเท่ากันทุกตัวอย่าง



รูปที่ 3.13 การติดตัวอย่างแบบเหรียญลงบนที่ใส่ตัวอย่าง

3.4.3 การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญด้วยเทคนิค XAS

วัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญ ตามขอผลการดูดกลืนของสารที่ต้องการศึกษา โดยวัดค่าพลังงานการดูดกลืนตั้งแต่ -30 ถึง 80 eV จากค่าพลังงานเริ่มต้น (E_0) ใช้ step เท่ากับ 0.2 eV และ time เท่ากับ 1 วินาที ในการวัดตัวอย่างแบบผงทุก ๆ ตัวอย่าง โดยการวัดวิเคราะห์แบบ XANES วัดขอผลการดูดกลืนของ Ba L_{III} -edge La L_{III} -edge และ Ti K -edge และวัดค่าพลังงานการดูดกลืนตั้งแต่ -30 ถึง 80 eV จากค่าพลังงานเริ่มต้น (E_0) ใช้ step เท่ากับ 0.2 eV และ time เท่ากับ 1 วินาที สำหรับการวัดตัวอย่างแบบเหรียญทุก ๆ ตัวอย่าง โดยการวัดแบบ XANES จะวัดขอผลการดูดกลืนของ Ti K dge แล้วนำไปวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม IFFEFIT version 1.2.11 (Ravel and Newville, 2005) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง (ภาคผนวก ก.)

3.5 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 3.14 สามารถที่ช่วยยืนยันและอธิบายลักษณะของโครงสร้างของสารประกอบที่เติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn^{II} ออออน ในโครงสร้างของแบเรียมไททานเต เนื่องจากเติมสารเจือ La^{3+} และ Pb^{2+} เข้าไปแทนที่อะตอมของ Ba^{2+} ในโครงสร้างแบเรียมไททานเต จึงอาจเกิดปฏิกิริยา Solid solution กันได้สมบูรณ์ แต่การเติมสารเจือ Mn^{II} ออออน เข้าไปในภายหลัง จึงอาจจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นภายในโครงสร้างได้ไม่มากนัก จึงต้องมีการศึกษาหาตำแหน่งของสารเจือที่เติมเข้าไปในโครงสร้างของแบเรียมไททานเต โดยการวิเคราะห์หาปริมาณสารเจือหรือวัฏภาคแปลกปลอมในบริเวณต่าง ๆ ในโครงสร้าง เช่น บริเวณภายในเกรน และบริเวณขอบเกรนของโครงสร้างแบเรียมไททานเต โดยวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์จุด โครงสร้างด้วย SEM มีดังต่อไปนี้

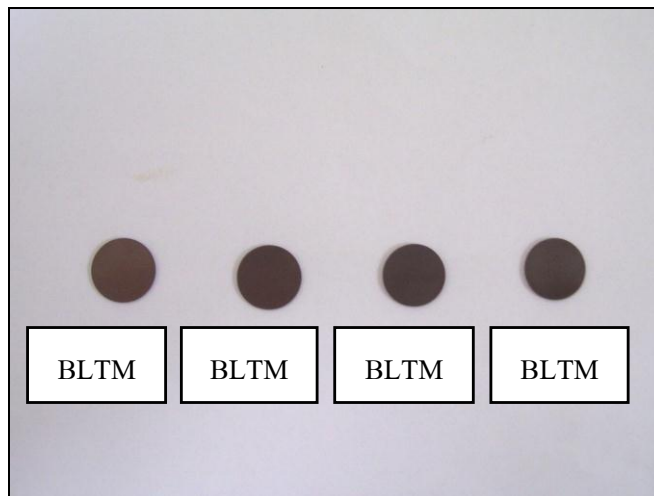
1) นำตัวอย่างแบบเหรียญที่ได้จากการเผาผนึก ไปขัดให้ละเอียด แสดงดังรูปที่ 3.15 โดยใช้กระดาษทรายขัดไล่ระดับความหยาบ ละเอียด จากนั้นนำไปขัดเงาด้วยน้ำสลิปอะลูมินา (alumina slip ขนาด 0.05 ไมโครเมตร

2) นำตัวอย่างที่ได้ไปทำความสะอาดด้วยเครื่อง ultrasonic และอบให้แห้ง จากนั้นนำไปทำ Thermal etching โดยเผาที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อ นาที และอัตราการเย็นตัว 10°C ต่อ นาที

3) นำตัวอย่างที่ขัดละเอียดแล้ว ไปเคลือบผิวด้วยทอง ด้วยเครื่อง ion sputtering แสดงดังรูปที่ 3.16 ใช้กระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ เป็นเวลา 6 นาที นำเข้าเครื่อง SEM ถ่ายภาพวิเคราะห์จุด โครงสร้างที่กำลังขยายต่าง ๆ



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 3.15 ตัวอย่างแบบเหรียญที่ผ่านการขัดละเอียดพร้อมที่นำไปวิเคราะห์จุลโครงสร้างด้วย SEM



รูปที่ 3.16 เครื่อง ion sputtering ที่ใช้เคลือบผิวตัวอย่างแบบเหรียญด้วยทอง ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างแบบเหรียญ

วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างแบบเหรียญที่เติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออนในโครงสร้างของแบเรียมไททานเต โดยศึกษาอิทธิพลของสารเจือต่อปรากฏการณ์ PTCR ตั้งแต่อุณหภูมิ 32°C จนถึงอุณหภูมิ 250°C โดยวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistant, R_p) และความเก็บประจุไฟฟ้า (Capacitance, C_p) ด้วยเครื่อง LCR meter ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 4284A แสดงดังรูปที่ 3.17 แล้วนำไปคำนวณเป็นค่า Resistivity (ρ) กับค่า Dielectric constant (ϵ_r) ของสารตัวอย่างตามสมการที่ 3.1 และ 3.2 เพื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ

$$\text{resistivity } (\Omega \times m) = \frac{R_p (\Omega) \times A (m^2)}{d (m)} \quad (3.1)$$

$$\text{dielectric constant } (\epsilon_r) = \frac{C_p (F) \times d (m)}{\epsilon_0 (F / m) \times A (m^2)} \quad (3.2)$$

เมื่อ $A =$ พื้นที่หน้าตัด (m^2)

$D =$ ความหนาของตัวอย่างแบบหรียญ (m)

$\epsilon_0 =$ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า (permittivity) ของสุญญากาศ 8.845×10^{-12} F/m

$C_p =$ ความเก็บประจุไฟฟ้า (F)

$R_p =$ ความต้านทานไฟฟ้า (Ω)



รูปที่ 3.17 การติดตั้งอุปกรณ์วัดสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างแบบหรียญ

3.7 การวิเคราะห์หาความหนาแน่นของตัวอย่างแบบหรียญ

หลังจากการเผาผลาญตัวอย่างแบบหรียญแล้วนำมาวิเคราะห์หาความหนาแน่นด้วยวิธีของ Archimedes โดยขั้นตอนการหาความหนาแน่น มีดังต่อไปนี้

- 1) นำตัวอย่างแบบหรียญต้มในน้ำเดือด $100^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง คอยเติมน้ำให้น้ำเดือดท่วมชิ้นตัวอย่างตลอดเวลาที่ต้ม เมื่อครบ 5 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 2) จากข้อ 1 นำไปชั่งน้ำหนักแบบแขวนลอยในน้ำ แสดงดังรูปที่ 3.18 ได้น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (W_{SS})
- 3) นำตัวอย่างออกมาเอาฟองน้ำเช็ดน้ำที่ผิวออก แล้วชั่งน้ำหนักได้เป็น น้ำหนักอิ่มตัวด้วยน้ำของตัวอย่าง (W_S)
- 4) นำตัวอย่างไปอบจนแห้งสนิท แล้วปล่อยให้เย็น จากนั้นชั่งน้ำหนักได้เป็นน้ำหนักแห้ง (W_D)
- 5) นำค่า W_{SS} W_S และ W_D ที่ได้ไปหาค่า Bulk density ของตัวอย่างที่เตรียมสารเจือ La^{3+} และ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต ตามสมการที่ 3.3

$$bulk\ density\ (g / cm^3) = \frac{W_D \rho_l}{(W_S - W_{SS})} \quad (3.3)$$

เมื่อ	W_D	คือ น้ำหนักแห้ง (dry weight)
	W_S	คือ น้ำหนักอิ่มตัวด้วยน้ำของตัวอย่าง (saturated weight)
	W_{SS}	คือ น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (suspended weight)
	ρ_l	คือ ความหนาแน่นของน้ำ ($\approx 1\ g/cm^3$)



รูปที่ 3.18 วิธีการหาค่าความหนาแน่นของตัวอย่างแบบเหรียญ

บทที่ 4

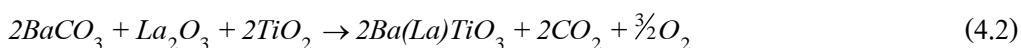
ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

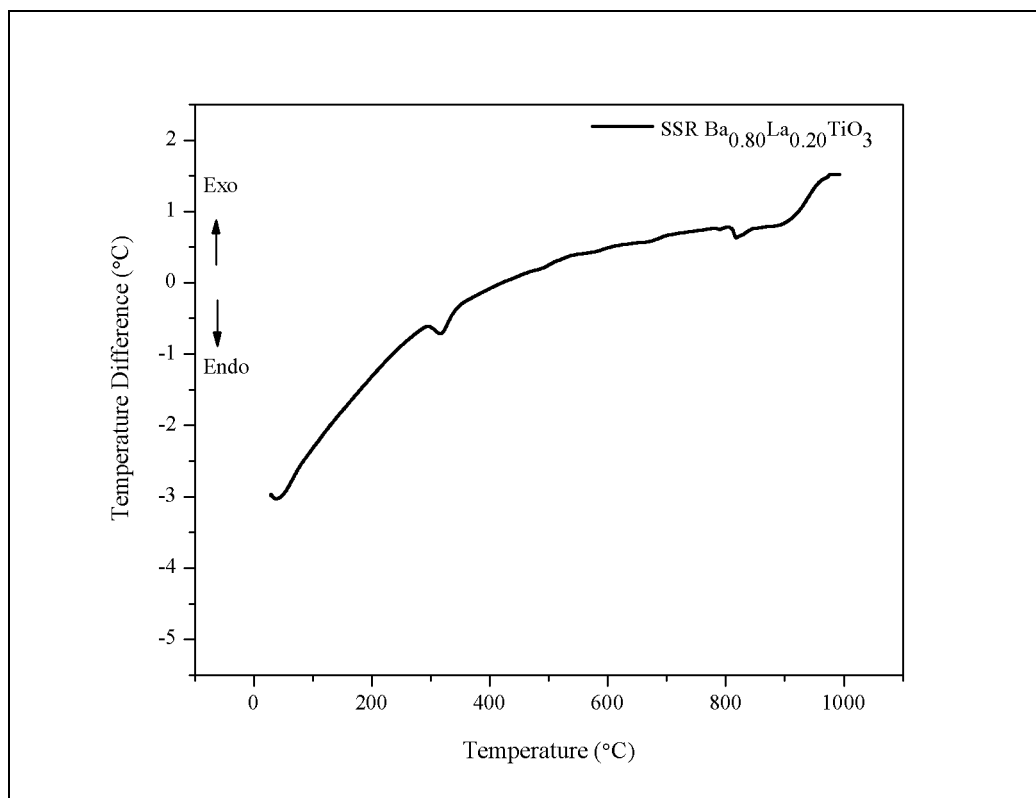
4.1 บทนำ

บทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการศึกษาการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออนในสารประกอบแบเรียมไททาเนต ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ต่างกัน จากนั้นวิเคราะห์หาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารตั้งต้น และวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กับเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ รวมทั้งอธิบายผลของวิธีการเตรียมสารตัวอย่างด้วยการวิเคราะห์จุดโครงสร้างและการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังได้อธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างอย่างละเอียดด้วย Rietveld refinement และการวิเคราะห์ผล XAS ด้วยเทคนิค XANES พร้อมกับหาความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ต่างกัน

4.2 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาของสารตั้งต้น

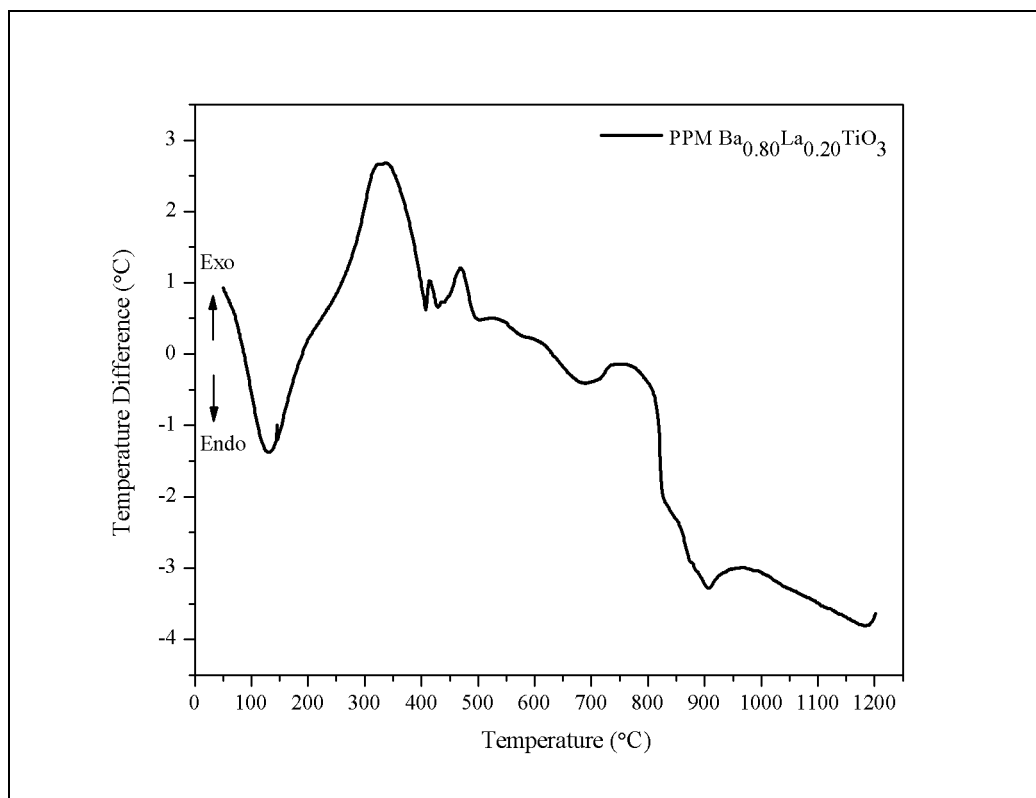
จากการนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Solid-state reaction และ Polymeric precursor ไปวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) เมื่อเผาให้ความร้อนตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง $1000^{\circ}C$ ใช้อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}C$ ต่อ นาที แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าเกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อน (endothermic reaction) ขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ $320^{\circ}C$ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการละลาย (resolution) ของสารประกอบไททานเนียม (Xinle et al., 2006) เพราะสารตั้งต้นที่ใช้ในส่วนผสมประกอบด้วย TiO_2 จึงทำให้ TiO_2 เกิดปฏิกิริยาขึ้นที่อุณหภูมิ $319.74^{\circ}C$ และอุณหภูมิประมาณ $820^{\circ}C$ เกิดการสลายตัวของสารแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ในสารตั้งต้นแสดงดังสมการ 4.1 ที่อุณหภูมิ $817.31^{\circ}C$ และเกิดปฏิกิริยา Solid-phase reaction ขึ้นจากสารตั้งต้นเมื่ออุณหภูมิมากกว่า $900^{\circ}C$ ซึ่งเขียนผลของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 4.2





รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง Ba_{0.80}La_{0.20}TiO₃ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction ด้วยเทคนิค DTA

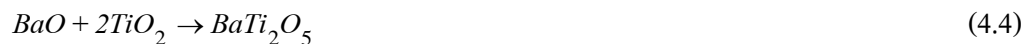
จากนั้นเมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor ไปวิเคราะห์หาการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA โดยเผาให้ความร้อนตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 1200°C ใช้อัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อ นาที แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 200°C เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (decomposition) ของสารอินทรีย์ (organics) ที่อยู่ในสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 130°C เหมือนกับงานวิจัยของ Mao, et al. (2007) เพราะสารตั้งต้นที่ใช้อยู่ในรูปของสารตั้งต้นซิเตรต (citrate precursor) นอกจากนี้ในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 500°C ซึ่งจะเห็นว่าเกิดพีค 3 พีค คือ ที่อุณหภูมิ 336 415 และ 690°C ตามลำดับ เกิดการคลายความร้อนจากการเผาไหม้อย่างรุนแรงของสารอินทรีย์ในสารตั้งต้นและเกิดการแตกตัวของสารประกอบคาร์บอเนต (oxycarbonate intermediate) หรือคาร์บอเนตที่ยังเหลืออยู่ในสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 690°C ท้ายสุดเป็นการเกิดปฏิกิริยาการสร้างผลึกของสารประกอบ Ba(La)TiO₃ ที่อุณหภูมิ 967°C



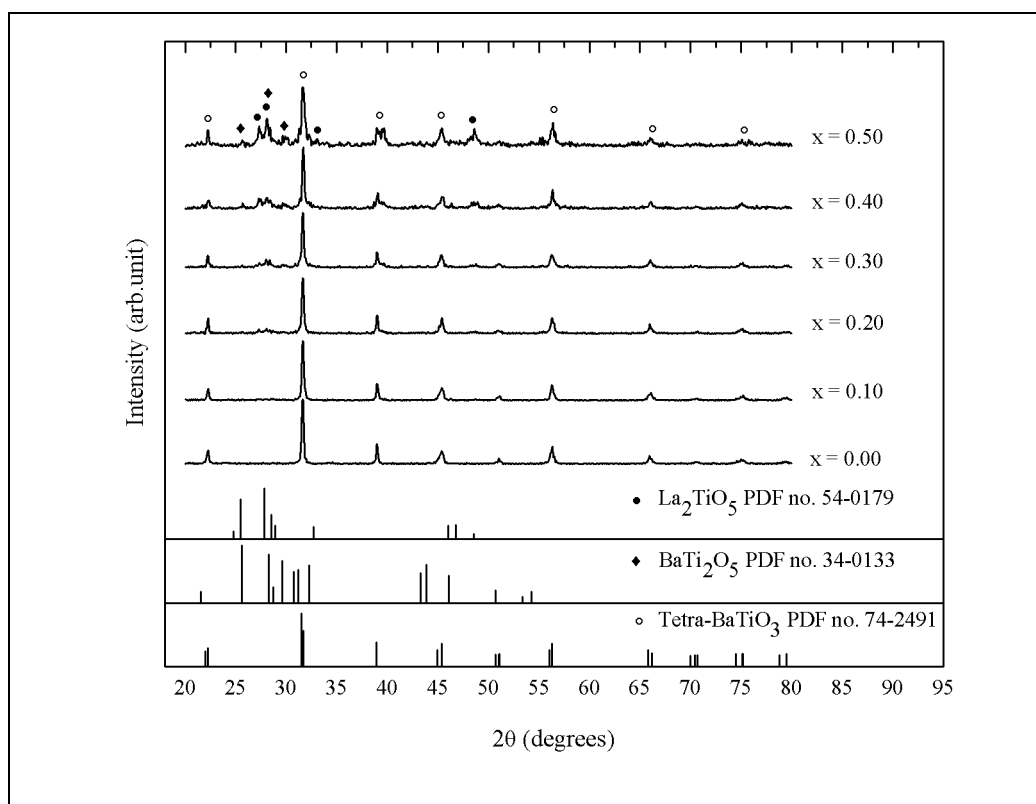
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง Ba_{0.80}La_{0.20}TiO₃ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor ด้วยเทคนิค DTA

4.3 การวิเคราะห์วัฏภาค

เมื่อนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Solid-state reaction ที่เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และวิธี Polymeric precursor ที่เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ไปวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบว่าปริมาณแลนทานัมออกไซด์ (La₂O₃) สามารถเกิดปฏิกิริยากับแบเรียมไททาเนตได้สมบูรณ์มากที่สุดคือไม่เกิน 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แสดงดังรูปที่ 4.3 เพราะที่เกิดวัฏภาคแปลกปลอม (second phase) เมื่อเติมสารเจือ La³⁺ ในปริมาณที่มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลจากการวิเคราะห์หาวัฏภาคแปลกปลอม พบว่ามีด้วยกัน 2 วัฏภาค คือ La₂TiO₅ (PDF no. 54-0179 ภาคนวค ข.) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่เกิดจากแลนทานัมออกไซด์ที่มีปริมาณมากเกินไปทำปฏิกิริยากับไททาเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นสารประกอบของแลนทานัมกับไททาเนียม แสดงดังสมการที่ 4.3 และสารประกอบ BaTi₂O₅ (PDF no. 34-0133 ภาคนวค ข.) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมออกไซด์กับไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงดังสมการที่ 4.4



สารประกอบ polytitanate La_2TiO_5 มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก มีพีคที่ 2θ เท่ากับ 27.32 28.10 33.04 และ 48.60° ตรงกับ PDF no. 54-0179 (ภาคผนวก ข.) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kasunic, et al. (2009) ส่วน BaTi_2O_5 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) มีพีคที่ 2θ เท่ากับ 25.66 28.40 และ 29.88° ตรงกับ PDF no. 34-0133 (ภาคผนวก ข.) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kimura, et al. (2003)



รูปที่ 4.3 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped BaTiO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธี

Solid-state reaction

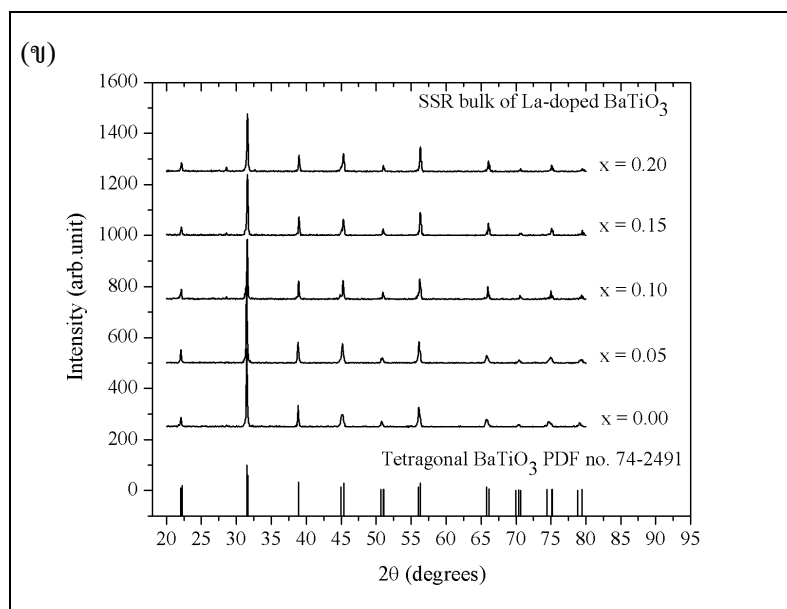
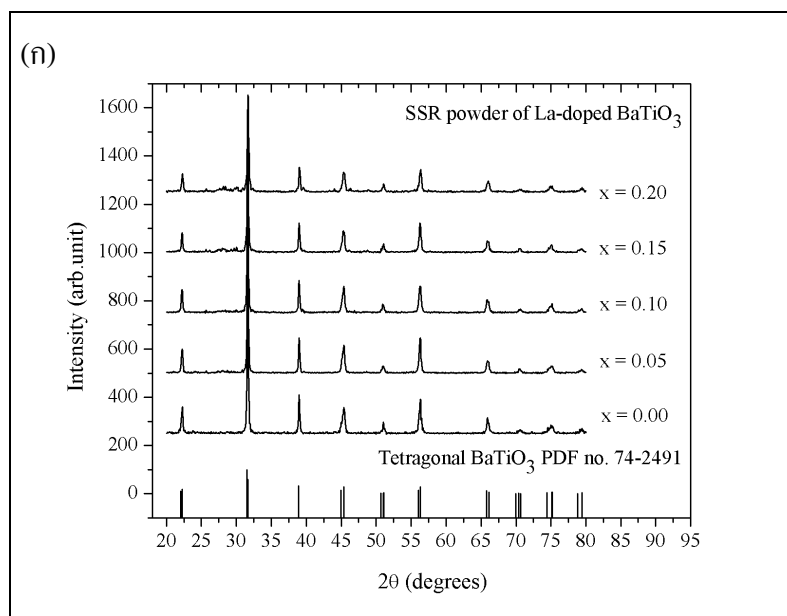
นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสูตรที่เติมสารเจือ La^{3+} 10 โมลเปอร์เซ็นต์ กับสูตรที่ไม่เติมสารเจือ พบว่าโครงสร้างผลึกเป็นแบบทอระโกนัลตรงกับ PDF no. 74-2491 (ภาคผนวก ข.) และไม่มีวัฏภาคแปลกปลอมอื่น เพราะฉะนั้นจึงทำให้รู้ช่วงของปริมาณที่เหมาะสมในการเติม La_2O_3 ได้ โดยเลือกเติมสารเจือ La^{3+} ที่มีปริมาณตั้งแต่ 0 5 10 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ เติมเข้าไปในสารประกอบแบเรียมไททานेट โดยในการทดลองได้แบ่งผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลออกเป็น 2 ส่วน ดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานेट

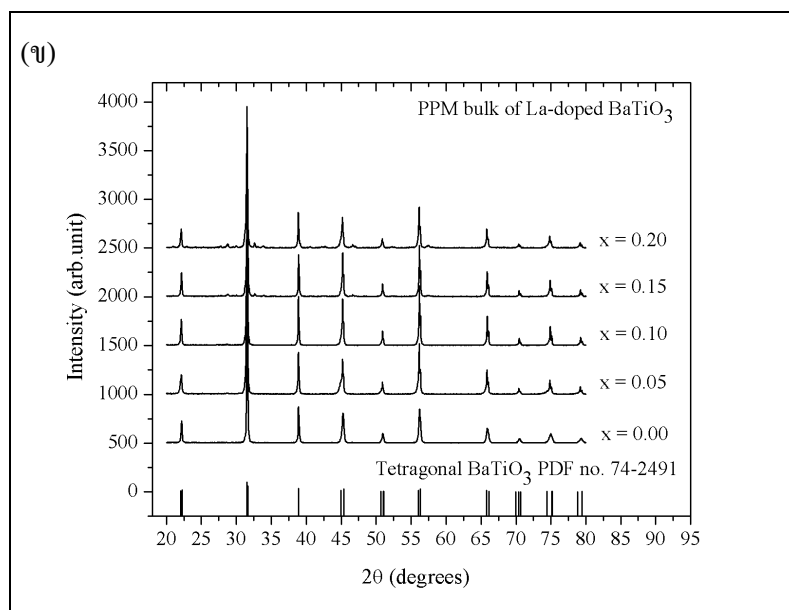
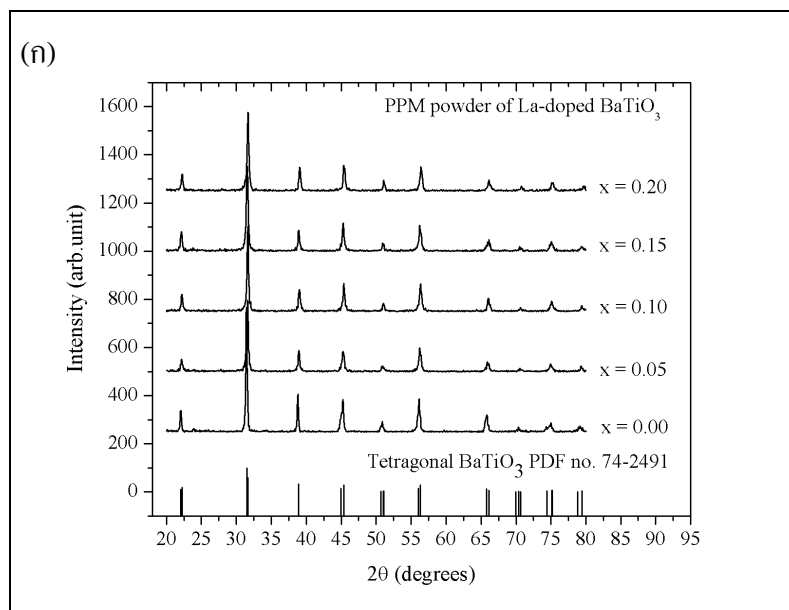
จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่า การเติม La^{3+} ในช่วง 0 ถึง 50 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเกิดวัฏภาคแปลกปลอม แสดงดังรูปที่ 4.3 ดังนั้นการทดลองส่วนนี้จึงได้ลดเปอร์เซ็นต์การเติมสารเจือ La^{3+} ให้เหลือในช่วง 0 ถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ รูปที่ 4.4 แสดงกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่ $0 < x < 0.2$ ซึ่งเตรียมโดยวิธี Solid-state reaction พบว่าเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้นเหมือนกันทั้งสารตัวอย่างแบบผง แสดงดังรูปที่ 4.4 (ก) และแบบเหรียญ (pellet) ซึ่งมีการเติมสารเจือ MnO_2 ในปริมาณ 0.01 โมล แสดงดังรูปที่ 4.4 (ข) ที่การเติมสารเจือ La^{3+} น้อยกว่าหรือเท่ากับ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ไม่พบฟีกของวัฏภาคแปลกปลอมเลย แสดงว่า La_2O_3 เกิดปฏิกิริยาของแข็ง (Solid-solution) กับแบเรียมไททานेटได้อย่างสมบูรณ์ จึงไม่เกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้น ดังนั้นจึงอาจเป็นไปได้ว่า La^{3+} ไอออนมีการแทนที่อะตอม Ba^{2+} ไอออน ในโครงสร้างแบเรียมไททานेट อย่างไรก็ตามที่การเติมสารเจือ La^{3+} 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ พบฟีกของวัฏภาคแปลกปลอม โดยที่ตัวอย่างแบบเหรียญมีฟีกของวัฏภาคแปลกปลอมน้อยกว่าตัวอย่างแบบผงอย่างเห็นได้ชัดและแบเรียมไททานेटมีวัฏภาคเป็นแบบทอระโกนัล ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าตัวอย่างแบบเหรียญผ่านการเผาฟีกที่อุณหภูมิสูงกว่า La_2O_3 จึงเกิดปฏิกิริยาของแข็งกับแบเรียมไททานेटได้ดีกว่า จึงไม่ทำให้เกิดวัฏภาคแปลกปลอมจากสารประกอบ polytitanate มากเท่าตัวอย่างแบบผง

ส่วน $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่ $0 < x < 0.2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor ได้กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน แสดงดังรูปที่ 4.5 โดยสารตัวอย่างแบบผง แสดงดังรูปที่ 4.5 (ก) พบว่าเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะไม่เกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้นต่างจากสารตัวอย่างแบบผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction ในรูปที่ 4.4 (ก) และมีวัฏภาคเป็นแบบทอระโกนัลเหมือนกัน แสดงให้เห็นว่าผลของวิธีการเตรียมตัวอย่างนั้นมีผลต่อความสามารถในการละลายของ La_2O_3 เข้าไปในแบเรียมไททานेट จึงสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ผงของสารตัวอย่างแบบวิธี Polymeric precursor จะทำให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าการเตรียมแบบวิธี Solid-state reaction ส่วนตัวอย่างที่เป็นแบบเหรียญ รูปที่ 4.5 (ข) ที่ได้เติมสารเจือ MnO_2

ในปริมาณ 0.01 โมล เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแล้วพบว่าไม่มีฟีกของวัฏภาคแปลกปลอมของ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ และ BaTi_2O_7 เมื่อ La^{3+} ที่เติมมากกว่าหรือเท่ากับ 15 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งสอดคล้องกับตัวอย่างแบบเหรียญที่ใช้ผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธี Solid-state reaction ในรูปที่ 4.4 (ก)



รูปที่ 4.4 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped BaTiO_3 (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction

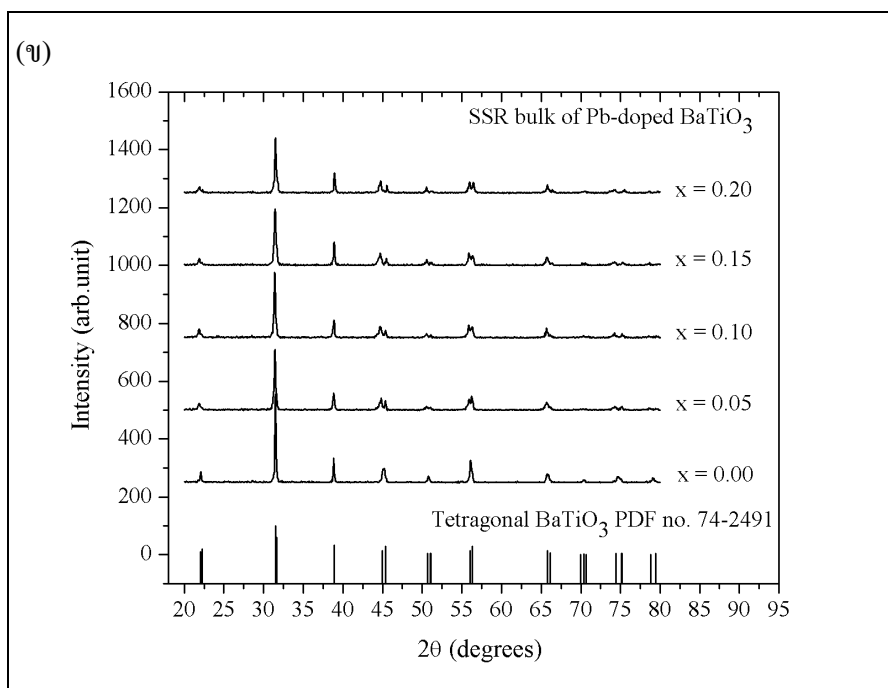
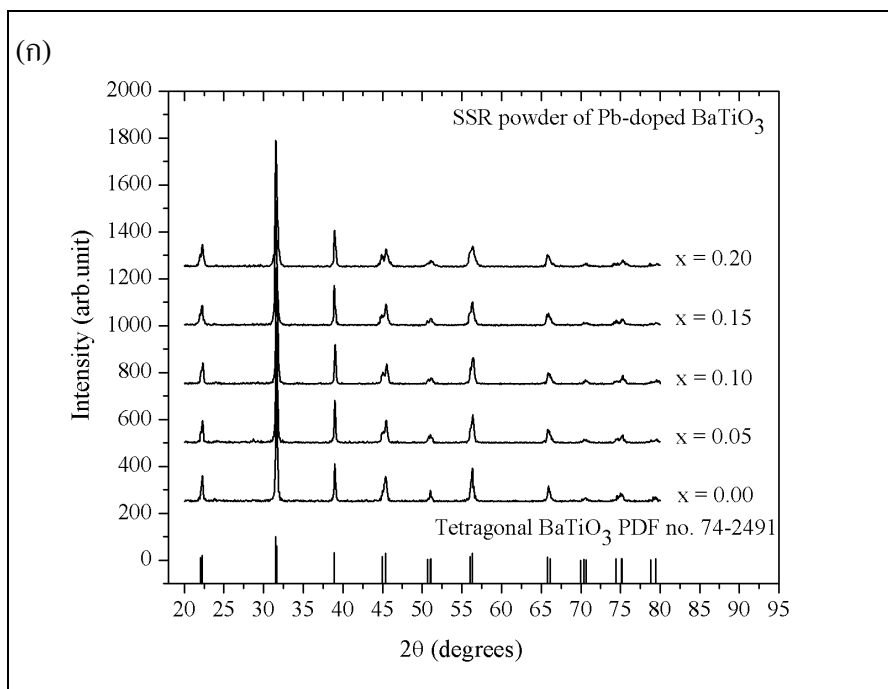


รูปที่ 4.5 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารตัวอย่าง La-doped BaTiO_3 (ก) แบบผง
(ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor

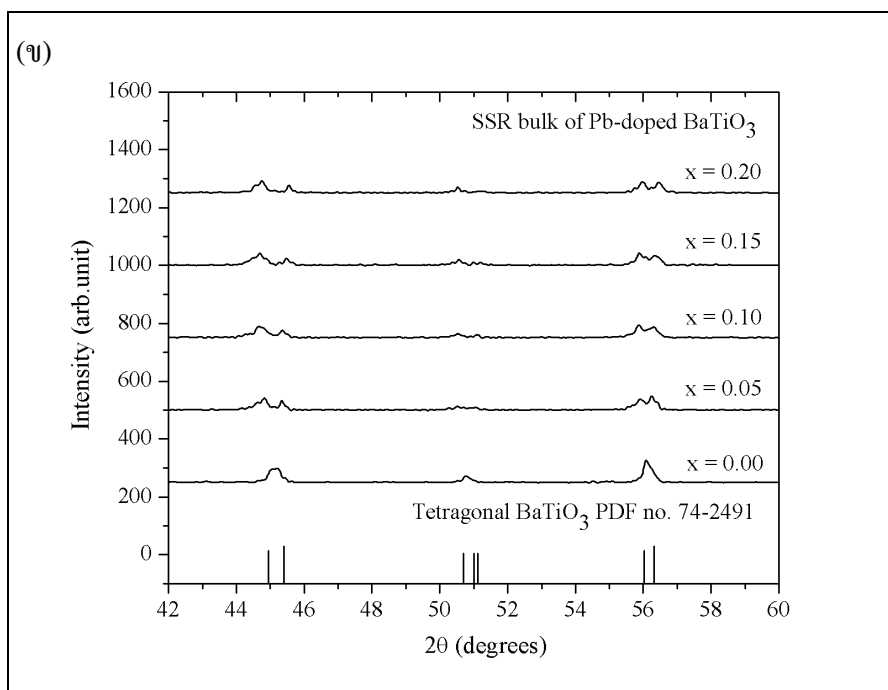
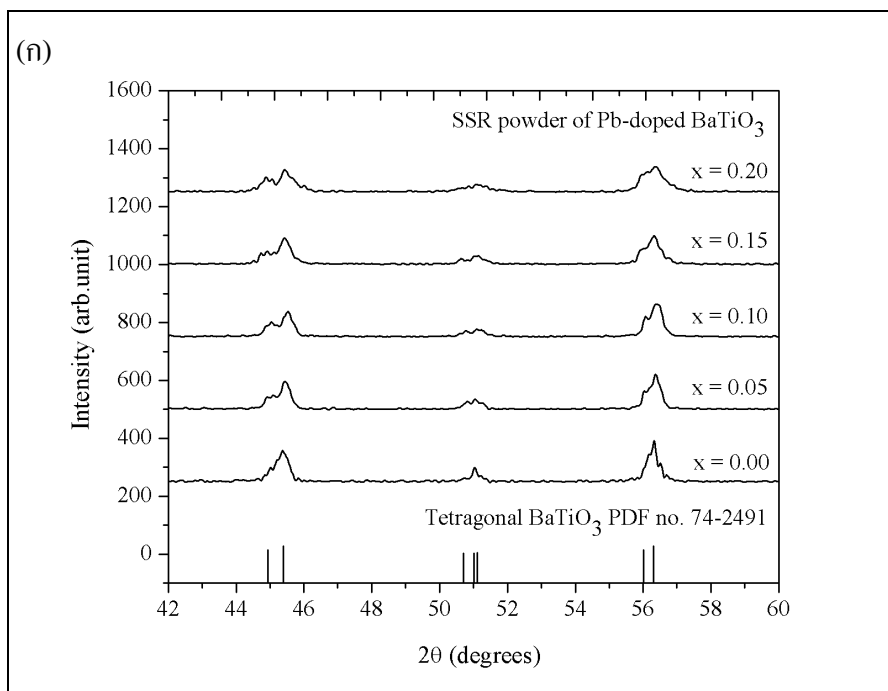
4.3.2 ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต

เมื่อวิเคราะห์ส่วนผสม $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ที่ $0 < x < 0.2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction ซึ่งได้กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ PbO เพิ่มขึ้นจะทำให้พีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 45.44 51.08 และ 56.36° เกิดการแยกตัวออกเป็นสองพีคอย่างชัดเจน เกิดขึ้นเหมือนกันทั้งสารตัวอย่างแบบผง แสดงดังรูปที่ 4.6 (ก) และแบบเหรียญ (pellet) แสดงดังรูปที่ 4.6 (ข) โดยไม่เกิดวิฤภาคแปลกล้อม เพื่อให้เห็นรูปการแยกตัวของพีคที่ชัดเจนขึ้น จึงขยายรูปที่ 4.6 เป็น รูปที่ 4.7 การแยกตัวออกเป็นสองพีค แสดงถึงการเสียสมมาตร (symmetry) ของโครงสร้างผลึก แสดงว่าการแทนที่ Ba^{2+} ไอออน ด้วย Pb^{2+} ไอออน จะทำให้สมมาตรของผลึกลดลง อาจเกิดจากการที่ผลึกที่เป็นเทอร์อะโกนัลมีระดับ (degree) ความเป็นเทอร์อะโกนัลมากขึ้น หรืออาจเกิดจากการที่ผลึกที่เป็นเทอร์อะโกนัลเปลี่ยนเป็นออร์โธโรมบิก หรืออโรโมโบสิคัลได้เมื่อสมมาตรลดลง

ส่วน $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ที่ $0 < x < 0.2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor ได้กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน แสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ PbO เพิ่มขึ้นจะทำให้พีคเกิดการแยกตัวออกเป็นสองพีคในสารตัวอย่างแบบผง แสดงดังรูปที่ 4.8 (ก) และ 4.9 (ก) แสดงว่าผลึกของแบเรียมไททานตมีสมมาตรลดลง ทำนองเดียวกันกับที่พบในตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญที่เตรียมโดยวิธี Solid-state reaction อย่างไรก็ตามในตัวอย่างแบบเหรียญ แสดงดังรูปที่ 4.8 (ข) และ 4.9 (ข) ไม่เกิดการแยกของพีคแต่เกิดการเลื่อนของตำแหน่งพีคไปที่ 2θ ต่ำลง เมื่อแทนที่ Ba^{2+} ไอออน ด้วย Pb^{2+} ไอออน มากขึ้น แสดงว่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของผลึกมีค่ามากขึ้น เพราะจากสมการของ Bragg ที่ว่า $n\lambda = 2d \sin\theta$ โดยที่ค่า n และ λ เป็นค่าคงที่ ถ้าหากระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกมีค่ามากขึ้น จะทำให้ค่า $\sin\theta$ มีค่าลดลง เนื่องจาก θ จะอยู่ในช่วง 0 ถึง 90 ดังนั้น $\sin\theta$ แปรตรงตาม θ ดังนั้นจากสมการของ Bragg จะได้ว่าถ้าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกมีค่ามากขึ้น θ จะมีค่าลดลง จากการทดลองพบว่ามุม 2θ ของทุกพีคเลื่อนตำแหน่งพีคไปที่ 2θ ต่ำลง แสดงว่าระยะห่างระหว่างระนาบของพีคต่าง ๆ ในรูปที่ 4.9 (ข) เช่น ระนาบ 002 กับ 200 มีค่าเพิ่มมากขึ้น และระนาบอื่น ๆ ก็เพิ่มขึ้นด้วย สาเหตุที่ผลการทดลองของ Solid-state reaction และ Polymeric precursor ในตัวอย่างแบบเหรียญ ได้ผลต่างกันเป็นเพราะการสังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor จะทำให้สารเกิดปฏิกิริยาของแข็งได้ดีกว่าที่อุณหภูมิเผาผลาญ

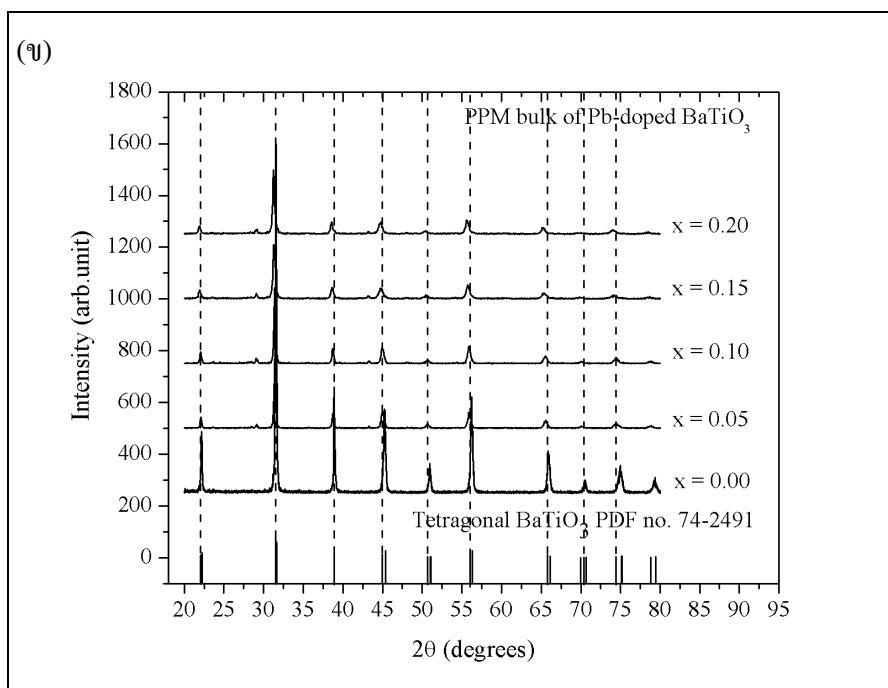
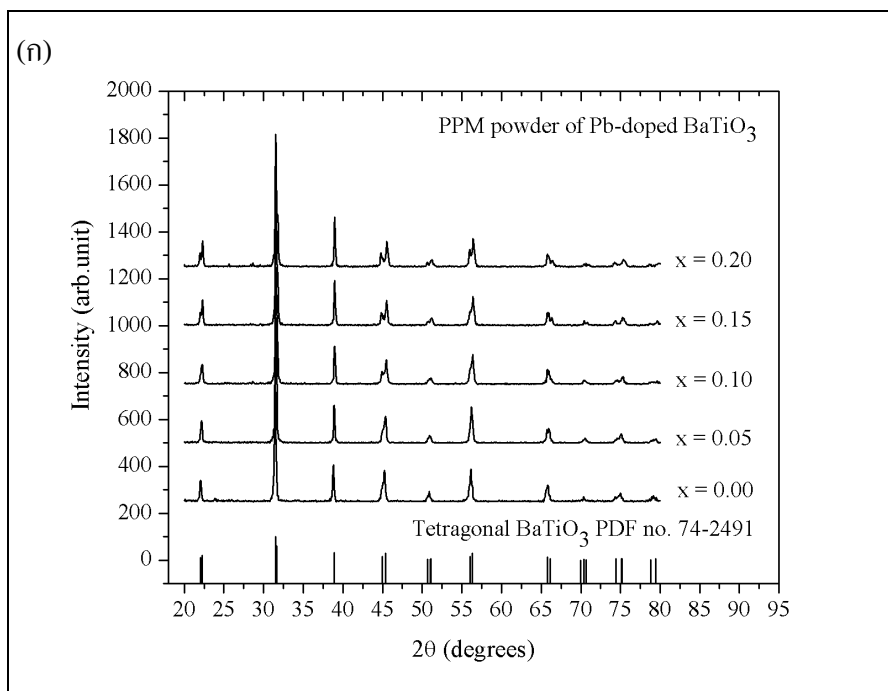


รูปที่ 4.6 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO_3 (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction

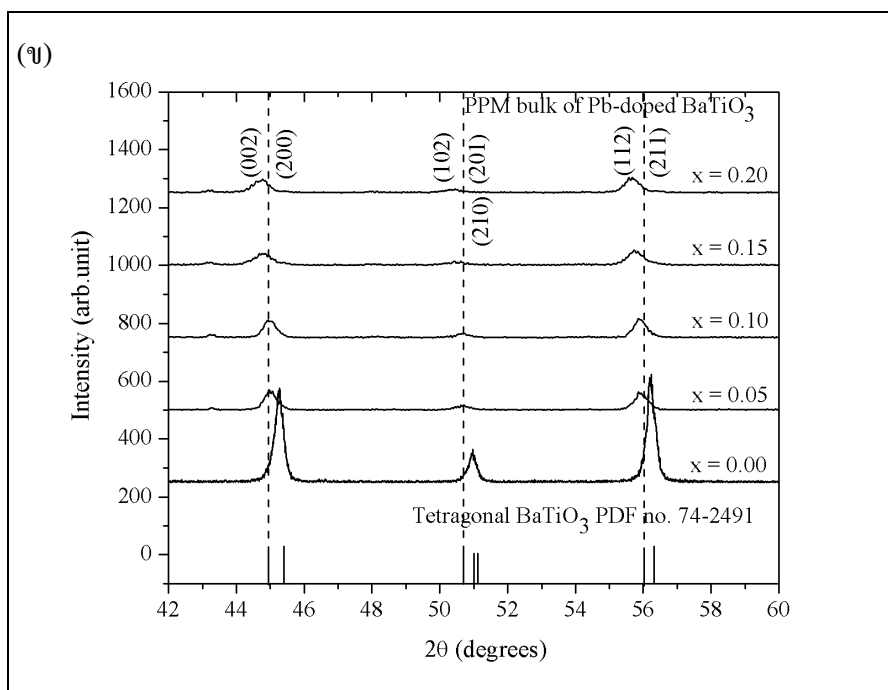
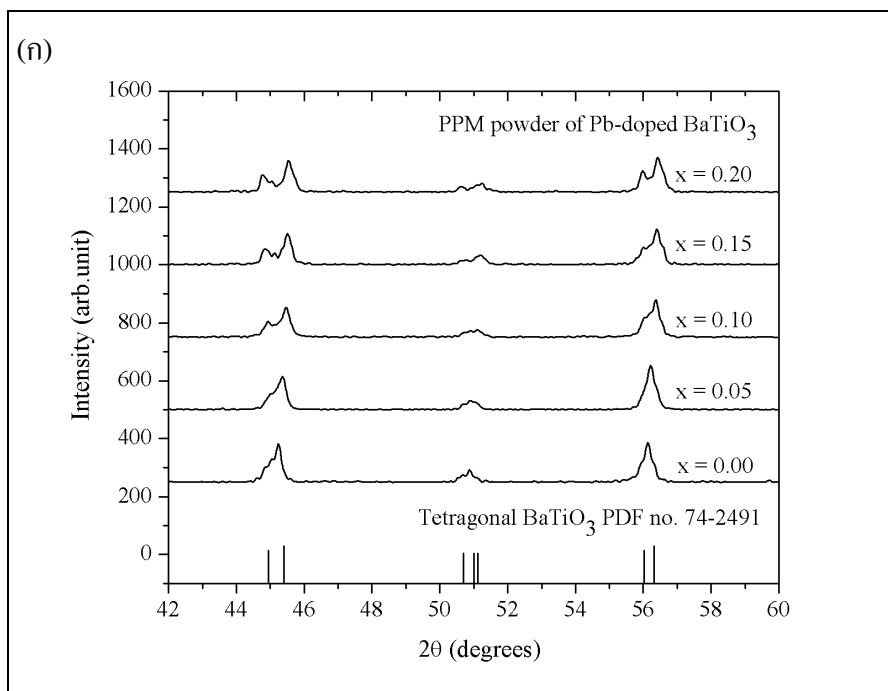


รูปที่ 4.7 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO_3 (ก) แบบผง
(ข) แบบเหรียญ ในช่วง 2θ ที่ $42\text{--}60^\circ$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี

Solid-state reaction



รูปที่ 4.8 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO₃ (ก) แบบผง (ข) แบบเหรียญ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor



รูปที่ 4.9 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Pb-doped BaTiO₃ (ก) แบบผง

(ข) แบบเหรียญในช่วง 2θ ที่ 42-60° ที่สังเคราะห์โดยวิธี

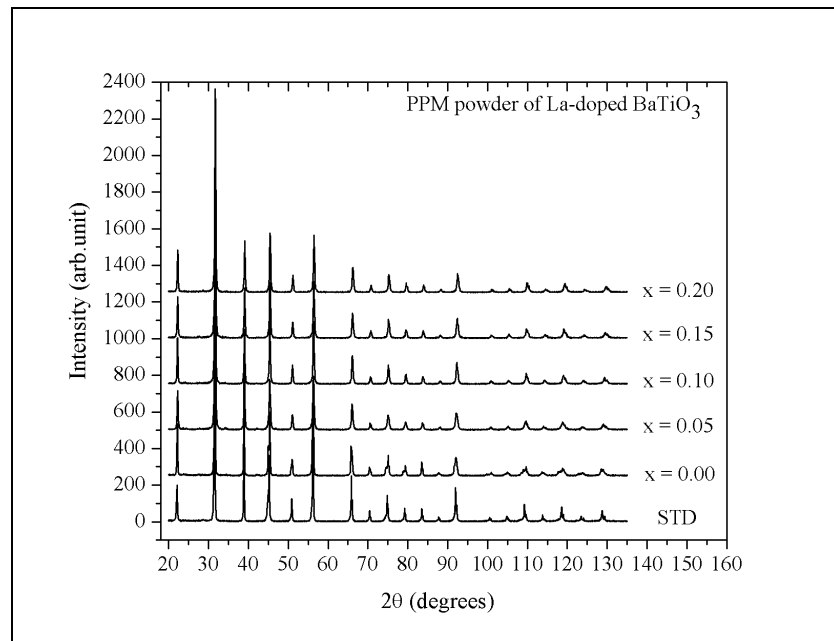
Polymeric precursor

4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วย Rietveld refinement

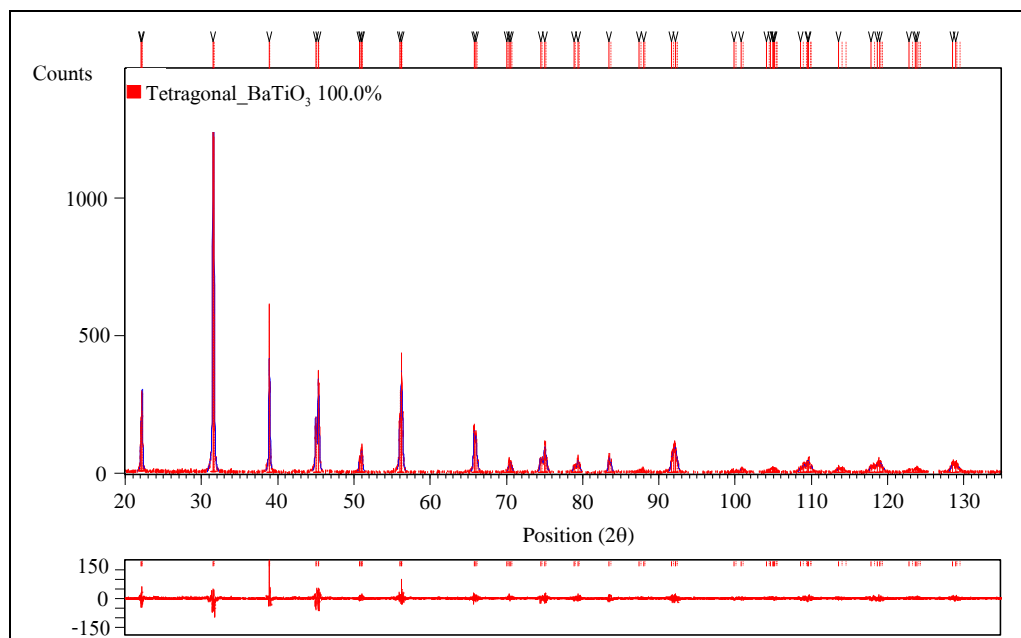
จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกสารตัวอย่างแบบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} ทำให้รู้ถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างอย่างละเอียด สามารถบอกถึงขนาดของผลึกที่เปลี่ยนไปจากผลของการเติมสารเจือ งานวิจัยนี้จึงวิเคราะห์ตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญของแบบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} ด้วยวิธี Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรม PANalytical X'Pert HighScore Plus version 2.2 และเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้าง (structure model) ของ Xiao, et al. (2008) พบว่ามีโครงสร้างที่คล้ายกัน จึงนำข้อมูลของโครงสร้างดังกล่าวมาวิเคราะห์ Rietveld refinement ในการวิเคราะห์ได้กำหนดให้เป็นสาร Standard (STD) และได้แบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ การวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบผง และการวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบเหรียญ

4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบผงที่เตรียมโดยวิธี Polymeric precursor

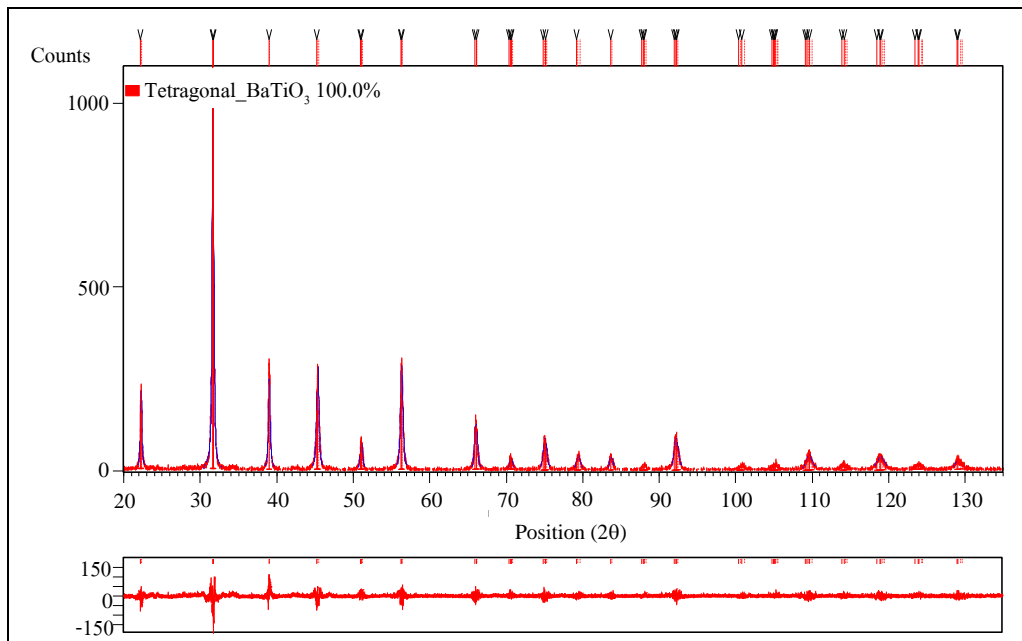
จากการวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบบเรียมไททานต ได้กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน แสดงดังรูปที่ 4.10 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ข้อมูลอย่างละเอียดด้วย XRD โดยกำหนดให้โครงสร้างของแบบเรียมไททานตเป็นเทตระโกนัลอยู่ใน space group P4MM (99) แสดงดังรูปที่ 4.11 ถึง 4.15 ผลการวิเคราะห์ที่ได้ แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก (unit cell) ซึ่งขนาดความยาวของแกน a b และ c ลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Aparna, et al. (2001) เมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.16 เมื่อวิเคราะห์ความเป็นเทตระโกนัล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างแกน c กับแกน a (c/a ratio) จะพบว่ามีค่าลดลงและคงที่เมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แสดงดังรูปที่ 4.17 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกจากเทตระโกนัลเป็นลูกบาศก์มากขึ้น นอกจากนั้นขนาดของผลึกก็มีขนาดเล็กลงเช่นกัน โดยใช้โปรแกรมคำนวณค่า u v และ w จากสารมาตรฐานซิลิกอน (Si) แล้วนำมา refinement หาขนาดของผลึก แสดงดังรูปที่ 4.18 อนึ่งสาเหตุที่การแทนที่ Ba^{2+} ด้วย La^{3+} แล้ว unit cell มีขนาดลดลงและความเป็นลูกบาศก์มากขึ้น อาจเป็นเพราะว่า La^{3+} มีรัศมีไอออนิกเท่ากับ 1.36 อังสตรอม (โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ เท่ากับ 12) ซึ่งเล็กกว่า Ba^{2+} ที่มีรัศมีไอออนิกเท่ากับ 1.61 อังสตรอม (โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ เท่ากับ 12) และมีขนาดใกล้เคียงกับ O^{2-} ซึ่งมีรัศมีไอออนิกเท่ากับ 1.38 อังสตรอม (โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ เท่ากับ 8) ดังนั้น Ba^{2+} จับกับ O^{2-} เป็น FCC (Face center cubic) จึงมีความเป็นลูกบาศก์น้อยกว่า La^{3+} จับกับ O^{2-} จะทำให้ความเป็นลูกบาศก์น่าจะมากกว่าเดิม ทำให้ความเป็นเทตระโกนัลของแบบเรียมไททานตจะลดลงและความเป็นลูกบาศก์จะมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น



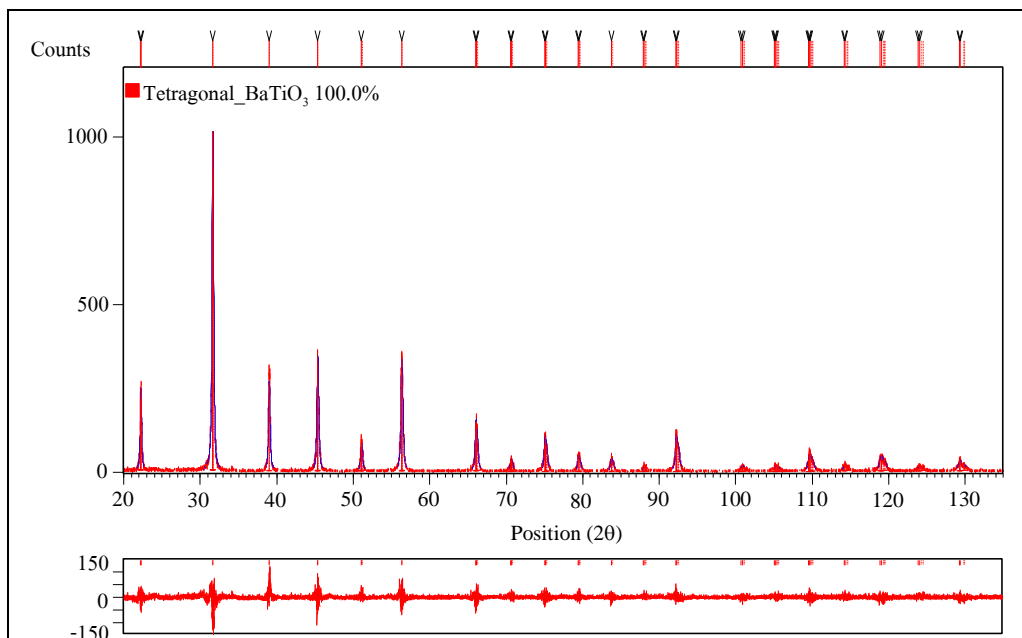
รูปที่ 4.10 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La-doped BaTiO₃ แบบผง ในช่วง 2θ ที่ 20-135° ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor



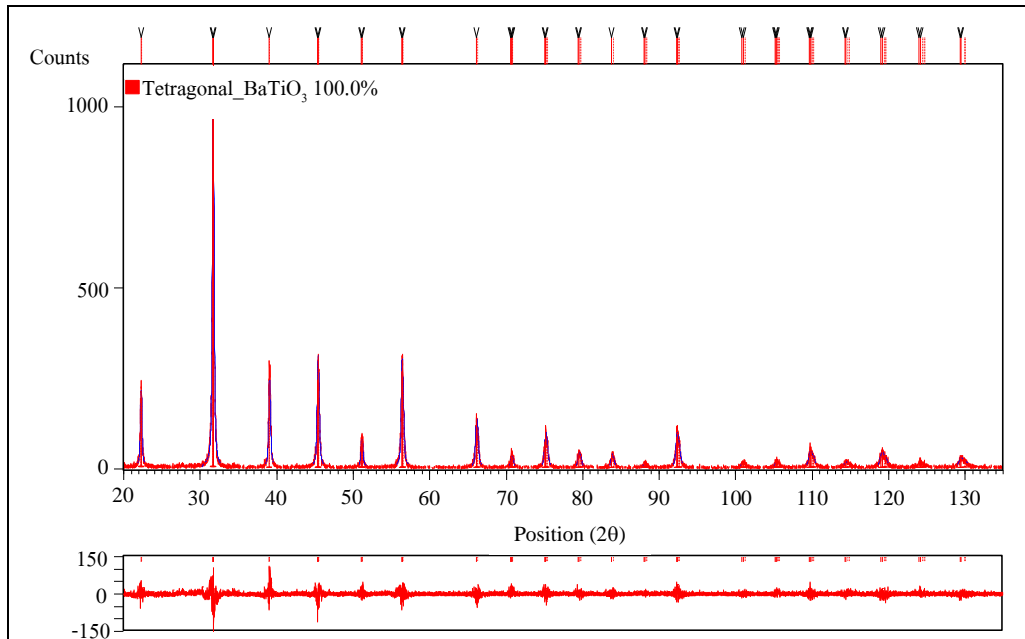
รูปที่ 4.11 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง BaTiO₃ (BTO) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



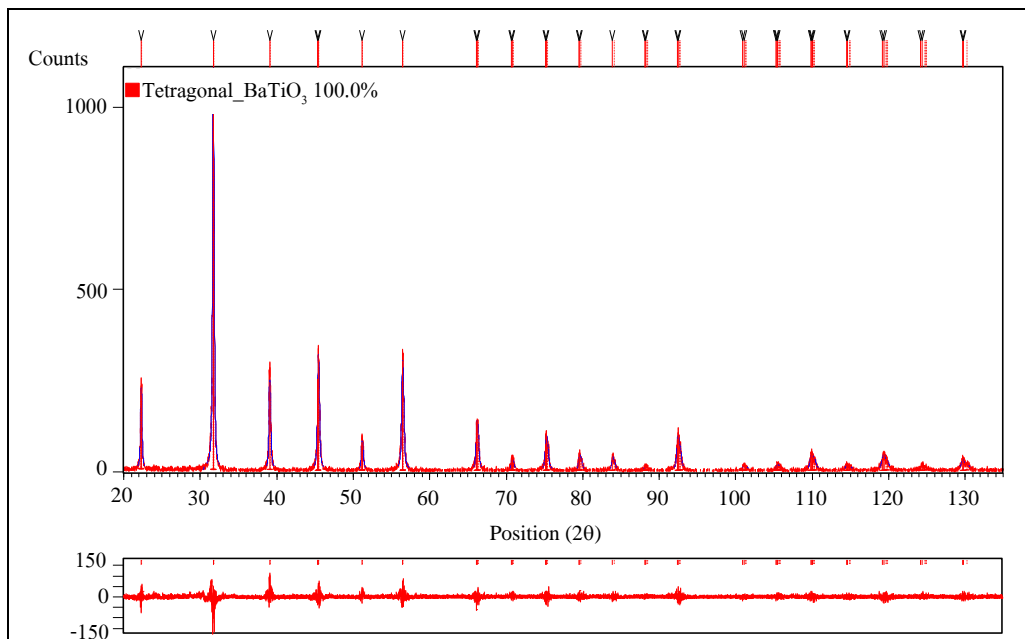
รูปที่ 4.12 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ (BLTO1) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



รูปที่ 4.13 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_3$ (BLTO2) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



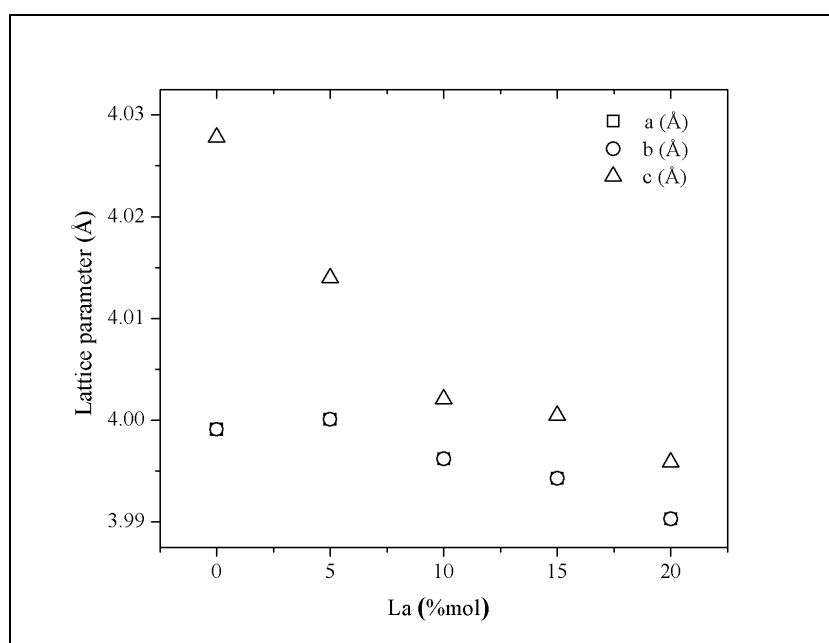
รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ (BLTO3) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



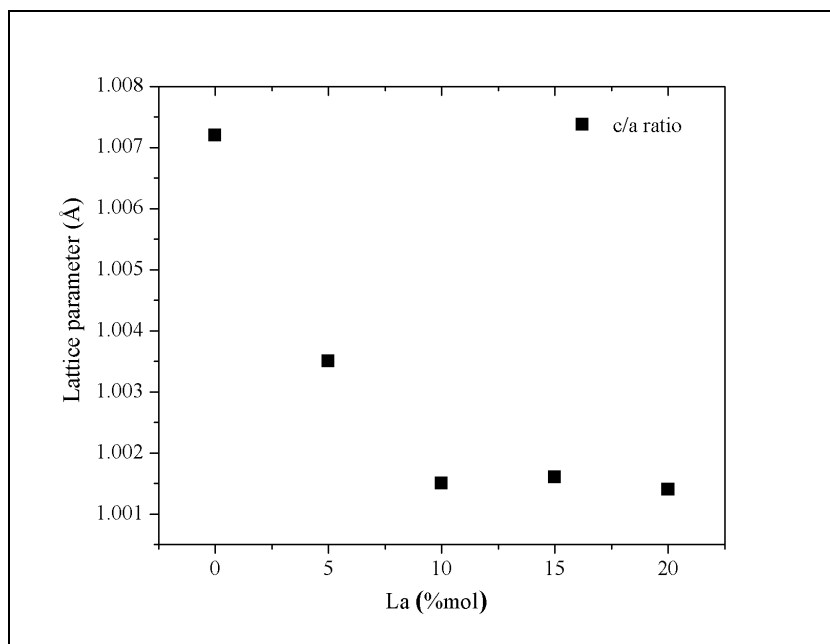
รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_3$ (BLTO4) แบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบผง ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

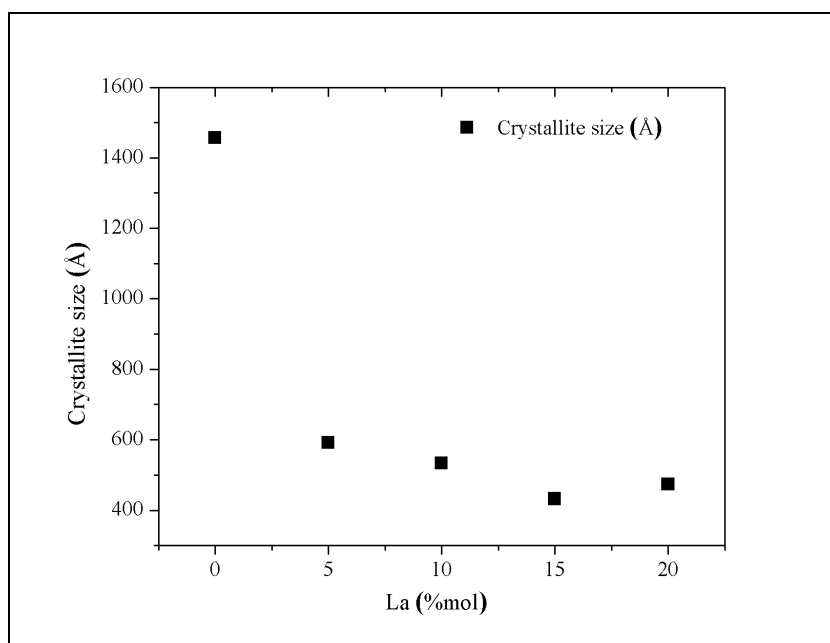
	BTO	BLTO1	BLTO2	BLTO3	BLTO4
a (Å)	3.9991	4.0001	3.9962	3.9943	3.9903
b (Å)	3.9991	4.0001	3.9962	3.9943	3.9903
c (Å)	4.0278	4.0140	4.0021	4.0005	3.9959
c/a (Å)	1.0072	1.0035	1.0015	1.0016	1.0014
density (g/cm ³)	6.0115	6.0290	6.0588	6.0671	6.0864
Volume (10 ⁶ pm ³)	64.4150	64.2282	63.9115	63.8249	63.6225
Crystallite Size (Å)	1456.3000	591.3000	533.0000	431.8000	473.5000
R _{exp}	24.4143	24.6801	24.8182	24.6010	24.7429
R _p	17.8857	18.0603	17.2573	17.2264	17.4045
R _{wp}	26.3325	26.8278	25.8644	25.6436	25.7865
GOF	1.1633	1.1816	1.0861	1.0866	1.0861



รูปที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement



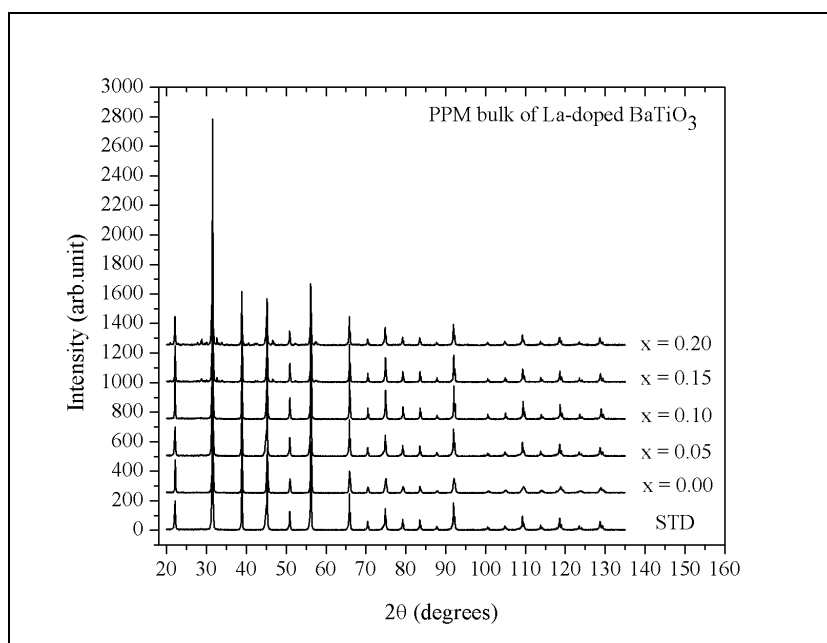
รูปที่ 4.17 การเปลี่ยนแปลงความยาวของอัตราส่วนแกน c/a ของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement



รูปที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวอย่างแบบผง ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement

4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างในตัวอย่างแบบเหรียญที่เตรียมโดยวิธี Polymeric precursor

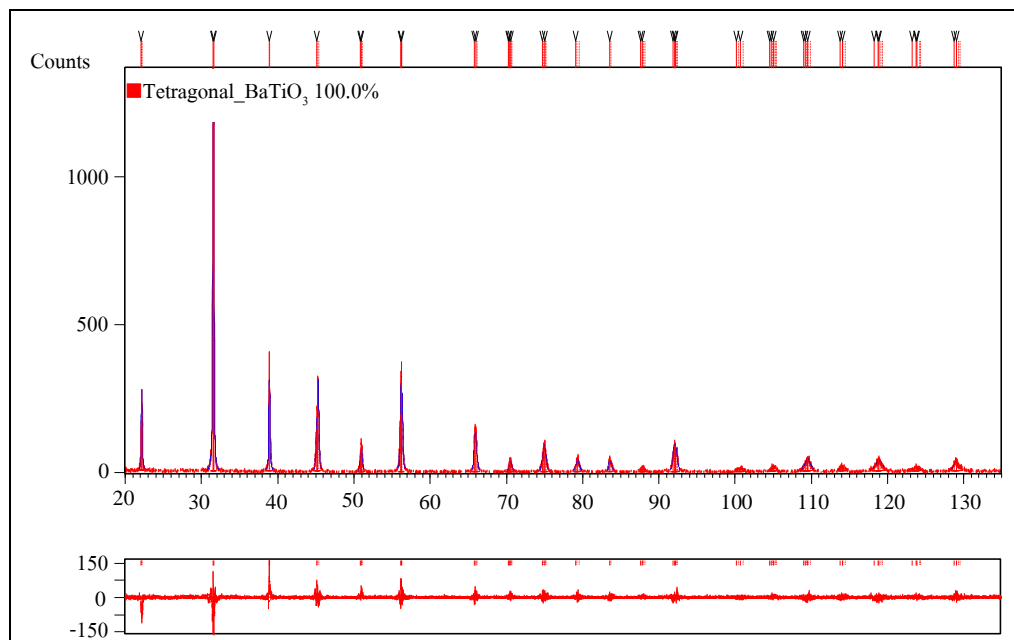
การวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานเนตแบบผง ได้ผลดังหัวข้อที่ผ่านมา ต่อจากนี้ไปจะเป็นการวิเคราะห์โครงสร้างของแบเรียมไททานเนตที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในชั้นตัวอย่างแบบเหรียญ โดยกำหนดโครงสร้างของแบเรียมไททานเนตเป็นทรงแทงโก้น้อยอยู่ใน space group P4MM (99) เหมือนเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ผลจากการวิเคราะห์พบว่าเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้นเหมือนกับที่ได้วิเคราะห์ผลในหัวข้อที่ 4.3.1 จึงได้ศึกษาหาแบบจำลองโครงสร้างของวัฏภาคแปลกปลอม พบว่าวัฏภาคแปลกปลอมที่ได้มีแบบจำลองโครงสร้างเหมือนกับ La_2TiO_5 และ BaTi_2O_5 ซึ่งตรงกับวัฏภาคแปลกปลอมที่ได้จากสมการที่ 4.1 และ 4.2 จากนั้นเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยใช้แบบจำลองโครงสร้างดังกล่าว พบว่าผลของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานเนต มีผลต่อการเปลี่ยนผลึกของแบเรียมไททานเนต แสดงดังตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าตอนแรก ๆ ผลึกแบบทรงแทงโก้นเปลี่ยนเป็นผลึกแบบลูกบาศก์มากขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น แต่ภายหลังเมื่อเพิ่ม La^{3+} เข้าไปมากขึ้นอีก จะมีวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้น และเกิดผลึกแบบทรงแทงโก้นมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.20 ถึง 4.24



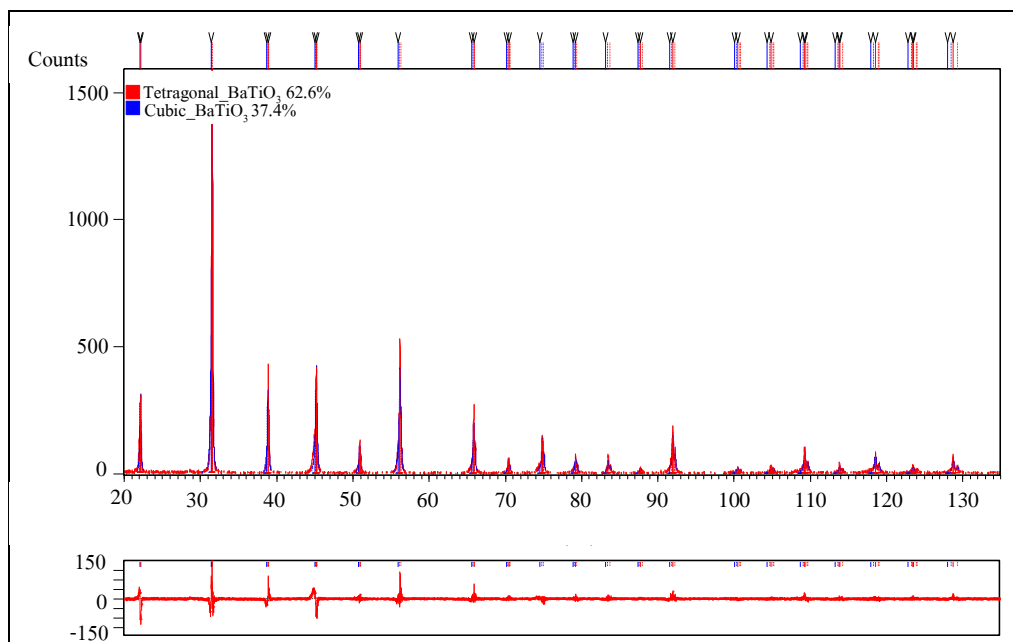
รูปที่ 4.19 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง La และ Mn-doped BaTiO_3 ในช่วง 2θ ที่ $20-135^\circ$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี Polymeric precursor

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบหริยญ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

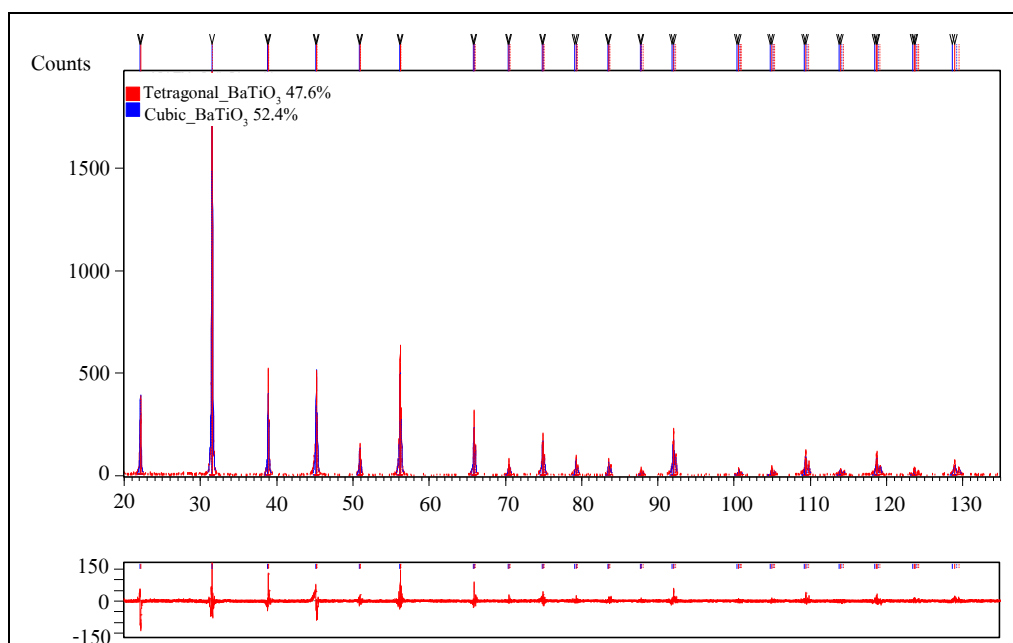
	BTO	BLTM1	BLTM2	BLTM3	BLTM4
a (Å)	3.9995	4.0061	4.0021	4.0052	4.0056
b (Å)	3.9995	4.0061	4.0021	4.0052	4.0056
c (Å)	4.0157	4.0078	4.0033	4.0082	4.0099
c/a (Å)	1.0041	1.0004	1.0003	1.0007	1.0011
density (g/cm ³)	6.0284	6.0203	6.0390	6.0225	6.0187
Volume (10 ⁶ pm ³)	64.2337	64.3208	64.1210	64.2967	64.3381
Crystallite Size (Å)	1577.7000	1167.1000	1790.1000	1799.9000	1381.6000
R _{exp}	25.9411	24.2540	24.5012	24.3625	24.1697
R _p	18.7151	22.0507	20.4954	21.4893	23.5357
R _{wp}	27.0549	29.7569	28.0085	29.9744	32.6582
GOF	1.0877	1.5053	1.3068	1.5138	1.8258



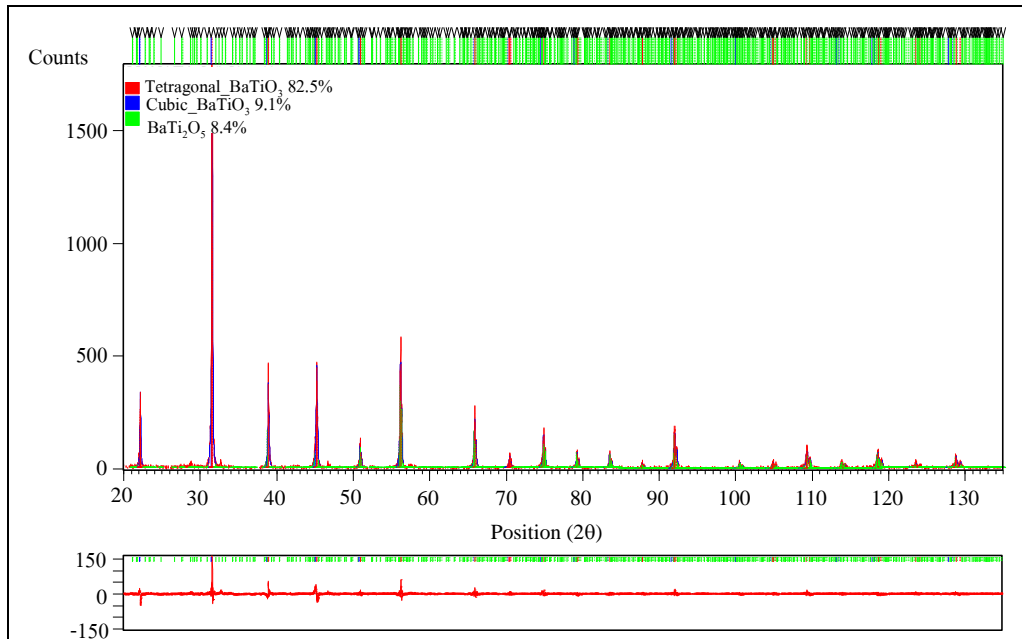
รูปที่ 4.20 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง BaTiO₃ (BTO) แบบหริยญ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



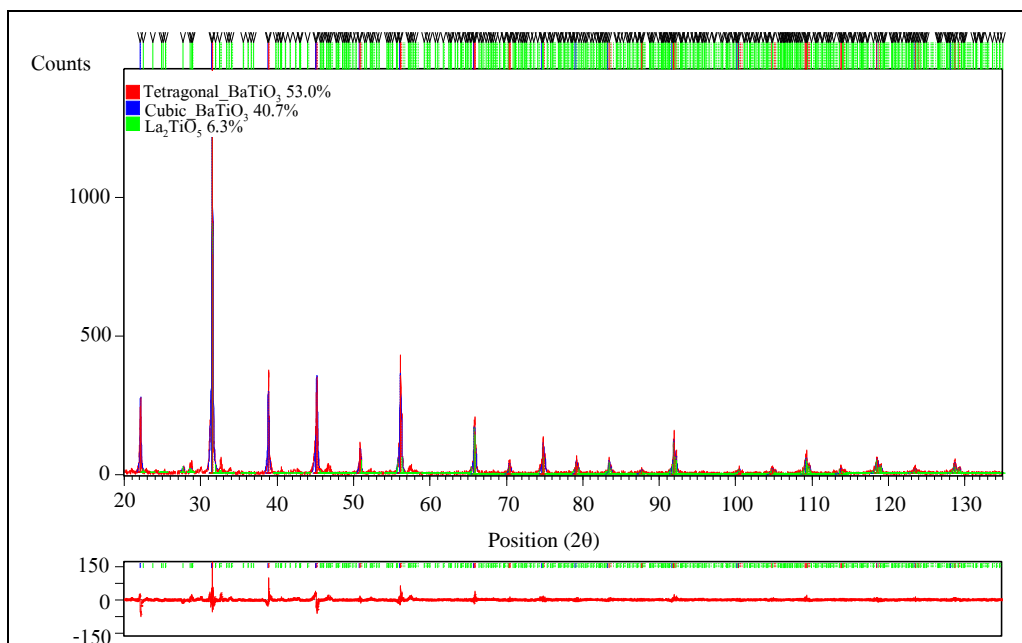
รูปที่ 4.21 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ (BLTM1) แบบหริยญ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



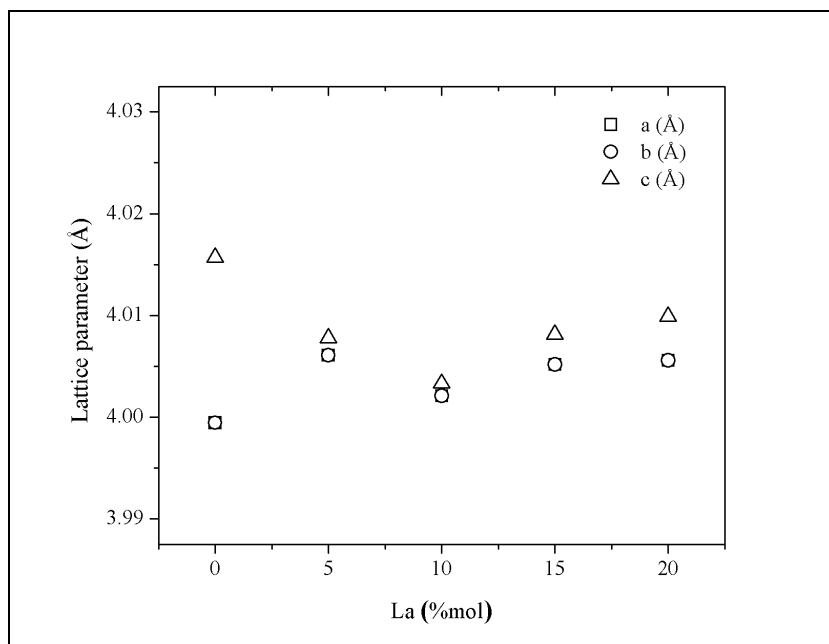
รูปที่ 4.22 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_3$ (BLTM2) แบบหริยญ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



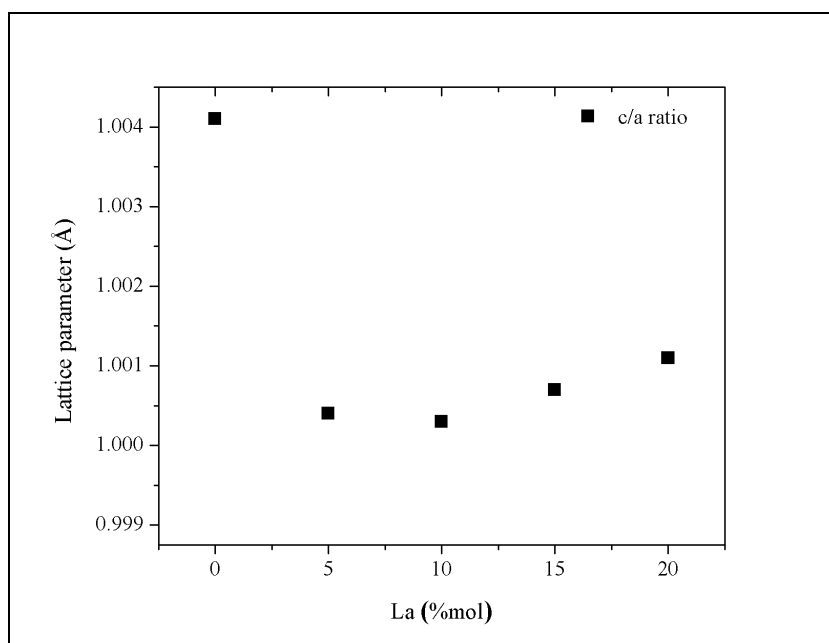
รูปที่ 4.23 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba_{0.85}La_{0.15}TiO₃ (BLTM3) แบบหริยณ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



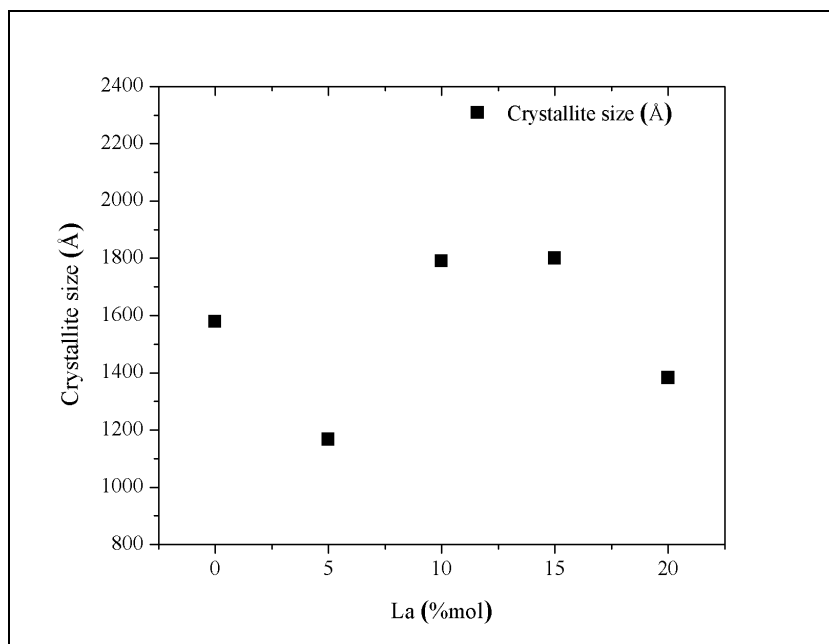
รูปที่ 4.24 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง Ba_{0.80}La_{0.20}TiO₃ (BLTM4) แบบหริยณ ด้วยเทคนิค Rietveld refinement



รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแปลงแลตทิพพารามิเตอร์ของตัวอย่างแบบเหรียญ ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement



รูปที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงความยาวของอัตราส่วนแกน c/a ของตัวอย่างแบบเหรียญ ที่ได้จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement



รูปที่ 4.27 การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวอย่างแบบหริยณู ที่ได้จากการวิเคราะห์

Rietveld refinement

จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement พบว่าขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์มีการเปลี่ยนแปลง แสดงดังรูปที่ 4.25 โดยขนาดความยาวของแกน c ลดลง เมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้นถึง 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ต่อจากนั้นความยาวทางแกน c จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้นถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ นอกจากนั้นแล้ว ความเป็นเทระโกนัล (c/a ratio) จะลดลงด้วย เมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้นถึง 10 โมลเปอร์เซ็นต์ รูปที่ 4.26 แสดงการแทนที่ของอะตอม La^{3+} ในโครงสร้างแบเรียมไททานต ทำให้ผลึกเปลี่ยนจากเทระโกนัลเป็นลูกบาศก์มากขึ้น เมื่อ La^{3+} เพิ่มขึ้นถึง 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ต่อจากนั้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น จะทำให้ผลึกเปลี่ยนจากลูกบาศก์เป็นเทระโกนัลมากขึ้น เพราะที่เกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้น เมื่อวิเคราะห์ขนาดของผลึก พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} จาก 5 เป็น 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ต่อจากนั้นผลึกจะมีขนาดลดลงเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้นถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ แสดงดังรูปที่ 4.27 ผลการทดลองในส่วนนี้ได้ผลสอดคล้องกันดีกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย SEM ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

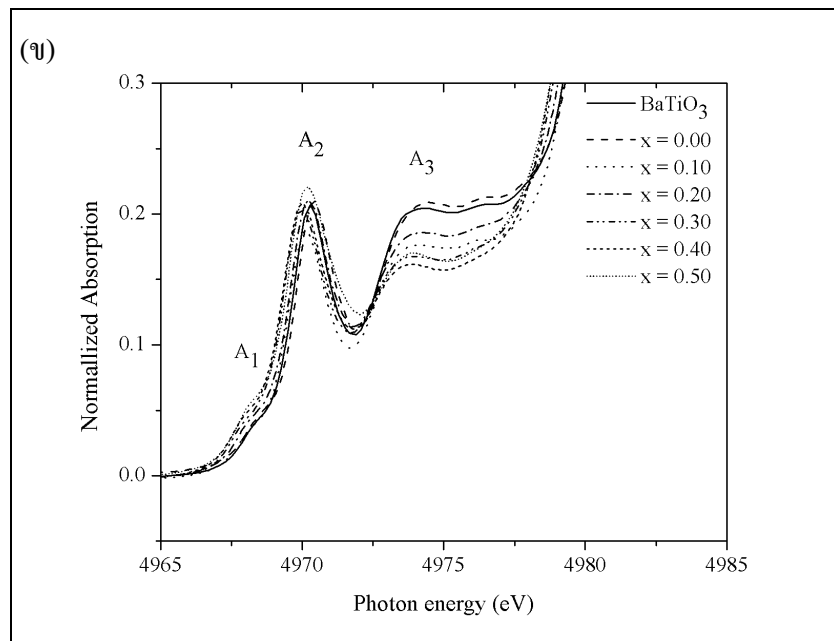
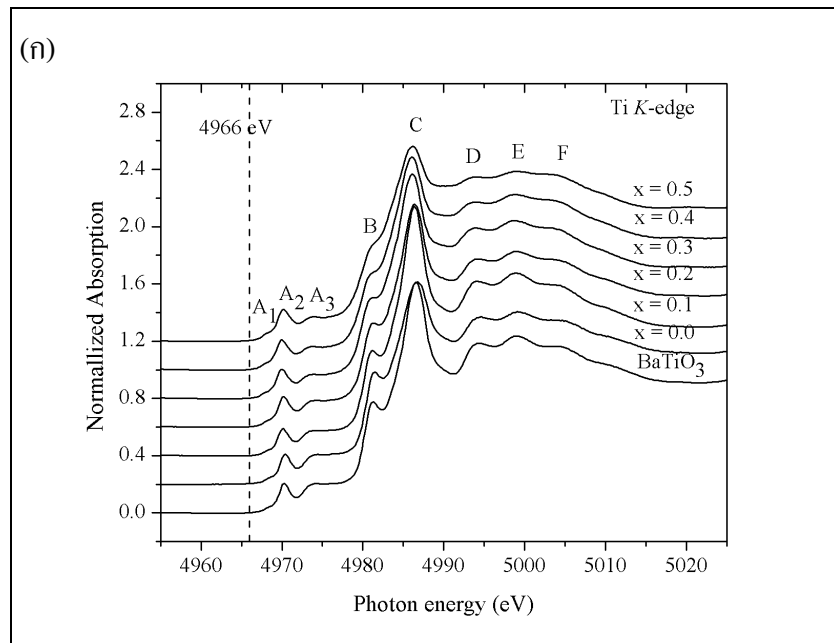
4.5 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นการวิเคราะห์หลักขณะโครงสร้างที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานेट โดยในการทดลองนี้ได้วิเคราะห์หลักขณะโครงสร้างของสารตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญ ด้วยเทคนิค XANES

4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานेट จากตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญ

การวิเคราะห์หลักขณะโครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออนในแบเรียมไททานेट โดยใช้เทคนิค XANES วิเคราะห์ออกซิเดชันของอะตอมในโครงสร้าง ซึ่งจะช่วยให้รู้ถึงการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมและโครงสร้างเมื่อมีการเติมสารเจือได้ ในงานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K (K -edge absorption) ของอะตอมไททานเนียม แสดงดังรูปที่ 4.28 (ก) พบว่าขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมไททานเนียมจะอยู่ที่พลังงาน 4966 eV โดยที่ตำแหน่ง A_1 A_2 และ A_3 อยู่ในช่วง pre-edge ของสเปกตรัม ซึ่งเป็นแสดงการเลื่อนชั้นของออร์บิทัลของ Ti โดย A_1 และ A_2 เป็นส่วนที่เกิดจาก quadapole (3d) ส่วน A_2 และ A_3 เป็นส่วนที่เกิดจาก dipole (2p) ซึ่งเป็นการแสดงถึง centrosymmetric ของอะตอม Ti (Cabaret et al., 1999; Shirley, 2004) พบว่าความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง A_1 A_2 และ A_3 แสดงดังรูปที่ 4.28 (ข) มีการเปลี่ยนแปลง แสดงถึงการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kraizman, et al. (1995); Ravel, et al. (1998) เมื่อเทียบกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.3 พบว่าสมมาตรของผลึกมีความเป็นเททระโกนัลและมีวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้น เมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้น วัฏภาคแปลกปลอมอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ Ti อะตอม เคลื่อนที่ออกจากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก และการแทนที่ Ba^{2+} ด้วย La^{3+} ในโครงสร้างของแบเรียมไททานेट จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mastelaro, et al. (2007); Somphon and Srilomsak (2008)

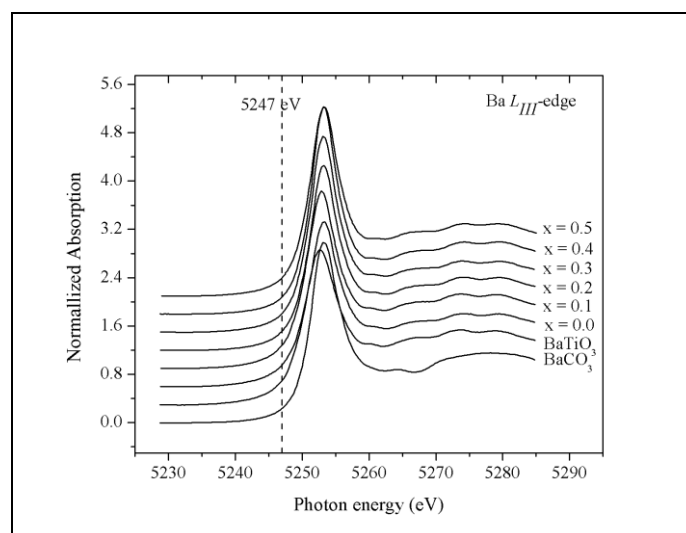
ส่วนการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง B และ C แสดงดังรูปที่ 4.28 (ก) ซึ่งอยู่ในช่วง edge ของโครงสร้าง แสดงถึงการเปลี่ยนสถานะของออร์บิทัลในชั้นพลังงานระดับลึก 1s ไปยังชั้นพลังงานวาเลนซ์ 4p ในโครงสร้าง โดยตำแหน่ง B ในสเปกตรัมจะแสดงถึงการเกิดพันธะโคเวเลนต์ระหว่างออกซิเจนกับไททานเนียมในรูปของสารประกอบแบเรียมไททานेट สอดคล้องกับงานวิจัยของ Luca, et al. (1998); Yoon, et al. (2006) จะเห็นว่าความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง B ค่อย ๆ ลดลง เป็นผลจากวัฏภาคแปลกปลอมในโครงสร้าง ตรงกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.3



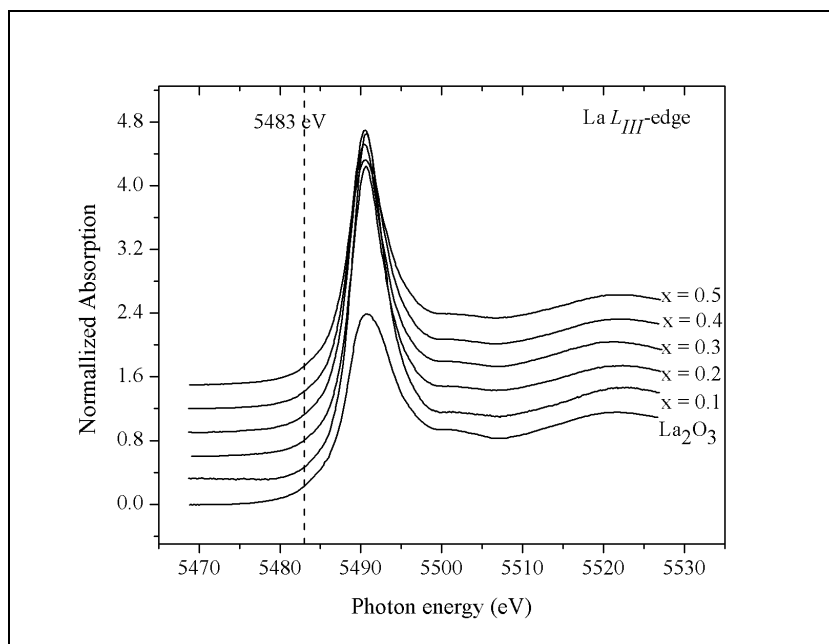
รูปที่ 4.28 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1

ถ้าเปรียบเทียบโครง โครงสร้างผลึกของ BaTiO_3 กับ โครงสร้างผลึกที่เติมสารเจือ La^{3+} 50 โมลเปอร์เซ็นต์ จะพบว่าที่ตำแหน่ง B และ C ของสเปกตรัมแตกต่างกันอย่างชัดเจน จึงทำให้พันธะโคเวเลนต์ระหว่างออกซิเจนกับไททานเนียมเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเกิดวัฏภาค แปรกลปดอมเพิ่มขึ้น เพราะว่า โครงสร้างของวัฏภาคแปรกลปดอม (BaTi_2O_5 และ La_2TiO_5) มี โครงสร้างผลึกแตกต่างจาก โครงสร้างผลึกของ BaTiO_3 จึงทำให้ โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนั้นการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง D E และ F ที่อยู่ในช่วง post-edge ของ โครงสร้าง พบว่า ความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งดังกล่าวลดลง เป็นผลมาจากการมีวัฏภาค polytitanate เพิ่มขึ้น เมื่อเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น ทำให้ โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง

ส่วนการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น L_{III} (L_{III} -edge absorption) ของอะตอมแบเรียมและแลนทานัม แสดงดังรูปที่ 4.29 และ 4.30 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น L ของอะตอมแบเรียมและแลนทานัมจะอยู่ที่พลังงาน 5247 eV และ 5483 eV ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัมของ $\text{Ba } L_{III}$ -edge และ $\text{La } L_{III}$ -edge พบว่าการเติมสารเจือ La^{3+} ไอออน ที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลทำให้ขอบการดูดกลืนของ $\text{Ba } L_{III}$ -edge และ $\text{La } L_{III}$ -edge เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นสารเจือ La^{3+} ไอออน ที่เติมไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งอะตอมของ Ba^{2+} ไอออน ใน โครงสร้างแบเรียมไททานเนต ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Stojanovic, et al. (2004) ที่พบว่า การเติมสารเจือ Nb^{5+} และ Y^{3+} ไม่มีผลต่อเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของ Ba^{2+} ไอออน ใน โครงสร้างของแบเรียมไททานเนตเช่นกัน

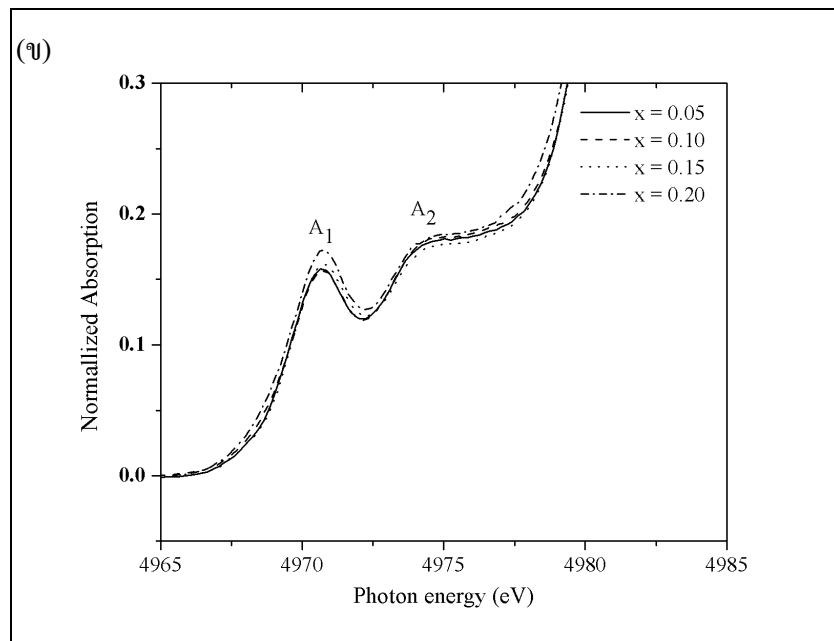
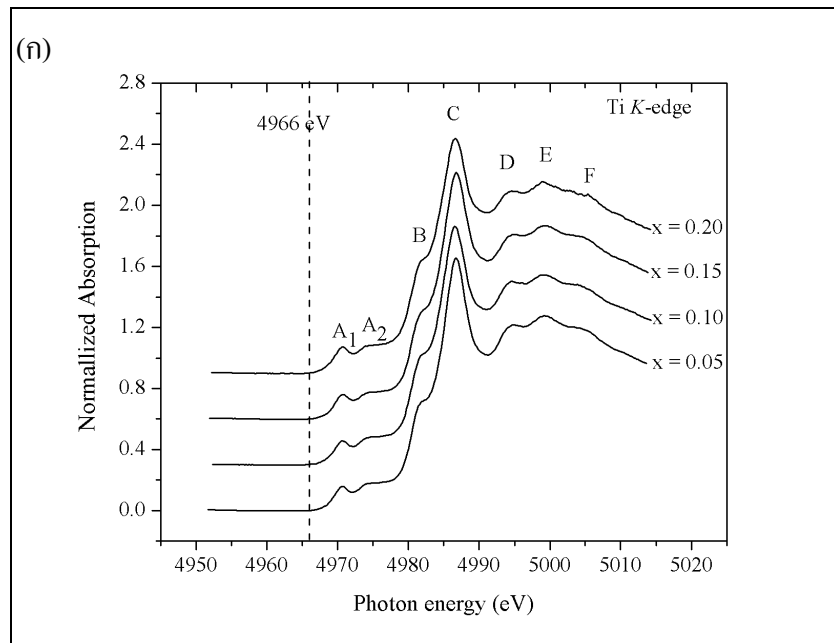


รูปที่ 4.29 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ $\text{Ba } L_{III}$ -edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1

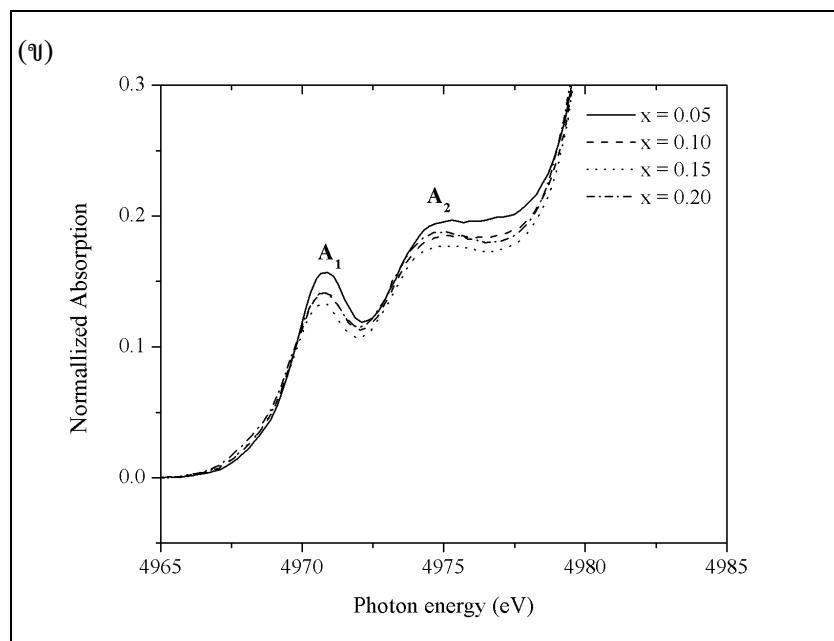
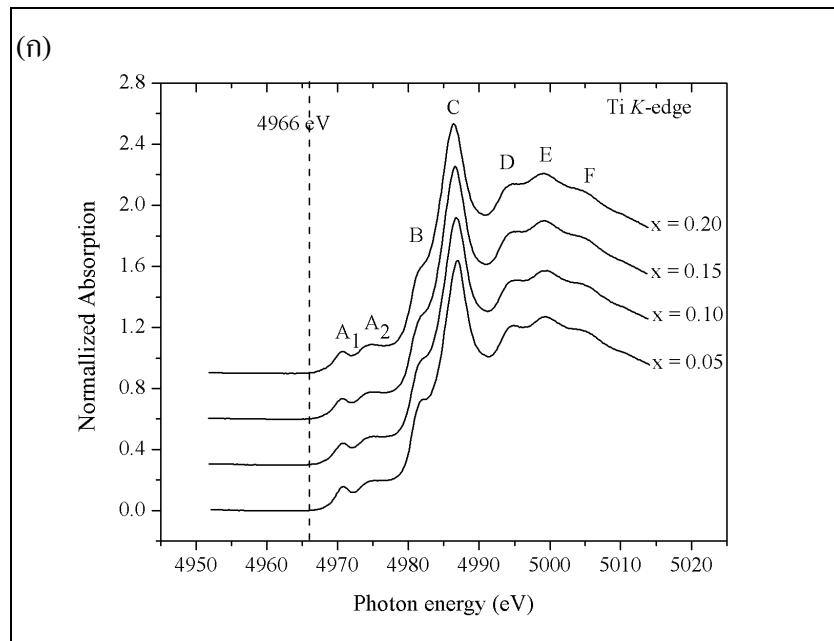


รูปที่ 4.30 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ $La L_{III}$ -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 1

การศึกษาโครงสร้างโดยใช้ XANES ครั้งแรก (รูปที่ 4.28 ถึง 4.30) ทำให้ทราบว่าผลการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานเนต ในปริมาณที่สูง ๆ ทำให้เกิดวิฤภาคแปลกลอมของ polytitanate ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างโดยใช้ XANES ครั้งที่สอง จึงได้ลดปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} ลง โดยใช้ส่วนผสมเดียวกันกับที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่สังเคราะห์มาจากวิธี Solid-state reaction และ Polymeric precursor ผลการทดลองที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4.31 (ก) และ (ข) และ 4.32 (ก) และ (ข) ตามลำดับ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมที่ตำแหน่ง pre-edge A_1 , A_2 และ A_3 ของ Ti K-edge ทั้งตัวอย่างแบบผงที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction และ Polymeric precursor เมื่อแทนที่ Ba^{2+} ด้วย La^{3+} ในแบเรียมไททานเนต จะพบว่าความสูงของ XANES สเปกตรัมที่ตำแหน่ง A_1 , A_2 และ A_3 มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} มากขึ้นจะทำให้เป็น centrosymmetric มากขึ้น โดยทำให้ความยาวของแกน a b และ c ลดลง สอดคล้องกับผลการทดลอง XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 และความเป็นเทระโกนัลจะลดลงด้วยเช่นกัน (ผลึกมีความเป็นลูกบาศก์มาก เพราะค่า c/a ratio เข้าใกล้ 1 มากขึ้น จากรูปที่ 4.17)

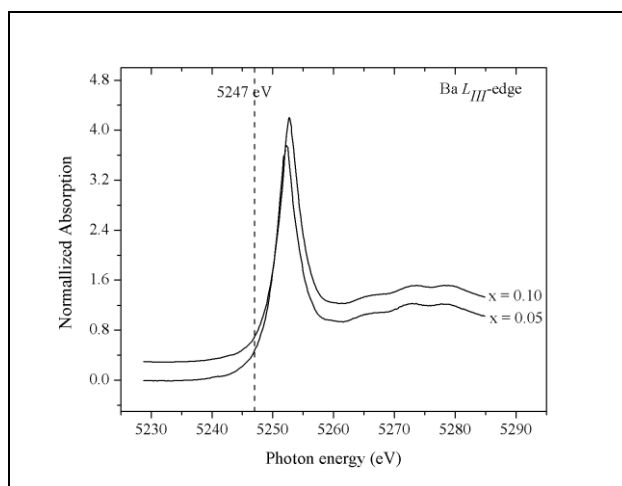


รูปที่ 4.31 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction (SSR) แบบผง รอบที่ 2

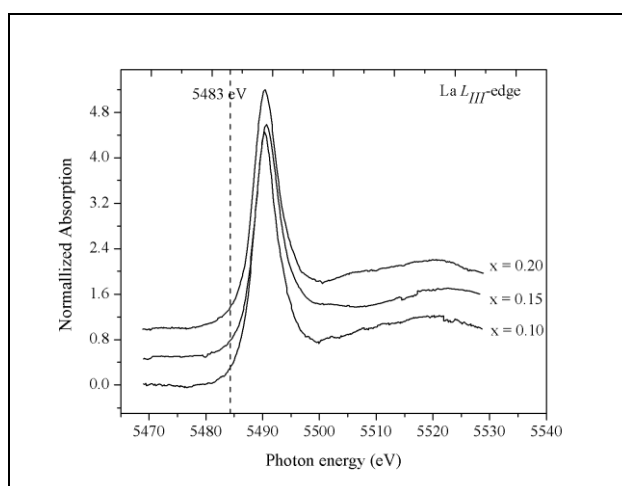


รูปที่ 4.32 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2

ส่วนการเปลี่ยนแปลง XANES สเปกตรัมของ Ba และ La L_{III} -edge แสดงดังรูปที่ 4.33 และ 4.34 พบว่าผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ไอออน ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของ Ba^{2+} ในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง XANES รอบแรก ในตัวอย่างแบบผงที่เตรียมโดยวิธี Solid-state reaction

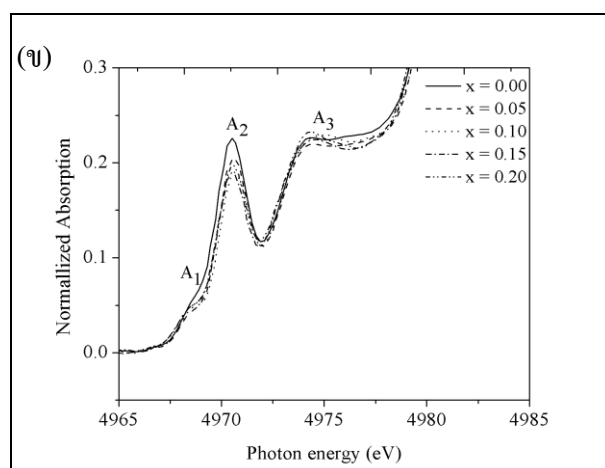
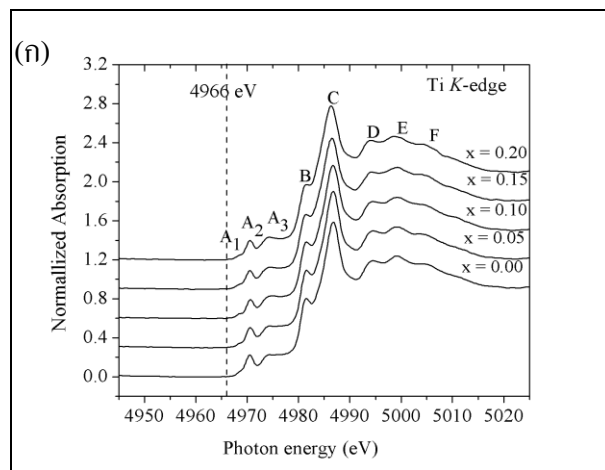


รูปที่ 4.33 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ba L_{III} -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2



รูปที่ 4.34 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ La L_{III} -edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง รอบที่ 2

ผลการทดลองที่ผ่านมาเป็นการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบผง ซึ่งต่อไปนี้จะเป็นการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบเหรียญ ที่เตรียมผงตัวอย่างจากวิธี Polymeric precursor แล้วเติม MnO_2 พบว่าการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานเนต จะทำให้เกิด pre-edge ขึ้น คือ A_1 , A_2 และ A_3 และความสูงของสเปกตรัมเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.35 (ก) และ (ข) เมื่อเทียบกับตำแหน่ง A_1 , A_2 และ A_3 จากตัวอย่างแบบผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันในรูปที่ 4.32 (ก) และ (ข) ตรงกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.25 และ 4.26 พบว่าในช่วงแรกเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} จาก 0 ถึง 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะทำให้ความยาวของแกน a b และ c ลดลง (รูปที่ 4.25) และทำให้ผลึกมีความเป็น centrosymmetric มากขึ้น



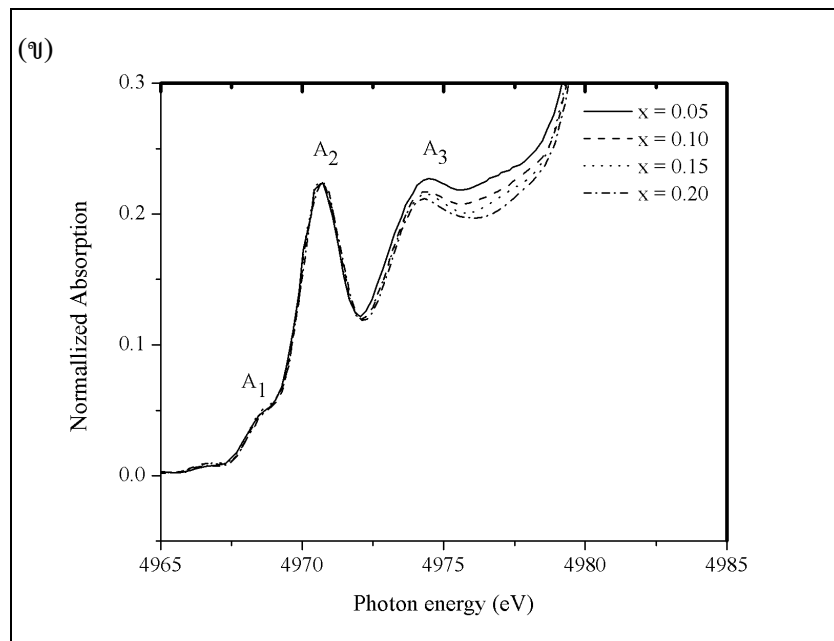
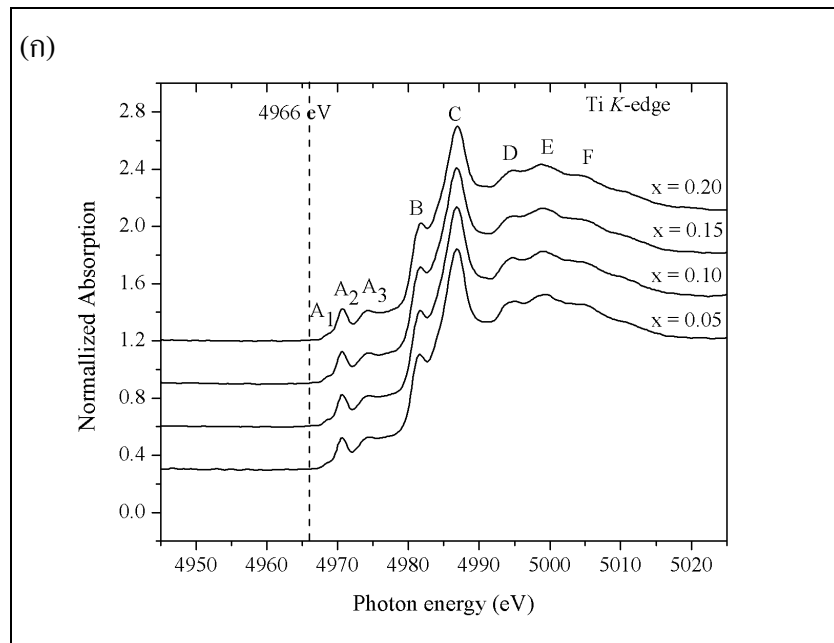
รูปที่ 4.35 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบเหรียญ

หลังจากนั้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มจาก 10 ถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ความยาวของแกน a b และ c จะเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.25) ทำให้ผลึกมีความเป็น non-centrosymmetric มากขึ้น ซึ่งผลจาก XANES ความสูงของพีคที่ตำแหน่ง A_1 เพิ่มขึ้น (ความเป็นทอระโกนัลจะมากขึ้น เพราะ c/a ratio ไม่เข้าใกล้ 1 จากรูปที่ 4.26) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ravel, et al. (1998) นอกจากนั้นยังพบว่า การเติม Mn^{2+} ไอออน ในภายหลังไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง จึงนำไปยืนยันทฤษฎีของ Ueoka (1974) ได้ และตำแหน่ง B ถึง F ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง เนื่องจากว่าปริมาณของวัฏภาคแปลกปลอมลดลง จึงทำให้โครงสร้างผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงพันธะโคเวเลนต์ระหว่างออกซิเจนกับไททานียมในรูปของสารประกอบแบเรียมไททานต

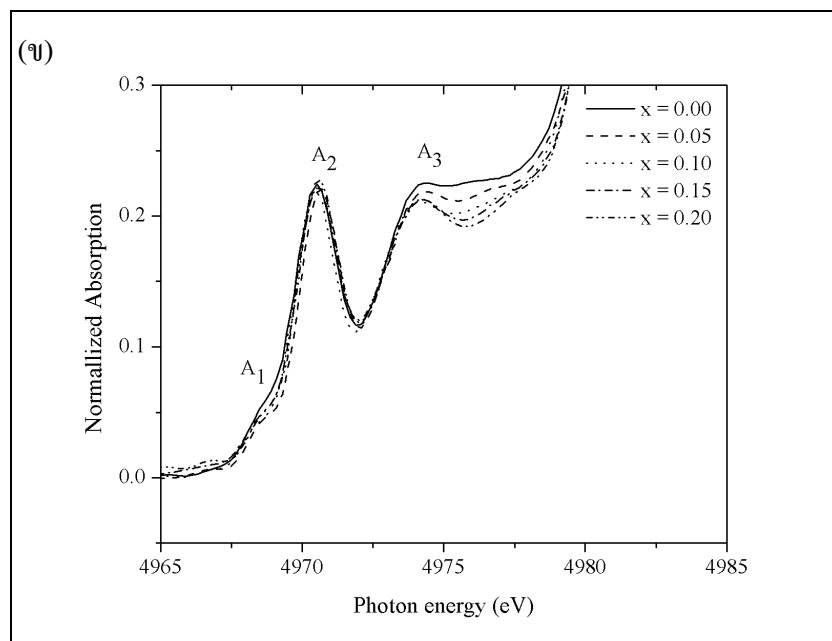
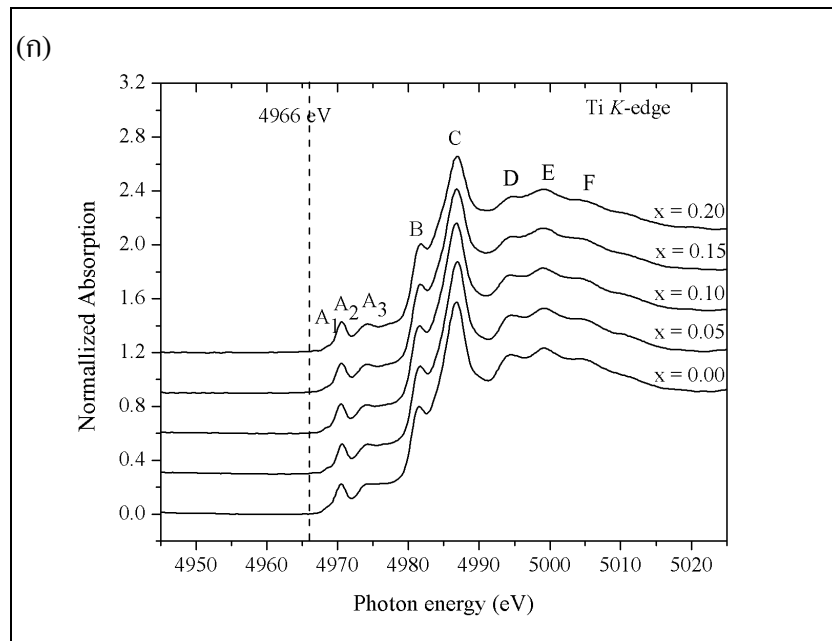
4.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn^{2+} ไอออน ในแบเรียมไททานต จากตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญ

การสังเคราะห์ผงตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต ด้วยวิธี Polymeric precursor พบว่าเกิด pre-edge ขึ้น คือ A_1 , A_2 และ A_3 พบว่าความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง A_3 ลดลง เมื่อเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.36 (ก) และ (ข) ตรงกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.9 (ก) พบว่าเมื่อเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น จะทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเสียสมมาตร โดยผลึกที่เป็นทอระโกนัลจะมีระดับความเป็นทอระโกนัลเพิ่มขึ้น จึงทำให้ผลึกมีความเป็น non-centrosymmetric มากขึ้น และผลของ XANES แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอม Ti ที่เคลื่อนที่จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Somphon and Srilomsak (2008) ที่เติมสารเจือ Sr^{2+} ในแบเรียมไททานต จึงสรุปว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้างผลึก

ส่วนการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบเหรียญ ที่เตรียมผงตัวอย่างจากวิธี Polymeric precursor เติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานต แล้วนำไปเติม MnO_2 พบว่าเกิด pre-edge ขึ้น คือ A_1 , A_2 และ A_3 พบว่าความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง A_3 ลดลง เมื่อเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.37 (ก) และ (ข) สอดคล้องกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.9 (ข) พบว่าเมื่อเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น จะทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการขยายตัว โดยผลึกยังเป็นทอระโกนัลและมีความเป็น non-centrosymmetric มากขึ้น และผลของ XANES ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก เมื่อเทียบกับตำแหน่ง A_1 , A_2 และ A_3 กับตัวอย่างแบบผงที่เติมสารเจือ Pb^{2+} ที่สังเคราะห์จากวิธีเดียวกัน พบว่าไม่แตกต่างกัน จึงยืนยันได้ว่าการเติม Mn^{2+} ไอออนในภายหลังไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้าง



รูปที่ 4.36 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบผง



รูปที่ 4.37 (ก) และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบ XANES ของ Ti K-edge ของ $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor (PPM) แบบแห้ง

4.6 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

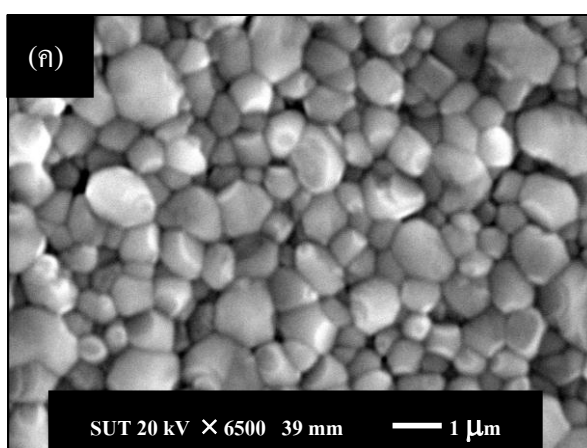
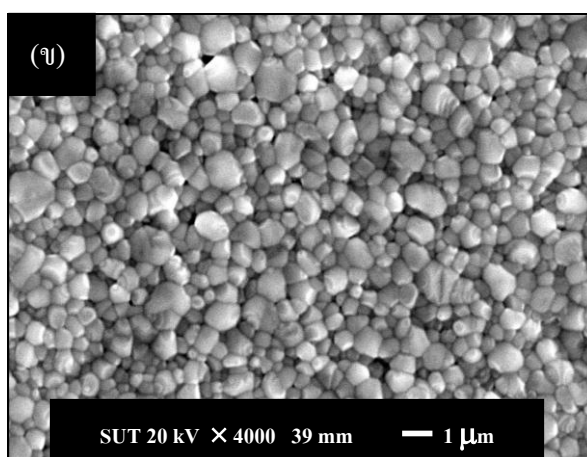
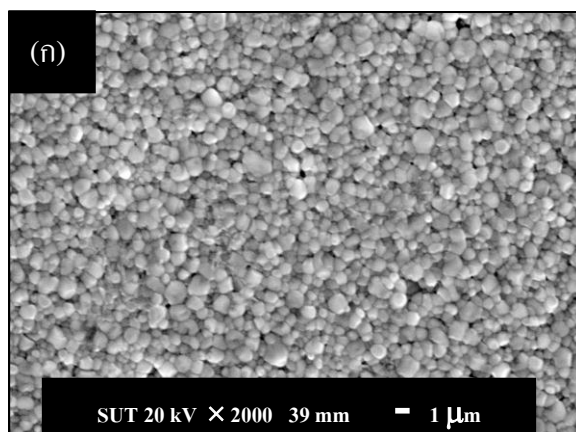
โครงสร้างจุลภาคเป็นตัวกำหนดสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น สมบัติทางด้านไฟฟ้า สมบัติทางด้านความแข็งแรง เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน โดยได้แบ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต และการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต

4.6.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต

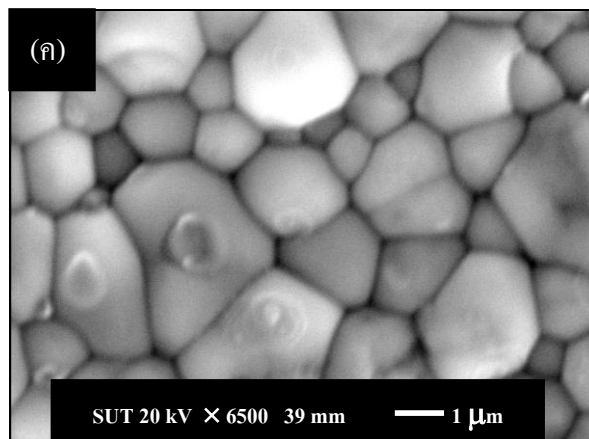
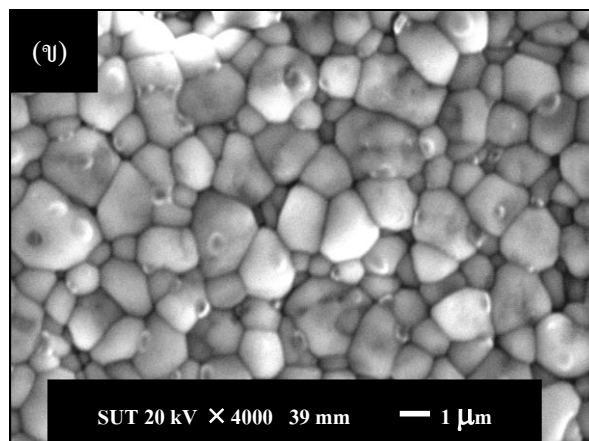
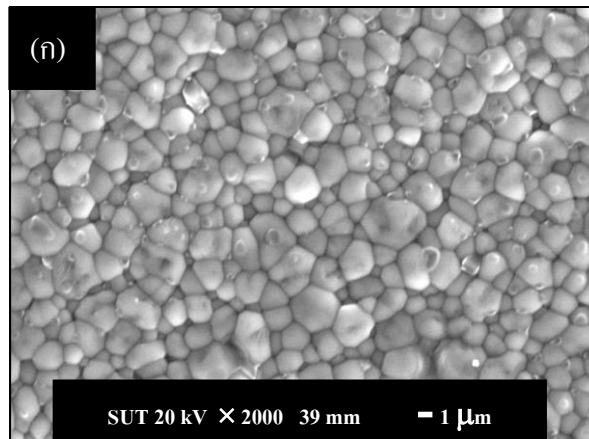
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต ที่เตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Polymeric precursor แสดงดังรูปที่ 4.38 ถึง 4.41 ซึ่งใช้กำลังขยาย 2000 4000 และ 6500 เท่า โดยพบว่าเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} ปริมาณ 5 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ไม่พบว่าเกิดวิฤภาคแปลกปลอม ส่วนสูตรที่เติมสารเจือ La^{3+} ปริมาณ 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดวิฤภาคแปลกปลอมขึ้น ซึ่งตรงกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.3.1 รูปที่ 4.5 (ข) นอกจากนี้ยังพบว่าแบบเรียบไททานเนตที่เติมสารเจือ La^{3+} 5 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลึกมีขนาดประมาณ 1 ถึง 2 ไมโครเมตร โดยผลึกมีขนาดโตขึ้นเมื่อเพิ่มสารเจือ La^{3+} จาก 5 เป็น 10 โมลเปอร์เซ็นต์ และผลึกมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มสารเจือ La^{3+} จาก 15 เป็น 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองนี้ตรงกันกับผลจากการวิเคราะห์ Rietveld refinement XRD ในรูปที่ 4.27

4.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต

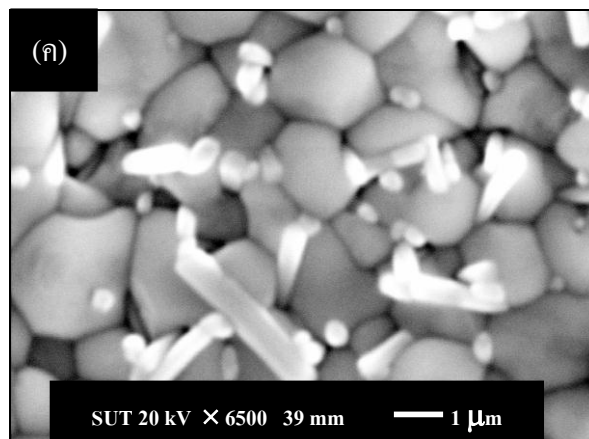
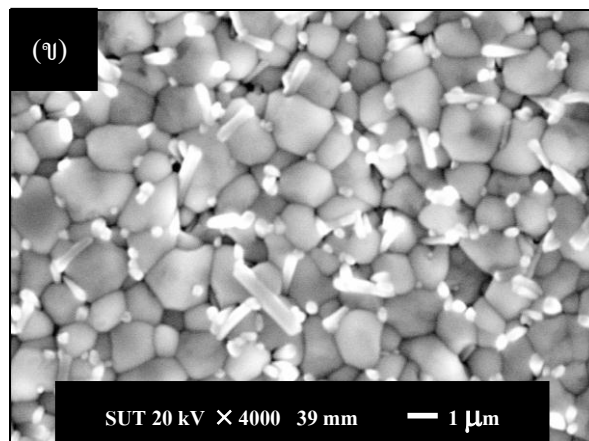
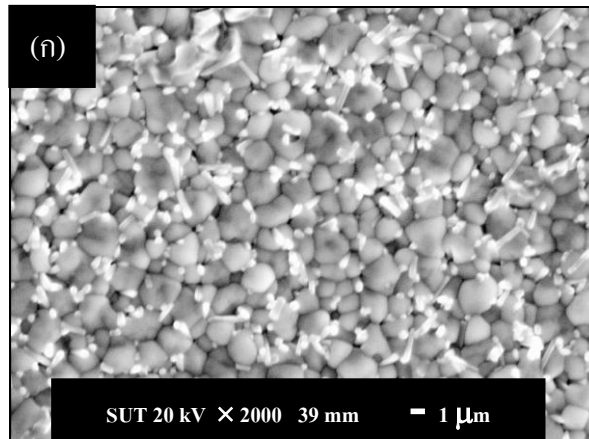
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต ที่เตรียมตัวอย่างจากวิธี Polymeric precursor แสดงดังรูปที่ 4.42 ถึง 4.45 ซึ่งใช้กำลังขยาย 2000 เท่า พบว่าลักษณะของโครงสร้างที่ได้เกิดเกรนที่ผิดปกติ (abnormal grain) เป็นแท่งสี่เหลี่ยมวางตัวอย่างกระจายกระจายไปทั่วบริเวณของเกรนที่กระจายตัวอยู่ ซึ่งความผิดปกติของเกรนนี้จะเกิดขึ้นกับทุก ๆ ตัวอย่าง แต่ถ้าหากสังเกตจะพบว่า มีลักษณะของเกรนเล็ก ๆ ที่กระจายตัวอยู่รอบ ๆ บริเวณของเกรนที่ผิดปกติ จึงสรุปได้ว่าผลของการเติม Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียบไททานเนต จะทำให้เกิดเกรนที่ผิดปกติขึ้น



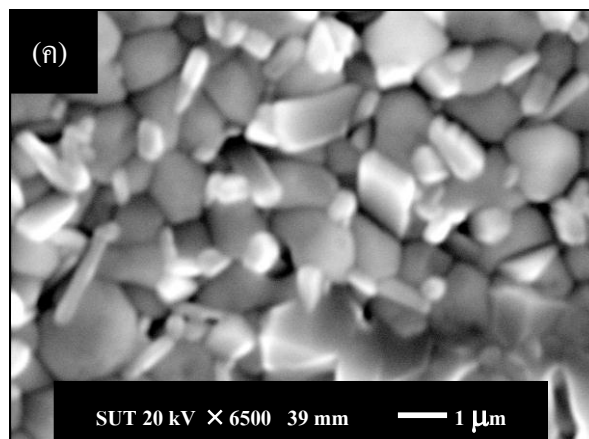
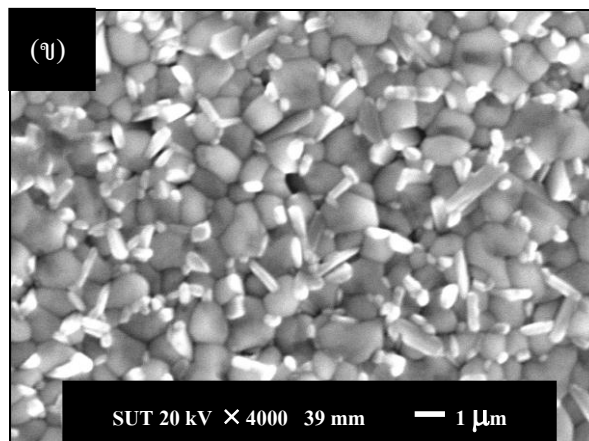
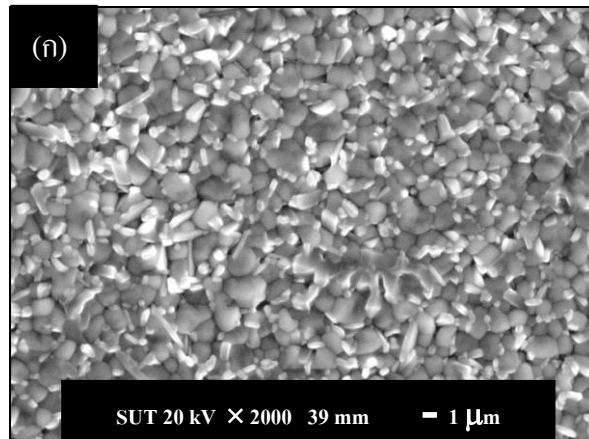
รูปที่ 4.38 จุลโครงสร้างของ $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ เฝาคอนกรีตที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน



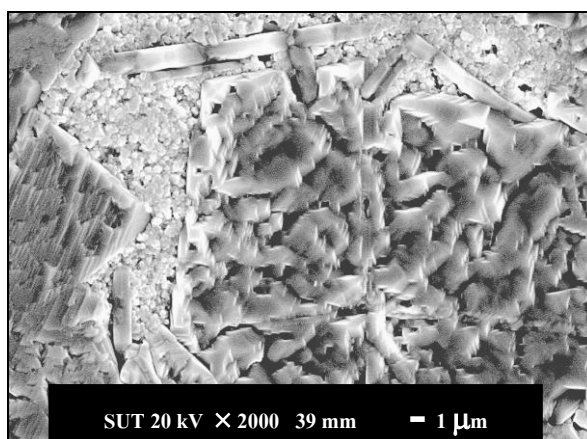
รูปที่ 4.39 จุลโครงสร้างของ $\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_3$ เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน



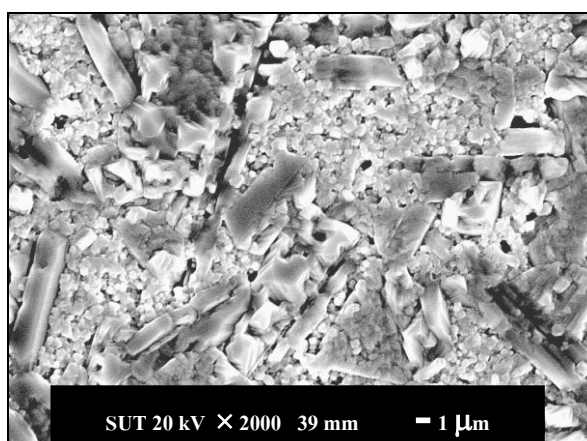
รูปที่ 4.40 จุลโครงสร้างของ $\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน



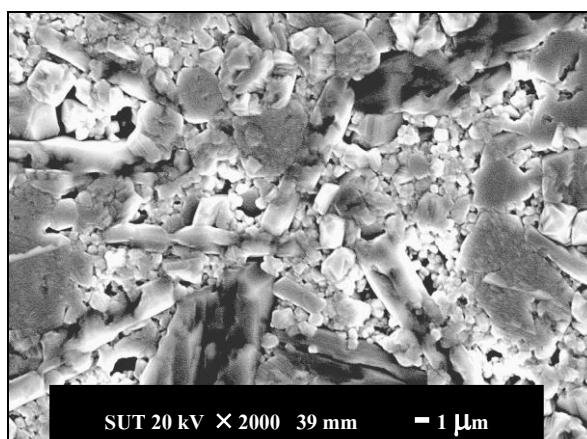
รูปที่ 4.41 จุลโครงสร้างของ $\text{Ba}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_3$ เฝ้านึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน



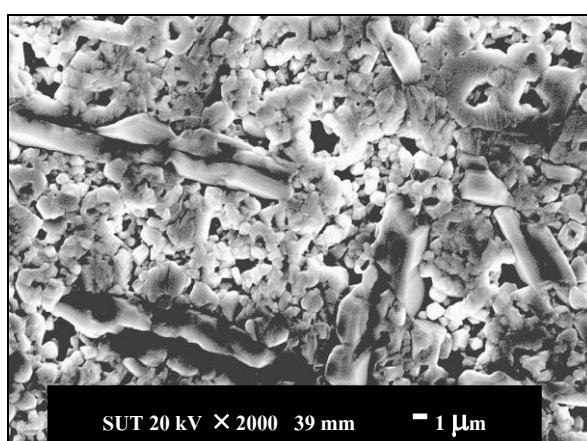
รูปที่ 4.42 จุลโครงสร้างของ Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ



รูปที่ 4.43 จุลโครงสร้างของ Ba_{0.90}Pb_{0.10}TiO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ



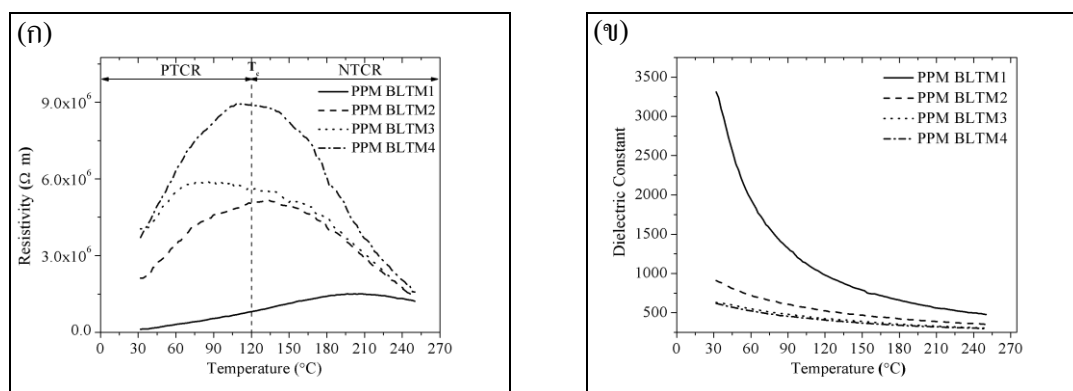
รูปที่ 4.44 จุลโครงสร้างของ Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ



รูปที่ 4.45 จุลโครงสร้างของ Ba_{0.80}Pb_{0.20}TiO₃ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ในบรรยากาศปกติ

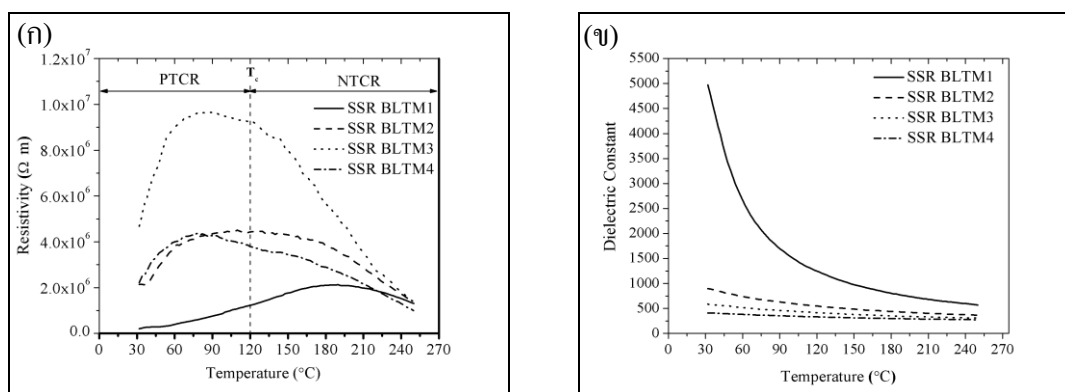
4.7 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าของ PTCR แบบเรียมไททานเนต

สมบัติทางไฟฟ้าของ PTCR แบบเรียมไททานเนต สามารถหาได้โดยการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของ PTCR ที่ดี จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ใกล้กับอุณหภูมิคูรี โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติ PTCR ของตัวอย่างที่เติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ในแบบเรียมไททานเนต แสดงดังรูปที่ 4.52 และ 4.53 ที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธี จากผลการวิเคราะห์ด้วย XAS ทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti^{4+} ในโครงสร้างผลึก เพราะฉะนั้นสารประกอบจึงแสดงสมบัติทางไฟฟ้าและไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนไปเมื่อเติมสารเจือและผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่ทำให้ทราบถึงความเป็นลูกบาศก์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น จึงช่วยยืนยันผลของสมบัติไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้ จากรูปที่ 4.46 (ก) และ 4.47 (ก) จะเห็นว่าแบบเรียมไททานเนตที่เติม La^{3+} ในปริมาณน้อย ๆ จะแสดงพฤติกรรม PTCR ไม่มากนัก แต่เมื่อเติม La^{3+} เพิ่มขึ้น จะแสดงพฤติกรรม PTCR ได้เด่นชัดขึ้น และเป็นไปตามทฤษฎี PTCR ที่บอกว่าสมบัติ PTCR จะเกิดขึ้นต่อเมื่อทำ donor-doped BaTiO_3 โดยมีอุณหภูมิการเปลี่ยนพฤติกรรม (T_c) จาก PTCR เป็น NTCR ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120°C รูปที่ 4.46 (ข) และ 4.47 (ข) แสดงให้เห็นว่าไม่พบพีคการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย Rietveld refinement ในรูปที่ 4.25 ถึง 4.26 และตารางที่ 4.2 ซึ่งจะเห็นว่าสารตัวอย่างมี c/a ใกล้เคียง 1 มาก ๆ โครงสร้างผลึกจึงมีความเป็นลูกบาศก์มากขึ้นแล้วจึงไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จึงสรุปว่าผลของวิธีการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่าง



รูปที่ 4.46 สมบัติทางไฟฟ้าของ La-doped BaTiO_3 ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง 250°C

(ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี PPM

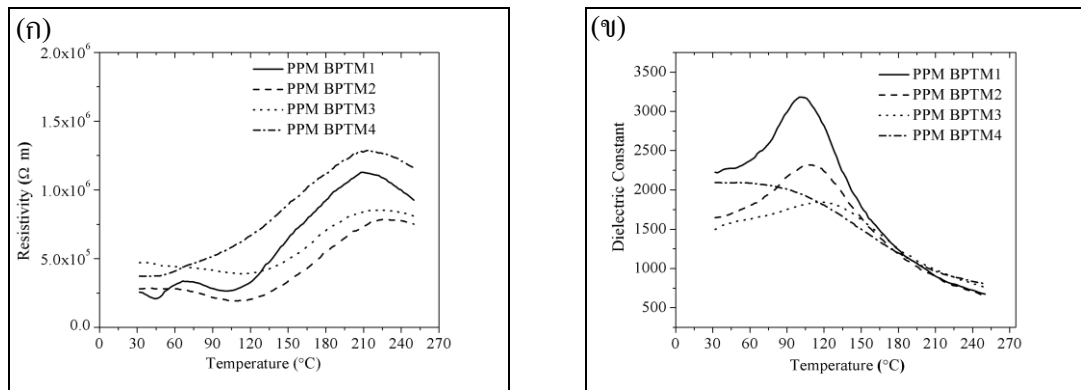


รูปที่ 4.47 สมบัติทางไฟฟ้าของ La-doped $BaTiO_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง $250^{\circ}C$

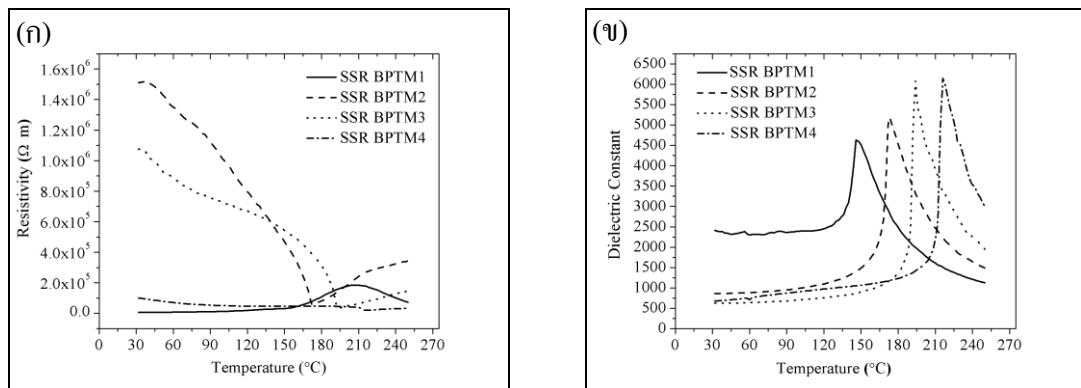
(ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี SSR

ส่วนการวิเคราะห์ผลจากการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานेट จะเห็นว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor แสดงดังรูปที่ 4.48 (ก) พบว่าไม่ได้แสดงพฤติกรรม PTCR ทั้งนี้เพราะการแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} ไม่ได้เป็นการทำ donor-doped และรูปที่ 4.48 (ข) ไม่พบเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกในตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} ปริมาณน้อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 4.9 (ข) ซึ่งเห็นว่าการเติม Pb^{2+} ใน $BaTiO_3$ แบบ เหริยญูที่เตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor ได้ผลึกที่มีสมมาตรสูงซึ่งคาดว่าจะจะเป็นลูกบาศก์ จึงทำให้ไม่แสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริก การเติม Pb^{2+} มากขึ้นไม่ได้เลื่อนอุณหภูมิคูรีไปที่ อุณหภูมิสูงขึ้นตามทฤษฎี ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากผลของการเติม Mn ไอออน ในที่นี้ด้วย เพราะ Mn ไอออน เกิดปฏิกิริยาได้ดีกับอนุภาคขนาดเล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor ส่วนตัวอย่าง ที่เตรียม โดยวิธี Solid-state reaction แสดงดังรูปที่ 4.49 (ก) ซึ่งจะเห็นว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงค่าต่ำสุดแล้วจึงค่อยเพิ่มขึ้นอีกครั้ง โดยพบว่าไม่แสดง พฤติกรรม PTCR แต่กลับแสดงพฤติกรรม Negative Temperature Coefficient Resistivity (NTCR) เมื่อปริมาณการเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น รูปที่ 4.49 (ข) แสดงเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ใน รูปที่ 4.7 (ข) จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิห้องตัวอย่างแบบเหริยญูยังเป็นแบบเทระโกนัลอยู่ จึงแสดง พฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกยิ่งเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิคูรีของแบเรียมไททานेट เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็นไปตามทฤษฎีที่ว่า Pb^{2+} จะทำให้อุณหภูมิคูรีของแบเรียมไททานेट เพิ่มขึ้น (Jaffe et al., 1971) ตารางที่ 4.3 และ 4.4 แสดงสภาพความต้านทาน ไฟฟ้ากับค่าคงที่

ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 32°C และสภาพความต้านทานไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง 250°C ของแบเรียมไททานตที่เติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และเติม Mn ไอออน 0.01 โมล ในภายหลัง



รูปที่ 4.48 สมบัติทางไฟฟ้าของ Pb-doped BaTiO₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง 250°C
(ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี PPM



รูปที่ 4.49 สมบัติทางไฟฟ้าของ Pb-doped BaTiO₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 32 ถึง 250°C
(ก) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากวิธี SSR

ตารางที่ 4.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า จากตัวอย่างแบบ Polymeric precursor

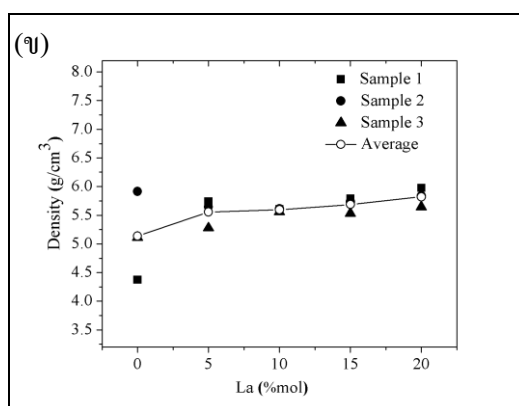
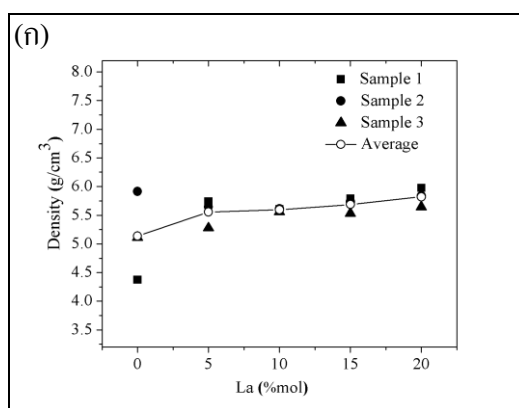
ตัวอย่าง	Resistivity (ρ) ($\Omega \cdot m$) ที่ 32°C	Dielectric constance (K') ที่ 32°C	Resistivity (ρ) ($\Omega \cdot m$) สูงสุด	Dielectric constance (K') สูงสุด
$Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_3+0.01MnO_2$	1.27×10^5	3307.4	1.51×10^6	3307.4
$Ba_{0.90}La_{0.10}TiO_3+0.01MnO_2$	2.12×10^5	907.6	5.16×10^6	907.6
$Ba_{0.85}La_{0.15}TiO_3+0.01MnO_2$	4.06×10^6	630.4	5.92×10^6	630.4
$Ba_{0.80}La_{0.20}TiO_3+0.01MnO_2$	3.71×10^6	618.9	8.93×10^6	618.9
$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+0.01MnO_2$	2.56×10^5	2222.4	1.12×10^6	3182.0
$Ba_{0.90}Pb_{0.10}TiO_3+0.01MnO_2$	2.81×10^5	1647.5	7.86×10^5	2321.2
$Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO_3+0.01MnO_2$	4.71×10^5	1496.8	8.54×10^5	1843.4
$Ba_{0.80}Pb_{0.20}TiO_3+0.01MnO_2$	3.72×10^5	209.3	1.29×10^6	2082.4

ตารางที่ 4.4 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า จากตัวอย่างแบบ Solid-state reaction

ตัวอย่าง	Resistivity (ρ) ($\Omega \cdot m$) ที่ 32°C	Dielectric constance (K') ที่ 32°C	Resistivity (ρ) ($\Omega \cdot m$) สูงสุด	Dielectric constance (K') สูงสุด
$Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_3+0.01MnO_2$	2.10×10^5	4971.5	2.12×10^5	4971.5
$Ba_{0.90}La_{0.10}TiO_3+0.01MnO_2$	2.14×10^6	896.4	4.50×10^6	896.4
$Ba_{0.85}La_{0.15}TiO_3+0.01MnO_2$	4.68×10^6	583.9	9.65×10^6	583.9
$Ba_{0.80}La_{0.20}TiO_3+0.01MnO_2$	2.22×10^6	409.2	4.36×10^6	409.2
$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+0.01MnO_2$	6.57×10^3	2411.1	1.86×10^5	4629.3
$Ba_{0.90}Pb_{0.10}TiO_3+0.01MnO_2$	1.51×10^6	864.0	1.52×10^6	5179.3
$Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO_3+0.01MnO_2$	1.07×10^6	626.3	1.07×10^6	6077.7
$Ba_{0.80}Pb_{0.20}TiO_3+0.01MnO_2$	9.94×10^4	681.8	9.94×10^4	6146.6

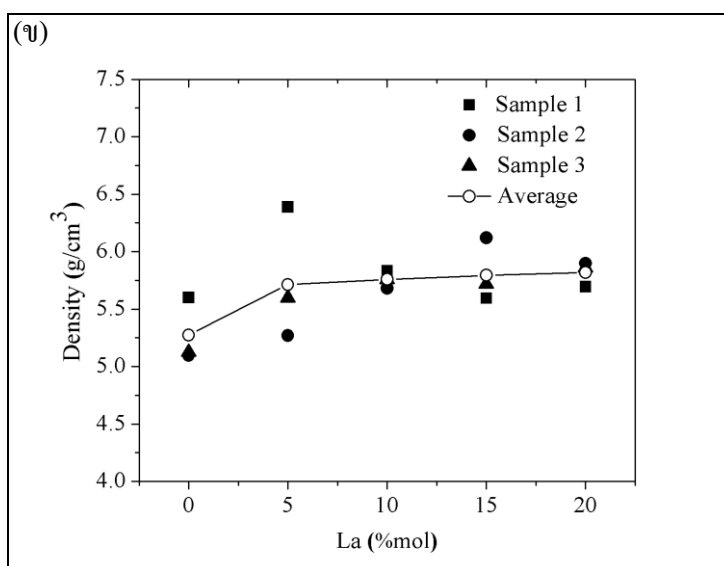
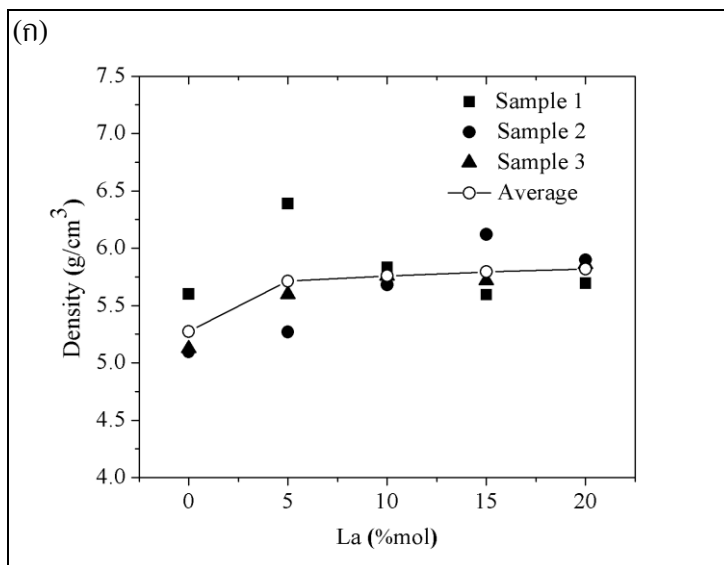
4.8 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของ PTCR แบบเรียมไททาเนต

การวิเคราะห์ความหนาแน่นของ PTCR แบบเรียมไททาเนต สามารถหาได้ด้วยวิธี Archimedes ข้อมูลที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4.50 และ 4.51 พบว่าเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} เพิ่มขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างเพิ่มขึ้น ทั้งตัวอย่างที่สังเคราะห์แบบ Polymeric precursor และ Solid-state reaction โดยเมื่อหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จะมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับความหนาแน่นในทางทฤษฎีที่คำนวณจาก Rietveld refinement ในตารางที่ 4.2 ซึ่งผลที่ได้ยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่พบว่ามีความพรุนน้อยมาก ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sukhleen, et al. (2006) พบว่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือ La^{3+} มากขึ้น อาจจะเป็นเพราะว่า La เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Ba จึงทำให้ความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น



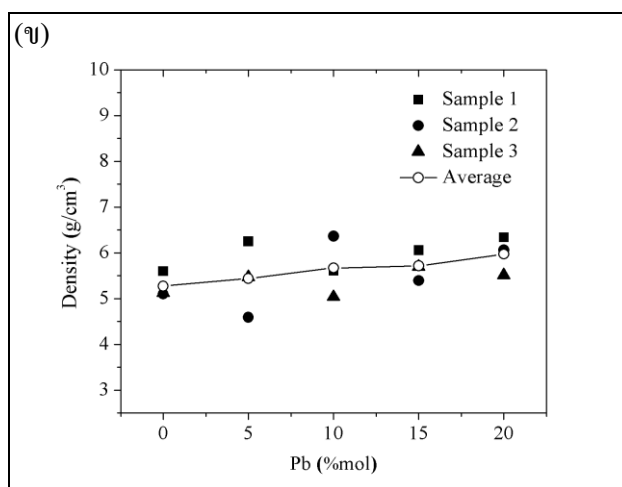
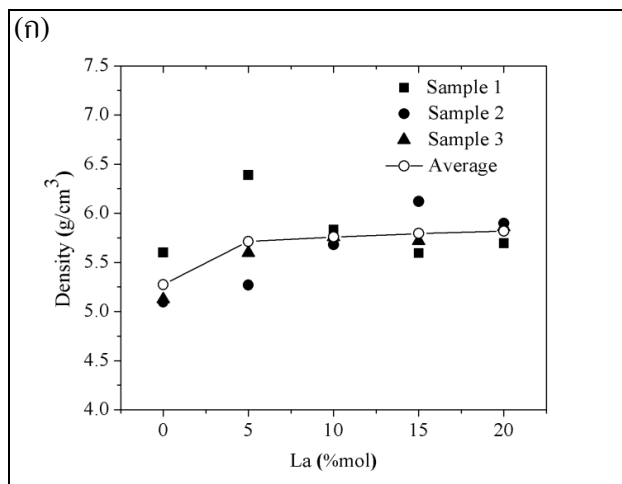
รูปที่ 4.50 ความหนาแน่นของ La-doped BaTiO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor

(ก) ความหนาแน่น (ข) ความหนาแน่นสัมพัทธ์



รูปที่ 4.51 ความหนาแน่นของ La-doped BaTiO₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction
 (ก) ความหนาแน่น (ข) ความหนาแน่นสัมพัทธ์

ส่วนความหนาแน่นของแบเรียมไททานेटที่เติมสารเจือ Pb^{2+} แสดงดังรูปที่ 4.52 ซึ่งความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารเจือ Pb^{2+} ที่เพิ่มขึ้น ทั้งตัวอย่างที่สังเคราะห์ Polymeric precursor และ Solid-state reaction



รูปที่ 4.52 แสดงความหนาแน่นของ Pb-doped $BaTiO_3$ (ก) Polymeric precursor

(ข) Solid-state reaction

4.9 เปรียบเทียบวิธีสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า

เมื่อเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction กับ Polymeric precursor ของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานเนต พบว่าการเตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor จะทำให้สารเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดีกว่าวิธี Solid-state reaction เพราะว่าสารที่เตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor จะมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า ตรงกับผลการทดลอง XRD ในรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าสารที่เตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor จะไม่เกิดวัฏภาคแปลกปลอมในตัวอย่างแบบผง เมื่อเทียบกับสารที่เตรียมด้วยวิธี Solid-state reaction ส่วนวิธีการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid-state reaction ของการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานเนตที่เป็นตัวอย่างแบบเหรียญ ในรูปที่ 4.8(ข) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างชัดเจน โดยผลึกจะมีความเป็นทรงแท่งเพิ่มขึ้น เมื่อเติมสารเจือ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น แต่ในตัวอย่างแบบเหรียญที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor ในรูปที่ 4.9 (ข) ความเป็นทรงแท่งจะไม่เพิ่มขึ้น แต่เกิดการขยายตัวของ unit cell นอกจากนั้นวิธีการสังเคราะห์ยังมีผลต่อโครงสร้างของ XANES พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti ในโครงสร้างของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี Polymeric precursor มากกว่าวิธี Solid-state reaction ในรูปที่ 4.31 และ 4.32

ส่วนวิธีการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี Solid-state reaction กับ Polymeric precursor ของการเติมสารเจือ La^{3+} ในแบเรียมไททานเนต ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่เหมือนกัน ในรูปที่ 4.46 และ 4.47 แต่ในตัวอย่างที่เติมสารเจือ Pb^{2+} ในแบเรียมไททานเนตที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธี ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกัน คือ ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Polymeric precursor ไม่แสดงทั้งสมบัติ PTCR และความเป็นสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก ในรูปที่ 4.48 ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction ไม่แสดงสมบัติ PTCR แต่แสดงความเป็นสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก ในรูปที่ 4.49

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากผลของการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของการเติมสารเจือ La^{3+} Pb^{2+} และ Mn ไอออน ในแบเรียมไททานेट โดยใช้เทคนิค XANES และ XRD และผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติไฟฟ้าของ PTCR แบเรียมไททานेट จากวิธีการสังเคราะห์แบบ Solid-state reaction และ Polymeric precursor โดยการเปรียบเทียบผลของการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค ซึ่งจะทำให้สามารถอธิบายผลของการเติมสารเจือที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานेटได้ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1.1 ผลของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานेट จากการวิเคราะห์ XRD และ SEM

จากการศึกษาผลการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานेट พบว่าเมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของผลึกลดลง และความเป็นทอระโกนัลจะลดลงด้วยจากการวิเคราะห์ Rietveld refinement XRD เนื่องจากว่าเกิดการแทนที่ตำแหน่งอะตอม Ba^{2+} ด้วยอะตอม La^{3+} ซึ่งมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าแต่มีประจุไฟฟ้ามากกว่า จึงทำให้ขนาดของแบเรียมไททานेटลดลงในช่วงแรกที่เติมสารเจือ La^{3+} 5 โมลเปอร์เซ็นต์ และขนาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ต่อจากนั้นเมื่อเติมสารเจือ La^{3+} 15 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ จะพบว่าเกิดวัฏภาคแปลกปลอมของ La_2TiO_5 และ BaTi_2O_5 ซึ่งทำให้ขนาดลดลงอีกเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์จาก XRD และรูปถ่ายจุลโครงสร้างจะพบว่าเกิดวัฏภาคแปลกปลอมกระจายอยู่ตามบริเวณขอบเกรน โดยขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1 ถึง 2 ไมโครเมตร

5.1.2 ผลของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานेट จากการวิเคราะห์ XANES

การวิเคราะห์ด้วย XAS พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของ XANES ที่ตำแหน่ง pre-edge ซึ่งแสดงถึงการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก จากผลของการเติมสารเจือ La^{3+} ในโครงสร้างของแบเรียมไททานेट จึงสรุปผลได้ว่า

1) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti^{4+} ในโครงสร้าง แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ba^{2+}

2) ผลของการเติม Mn ไอออน ไม่ทำให้โครงสร้างแบเรียมไททานตเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากตำแหน่ง A_1 , A_2 และ A_3 ของตัวอย่างแบบผงและแบบเหรียญแตกต่างกันน้อยมาก จึงสรุปผลได้ว่า Mn ไอออน ไม่ได้เข้าไปแทนที่อะตอมในโครงสร้าง

3) ผลของวิธีการเตรียมตัวอย่างที่ต่างกัน พบว่ามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยการเตรียมตัวอย่างจากวิธี Polymeric precursor ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ชัดเจนกว่าแบบ Solid-state reaction เพราะจะทำให้สารตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าและมีขนาดอนุภาคที่ละเอียดกว่า

5.1.3 ผลของการเติมสารเจือ La^{3+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและความหนาแน่น

พบว่ามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยจะพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลง เมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้น เหมือนกันจากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธี และความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ La^{3+} เพิ่มขึ้นเมื่อเผาผลึกที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ โดยมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี

5.1.4 ผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XRD และ SEM

จากการศึกษาผลการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต พบว่าเมื่อปริมาณ Pb^{2+} เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ XRD เนื่องจากเกิดการแทนที่ตำแหน่งอะตอม Ba^{2+} ด้วยอะตอม Pb^{2+} จากรูปถ่ายจุลโครงสร้างพบว่าไม่เกิดวัฏภาคแปลกปลอม แต่พบที่เกิดเป็นเกรนที่ผิดปกติขึ้นในโครงสร้างและมีเกรนขนาดเล็ก ๆ กระจายอยู่รอบ ๆ เกรนที่ผิดปกติ

5.1.5 ผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์ XANES

การวิเคราะห์ด้วย XAS พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของ XANES ที่ตำแหน่ง pre-edge ซึ่งแสดงถึงการเคลื่อนที่ของอะตอม Ti จากจุดศูนย์กลางสมมาตรของผลึก จากผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} ในโครงสร้างของแบเรียมไททานต จึงสรุปผลได้ว่า

1) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ti^{4+} ในโครงสร้าง แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอม Ba^{2+}

2) ผลของการเติม Mn ไอออน จะไม่ทำให้โครงสร้างแบเรียมไททานตเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากมีปริมาณที่น้อยมาก ทั้งยังไม่ได้ใส่เข้าไปแทนที่ของอะตอมในโครงสร้าง จึงสรุปผลได้ว่า Mn ไอออน ไม่ได้เข้าไปแทนที่อะตอมในโครงสร้าง

3) ผลของวิธีการเตรียมตัวอย่างที่ต่างกันพบว่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยการเตรียมตัวอย่างจากวิธี Polymeric precursor จะทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ชัดเจนกว่าแบบ Solid-state reaction เพราะจะทำให้สารตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า

5.1.6 ผลของการเติมสารเจือ Pb^{2+} และ Mn ไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบเรียมไททานต จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและความหนาแน่น

พบว่ามียผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยจะพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น จากตัวอย่างที่สังเคราะห์วิธี Polymeric precursor และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น จากตัวอย่างที่สังเคราะห์วิธี Solid-state reaction นอกจากนี้แล้วยังพบว่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Pb^{2+} เพิ่มขึ้นเมื่อเผาผลาญที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 วิธีการหาแลตทิทพารามิเตอร์และขนาดของผลึกด้วย Rietveld refinement (ภาคผนวก ก.)

มีขั้นตอนดังนี้

1) หาแบบจำลองโครงสร้างของสารที่สนใจศึกษาและบอกรายละเอียด space group ความยาวแกน a b และ c มุมของ α β และ γ รวมทั้งตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง

2) นำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองด้วยการทำ Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรมคำนวณจนได้ค่า R ที่น้อยกว่า 10

5.2.2 วิธีการหาโครงสร้างด้วย X-ray Absorption Near-edge Spectroscopy (XANES) (ภาคผนวก ก.)

มีขั้นตอนดังนี้

1) นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาคำนวณหาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ด้วยสมการที่ 2.6 เพื่อทำการ Normalization ข้อมูล

2) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานหรือสารที่รู้โครงสร้างแล้วว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่

5.2.3 ข้อเสนอแนะสำหรับการใช้ผลงานวิจัย

เนื่องจากว่าในงานวิจัยนี้มีการวิเคราะห์ Rietveld refinement จากผลการวิเคราะห์ที่ได้ยังมีค่า R สูงอยู่มาก เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้เก็บข้อมูล XRD ได้ตัดค่า background ออกไป จึงทำให้เมื่อวิเคราะห์แล้วยังได้ค่า R ที่สูง ควรจะใช้ค่า background ในการวิเคราะห์ข้อมูลด้วย

5.2.4 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป

จากงานวิจัยที่ผ่านมาประสบผลสำเร็จในการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD และ XAS แต่ยังไม่สามารถนำชิ้นงาน PTCR ไปใช้งานได้จริง จึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

รายการอ้างอิง

- นงลักษณ์ มีทอง. (2553). การวิเคราะห์ข้อมูล X-ray Diffraction โดยวิธี Rietveld Refinement ด้วยโปรแกรม X'Pert HighScore Plus. (1 - 16). ขอนแก่น: คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัย ขอนแก่น.
- วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2552). เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. 1000. 3. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน): บริษัท สมบูรณ์การพิมพ์ จำกัด.
- Andrich, E. (1965 - 1966). **Properties and Applications of PTC Thermistors**. 26(1).
- Aparna, M., Bhimasankaram, T., Suryanarayana, S., Prasad, G., and Kumar, G. (2001). Effect of lanthanum doping on electrical and electromechanical properties of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$. **Bulletin of Materials Science**. 24(5): 497 - 504.
- Arya, P.R., Jha, P., Subbanna, G.N., and Ganguli, A.K. (2003). Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. **Materials Research Bulletin**. 38(4): 617 - 628.
- Boonchun, A., Smith, M.F., Cherdhirunkorn, B., and Limpijumnong, S. (2007). First principles study of Mn impurities in $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$. **Journal of Applied Physics**. 101(4): 043521 - 043527.
- Brutchey, R.L., Cheng, G., Gu, Q., and Morse, D.E. (2008). Positive temperature coefficient of resistivity in donor-doped $BaTiO_3$ ceramics derived from nanocrystals synthesized at low temperature. **Advanced Materials**. 20(5): 1029 - 1033.
- Cao, W., Xu, Y., Wang, S., Lu, P., Huang, G., and Xu, C. (2005). Preparation of $La(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ powders via citric acid precursor. **Materials Letters**. 59(14-15): 1914 - 1918.
- Cabaret, D., Joly, Y., Renevier, H., and Natoli, C.R. (1999). Pre-edge structure analysis of Ti K-edge polarized X-ray absorption spectra in TiO_2 by full-potential XANES calculations. **Journal of Synchrotron Radiation**. 6(3): 258 - 260.

- Cherdhirunkorn, B., Smith, M.F., Limpijumngong, S., and Hall, D.A. (2008). EXAFS study on the site preference of Mn in perovskite structure of PZT ceramics. **Ceramics International**. 34(4): 727 - 729.
- Cheung, M.C., Chan, H.L.W., and Choy, C.L. (2001). Study on barium titanate ceramics prepared by various methods. **Journal of Materials Science**. 36(2): 381 - 387.
- Cho, W.S., and Hamada, E. (1998). Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property. **Journal of Alloys and Compounds**. 266(1-2): 118 - 122.
- Daniels, J., Hardtl, K.H., and Wernicke, R. (1978). The PTC effect of barium titanate. **Philips Technical Review**. 38(3): 73 - 82.
- Darko, M., Nina, U., and Miha, D. (2001). Positive temperature coefficient of resistivity effect in highly donor doped barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**. 84(6): 1273 - 1280.
- Finlay, D.M., Derek, C.S., and Anthony, R.W. (2001). An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**. 84(2): 474 - 476.
- Finlay, D.M., Derek, C.S., and Anthony, R.W. (2001). Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**. 84(3): 531 - 538.
- Finlay, D.M., Derek, C.S., and Anthony, R.W. (2001). Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**. 3(8): 1205 - 1210.
- Frenkel, A.I., Ehre, D., Lyahovitskaya, V., Kanner, L., Wachtel, E., and Lubomirsky, I. (2007). Origin of polarity in amorphous SrTiO₃. **Physical Review Letters**. 99: 215502.
- Fujita, M., Nakamatsu, H., Sugihara, S., Aihara, J.I., and Sekine, R. (2004). Origin of low-energy peaks in the Ti-K XANES spectra of SrTiO₃ and CaTiO₃. **Journal of Computer Chemistry, Japan**. 3(1): 21 - 26.
- Gheno, S.M., Hasegawa, H.L., and Paulin Filho, P.I. (2007). Direct probing of semiconductor barium titanate via electrostatic force microscopy. **Ceramica**. 53: 200 - 204.

- Hector, B., Eloisa, C., Purificacion, E., Derek, C.S., and Anthony, R.W. (2004). Insulating properties of lanthanum-doped BaTiO₃ ceramics prepared by low-temperature synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**. 87(11): 2132 - 2134.
- Heywang, W. (1961). Barium titanate as a semiconductor with blocking layers. **Solid State Electro**. 3(1): 51 - 58.
- Hsiang, H.I., Yen, F.S., and Chang, Y.H. (1996). Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO₃ powders. **Journal of Materials Science**. 31(9): 2417 - 2424.
- Ianculescu, A., Berger, D., Viviani, M., Ciomaga, C.E., Mitoseriu, L., Vasile, E., et al. (2007). Investigation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route. **Journal of the European Ceramic Society**. 27(13-15): 3655 - 3658.
- Jaffe, B., Cook Jr, W.R., and Jaffe, H. (1971). Piezoelectric Ceramics. London: **Academic Press**.
- Jalilehvand, F. (2002). Xray Absorption Spectroscopy (XAS) [Online]. Available:<http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf>.
- Jonker, G.H. (1964). Some aspects of semiconducting barium titanate. **Solid-State Electronics**. 7(12): 895 - 903.
- Kasunic, M., Meden, A., Skapin, S.D., Suvorov, D., and Golobic, A. (2009). Order-disorder of oxygen anions and vacancies in solid solutions of La₂TiO₅ and La₄Ga₂O₉. **Acta Crystallographica Section B**. 65(5): 558 - 566.
- Kay, H.F., and Vousden, P. (1949). XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. **Philosophical Magazine Series 7**. 40(309): 1019 - 1040.
- Kimura, T., Goto, T., Yamane, H., Iwata, H., Kajiwara, T., and Akashi, T. (2003). A ferroelectric barium titanate, BaTi₂O₅. **Acta Crystallographica Section C**. 59(12): i128-i130.
- Kraizman, V.L., Navakovich, A.A., Vedrinski, I.R.V., and Timoshevskii, V.A. (1995). Local structure and the phase transition of BaTiO₃. **Physical B**. 35: 208 - 209.
- Limpijumnong, S., Rujirawat, S., Boonchun, A., Smith, M.F., and Cherdhirunkorn, B. (2007). Identification of Mn site in Pb(Zr,Ti)O₃ by synchrotron x-ray absorption near-edge structure: theory and experiment. **Applied Physics Letters**. 90(10): 103113 - 103113.

- Lin, M.H., and Lu, H.-Y. (2002). Densification retardation in the sintering of La_2O_3 -doped barium titanate ceramic. **Materials Science and Engineering A**. 323(1-2): 167 - 176.
- Luca, V., Djajanti, S., and Howe, R.F. (1998). Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**. 102(52): 10650 - 10657.
- Makoto, K., Hirofumi, M., Natsuko, K., and Eiji, M. (1997). Shift of the curie point of barium titanate ceramics with sintering temperature. **Journal of the American Ceramic Society**. 80(10): 2590 - 2596.
- Mancic, D., Paunovic, V., Vijatovic, M., Stojanovic, B.D., and Zivkovic, L. (2008). Electrical characterization and impedance response of lanthanum doped barium titanate **Ceramics. Science of Sintering**. 40: 283 - 294.
- Manzoor, U., and Kim, D.K. (2007). Synthesis of nano-sized barium titanate powder by solid-state reaction between barium carbonate and titania. **Journal of Materials Sciences and Technology**. 23(5): 655 - 658.
- Mao, C., Dong, X., and Zeng, T. (2007). Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powders prepared by citrate precursor method. **Materials Letters**. 61(8-9): 1633 - 1636.
- Mastelaro, V.R., Neves, P.P., Michalowicz, A., and Eiras, J.A. (2007). Experimental and calculated Ti *K*-edge XANES spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramic compounds. **AIP Conference Proceedings**. 882(1): 496 - 498.
- Mirjana, M.V., Milos, R.V., Jelena, D.B., Ljiljana, M.Z., and Biljana, D.S. (2008). Effect of powder synthesis method on BaTiO_3 ceramics. **Processing and Application of Ceramics**. 2(1): 27 - 31.
- Novikovskii, N., Nazarenko, E., Novakovich, A., and Vedrinskii, R. (2008). Influence of the a ion on the *K* -edge absorption spectra of ATiO_3 (A = Ba, Sr, or Ca) crystals with perovskite structure. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**. 72(4): 431 - 433.
- Om, P., Kumar, D., Dwivedi, R., Srivastava, K., Singh, P., and Singh, S. (2007). Effect of simultaneous substitution of La and Mn on dielectric behavior of barium titanate ceramic. **Journal of Materials Science**. 42(14): 5490 - 5496.

- PANalytical, B.V. (2006). PANalytical X'Pert HighScore Plus version 2.2 [Computer software]. Netherlands.
- Patino, E., and Stashans, A. (2001). Structural and electronic properties in cubic and tetragonal BaTiO₃ crystal due to La impurity. **Computational Materials Science**. 22(3-4): 137 - 143.
- Phanichphant, S., and Heimann, R.B. (2004). Hydrothermal synthesis of submicron to nano-sized ferroelectric powders: properties and characterization. **CMU. Journal**. 3(2): 113 -132.
- Ravel, B., and Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**. 12: 537 - 541.
- Ravel, B., and Stern, E.A. (1995). Local disorder and near edge structure in titanate perovskites. **Physica B: Condensed Matter**. 208 - 209: 316 - 318.
- Ravel, B., Stern, E.A., Vedrinskii, R.I., and Kraizman, V. (1998). Local structure and the phase transitions of BaTiO₃. **Ferroelectrics**. 206 - 207: 407 - 430.
- Ries, A., Simoes, A.Z., Cilense, M., Zaghete, M.A., and Varela, J.A. (2003). Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. **Materials Characterization**. 50(2 - 3): 217 - 221.
- Rumpf, H., Modrow, H., Hormes, J., Glasel, H.J., Hartmann, E., Erdem, E., et al. (2001). Preparation of nanocrystalline BaTiO₃ characterized by in situ X-ray absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**. 105(17): 3415 - 3421.
- Shirley, E.L. (2004). Ti 1s pre-edge features in rutile: a bethe-salpeter calculation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. 136(1-2): 77 - 83.
- Somphon, W., and Srilomsak, S. (2008). X-ray absorption spectroscopy study of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x = 0.0 - 0.2) at the Ti-K and Ba-L_{III} edges. **Advanced Materials Research**. 55-57: 157 - 160.
- Songhak, Y., Sunggi, B., Min Gyu, K., and Namsoo, S. (2006). Formation mechanisms of tetragonal barium titanate nanoparticles in alkoxide-hydroxide sol-precipitation synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**. 89(6): 1816-1821.

- Stojanovic, B.D., Mastelaro, V.R., Santos, C.O.P., and Varela, J.A. (2004). Structure study of donor doped barium titanate prepared from citrate solutions. **Science of Sintering**. 36(3): 179 - 188.
- Sukhleen, B.N., Dalveer, K., and Shalini, B. (2006). Dielectric properties of lanthanum substituted barium titanate microwave ceramics. **Materials Letters**. 60: 3179 – 3182.
- Tang, Y.H., Tsai, M.H., Jan, J.C., and Pong, W.F. (2003). First-principles and X-ray absorption studies of the electronic structures of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ alloys. **Chinese Journal of Physics**. 41(2): 167 - 176.
- Ueoka, H., and Yodogawa, M. (1974). Ceramic manufacturing technology for the high performance PTC Thermistor. Manufacturing Technology, **IEEE Transactions**. 32(2): 77 - 82.
- Urek, S., Drogenik, M., and Makovec, D. (2000). Sintering and properties of highly donor-doped barium titanate ceramics. **Journal of Materials Science**. 35(4): 895 - 901.
- Vinothini, V., Singh, P., and Balasubramanian, M. (2006). Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**. 32(2): 99 -103.
- Vold, R.E., Biederman, R., Rossetti, G.A., Sacco, A., Sjodin, T., and Rzhetskii, A. (2001). Hydrothermal synthesis of lead doped barium titanate. **Journal of Materials Science**. 36(8): 2019 - 2026.
- Wenhu, Y., Yongping, P.U., Xiaolong, C., and Jinfei, W. (2009). Study of reoxidation in heavily La-doped barium titanate ceramics. **Journal of Physics: Conference Series**. 152(1): 012040 - 012046
- Xiao, C.J., Jin, C.Q., and Wang, X.H. (2008). Crystal structure of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**. 111(2-3): 209 - 212.
- Xinle, Z., Zhimei, M., Zuojiang, X., and Guang, C. (2006). Preparation and characterization on nano-sized barium titanate powder doped with lanthanum by sol-gel process. **Journal of Rare Earths**. 24(1, Supplement 1): 82 - 85.
- Yimnirun, R., Tangsritrakul, J., Rujirawat, S., and Limpijumngong, S. (2009). Identification of Mn site in $BaTiO_3$ by synchrotron X-ray absorption spectroscopy measurements. **Ferroelectrics**. 381(1): 130 - 143.

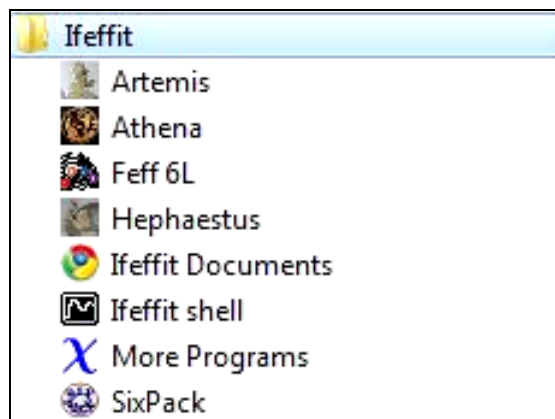
- Yoon, S., Baik, S., Kim, M.G., and Shin, N. (2006). Formation mechanisms of tetragonal barium titanate nanoparticles in alkoxide-hydroxide sol-precipitation synthesis. **Journal of American Ceramic Society**. 86(6): 1816 - 1821.
- Zivkovic, L., Paunovic, V.V., Stamenkov, N.L., and Miljkovic, M.M. (2006). The effect of secondary abnormal grain growth on the dielectric properties of La/Mn co-doped BaTiO₃ ceramics. **Science of Sintering**. 38(3): 273 - 281.

ภาคผนวก ก

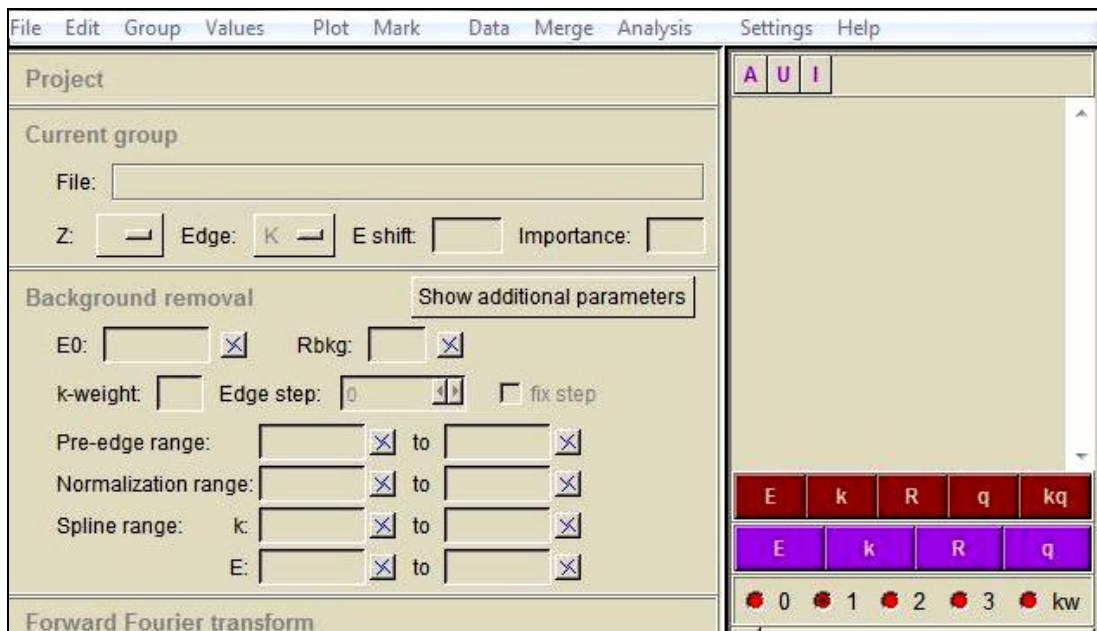
วิธีใช้โปรแกรม IFEFFIT 1.2.11 และ X'Pert HighScore Plus 2.2

ก.1 วิธีใช้โปรแกรม IFEFFIT 1.2.11

1) เปิดโปรแกรม IFEFFIT โดยเข้าไปที่ start → all program → IFEFFIT → Athena
ดังรูปข้างล่าง



2) เมื่อเปิดโปรแกรมแล้วจะแสดงหน้าต่างดังรูป



3) เปิดไฟล์ที่ต้องการ โดยเลือกที่ File ที่ manu bar ซึ่งจะสามารถเลือกเปิดได้แบบทีละไฟล์ (open file) หรือเปิดทีละหลายไฟล์พร้อมกันได้ ดังรูปข้างล่าง



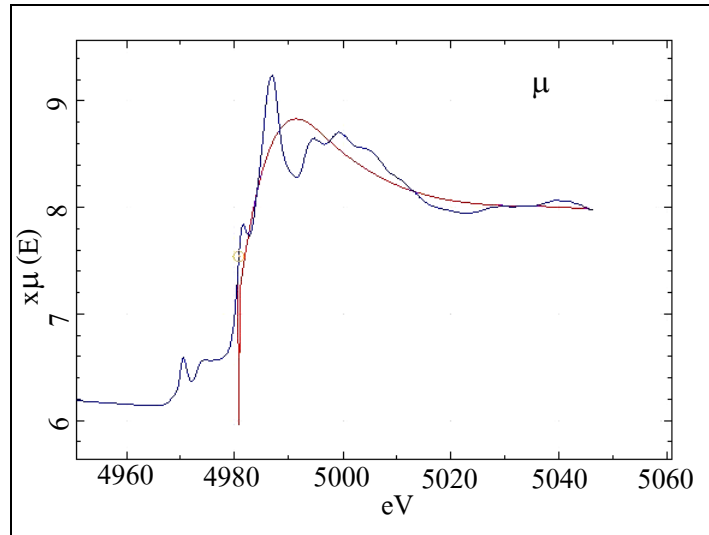
4) เมื่อเลือกไฟล์ได้แล้วกด open file จะปรากฏหน้าต่างดังแสดงในรูปข้างล่าง

```
#BL8: X-ray Absorption Spectroscopy
#Siam Photon Laboratory, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization)
#Experiment date: Tuesday, February 17, 2009
#Duration: 04:14:11 - 04:26:00
#
#Transmission-mode XAS
# E0 (eV) = 5247
# Photon Energy Scan (eV) = -30,80
# Photon Energy Step (eV) = 0.2
# Step time (s) = 1
# Gain = 0, 0
# Scan number = 1
# Points/scan = 552
Energy (eV)      Bragg Angle (deg.)      I0 (counts)      I1 (counts)      ln(I0/I1)
[0, 0, 0]
5.21706E+3      3.64392E+1      1.68906E+5      7.79610E+4      2.97036E+0
5.21713E+3      3.64386E+1      1.68649E+5      7.78430E+4      2.97035E+0
5.21743E+3      3.64362E+1      1.68501E+5      7.77850E+4      2.97022E+0
5.21759E+3      3.64349E+1      1.68419E+5      7.77580E+4      2.97008E+0
5.21778E+3      3.64333E+1      1.68250E+5      7.76840E+4      2.97003E+0
5.21801E+3      3.64315E+1      1.68103E+5      7.76330E+4      2.96981E+0
5.21819E+3      3.64300E+1      1.68060E+5      7.76100E+4      2.96985E+0
5.21840E+3      3.64283E+1      1.68031E+5      7.76110E+4      2.96966E+0
5.21859E+3      3.64268E+1      1.68013E+5      7.76060E+4      2.96962E+0
5.21882E+3      3.64249E+1      1.67950E+5      7.75860E+4      2.96950E+0
```

โดยปกติข้อมูลที่ได้จากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จะประกอบไปด้วยทั้งหมด 5 คอลัมน์ ดังแสดงดังนี้

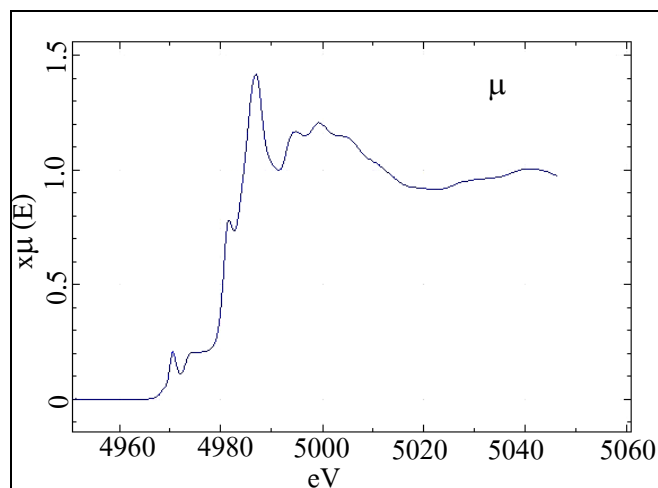
- 4.1) คอลัมน์ที่ 1 แสดงค่า Energy (eV)
- 4.2) คอลัมน์ที่ 2 แสดงค่า Bragg angle (deg.)
- 4.3) คอลัมน์ที่ 3 แสดงค่า I_0 (counts)
- 4.4) คอลัมน์ที่ 4 แสดงค่า I_1 (counts)
- 4.5) คอลัมน์ที่ 5 แสดงค่า $\ln(I_0/I_1)$

ส่วนด้านซ้ายมือด้านบนสุด จะให้เลือกคอลัมน์ต่าง ๆ ที่จะใช้เป็นข้อมูล ให้เลือกคอลัมน์ที่ 1 เป็น Energy ในแถว Energy และคอลัมน์ที่ 5 เป็น $\ln(I_0/I_1)$ ในแถว numerator เมื่อกด OK จะได้กราฟดังแสดงในรูปข้างล่าง ให้ปรับช่วงของพลังงาน E_{\min} และ E_{\max} ที่ใช้วัดให้เหมาะสมจะได้รายละเอียดของกราฟที่ชัดเจนขึ้น

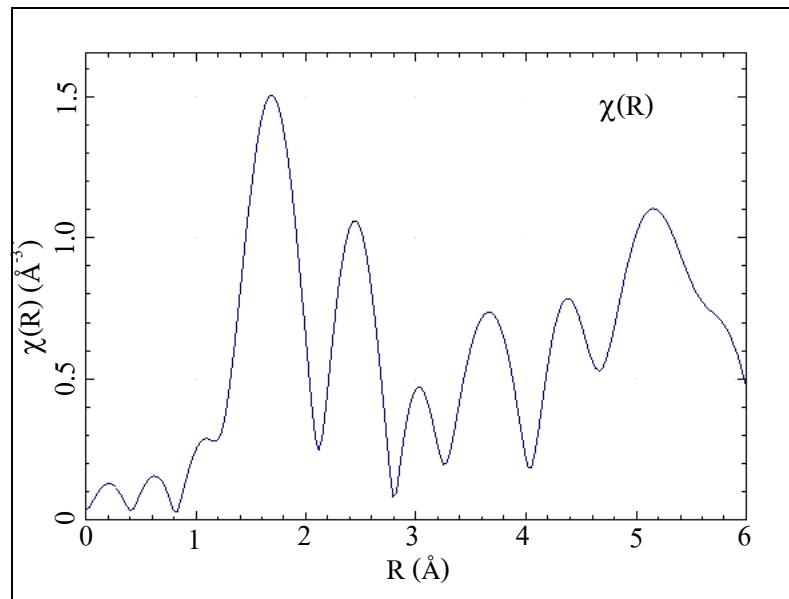


5) ทำ data reduction กดที่ตัว E (สีแดงหรือสีม่วงก็ได้ เพราะสีแดงหมายถึงการแสดงผลของแต่ละไฟล์ ในกรณีเลือกไฟล์เดียว สีม่วงแสดงผลการเลือกหลายไฟล์)

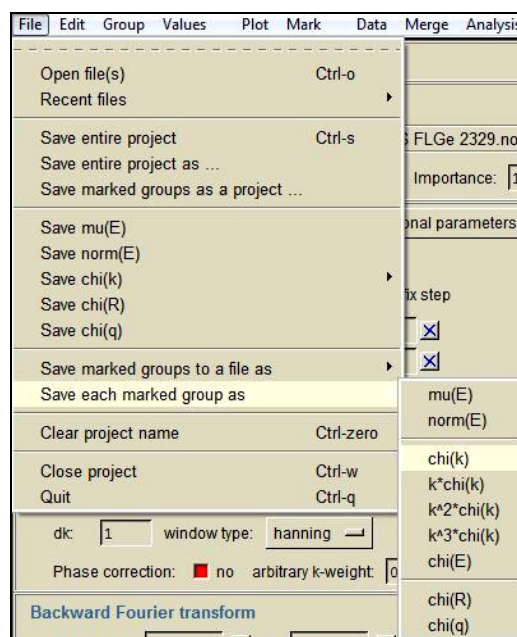
6) เลือก pre-edge line และ post-edge line → เลือกช่วง pre-edge range และ normalization range แล้วเลือกช่อง Normalized จะได้กราฟดังแสดงในรูปข้างล่าง ที่ผ่านการทำ data reduction แล้ว



7) ในกรณีที่วิเคราะห์โครงสร้างแบบ XANES การทำ data reduction ก็เพียงพอแล้ว แต่ในกรณีที่วิเคราะห์โครงสร้างแบบ EXAFS จะต้องนำไปทำการแปลงแบบฟูรีเยร์ (Fourier transform) โดยเลือกค่าต่าง ๆ ดังนี้ background removal ค่า R_{bkg} เท่ากับ 1.5 แล้วกดที่ตัว R สีแดง จะได้กราฟที่ผ่านการแปลงแบบฟูรีเยร์แล้ว

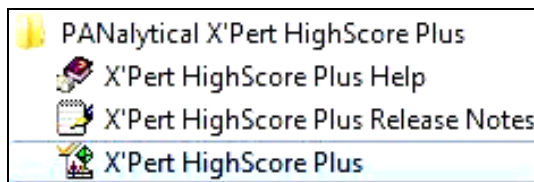


8) จากนั้นทำการ save file เพื่อเปลี่ยนจากฟังก์ชันของพลังงานเป็นฟังก์ชันเลขคลื่น โดยเลือก File → Save each marked group as → chi (k) ดังรูปข้างล่าง



ก.2 วิธีใช้โปรแกรม X'Pert HighScore Plus 2.2

1) เปิดโปรแกรม X'Pert HighScore Plus 2.2 ดังรูปข้างล่าง



2) เปิด XRD pattern ของตัวอย่างที่มีคุณภาพดีพอสำหรับการทำ Refinement

3) ทำการสร้างโมเดลเบื้องต้น โดย

3.1) ตรวจสอบ ICSD จากเว็บไซต์ เพื่อหาโมเดลที่มีลักษณะเหมือนกันกับตัวอย่าง แล้วทำการ export ข้อมูลที่ได้เป็น CIF (Crystallographic Information File) ออกมา จะได้ข้อมูลพื้นฐานสำหรับสร้างโมเดลเบื้องต้น เพื่อใช้ในการทำ Rietveld refinement

3.2) สร้างโมเดลเบื้องต้นแบบ manually โดยระบุข้อมูลพื้นฐาน เช่น space group, lattice constants และ atomic coordination ของเฟสตัวอย่าง โดยเลือกที่เมนูหลัก Analysis → Rietveld → Enter New Structure ระบุ ชื่อ, space group, unit cell และ atom ดังรูปข้างล่าง

Step 1 : Enter Title

Title:

Step 2 : Enter Space Group

Space Group: ...

Step 3 : Enter Unit Cell

a [?]: b [?]: c [?]:

alpha [?]: beta [?]: gamma [?]:

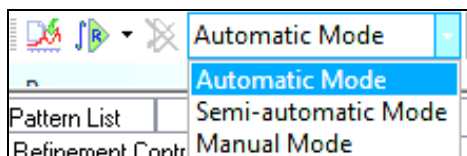
Step 4 : Enter Atoms

Element	Name	Wyckoff	x	y	z	sof	Biso
▶						1.00000	0.50000

Add new Atom Delete selected Atom Clear Atom List **OK** Cancel

3.3) ในกรณีที่มีข้อมูลของโมเดลแล้ว ที่บันทึกในรูปแบบของไฟล์ *.CIF ให้เลือก File
→ Insert → *.CIF ได้เลย

4) ทำการ Refine จนกระทั่งโมเดลที่ได้ตรงกันกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง โดยใช้ Automatic mode ในการ Refine เบื้องต้น สำหรับผู้ใช้งานเริ่มต้น ดังรูปข้างล่าง

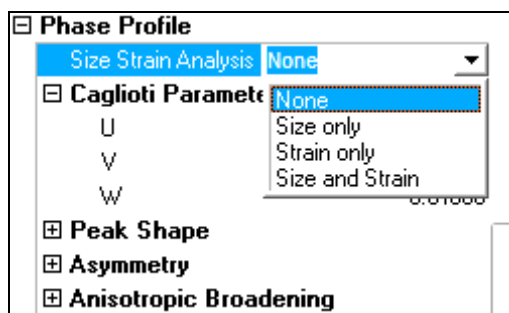


5) ขั้นตอนของการทำ Automatic refinement มักจะเริ่มจากการ refine “scale factor” → Background → Zero shift → Specimen Displacement → Lattice parameters → More background → Peak width → อื่น ๆ

6) หากต้องการหา Crystallite size และ Microstrain จะต้องมิตัวอย่างมาตรฐาน (Si) ที่ไม่มี broadening จากทั้ง Crystallite size และ Microstrain

7) ทำ Structure refinement ของตัวอย่างมาตรฐาน ให้จดบันทึกค่า u , v และ w ของตัวอย่างมาตรฐานเป็นตัวที่ใช้อ้างอิงในการหา Crystallite size และ Microstrain ของตัวอย่าง ไปใส่ในค่า U , V และ W ของตัวอย่าง

8) ทำการ Refine เพื่อหา Crystallite size และ Microstrain คู่มือหน้าต่างด้านขวามือ เลือก → คู่มือที่ phase profile → เลือกจากเมนูว่าจะหา Size only, Strain only หรือ Size and Strain ดังรูปข้างล่าง



9) ผลการ Refine จะแสดงค่า Microstrain หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ส่วนค่า Crystallite size หน่วยเป็นอังสตรอม

ภาคผนวก ข

PDF ของสารมาตรฐาน

Pattern : 01-074-2491		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
BaTiO ₃		2th	i	h	k	l
Barium Titanium Oxide <i>Also called:</i> Barium titanate		22.034	107	0	0	1
		22.249	202	1	0	0
		31.514	999	1	0	1
		31.669	601	1	1	0
		38.917	334	1	1	1
		44.940	154	0	0	2
		45.397	293	2	0	0
		50.699	40	1	0	2
		51.012	43	2	0	1
		51.117	54	2	1	0
		56.017	151	1	1	2
		56.310	294	2	1	1
		65.793	138	2	0	2
		66.148	72	2	2	0
		69.961	4	0	0	3
		70.392	27	2	1	2
		70.650	21	2	2	1
		74.442	51	1	0	3
		75.115	60	3	0	1
		75.198	61	3	1	0
		78.828	23	1	1	3
		79.488	45	3	1	1
		83.556	54	2	2	2
		87.430	7	2	0	3
		87.835	7	3	0	2
		88.160	8	3	2	0
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 233.23				
S.G. : P4mm (99)		Volume [CD] = 64.25				
a = 3.99240		Dx = 6.028				
c = 4.03090		l/lor = 7.45				
Z = 1						
<p>ICSD collection code: 028620 Temperature of data collection: REM TEM 23 C. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Deleted and rejected by: Delete: same as 81-2201, DH 6/01. Cancel: Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Venevtsev, Y.N., Bondarenko, V.S., Zhdanov, G.S., Chkalova, V.V., Stember, N.G., Kristallografiya, volume 6, page 375 (1961) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p>						
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F26=1000(0.0000,27)						

Pattern : 00-054-0179		Radiation = 1.540600					Quality : High				
La ₂ TiO ₅		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Lanthanum Titanium Oxide		11.203	7	1	1	0	*66.041	1	1	8	0
		15.550	1	0	2	0	66.945	1	4	4	2
		16.104	1	2	0	0	67.156	1	3	7	1
		17.522	4	1	2	0	68.515	2	5	3	2
		17.908	3	2	1	0	68.684	1	8	1	0
		22.453	4	2	2	0	69.140	5	1	6	2
		23.879	2	0	1	1	69.502	1	5	6	1
		24.773	16	1	3	0	69.975	1	6	5	1
		25.232	2	1	1	1	70.751	1	1	8	1
		25.502	78	3	1	0	70.864	1	3	8	0
		27.845	100	2	0	1	72.075	1	5	7	0
		28.541	48	2	3	0	72.277	6	6	2	2
		28.687	6	1	2	1	72.503	3	2	8	1
		28.944	26	2	1	1	72.720	3	7	4	1
		*28.944	26	3	2	0	73.892	1	3	6	2
		32.536	6	4	0	0	74.155	11	2	0	3
		32.727	24	0	3	1	74.711	1	2	1	3
		33.509	5	4	1	0	74.970	5	8	2	1
		33.745	8	1	3	1	*74.970	5	6	3	2
		33.959	4	3	3	0	75.448	1	1	9	0
		34.305	2	3	1	1	*75.448	1	3	8	1
		35.440	1	2	4	0					
		37.005	6	3	2	1					
		39.955	1	4	0	1					
		40.366	8	1	5	0					
		40.759	1	4	1	1					
		41.144	12	3	3	1					
		41.793	1	5	1	0					
		42.425	1	2	4	1					
		43.108	11	4	2	1					
		44.096	2	5	2	0					
		45.830	2	4	4	0					
		46.033	26	0	0	2					
		46.436	4	3	4	1					
		46.804	28	4	3	1					
		47.521	1	1	1	2					
		47.816	3	0	6	0					
		47.996	6	5	1	1					
		48.580	11	1	6	0					
		49.608	1	1	2	2					
		49.753	2	2	1	2					
		50.071	8	5	2	1					
		51.638	4	4	4	1					
		51.781	1	2	2	2					
		52.385	4	6	2	0					
		52.512	5	5	4	0					
		52.620	6	3	5	1					
		52.956	5	1	3	2					
		53.361	3	3	1	2					
		*53.361	3	5	3	1					
		54.180	11	1	6	1					
		54.335	2	3	6	0					
		55.039	19	2	3	2					
		55.255	9	6	0	1					
		*55.255	9	3	2	2					
		55.607	2	6	3	0					
		55.837	5	6	1	1					
		56.234	4	2	6	1					
		57.487	10	4	0	2					
		57.838	1	5	4	1					
		58.118	5	4	1	2					
		58.222	2	5	5	0					
		58.408	2	3	3	2					
		59.049	1	4	6	0					
		59.313	2	7	1	0					
		59.556	4	3	6	1					
		59.943	1	6	4	0					
		61.120	1	7	2	0					
		62.327	1	3	7	0					
		62.851	4	1	5	2					
		63.898	1	5	1	2					
		64.061	1	2	7	1					
		64.296	1	7	1	1					
		64.914	2	6	4	1					
		65.268	2	6	5	0					
		65.429	1	0	8	0					
		65.650	1	5	2	2					
		66.041	1	7	2	1					
Lattice : Orthorhombic		Mol. weight = 405.71									
S.G. : Pnam (62)		Volume [CD] = 494.23									
a = 10.99860		Dx = 5.452									
b = 11.40350		Z = 4									
c = 3.94050		l/lcor = 0.49									
a/b = 0.96449											
c/b = 0.34555											
Sample preparation : Sample was prepared by solid state reaction from La ₂ O ₃ and TiO ₂ at 1400 C for 12 hours and at 1550 C for 1 hour, [Novikova, A., Petrova, M., Grebenschikov Inst. of Silicate Chemistry, RAS, Russia].											
Color : White											
Melting point : 1710											
Temperature of data collection : Pattern taken at room temperature.											
Additional pattern : To replace 00-015-0335.											
Data collection flag : Ambient.											
Bubnova, R., Filatov, S., St. Petersburg State Univ., Russia., ICDD Grant-in-Aid (2002)											
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal									
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer									
SS/FOM : F30= 73(0.0105,39)		External standard : Al ₂ O ₃									

Pattern : 00-034-0133		Radiation = 1.540600					Quality : High				
BaTi ₂ O ₅		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Barium Titanium Oxide		10.718	9	2	0	0	62.463	12	-6	0	6
<i>Also called:</i> barium titanate, barium metaditanate		12.680	7	-2	0	1	63.045	5	4	2	3
		19.344	19	0	0	2	63.362	8	9	1	2
		19.893	4	-2	0	2	63.918	3	-3	1	6
		21.537	28	-4	0	1	64.219	10	10	0	2
		23.225	7	1	1	0	65.068	23	2	2	4
		24.246	6	2	0	2	65.224	25	-11	1	1
		25.632	100	4	0	1	65.546	35	-8	2	2
		28.287	86	-3	1	1	66.500	5	-12	0	1
		28.727	35	-2	0	3	66.693	7	-6	2	4
		29.200	23	0	0	3	67.098	19	1	1	6
		29.596	76	-1	1	2	67.362	25	-11	1	3
		30.764	59	3	1	1	67.523	20	6	0	5
		31.207	62	1	1	2	67.665	20	8	0	4
		31.909	28	-3	1	2	68.164	12	-8	2	3
		32.266	69	-4	0	3	*68.164	12	5	1	5
		32.581	28	6	0	0					
		33.480	17	2	0	3					
		34.008	4	-6	0	2					
		35.141	28	-5	1	1					
		35.520	8	5	1	0					
		36.201	9	6	0	1					
		36.627	5	-1	1	3					
		37.511	5	-5	1	2					
		37.906	33	-3	1	3					
		38.554	27	5	1	1					
		38.624	26	1	1	3					
		39.294	16	0	0	4					
		40.535	15	4	0	3					
		41.981	6	6	0	2					
		42.242	9	-5	1	3					
		42.743	3	-8	0	1					
		43.274	57	2	0	4					
		43.566	17	3	1	3					
		43.893	70	-8	0	2					
		44.833	35	7	1	0					
		44.982	32	-1	1	4					
		45.401	25	-6	0	4					
		46.100	53	0	2	0					
		47.252	7	1	1	4					
		*47.252	7	-8	0	3					
		47.372	6	8	0	1					
		48.313	5	-2	0	5					
		48.747	5	-5	1	4					
		48.929	5	-7	1	3					
		49.349	3	6	0	3					
		49.701	7	4	0	4					
		*49.701	7	0	0	5					
		50.430	10	0	2	2					
		50.700	30	5	1	3					
		51.437	8	-4	2	1					
		*51.437	8	4	2	0					
		52.040	6	3	1	4					
		52.668	7	8	0	2					
		52.943	12	7	1	2					
		53.400	20	-6	0	5					
		53.494	3	4	2	1					
		54.248	28	-3	1	5					
		*54.248	28	-10	0	1					
		54.348	28	-7	1	4					
		54.779	5	-9	1	2					
		55.248	20	-2	2	3					
		55.302	21	9	1	0					
		56.606	5	-5	1	5					
		57.137	7	-10	0	3					
		57.396	20	-4	2	3					
		57.576	19	6	2	0					
		57.918	3	6	0	4					
		58.903	3	5	1	4					
		59.138	10	10	0	1					
		59.514	5	8	0	3					
		*59.514	5	-4	0	6					
		59.638	5	4	0	5					
		60.544	7	0	0	6					
		61.270	3	-7	1	5					
		61.480	7	3	1	5					
		61.871	7	-9	1	4					
		62.131	7	0	2	4					
Lattice : Base-centered monoclinic		Mol. weight = 313.13									
S.G. : C2/m (12)		Volume [CD] = 610.03									
a = 16.91400		Dx = 5.114									
b = 3.93450		beta = 103.11									
c = 9.41220											
a/b = 4.29889		Z = 6									
c/b = 2.39222											
Sample preparation: The sample was prepared by fusing an equimolar mixture of Ba Ti O3 and Ti O2 at 1375 C for one hour, then quenching in water.											
Color: Light gray											
Structure: The structure of Ba Ti2 O5 was determined by Harrison (1956).											
Additional pattern: See ICSD 16634 (PDF 01-085-0476).											
Data collection flag: Ambient.											
Harrison, F., Acta Crystallogr., volume 9, page 495 (1956)											
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 11 (1984)											
Radiation : CuKa1		Filter : Monochromator crystal									
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer									
SS/FOM : F30= 90(0.0077,43)		Internal standard : FP W									

ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

รายชื่อบทความที่วิชาการได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Kamon-in, O., Pattanasiriwisawa, W., Yangthaisong, A., and Srilomsak, S. (2009). Structural Studies of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ using X-ray Absorption Near-edge Spectroscopy. **Journal of Physics: Conference Series**. 190: 012082.

Structural Studies of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ using X-ray Absorption Near-edge Spectroscopy

O. Kamon-in¹, W. Pattanasiriwisawa², A. Yangthaisong³ and S. Srilomsak^{1,*}

¹School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon ratchasima 30000, Thailand

²Synchrotron Light Research Institute, Nakhon ratchasima 30000, Thailand

³Department of Physics, Faculty of science, Ubonrajathanee University, Ubonratchathanee 34190, Thailand

*E-mail: sriloms@hotmail.com

Abstract. La-doped barium titanate ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$) is an important electronic ceramic material used in a wide variety of applications including in multilayer capacitor, transducers, ferroelectric thin film memories, and positive temperature coefficient resistor (PTCR). In this work, we investigated the changes of the local atomic structure around barium and titanium ions of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ compounds prepared by solid state reaction using X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectra at the Ti *K*-edge (4966 eV) and Ba *L_{III}*-edge (5247 eV) were analyzed. Our findings suggest that La^{3+} doping can modify the degree of covalency of the Ti-O bonds, but cause no change in the BaTiO_3 unit cell volume and the atomic coordinate around Ti^{4+} and Ba^{2+} ions.

1. Introduction

Barium titanate (BaTiO_3) is one of the most investigated materials since it was discovered around 1943. It is known that electrical properties of BaTiO_3 can be modified by doping. Donor-doped BaTiO_3 ceramics are widely used in many areas such as multilayer capacitors, transducers, ferroelectric thin film memories, and positive temperature coefficient resistor (PTCRs) heaters. Many studies have been done to investigate the effect of replacing the host atoms in BaTiO_3 with several kinds of doping ions; however, the understandings remain unsatisfactory. Recent works showed that XANES and EXAFS were powerful techniques for studying the structural change around a particular atom in a structure due to its sensitivity to the short range order. Researchers [1-2] found that the area under a small peak in the pre-edge region of the Ti *K*-edge XANES spectrum can be used as a measure of Ti-ion displacement from the centrosymmetry point in the ATiO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{etc.}$) structures. A recent XAS study of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ with $0 < x < 0.2$ showed that Ba^{2+} did not change its position with Sr^{2+} substitution; however Ti^{4+} was gradually displaced as Sr^{2+} doping level increased [3]. Stojanovic *et al.* [4] examined Nb^{5+} and Y^{3+} -doped BaTiO_3 with XANES as well as EXAFS. They reported that neither 0.4 mol% Y^{3+} doping on Ba^{2+} site nor 0.8 mol% Nd^{5+} doping on Ti^{4+} site introduced an important alternation in the local structure around Ti atom. Mastelaro *et al.* [5] investigated XANES spectra at the Ti *K*-edge of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ samples. They observed that the

pre-edge feature depended slightly on the La^{3+} concentration (x). Limpijumong *et al.* [6] studied the effect of Mn doping on the structure of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ systems. Their recent XANES study in [6] suggested that almost all of the Mn atoms occupied the Ti/Zr sites. While many XANES studies have been done on doped- BaTiO_3 and related compounds, no literature on La-doped BaTiO_3 has been reported. La-doped BaTiO_3 was shown to be suitable for making PTCR devices [7]. The objective of this work is to investigate the local atomic structure of La-doped BaTiO_3 samples using XANES technique. In particular, XANES spectra at Ti K -edge, Ba L_{III} -edge and La L_{III} -edge will be taken. Results of this study could provide additional information on the effect of La^{3+} doping on the BaTiO_3 structure.

2. Experimental

Barium carbonate (BaCO_3), Lanthanum oxide (La_2O_3) and Titanium oxide (TiO_2) were weighted to form $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ compositions with $0.0 < x < 0.5$. The raw materials were ground by an automatic mortar grinder for 30 minutes. The mixtures were subsequently calcined at 900°C in ambience atmosphere for 4 hours at a heating and cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Six $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ compositions, where $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.5 , were prepared. XRD patterns were obtained using a Bruker Model D5005 instrument with a rotating anode and CuK_α radiation at 40 kV and 40 mA and were scanned in the range of 20 - $80^\circ 2\theta$ with 0.02° step size and 0.2 second/step scan speed. XANES measurements were carried out at Beamline 8 (BL8) of the Synchrotron Light Research Institute (SLRI) in Thailand [8]. The double crystal monochromator Ge(220) was used to monochromatized the X-ray beam for the Ti K -edge and Ba L_{III} -edge. Each of the powdered samples was ground homogeneously in an agate mortar and filled in a 12 mm. x 6 mm. sample holder using a layer of one-sided sticky Kapton tape. The sample was placed between two ionization chambers. The front chamber was filled with Ar gas of 15 mbar, and the chamber behind the sample was filled with Ar gas of 80 mbar. The photon energy was calibrated using the first derivative of Ti and V foils at 4966 eV and 5465 eV, respectively. All XANES spectra were averaged and normalized using IFFFIT software version 1.2.11 Ravel & Newville [9].

3. Results and discussion

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns measured at room temperature of the $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.5) samples. It can easily be seen that the peak intensities of BaTiO_3 phase (the dash line) are systematically reduced with La doping. With increasing La doping level, the peak positions of this BaTiO_3 phase do not shift, and no peak splitting can be observed, suggesting that La-doping is unlikely to change the unit cell volume and crystal symmetry. In addition, with increasing

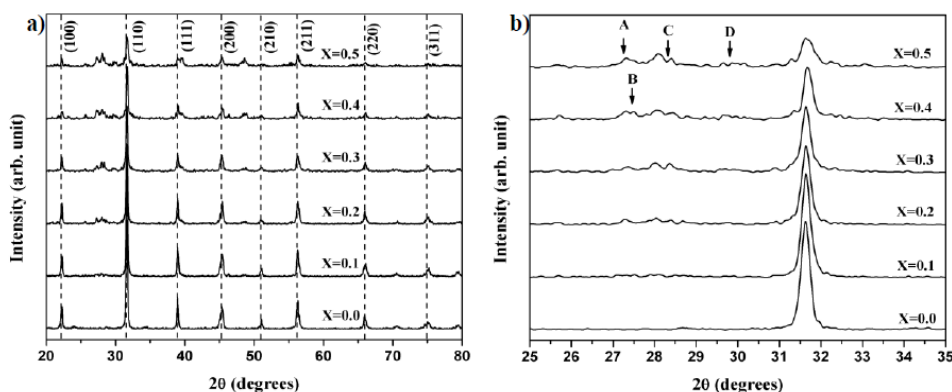


Figure 1 a) X-ray diffraction spectra for samples with varying La doping level showing peak positions of BaTiO_3 (dotted line). The spectra were collected over the 2θ range of 20° to 80° . b) Limited 2θ ranges are shown on an expanded scale for clarity.

La content, new peaks at $2\theta = 27-30, 40$ and 49 degrees become clearly detectable and grow in amount. These positions (denoted as A, B, C, and D) correspond to the highest peak intensity of La_2O_3 , TiO_2 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phases respectively. This finding is well according to that of Lin [10].

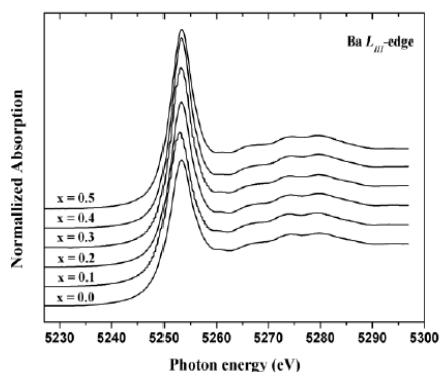


Figure 2 Barium L_{III} -edge XANES spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

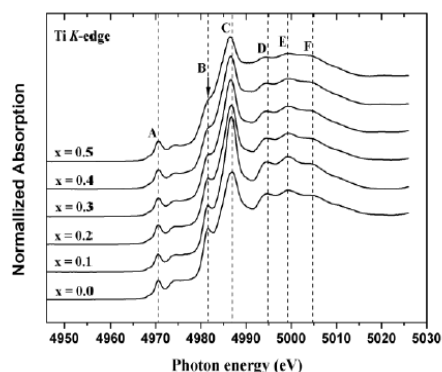


Figure 3 Titanium K -edge XANES spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Figure 2 demonstrates the XANES spectra of the Ba L_{III} -edge of the $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ samples. It is clear that the shape, position, and intensity of the main edge are almost identical at all La content, indicating that the local structure around Ba^{2+} in BaTiO_3 does not alter with La doping. This result is consistent with Somphon's [3] and Stojanovic *et al.*'s [4] findings on Sr^{2+} doped, Nb^{5+} doped and Y^{3+} doped BaTiO_3 systems. The Ti K -edge XANES spectra of the La-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ are illustrated in Figure 3. The Ti K -edge XANES spectrum of the pure (undoped) sample of this study has similar shape and intensity as shown in previous work [3, 4, 5]. Three interesting points can be observed from Figure 3. A first observation of Figure 3 reveals that the pre-edge peak (at position A) retains its position, shape, and intensity with La doping. The pre-edge peak is the most useful feature to elucidate the oxidation state and coordination number of Ti. Its energy position depends mainly on the Ti-oxidation state (which should be fixed at +4 in this experiment), whereas its intensity depends on the geometry around Ti. Since there is no change in both intensity and position of the Ti pre- K edge, we can conclude that La doping does not displace Ti ion from its centrosymmetry point [1, 2]. This finding is inconsistent with the previous findings by Somphon [3] and Mastelaro [5]. Both groups found that the intensity of the Ti pre-edge peak (position A) changed while the intensity of the main peak shoulder (as labeled B) remained the same with Sr doping on BaTiO_3 [3] and La doping on PbTiO_3 [5] systems. It is possible that the dopants in the previous work can change the local structure around Ti ion while La in this work can not. This is due to the fact that the ionic radius difference between the host and the dopant in this work is larger than those of previous works as tabulated in Table 1.

Table1. Ionic radius of host and doped ions in this works were taken from reference [12]

	host ion / radius	doped ion / radius	Ionic radius difference
This work	$\text{Ba}^{2+}/ 1.61 \text{ \AA}$ (CN=12)	$\text{La}^{3+}/ 1.36 \text{ \AA}$ (CN=12)	0.25 \AA
Somphon's work	$\text{Ba}^{2+}/ 1.61 \text{ \AA}$ (CN=12)	$\text{Sr}^{2+}/ 1.44 \text{ \AA}$ (CN=12)	0.17 \AA
Mastelaro's work	$\text{Pb}^{2+}/ 1.49 \text{ \AA}$ (CN=12)	$\text{La}^{3+}/ 1.36 \text{ \AA}$ (CN=12)	0.13 \AA

A second observation reveals that there are significant changes at the shoulder and location of the main peak (white line) as marked by positions B and C. The intensity of peak B decreases as La content increases. There is a slight shift of ~ 1 eV to lower energy with increasing La doping level. The peaks B and C are the main edge and represent the transition from 1s core electron state to an unoccupied 4p bound state of Ti and Ti-O covalent bonding character [11]. These changes of the shape and position of the white line indicate a change in the degree of covalency of Ti-O bonding by La-doping. This may be due to the fact that Ti containing-secondary phases of different Ti-O bonding characteristics formed and interfered with the scattering signals of the BaTiO₃ phase. This is consistent with the XRD results as we can see from the XRD patterns (Figure 2) that TiO₂, Ba₆Ti₁₇O₄₀, and La₂Ti₂O₇ have been formed indeed. The last observation of Figure 3 shows that the intensity of the peaks labeled D, E and F slightly decrease and become broaden with La doping. The origin of these peaks, which is called multiple scattering peaks, is due to the photoelectron scattering at the neighboring atoms located within several coordination shells around Ti. This feature is very complex; requires intensive computational refinements, and is a subject of future study.

Conclusion

Structural investigations of Ba_{1-x}La_xTiO₃ have been done using XRD and XAS techniques. The XRD results show that the unit cell volume of the BaTiO₃ structure does not change with increasing La content (because the peak positions of the main BaTiO₃ phase do not change as we change La doping level). The Ba *L*_{III}-edge XANES measurements show the shape, position, and intensity of the XANES spectra are almost identical at all La content, indicating that the local atomic structure around Ba²⁺ in BaTiO₃ does not alter with La doping. The Ti *K*-edge measurements show that there is no change in both intensity and position of the pre-edge peak, suggesting that La doping does not displace Ti ion from its centrosymmetry point. The analysis of the main Ti *K*-edge (the white line) indicates that La doping modifies the degree of covalency of the Ti-O bond slightly. We conclude from present findings that the local atomic structure around Ba and Ti atoms in the BaTiO₃ system does not change significantly with La doping. In other words, the added La ions do not form a solid solution with BaTiO₃, but are most likely to accumulate around the grain boundaries. However, further electron microscopy work needs to be done to confirm this hypothesis.

Acknowledgment. This research was financial supported by Synchrotron Light Research Institute (SLRI).

References

- [1] Kraizman V L, Navakovich A A, Vedrinskii R V and Timoshevskii V A, 1995 *Physical B*, **35** 208-209
- [2] Ravel B, Stern E A, Vedrinskii R I and Kraizman V L, 1998 *Ferroelectrics*, **206(1)** 407-430
- [3] Somphon W and Srilomsak S, 2008 *Advance Materials Research*, **55-57** 157-160
- [4] Stojanovic B C, Mastelaro V R, Paiva Santos C O and Varela J A, 2004 *Science of Sintering*, **36** 179-188
- [5] Mastelaro V R, Neves P P, Michalowicz A and Eiras J A, 2007 *X-ray Absorption Fine Structure XAFS13: 13th International conference*, **882** 496-498
- [6] Limpijumong S, Rujirawat S and Boonchun A, 2007 *Applied Physics Letters*, **90** 103113
- [7] Huang Z Z, 2002 *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, **13** 221-224
- [8] Klysubun W, Sombunchoo P, Wongprachanukul N, Tarawarakarn P, Klinkhico S, Chairapra J and Songsiriritthigul P, 2007 *Nucl Instum Meth. A*, **582** 87-89
- [9] Ravel B and Newville M, 2005 *J. Synchrotron Rad.*, **12** 537-541
- [10] Lin M H, Lu H Y, 2002 *Materials Science and Engineering A*, **323** 167-176
- [11] Luca V, Djajanti S, and Howe R F, 1998 *J. Physic. Chem. B*, **102 (52)** 10650-7
- [12] Atomistic Simulation Group, Department of Materials, Imperial college, "Radii for All species". Accessed on: June, 2009. Available at <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>>

ประวัติผู้เขียน

นายอ่อนลมี กมลอินทร์ เกิดเมื่อวันที่ 11 มิถุนายน พ.ศ. 2528 ที่จังหวัดหนองบัวลำภู สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนกุศจักรวิทยา อำเภอศรีบุญเรือง จังหวัดหนองบัวลำภู ในปี พ.ศ. 2541 ระดับชั้นมัธยมศึกษา จากโรงเรียนศรีบุญเรืองวิทยาคาร อำเภอศรีบุญเรือง จังหวัด หนองบัวลำภู ในปี พ.ศ. 2546 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2550

หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้ศึกษาต่อในระดับปริญญาโท ในสาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2550 โดย ได้รับทุนระดับบัณฑิตศึกษาจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในระหว่าง การศึกษาได้ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาเคลือบและเนื้อดินปั้นสำหรับอุตสาหกรรมสโตนแวร์ ทำให้ได้รับประสบการณ์เกี่ยวกับงานวิจัยและได้ศึกษาการลดต้นทุนการผลิตผลิตภัณฑ์สโตนแวร์ จึงทำให้ได้เรียนรู้หลักการการทำงานวิจัย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัยได้ อีกทั้งได้ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์วัสดุด้วยแสงซินโครตรอน ทำให้ได้รับการถ่ายทอด ความรู้ต่าง ๆ จากคณาจารย์เกี่ยวกับงานวิจัยที่ได้ศึกษา

ผู้วิจัยมีผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระดับนานาชาติจำนวน 1 เรื่อง ดังปรากฏ ในภาคผนวก ค.

ในปีการศึกษา 2553 ได้รับทุนระดับบัณฑิตศึกษา จากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาเคมี