

คาริน อ่อนขาว : โครงสร้างโดยรอบอะตอมสารเจือบางชนิดใน TiO_2 , BaTiO_3 และ CeO_2 ศึกษาโดยวิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอน (LOCAL STRUCTURES AROUND SOME IMPURITY ATOMS IN TiO_2 , BaTiO_3 AND CeO_2 STUDIED BY SYNCHROTRON X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY) อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร. ศาโรช รุจิรวรรณ, 129 หน้า.

งานวิจัยนี้เน้นการใช้ประโยชน์จากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์โดยใช้แสงซินโครตรอนเพื่อบ่งชี้ตำแหน่งของสารเจือในวัสดุที่มีอนุภาคขนาดเล็ก ในระบบที่ถูกเลือก 3 ชนิด ได้แก่ สารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยกำมะถัน สารประกอบแบเรียมไทเทเนตเจือด้วยแมงกานีส และสารประกอบซีเรียมออกไซด์เจือด้วยเหล็ก ทั้งนี้ การศึกษาสมบัติเบื้องต้นของวัสดุดังกล่าวโดยใช้วิธีทั่วไปไม่สามารถอธิบายตำแหน่งของสารเจือได้ดีเพียงพอ การศึกษาโดยวิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง

ในระบบของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยกำมะถันซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เป็นอนุภาคขนาดเล็ก พบว่า อะตอมของกำมะถันส่วนใหญ่อยู่ในรูปของไอออนลบซัลเฟต (SO_4^{2-}) และมีความเป็นไปได้สูงว่าจะเกาะอยู่บนผิวของอนุภาคผลึก นอกจากนี้ ยังไม่สามารถตรวจพบสารประกอบ $\text{TiS}_x\text{O}_{2-x}$ ซึ่งขัดแย้งกับความเชื่อของผู้วิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบางกลุ่ม

ในการศึกษาจุดก่อกำเนิดโดเมนที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของสารประกอบแบเรียมไทเทเนตเจือด้วยแมงกานีส ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า อะตอมของแมงกานีสเข้าไปอยู่ในตำแหน่ง Ti(1) และ Ti(2) ของโครงผลึกแบบเฮกซะโกนอลของแบเรียมไทเทเนต โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของการเจือแมงกานีส จึงน่าจะเชื่อได้ว่า แมงกานีสเป็นกุญแจสำคัญในการเหนี่ยวนำให้เกิดโดเมนขนาดเล็กที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลในสารประกอบแบเรียมไทเทเนตเจือด้วยแมงกานีส แม้ว่าสารประกอบแบเรียมไทเทเนตจะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่อุณหภูมิห้องก็ตาม

สำหรับการศึกษาอนุภาคของสารประกอบซีเรียมออกไซด์เจือด้วยเหล็ก ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำเจือจางด้วยสารแม่เหล็ก ในกลุ่มสารประกอบออกไซด์ พบว่า อะตอมของเหล็กก่อตัวเป็นโดเมนขนาดจุลอนุภาคในรูปของสารประกอบเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ในสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์เจือด้วยเหล็ก การค้นพบนี้ทำให้น่าเชื่อได้ว่า การอธิบายพฤติกรรมแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารประกอบออกไซด์ชนิดสารกึ่งตัวนำเจือสารแม่เหล็กตัวนี้ ควรรวมผลอันเกิดเนื่องจากการมีอยู่ของโดเมนขนาดเล็กของเหล็กออกไซด์ เข้าไปด้วย

จากผลการศึกษาทั้งสามระบบ แสดงให้เห็นว่า วิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอนเป็นตัวเลือกหนึ่งในการศึกษาตำแหน่งของสารเจือที่สนใจในวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับจุลภาค และสรุปได้ว่า วิธีการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ มีข้อได้เปรียบหลายประการ อาทิ มีขีดจำกัดในการตรวจสอบโครงสร้าง และความสามารถในการแยกแยะที่เหนือกว่าวิธีตรวจสอบมาตรฐานอื่น ๆ เช่น การศึกษาการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ และการศึกษาโดยใช้ลำอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

DARIN ONKAW : LOCAL STRUCTURES AROUND SOME IMPURITY
ATOMS IN TiO₂, BaTiO₃ AND CeO₂ STUDIED BY SYNCHROTRON
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY. THESIS ADVISOR : SAROJ
RUJIRAWAT, Ph.D. 129 PP.

X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

This work is focused on utilizing the synchrotron-based x-ray absorption spectroscopy (XAS) to pin-point the atomic location of doping atoms in nano-crystalline materials. Three systems of materials were selected for the investigation namely: S-doped TiO₂, Mn-doped BaTiO₃, and Fe-doped CeO₂. Characterizations of these nano-crystalline materials by standard methods failed to give satisfying result. On the other hand, XAS was shown to be the method of choice.

In S-doped TiO₂ photo-catalytic nanocrystal system, it was shown that the majority of sulfur atoms are in the form of (SO₄)²⁻, possibly attached to the surface of nanocrystals. The trace of TiS_xO_{2-x} alloys was undetected. This finding is contradicted to the standard believe in the major photo catalytic community.

In the study of Mn-doped BaTiO₃ nano-crystalline ferroelectric powder, the origin of hexagonal domains in Mn-doped BaTiO₃ ferroelectric powder was investigated. Mn atoms were found to reside in Ti(1) and Ti(2) hexagonal sites of BaTiO₃ regardless of what Mn concentration was. This suggests that Mn is the key component that induce the formation of sub-nano hexagonal domains in Mn-doped BaTiO₃, even though pure BaTiO₃ is tetragonal at room temperature.

For the investigation of Fe-doped CeO₂ oxide based diluted magnetic semiconductor nanocrystals, it was found that Fe atoms were in the form of Fe₂O₃ sub-nano domains in Fe-doped CeO₂ nanocrystalline samples. This finding suggests that the explanation of the room temperature ferromagnetic behavior of this oxide based diluted magnetic semiconductor should include the existing of Fe₂O₃ sub-nano domains.

From the results obtained from the three systems, it was demonstrated that the synchrotron-based XAS is suitable for the investigation of atomic location of the interested dopants in nanocrystal materials. It is concluded that, in special applications, XAS (when coupled with suitable calculation) provide more advantages such as better structural detection limit and better resolving resolution, over the standard characterization methods such as XRD and TEM.

School of Physics

Student's Signature_____

Academic Year 2010

Advisor's Signature_____