



## โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

**ชื่อโครงการ** โครงสร้างและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก  
เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย  
Structure and magnetism of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>  
by sol-precipitation method

**ชื่อนิสิต** นางสาวชญานิษฐ์ สุวรรณกุลภัทร์ **เลขประจำตัว** 5933402323

**ภาควิชา** ฟิสิกส์

**ปีการศึกษา** 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อโครงการ	โครงสร้างและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย
ชื่อนิสิต	ชญญนิษฐ์ สุวรรณกุลภัทร์
ภาควิชา	ภาควิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิร์ กาญจนวดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โฮดัก

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบได้ตรวจและรับรองรายงานฉบับนี้แล้ว



..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ฉัตรชัย ศรีนิติวรวงศ์)



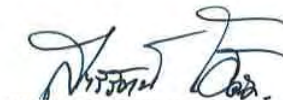
..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ฉัตร บวรรัตนารักษ์)

*Noravee Kanchanavatee*

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิร์ กาญจนวดี)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(รองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โฮดัก)

ชื่อโครงการ	โครงสร้างและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย
ชื่อนิสิต	ชญญนิษฐ์ สุวรรณกุลภัทร์
ภาควิชา	ภาควิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิร์ กาญจนวดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สตรียรัตน์ โยต์ค

### บทคัดย่อ

โครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ ( $\text{BaTiO}_3$ ) และที่เจือด้วยเหล็ก ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) ความเข้มข้นต่างกันโดยโมล ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ) ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า ผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  ใกล้เคียงกันประมาณ 4.02 อังสตรอมในทุก ๆ ความเข้มข้น การวิเคราะห์ที่ระนาบ (111) และ (200) ของข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum) ของระนาบ (111) ต่อ (200) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ของระนาบ (111) ต่อ (200) มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ขนาดของจุลผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงทำให้มีความเป็นเตตระโกนอลน้อยลง สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ Raman shift ที่  $305 \text{ cm}^{-1}$  ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีซึ่งพบว่า แนวโน้มของความสูงและพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่  $305 \text{ cm}^{-1}$  ลดลง แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นเตตระโกนอลน้อยลง และจากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก โดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer: VSM) พบว่า ผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์มีความเป็นเฟอร์โรแมกเนติก เนื่องจากเกิดช่องว่างของออกซิเจนทำให้  $\text{Ti}^{4+}$  เปลี่ยนเป็น  $\text{Ti}^{3+}$  ทำให้เกิดอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว และสปินรวมไม่เป็นศูนย์ และที่เจือด้วยเหล็กทุกความเข้มข้นแสดงสมบัติพาราแมกเนติก คาดว่าเกิดจากปริมาณของเหล็กที่เจือน้อยจนทำให้ไม่เกิดการคู่ควบกันของเหล็ก เมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นด้วย ในทางกลับกันความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือมีค่าลดลงพบว่าเมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่เหล็กแต่ละตัวมีอันตรกิริยากันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic)

**คำสำคัญ:** วิธีตกตะกอนของสารละลาย/แบเรียมไททาเนต

Project Title	Structure and magnetism of Fe-doped BaTiO <sub>3</sub> by sol-precipitation method
Author	Chanyanit Suwankullhaphat
Department	Physics
Academic Year	2019
Project Advisor	Assistant Professor Dr. Noravee Kanchanavatee
Co-Project Advisor	Associate Professor Dr. Satreerat Hodak

---

## ABSTRACT

BaTiO<sub>3</sub> (BTO) and BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTFO) powders with different Fe concentrations ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ) were synthesized by sol-precipitation method. X-ray diffraction (XRD), Raman scattering and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to study the effects of Fe doping on the crystal structure and magnetic properties. As  $x$  increases, the tetragonality decreased as can be seen from the increase of the full width at half maximum ratio of (111)/(200) and the decrease of the peak height ratio of (111)/(200). Accordingly, the height and area around 305 cm<sup>-1</sup> Raman peak decreases with increasing  $x$ . The transition from tetragonal to cubic is triggered by the decrease in the crystallite size. Ferromagnetic behavior is detected in BaTiO<sub>3</sub> whereas paramagnetic behavior is detected in every BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> sample.

**Keyword:** Sol-precipitation method / BTO/ Ferromagnetic

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือ แนะนำและให้คำปรึกษาจากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิร์ กาญจนวดี และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมโครงการรองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โอตค ที่ให้ความช่วยเหลือในส่วนของงบประมาณการทำวิจัย เครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ทำวิจัย รวมไปถึงความรู้ทางวิชาการ เทคนิคการทดลอง และวิธีการทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ จนทำให้โครงการนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร.ฉัตรชัย ศรีนิติวรวงศ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตน์รักษ์ คณะกรรมการสอบโครงการวิจัย ที่ช่วยตรวจสอบและให้คำแนะนำในการแก้ไขข้อผิดพลาดที่เจอในโครงการ

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตน์รักษ์ และคุณธีรโชติ ภากรโชติ ที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาธรณี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลือในการวัดสมบัติทางแม่เหล็ก

ขอขอบคุณคุณธนาวุฒิ เมธารินทร์ และคุณวิสิทธิ์ อมาตยกุลที่คอยช่วยเหลือในด้านการทดลอง และให้คำแนะนำที่ดีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณทุกกำลังใจจากครอบครัว และเพื่อน ๆ ที่ภาควิชาฟิสิกส์ ผู้ทำโครงการวิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า โครงการวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจทั้งนักศึกษา และนักวิจัยไม่มากก็น้อย หากมีจุดบกพร่องหรือข้อผิดพลาดประการใดต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย และพร้อมจะรับฟังเพื่อแก้ไขให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ฉ
สารบัญภาพประกอบ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 ทบทวนวรรณกรรม	1
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.4 ขอบเขตของการวิจัย	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎี	6
2.1 สมบัติและโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต	6
2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	8
2.2.1 ชนิดของรังสีเอกซ์	8
2.2.2 กฎของแบรกก์	9
2.2.3 ระนาบของผลึก	10
2.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก	10
2.3 รามานสเปคโตรสโคปี	11
2.3.1 ทฤษฎีรามานสเปคโตรสโคปี	11
2.3.2 เครื่องรามานสเปคโตรสโคปี	11
2.4 สมบัติทางแม่เหล็ก	12
2.4.1 แมกนีไทเซชัน	12
2.4.2 ประเภทของสมบัติทางแม่เหล็ก	13
2.5 การวิเคราะห์เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น	15
2.6 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย	15

	หน้า
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย</b>	17
3.1 การเตรียมสารละลายแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์และที่เจือด้วยเหล็กด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย	17
3.1.1 กำหนดความเข้มข้นของเหล็กที่ใช้ในการพิจารณาในงานวิจัย	17
3.1.2 พิจารณาหาวิธีกำจัดสารประกอบบางอย่างที่ไม่ต้องการ	19
3.2 การศึกษาโครงสร้างผลึก	20
3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	20
3.2.2 เทคนิครามานสเปคโตรสโคปี	20
3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น	21
<b>บทที่ 4 ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา</b>	22
4.1 ลักษณะทางกายภาพของผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์และที่เจือด้วยเหล็ก	22
4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก	23
4.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	23
4.2.2 เทคนิครามานสเปคโตรสโคปี	33
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็ก	36
<b>บทที่ 5 สรุปผลและแผนงานในอนาคต</b>	39
5.1 สรุปผล	39
5.2 แผนงานในอนาคต	39
<b>บรรณานุกรม</b>	40
<b>ภาคผนวก</b>	42
ภาคผนวก ก ฐานข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนต	44
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ความถดถอยแบบกำลังสองน้อยที่สุด	46
ภาคผนวก ค การประมาณด้วยฟังก์ชัน PseudoVoigt	47
ภาคผนวก ง การปรับข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) โดยใช้ Rietveld refinement ในโปรแกรม GSAS	53
ภาคผนวก จ การคำนวณค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือ	

## สารบัญภาพ

	หน้า	
รูปที่ 1.1	สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยโคบอลต์ความเข้มข้นต่าง ๆ	2
รูปที่ 1.2	สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยแมงกานีสความเข้มข้นต่าง ๆ	2
รูปที่ 1.3	สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ	3
รูปที่ 1.4	ความสามารถในเจือธาตุโลหะทรานซิชันใน $Ba(Ti_{1-x}M_x)O_{3-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส	3
รูปที่ 1.5	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้อบและความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ	4
รูปที่ 2.1	โครงสร้างแบบคิวบิกแบเรียมไททานेट	7
รูปที่ 2.2	การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบเรียมไททานेटจากอุณหภูมิสูงไปต่ำ	7
รูปที่ 2.3	การเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง	8
รูปที่ 2.4	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนระนาบผลึก	10
รูปที่ 2.5	การกำหนดความยาวด้านและมุมระหว่างด้านหน่วยเซลล์	10
รูปที่ 2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกเมื่ออุณหภูมิคงที่ของสารพาราแมกเนติก และสารไดอะแมกเนติก	13
รูปที่ 2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกของสารเฟอร์โรแมกเนติก	14
รูปที่ 2.8	หลักการทำงานของเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น	15
รูปที่ 3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์สารแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก	18
รูปที่ 3.2	ลักษณะทางกายภาพและสีของสารละลายสารละลายแบเรียมคลอไรด์ผสมกับไฮร่อนเตตระคอลไรด์ ซึ่งจะมีสีที่แตกต่างกันไปตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ	19
รูปที่ 3.3	ขั้นตอนการตรวจสอบสารแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก	19
รูปที่ 3.4	เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ BRUKER model D8 Advance	20
รูปที่ 3.5	เครื่อง Modular Raman spectrometers	20
รูปที่ 3.6	เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น	21
รูปที่ 4.1	ลักษณะทางกายภาพของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กก่อนที่จะนำไปผ่านขั้นตอนการกรอง	22
รูปที่ 4.2	ลักษณะทางกายภาพของผงแบเรียมไททานेटหลังผ่านขั้นตอนการกรอง	23
รูปที่ 4.3	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์	24
รูปที่ 4.4	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์ที่ผ่านการกรอง	25
รูปที่ 4.5	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์และที่เจือด้วยเหล็ก	25
รูปที่ 4.6	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก 80% โดยโมล	26



	หน้า
รูปที่ 4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ $a$ และปริมาตรหน่วยเซลล์ กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ 27
รูปที่ 4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ $a, c$ และปริมาตรหน่วยเซลล์ กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ 28
รูปที่ 4.9	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ ที่มุมการเลี้ยวเบนระหว่าง 17.5 องศาถึง 25 องศา 30
รูปที่ 4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงที่ระนาบ (111) และ (200) และอัตราส่วนความสูงสูงสุดที่ระนาบ (111) และ (200) กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ 30
รูปที่ 4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดจุลผลึกที่ระนาบ (110) และขนาดของจุลผลึกเฉลี่ยกับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ 32
รูปที่ 4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นเตตระโกนอลกับขนาดจุลผลึก 33
รูปที่ 4.13	โครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กด้วยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปี 33
รูปที่ 4.14	Raman shift ของแบเรียมไททาเนต 34
รูปที่ 4.15	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูง และพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่ประมาณ $305 \text{ cm}^{-1}$ กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ 34
รูปที่ 4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของจุลผลึกเฉลี่ย อัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200) และพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่ $305 \text{ cm}^{-1}$ 35
รูปที่ 4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ 36
รูปที่ 4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่าง ๆ 36
รูปที่ 4.19	วงฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ของแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ 37
รูปที่ 4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ และค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ 38
รูปที่ 4.21	ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก 38

## สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 3.1	แสดงปริมาณสารในหน่วยกรัมที่เปอร์เซ็นต์โดยโมลในการเจือเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ ในหน่วยกรัม	18
ตารางที่ 4.1	แสดงค่าไคสแควร์ ( $\chi^2$ ) และค่าเศษเหลือ (residuals: R) ที่ได้จากการปรับข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ กับฐานข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm)	27
ตารางที่ 4.2	แสดงรัศมีไอออนของไทเทเนียมและเหล็กที่มีเลขออกซิเดชันค่าต่าง ๆ	29

## บทที่ 1

### บทนำ

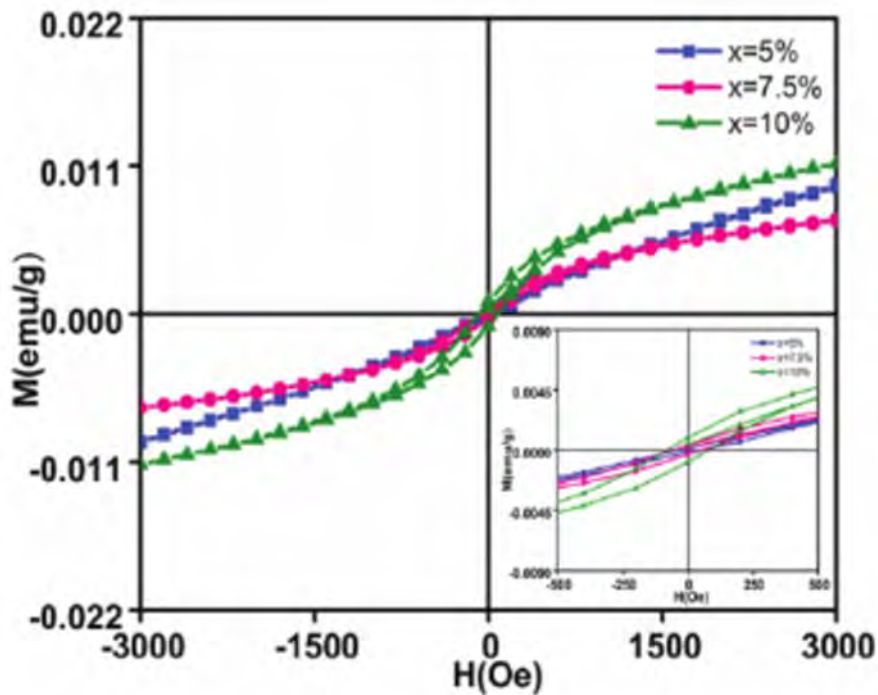
#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) เป็นสมบัติที่สารสามารถเกิดการโพลาไรเซชัน (spontaneous polarization) ได้เอง และสามารถเปลี่ยนได้โดยผลของสนามไฟฟ้า ในทำนองเดียวกันเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) เป็นสมบัติที่สารสามารถเกิดการแมกเนไทเซชัน (spontaneous magnetization) ได้เอง และสามารถเปลี่ยนได้โดยสนามแม่เหล็กภายนอก สารที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกพร้อมกันจะเรียกว่า สมบัติมัลติเฟอร์โรอิกแบบแมกเนโทอิเล็กทริก (magnetoelectric multiferroic) โดยผลของการคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กของสารแมกเนโทอิเล็กทริก ทำให้เกิดการควบคุมแมกเนไทเซชันของสารด้วยสนามไฟฟ้า หรือควบคุมโพลาไรเซชันของสารด้วยสนามแม่เหล็กได้ สามารถนำไปพัฒนาเป็นหน่วยความจำแบบสี่สถานะจากการรวมกันของบิตเชิงแม่เหล็กและบิตเชิงไฟฟ้าได้ จากหลักการดังกล่าวทำให้สารมัลติเฟอร์โรอิกมีศักยภาพในการเป็นวัสดุจัดเก็บข้อมูลประสิทธิภาพสูง ทั้งนี้การใช้สนามไฟฟ้าควบคุมแมกเนไทเซชันประหยัดพลังงานกว่าและมีความเร็วสูงกว่าใช้สนามแม่เหล็กควบคุม เพราะเกิดความร้อนน้อยกว่าและการเปลี่ยนทิศทางสนามไฟฟ้าทำได้เร็วกว่าการเปลี่ยนทิศทางของสนามแม่เหล็ก [1]

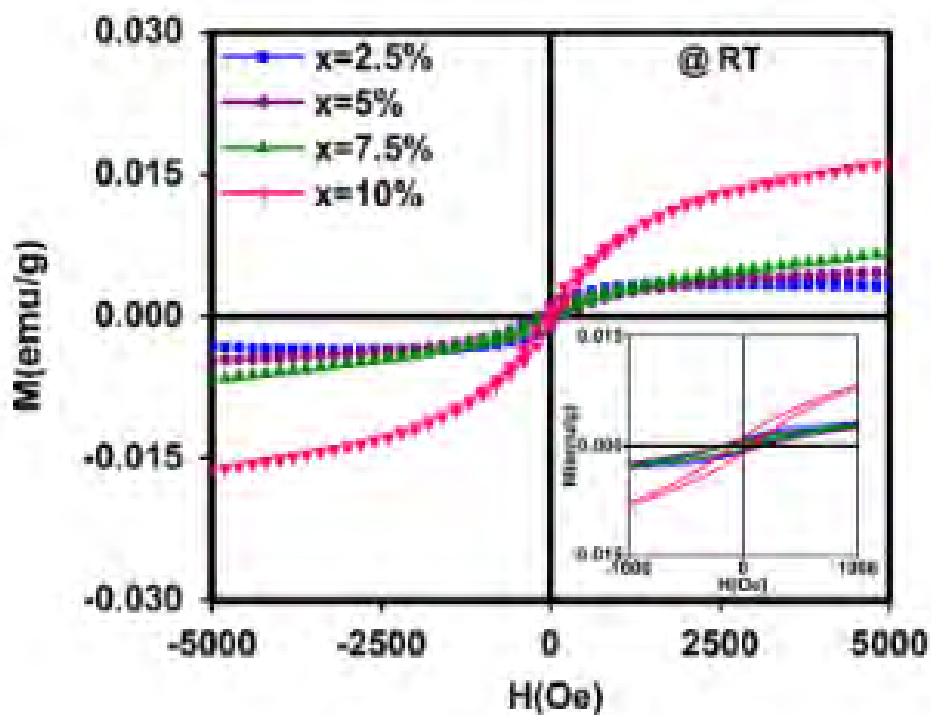
แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเมื่อเจือด้วยเหล็กจะทำให้มีสมบัติมัลติเฟอร์โรอิก นั่นคือมีทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาโครงสร้างและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารแบเรียมไททาเนตที่เจือธาตุเหล็กความเข้มข้นต่างกันโดยโมล ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย (sol-precipitation method)

#### 1.2 ทบทวนวรรณกรรม

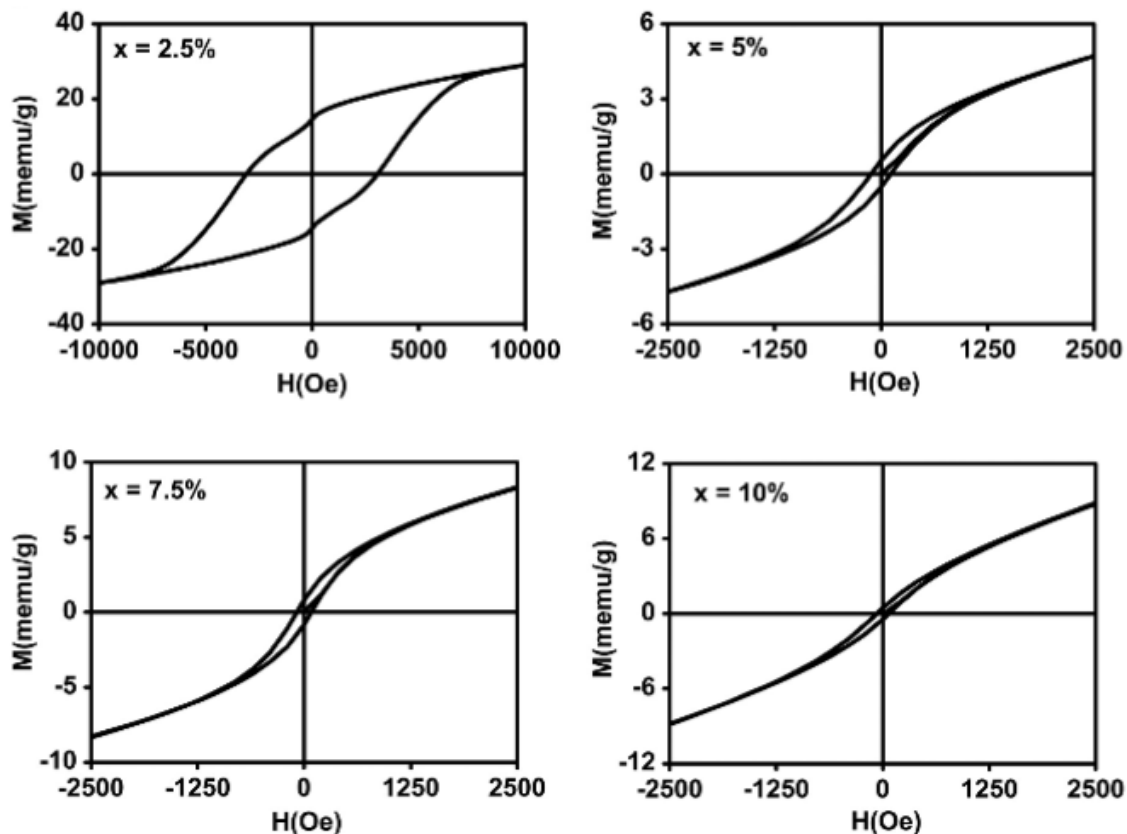
แบเรียมไททาเนตเป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) หรือมีสูตรทางโครงสร้างผลึกเป็น  $\text{ABO}_3$  เป็นวัสดุเซรามิกอย่างหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีโครงสร้างที่เข้าใจง่ายและมีองค์ประกอบทางเคมีที่เสถียร ทั้งนี้แบเรียมไททาเนตมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่น และมีสมบัติทางแม่เหล็กประเภทไดอะแมกเนติก (diamagnetic) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ไอออนของธาตุในโครงผลึกไม่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว โดยสามารถทำให้มีสมบัติทางแม่เหล็กประเภทเฟอร์โรแมกเนติกได้ด้วยการการเจือโลหะทรานซิชัน (transition metal) อาทิเช่น โคบอลต์ (Co) แมงกานีส (Mn) และ เหล็ก (Fe) [2-7] ดังแสดงในรูปที่ 1.1-1.3 โดยผลจากรูปดังกล่าวเป็นแบเรียมไททาเนตในรูปเซรามิกส์ทั้งหมด



รูปที่ 1.1 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานตที่เจือด้วยโคบอลต์ความเข้มข้นต่าง ๆ [5]

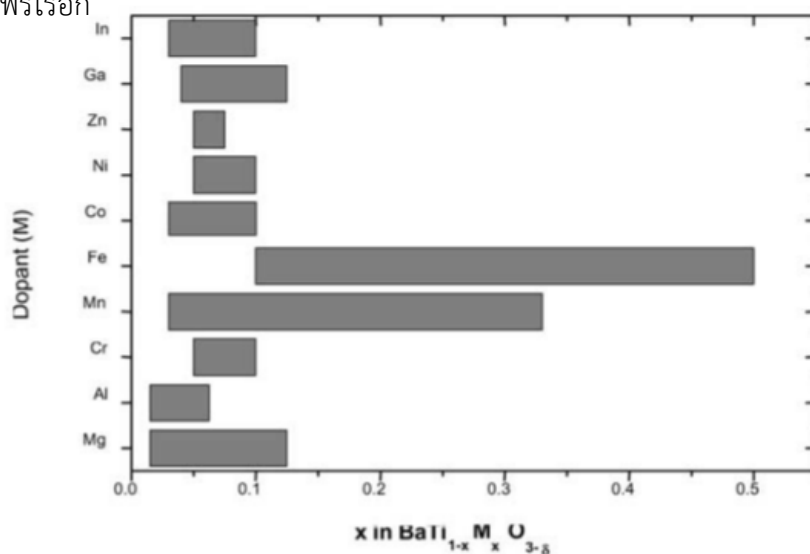


รูปที่ 1.2 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานตที่เจือด้วยแมงกานีสความเข้มข้นต่าง ๆ [6]



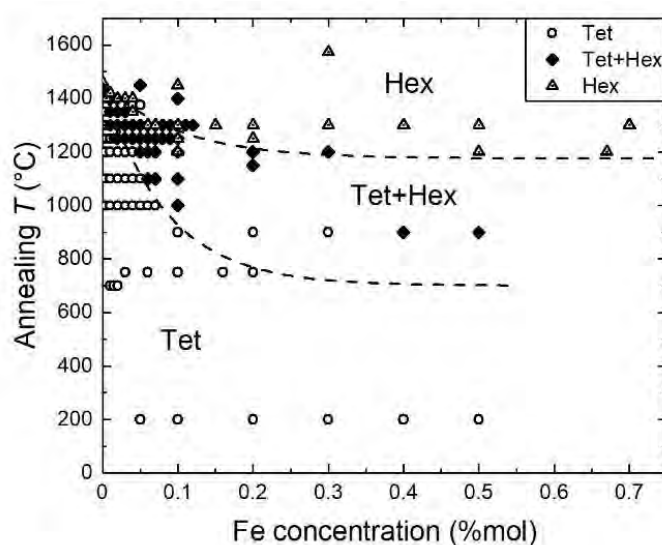
รูปที่ 1.3 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ [8]

นอกจากการทำให้เกิดสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก สาเหตุที่เลือกเหล็กเป็นสารเติมเจือ (dopant) เนื่องจากเหล็กสามารถละลายในแบเรียมไททานेटได้ดีส่งผลให้พบสารเจือปนที่มีความเป็นแม่เหล็ก เช่น  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  หรือ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ได้ยาก [9] ซึ่งทำให้แบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการศึกษาสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรอิก



รูปที่ 1.4 ความสามารถในการเจือธาตุโลหะทรานซิชันใน  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-d}$  ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส [9]

การสังเคราะห์แบเรียมไททานेटโดยทั่วไปจะทำที่อุณหภูมิสูง เช่น ปฏิกิริยาเคมีในสถานะของแข็ง (solid-state reaction) วิธีการเตรียมสารตั้งต้นจากพอลิเมอร์ (polymeric precursor method) การสังเคราะห์ทางเคมีเชิงกล (mechanochemical synthesis) [7] ทำให้เกิดการผสมกันของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลและเฮกซะโกนอลของแบเรียมไททานेट และเนื่องจากความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของสาร จึงทำให้ไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่าสมบัติความเป็นแม่เหล็กเกิดจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลหรือเฮกซะโกนอล ในขณะเดียวกันถ้าสังเคราะห์แบเรียมไททานेटที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้โครงสร้างแบบเตตระโกนอลเพียงแบบเดียว [10] ดังรูปที่ 1.5 ทั้งนี้ Fan Guangneng และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารแบเรียมไททานेटด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ซึ่งมีวิธีการเตรียมสารที่อุณหภูมิต่ำ แต่กลับพบว่าโครงสร้างที่ได้เป็นโครงสร้างแบบคิวบิก [11]



รูปที่ 1.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้อบและความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ [10]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารแบเรียมไททานेटเจือด้วยเหล็กเตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศปกติ

### 1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.3.1 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของผงแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่างกันโดยโมลซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลายด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี
- 1.3.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของผงแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่างกันโดยโมลซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย โดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น

#### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้จะครอบคลุมการสังเคราะห์ผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์และที่เจือด้วยเหล็กด้วยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย โดยเจือเหล็กที่ความเข้มข้น 5%, 10%, 20%, 40% และ 80% โดยโมล ตามลำดับ จากนั้นตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี และวัดสมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ข้อมูลและผลวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กของผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ที่ความเข้มข้นต่างกันโดยโมล ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย

1.5.2 ข้อมูลและผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะของผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ที่ความเข้มข้นต่างกันโดยโมล เตรียมโดยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย

1.5.3 ข้อมูลและผลวิเคราะห์ที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาคุณภาพวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

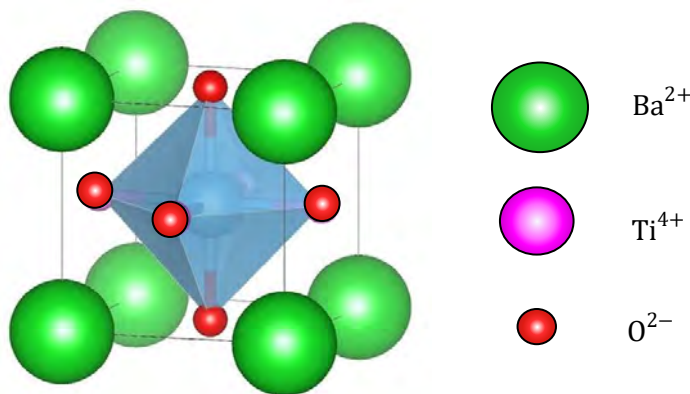
ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย ประกอบด้วยสมบัติและโครงสร้างของสารประกอบแบเรียมไททาเนต เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี สมบัติทางแม่เหล็ก และการวัดสมบัติแม่เหล็ก รวมทั้งวิธีการการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ผู้ทำโครงการงานวิจัยศึกษา

#### 2.1 สมบัติและโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต

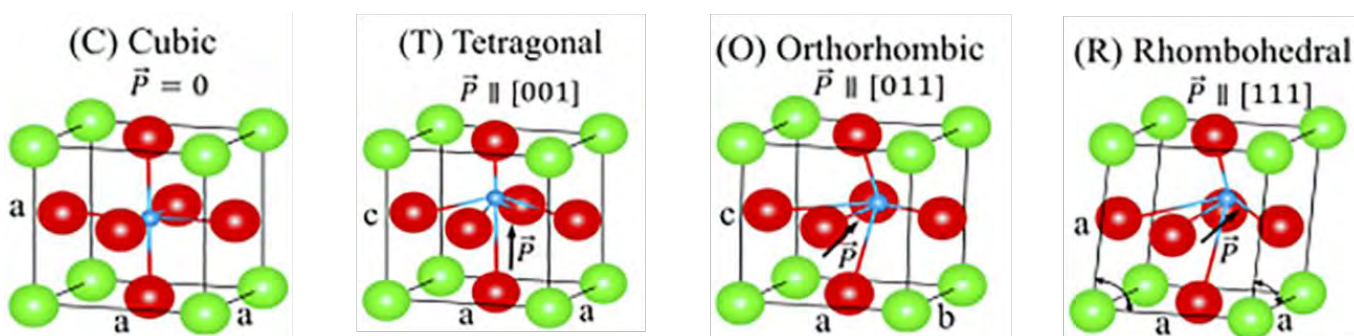
แบเรียมไททาเนต (Barium titanate:  $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่นักวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสนใจศึกษามานานกว่า 60 ปี ถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจากสหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น และรัสเซียเนื่องจากมีโครงสร้างที่ทำให้ศึกษาเข้าใจง่าย มีความเสถียรทางเคมีและทางกล สามารถเตรียมเป็นสารประกอบขึ้นมาได้ นอกจากนั้นยังแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอะแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง [7]

แบเรียมไททาเนตเป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) เป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ  $\text{ABO}_3$  โดยมี  $\text{Ba}^{2+}$  อยู่ตรงตำแหน่ง A มุมของหน่วยเซลล์ (ทรงกลมสีเขียว)  $\text{Ti}^{4+}$  อยู่ตรงตำแหน่ง B ที่กึ่งกลางของหน่วยเซลล์ และ  $\text{O}^{2-}$  อยู่ตรงตำแหน่งกลางของหน้าหน่วยเซลล์ (ทรงกลมสีแดง) ดังรูปที่ 2.1 โดยปกติโครงสร้างของแบเรียมไททาเนตจะขึ้นกับอุณหภูมิ ในสถานะของแข็งมีโครงสร้างผลึกเรียงจากอุณหภูมิสูงไปต่ำ ดังนี้ เฮกซะโกนอล (hexagonal) คิวบิก (cubic) เตตระโกนอล (tetragonal) ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1460 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลที่เสถียร ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และในช่วงอุณหภูมিরะหว่าง 10 ถึง 125 องศาเซลเซียสแบเรียมไททาเนตจะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  เท่ากัน มีค่าเท่ากับ 3.994 อังสตรอมและ  $c$  เท่ากับ 4.038 อังสตรอม อยู่ใน space group:  $P4mm$  แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงมาในช่วง 10 ถึง -90 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก และเมื่อลดอุณหภูมิมาน้อยกว่า -90 องศาเซลเซียส ส่งผลให้มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล [12]





รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบคิวบิกของแบเรียมไททานेट [10]



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึก (phase transitions) แบเรียมไททานेटจากอุณหภูมิสูงไปต่ำ [13]

เกือบทุกโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททานेटจะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ยกเว้นในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกที่ไม่มีความเป็นขั้วเกิดขึ้นในผลึกเมื่ออยู่ในสภาพไม่มีสนามไฟฟ้า โดยในโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดจากไอออนของแบเรียม ( $\text{Ba}^{2+}$ ) และไททานเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ) มีการเลื่อนตำแหน่งเมื่อเทียบกับไอออนของออกซิเจน ( $\text{O}^{2-}$ ) ทำให้ไอออนของไททานเนียมมีระยะกระจัดออกจากศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ดังรูปที่ 2.2 ส่งผลให้เกิดอิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ (electric dipole moment) และแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) เนื่องจากอะตอมของแบเรียม ( $\text{Ba}^{2+}$ ), ไททานเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ), และออกซิเจน ( $\text{O}^{2-}$ ) ในหน่วยเซลล์มีอิเล็กตรอนครบคู่เต็มทุกระดับชั้นพลังงาน (shell) จะทำให้โมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียส (L) โมเมนต์เชิงมุมที่เกิดจากสปินของอิเล็กตรอน (S) และโมเมนต์เชิงมุมรวม (J) มีค่าเป็นศูนย์ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กเป็นศูนย์ไปด้วย [14] ส่งผลให้สารแสดงสมบัติทางแม่เหล็กแบบไดอะแมกเนติก แต่จากหลายงานวิจัยพบว่าการเจือแบเรียมไททานेटด้วยโลหะทรานซิชันที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เช่น แมงกานีส (Mn) เหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สามารถทำให้แบเรียมไททานेटแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ได้ [15-18] โดยมีผลการยืนยันจากหลายงานวิจัยดังที่ได้กล่าวมาในบทที่ 1 ในโครงงานงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก

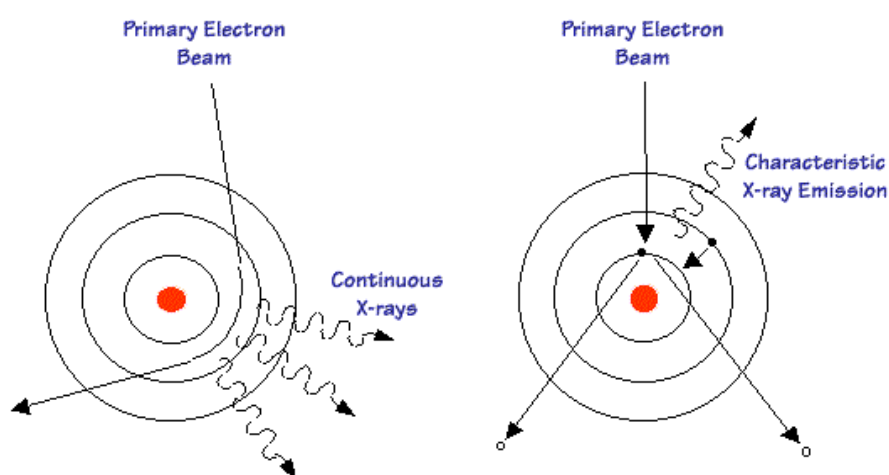
## 2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยอาศัยรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 0.5-2.5 อังสตรอม ตัวอย่างที่สามารถนำมาวิเคราะห์มีหลายรูปแบบ เช่น ผงละเอียด ฟิล์มหนา และฟิล์มบาง ผลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลที่มีอยู่ทำให้สามารถระบุได้ว่าตัวอย่างที่วิเคราะห์มีโครงสร้างผลึกเป็นอย่างไร สามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง และค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังเป็นวิธีการทดสอบแบบไม่ทำลาย (non-destructive testing) ทำให้ตัวอย่างที่ผ่านการวิเคราะห์สามารถคงสมบัติดั้งเดิมก่อนทดสอบ และไม่จำเป็นต้องทดลองในสุญญากาศ

### 2.2.1 ชนิดของรังสีเอกซ์

- รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง

รังสีเอกซ์เกิดจากการเร่งอนุภาคอิเล็กตรอนให้วิ่งชนอะตอมของเป้าโลหะ เมื่ออิเล็กตรอนมีความเร็วทั้งทิศทางและขนาดเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลัน จะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (continuous X-rays) ดังรูปที่ 2.4 หรืออาจเกิดในเครื่องเร่งอนุภาคพลังงานสูงที่อาศัยสนามแม่ไฟฟ้าในท่อสุญญากาศ นอกจากนี้ รังสีเอกซ์ยังสามารถเกิดจากการเปลี่ยนสถานะ (transition) ของอิเล็กตรอนวงนอกลงมาที่วงใน แล้วคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) [20]



รูปที่ 2.3 การเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง [19]

- รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ

รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะมีลักษณะพิเศษ คือมีลักษณะเป็นยอดแหลมบนเส้นสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมที่ถูกกระตุ้น จะมีค่าพลังงานที่แน่นอนตามชนิดของธาตุทำให้สามารถนำรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่ปลดปล่อยออกมาไปใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้

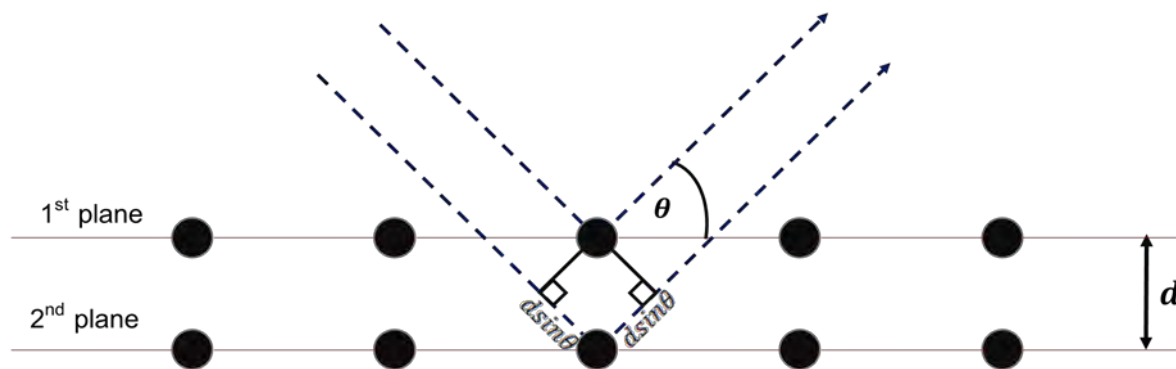
เมื่อยังอิเล็กตรอนพลังงานสูงเข้าไปใส่อะตอมเป้าชน ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงาน K ของอะตอมเป้าชนหลุดออกจากวงโคจร เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า เช่น L, M, N, ... จะลงมาแทนที่ในขณะที่มีการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน อะตอมก็จะคายพลังงานปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาแล้วย้ายตัวเองไปอยู่ชั้น K แทน เรียก K X-rays และเช่นเดียวกันสำหรับกรณีอนุกรมแอล (L-series) จะเป็นการแทนที่อิเล็กตรอนในชั้น L ที่หายไปด้วยอิเล็กตรอนจากชั้น M, N, ... และให้รังสีเอกซ์ที่เรียกว่า L X-rays ออกมา เป็นต้น ตามที่กล่าวมามีความเป็นไปได้ที่จะเกิดรังสีที่หลายความยาวคลื่น โดยความยาวคลื่นส่วนใหญ่ที่ใช้คือ  $K\alpha$  หรือรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น L ไปยังชั้น K ซึ่งมีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นอื่น [20]

### 2.2.2 กฎของแบรกก์

หลักการของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถอธิบายด้วยกฎของแบรกก์ เสนอโดยนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ W.H. Bragg และ W.L. Bragg มีแนวคิดที่สำคัญคือ ถ้าอะตอมในผลึกมีลักษณะการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเป็นชั้น ๆ โดยแต่ละชั้นคือระนาบของอะตอม และระนาบเหล่านี้สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าหนึ่งตกกระทบแล้วสะท้อนบนระนาบของผลึก จะเกิดการแทรกสอดกันของคลื่นทั้งสองขบวน ถ้าความต่างระหว่างเส้นทางเดิน (path difference) ของรังสีที่สะท้อนระหว่างระนาบมีค่าต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันทำให้ได้ความเข้มของรังสีมากที่สุด [21] แสดงได้ดังสมการ

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ	$d$	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก หรือ d-spacing
	$\theta$	คือ มุมตกกระทบกระทำกับระนาบผลึก
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
	$n$	คือ เลขจำนวนเต็ม



รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนระนาบผลึก [21]

### 2.2.3 ระนาบของผลึก (Crystal planes)

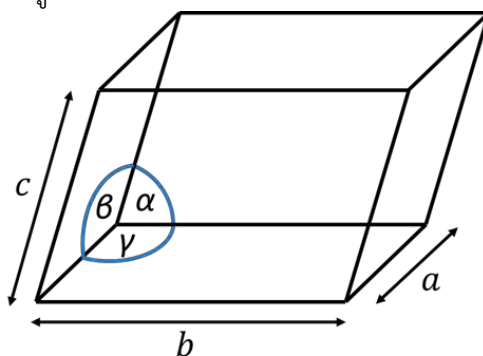
ระนาบของผลึกสามารถแสดงได้ด้วยดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เมื่อนำเอาหน่วยเซลล์ (unit cell) หลาย ๆ หน่วยเซลล์มาเรียงต่อกันจะเห็นว่า อะตอมจัดเรียงตัวเหมือนกับการจัดของระนาบที่วางขนานกันและซ้ำกันอย่างต่อเนื่องไม่มีที่สิ้นสุด แต่ละระนาบจะอยู่ห่างเท่ากัน นอกจากนี้ อาจจะมองการจัดของอะตอมชุดเดียวกันนี้เหมือนกับระนาบซ้ำ ๆ ที่ห่างจากกัน ซึ่งมีส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [22]

เพื่อให้เกิดความชัดเจนในการบ่งบอกระนาบใด ๆ จึงต้องกำหนดวิธีระบุชื่อชุดระนาบด้วยดัชนีมิลเลอร์ ซึ่งมีหลักการ ดังนี้

1. เลือกระนาบที่ไม่ตัดผ่านจุดอ้างอิง (0, 0, 0)
2. หาจุดที่ระนาบตัดแกน ค่าของจุดตัดแกนดังกล่าวทำให้เป็นเศษส่วนกลับ
3. ทำให้เป็นเลขจำนวนเต็มทีละตัว และมีค่าน้อยที่สุด
4. เขียนตัวเลขที่ได้ในวงเล็บเรียงต่อกันโดยไม่มีเครื่องหมายใด ๆ คั่นเป็น  $(hkl)$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ ถ้าตัวเลขที่ได้ติดลบ ให้ขีดเส้นไว้เหนือตัวเลขนั้น

### 2.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จะใช้ความสัมพันธ์ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) และดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งบ่งบอกระนาบการเลี้ยวเบน (diffraction planes) ในการหาแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ต่าง ๆ โดยกำหนดตัวแปรความยาวด้านของหน่วยเซลล์และมุมระหว่างด้านตามรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การกำหนดความยาวด้านและมุมระหว่างด้านหน่วยเซลล์ [21]

สำหรับในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตแบบคิวบิกและแบบเตตระโกนอล ในโครงสร้างแบบคิวบิกจะพบว่า  $a = b = c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ส่วนโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะพบว่า  $a = b \neq c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นไปตามสมการที่ 2.2 และ 2.3 เมื่อ  $h$   $k$  และ  $l$  คือ ดัชนีมิลเลอร์ สำหรับโครงสร้างแบบคิวบิก

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

โดยสมการทั้งสองสมการนี้จะใช้วิเคราะห์ผลโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในบทที่ 4

## 2.3 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

### 2.3.1 ทฤษฎีรามานสเปกโตรสโคปี (Theory of Raman spectroscopy)

Raman scattering เกิดขึ้นได้โดยใช้ลำแสงโมโนโครมาติกที่มีความเข้มสูง เช่น ลำแสงเลเซอร์ (laser beam) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งแสง แสงส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้ แต่จะมีแสงส่วนน้อยบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางด้วยการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) แต่มีการชนส่วนน้อยอีกส่วนหนึ่งคือ การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ไปเล็กน้อย เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) เมื่อก้าวถึงปรากฏการณ์ของการเกิดกระเจิง การดูดกลืนแสงหรือโฟตอนเริ่มต้น และการให้อิมิสชันของการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น เป็นกระบวนการเกิดอย่างต่อเนื่อง ประสิทธิภาพของการเกิดอันตรกิริยานี้ขึ้นอยู่กับอเล็กตรอนในโมเลกุลถูกรบกวน หรือ distorted ได้ง่ายเพียงใด คุณสมบัตินี้เรียกว่า polarizability ถ้า polarizability ของโมเลกุลเปลี่ยนไปในระหว่างการสั่นของโมเลกุล จะมีผลต่อการเกิด Raman shift ของโฟตอนจากการเกิดอันตรกิริยาหรือโฟตอนเริ่มต้นด้วยพลังงาน  $h\nu_L$

ดังนั้น โมเลกุลที่ทำให้แสงโมโนโครมาติกเกิดการกระเจิงแล้วเกิด Raman shifted lines ได้โมเลกุลนั้นจะต้องเกิดการสั่นแล้วทำให้ polarizability ของสารนั้นเปลี่ยนไป [23]

### 2.3.2 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectrometer)

องค์ประกอบของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์นั้น ส่วนที่สำคัญคือส่วนจะสามารถวัดแสงที่กระเจิงได้ ซึ่งโดยปกติแล้วเป็นแสงที่มีน้อย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาแหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูงๆ อย่างไรก็ตาม เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ก็ประกอบด้วยอุปกรณ์หลัก 3 ส่วน [23] ดังนี้

1. แหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูง
2. ระบบใส่สารตัวอย่าง (sample illumination system)
3. เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่เหมาะสม

## 2.4 สมบัติทางแม่เหล็ก

### 2.4.1 แมกนีไทเซชัน

เมื่อมีวัสดุแม่เหล็กมาเกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็ก จะศึกษาถึงปริมาณที่เกี่ยวข้องกับวัสดุแม่เหล็ก คือ แมกนีไทเซชัน (magnetization,  $M$ ) นิยามไว้ว่าเป็นโมเมนต์แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.4)$$

แมกนีไทเซชัน เป็นสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดขึ้นกับโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล ที่ประกอบเป็นวัสดุนั้น และยังขึ้นกับอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กด้วย [29] เมื่อมีวัสดุแม่เหล็กเข้ามาเกี่ยวข้องแล้ว ความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็ก (magnetic field,  $H$ ) ภายนอกที่ให้กับวัสดุกับความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (flux density,  $B$ ) จะเปลี่ยนไปโดยต้องรวมแมกนีไทเซชัน ( $M$ ) เข้าไปด้วย ในระบบ SI จะสัมพันธ์กันตามสมการ

$$B = \mu_0(M + H) \quad (2.5)$$

ในทางปฏิบัติมักจะนิยมให้สนามแม่เหล็กจากภายนอกที่ให้เข้าไปกับวัสดุเป็น  $H$  จากนั้นเมื่อวัดการตอบสนองทางแม่เหล็กของวัสดุนั้น ๆ จะได้ออกมาในรูปของ  $B$  หรือ  $M$  จึงมีการนิยามปริมาณเพิ่มเติม ได้แก่ ค่าความซึมซาบแม่เหล็ก (magnetic permeability) และ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility)

ค่าความซึมซาบแม่เหล็ก ( $\mu$ ) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็ก นิยามไว้ว่า

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.6)$$

ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก ( $\chi$ ) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็ก ซึ่งนิยามไว้ว่า

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.7)$$

ทั้งค่า  $\mu$  และ  $\chi$  เป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุไม่ใช่ค่าคงที่ ปริมาณทั้งสองขึ้นกับอุณหภูมิและสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) โดยทั่วไปวัสดุใด ๆ ก็ตามที่มีค่า  $\mu$  และ  $\chi$  น้อยมาก จะจัดว่าไม่ใช่วัสดุแม่เหล็ก ดังนั้นวัสดุแม่เหล็กประเภทต่าง ๆ สามารถแบ่งออกได้ตามค่าของ  $\mu$  และ  $\chi$  ดังนี้

1. ในสุญญากาศจะได้ว่า  $\chi = 0$  เพราะไม่มีวัสดุ และ  $\mu = 1$  เสมอ
2. ไดอะแมกเนติก  $\chi$  มีค่าติดลบน้อย ๆ ส่วน  $\mu < 1$  เพียงเล็กน้อย
3. พาราแมกเนติก  $\chi$  มีค่าเป็นบวกน้อย ๆ และ  $\mu > 1$  เพียงเล็กน้อย
4. เฟอร์โรแมกเนติก  $\chi$  และ  $\mu$  มีค่าเป็นบวกมาก ๆ และทั้งสองค่าเป็นฟังก์ชันของ  $H$

## 2.4.2 ประเภทของสมบัติทางแม่เหล็ก

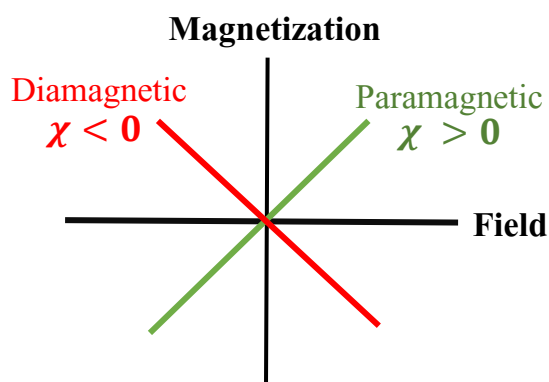
- **สารพาราแมกเนติก** เป็นสารที่มีแมกนีไทเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก โดยเป็นผลจากสปินและโมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอน เป็นสมบัติที่เกิดในสารที่อิเล็กตรอนเติมเต็มระดับชั้นพลังงานไม่ครบ โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังแสดงในสมการที่ 2.8 หรือดังแสดงด้วยเส้นสีเขียวในรูปที่ 2.6

$$M = \chi H \quad (2.8)$$

เมื่อ  $M$  คือ แมกนีไทเซชัน (magnetization)  
 $H$  คือ สนามแม่เหล็กภายนอก (applied magnetic field)  
 $\chi$  คือ ความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility)

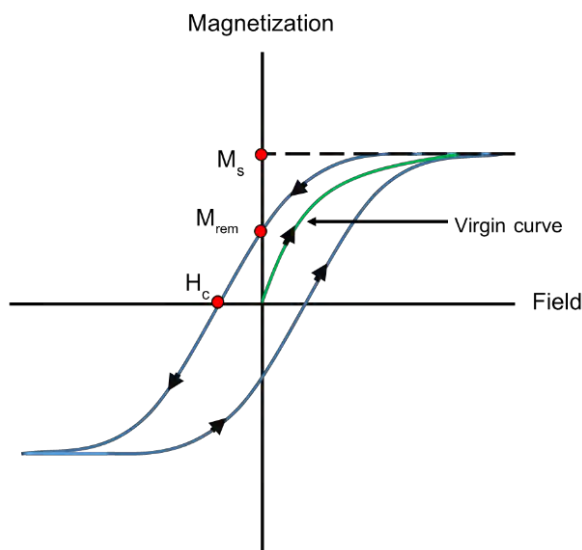
สำหรับสารพาราแมกเนติก  $\chi > 0$

- **สารไดอะแมกเนติก** เป็นสารที่มีแมกนีไทเซชันในทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก โดยเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ของออร์บิทัล (orbital moment) จากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กภายนอก เป็นสมบัติทางแม่เหล็กของสารที่อิเล็กตรอนเติมเต็มระดับชั้นพลังงานครบ ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังแสดงในสมการที่ 2.8 เช่นเดียวกับสารพาราแมกเนติก แต่มีค่า  $\chi < 0$  ดังแสดงด้วยเส้นสีแดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกเมื่ออุณหภูมิคงที่ของสารพาราแมกเนติก (เส้นสีเขียว) และสารไดอะแมกเนติก (เส้นสีแดง)

- **สารเฟอร์โรแมกเนติก** เป็นสารที่มีความเป็นแม่เหล็กสูงสุดในบรรดาสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก สารเฟอร์โรแมกเนติก มีความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกในรูปแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 (อุณหภูมิคงที่) โดย virgin curve ดังแสดงด้วยเส้นสีเขียว คือเส้นที่เริ่มต้นจากจุดกำเนิด ซึ่งมีแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกเท่ากับศูนย์



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกของสารเฟอร์โรแมกเนติก [21]

โดยจะพบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวของสารเฟอร์โรแมกเนติก แตกต่างจากสารประเภทพาราแมกเนติก และไดอะแมกเนติกที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงตัดจุดกำเนิด ทำให้มีปริมาณที่เกี่ยวข้องกับสารเฟอร์โรแมกเนติกได้แก่

แมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization หรือ  $M_s$ ) คือ ขนาดของแมกนีไทเซชันสูงสุดในสาร เป็นสมบัติจากภายในของสาร (intrinsic property) กล่าวคือ เป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับเส้นทางการเปลี่ยนแปลงระหว่างแมกนีไทเซชันภายในตัวสารและสนามแม่เหล็กภายนอกเกิดขึ้นเมื่อสารเฟอร์โรแมกเนติกได้รับสนามแม่เหล็กภายนอกที่มากพอที่จะทำให้โดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) เรียงตัวไปทางเดียวกันกับสนามทั้งหมด

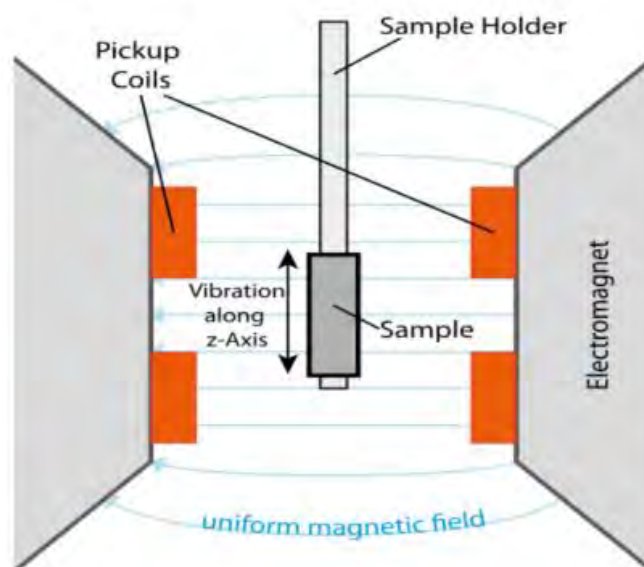
เรมานেন্টแมกนีไทเซชัน (remanent magnetization หรือ  $M_{rem}$ ) คือ ขนาดของแมกนีไทเซชันเมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกมีขนาดเท่ากับศูนย์ เป็นสมบัติจากภายนอกของสาร (extrinsic property) กล่าวคือ เป็นสมบัติที่ขึ้นกับเส้นทาง เช่น ค่าเรมานेंटแมกนีไทเซชันที่ได้หลังจากสารเฟอร์โรแมกเนติก ถึงแมกนีไทเซชันอิ่มตัวแล้วจะมีค่าสูงกว่าและก่อนสารเฟอร์โรแมกเนติก ถึงแมกนีไทเซชันอิ่มตัว

สนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field หรือ  $H_c$ ) คือ ขนาดของสนามแม่เหล็กภายนอก ที่ทำให้แมกนีไทเซชันของสารเฟอร์โรแมกเนติก ถูกลบล้าง หรือมีค่าเท่ากับศูนย์ เป็นสมบัติจากภายนอกของสารเช่นเดียวกับเรมานेंटแมกนีไทเซชัน



## 2.5 การวิเคราะห์เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer: VSM)

การวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น มีหลักการทำงานโดยนำสารตัวอย่างที่มีสมบัติแม่เหล็กไปอยู่ภายในสนามแม่เหล็กสม่ำเสมอ เพื่อให้สารแสดงสมบัติแม่เหล็ก (magnetize) ด้วยวิธีการสั่นตัวอย่างในบริเวณใกล้กับขดลวดตรวจวัด (pickup coils) จะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำแรงดันไฟฟ้า (electromotive force) ขึ้นที่ขดลวดตรวจวัด ตามกฎการเหนี่ยวนำของฟาราเดย์ (Faraday's law of induction) ดังรูปที่ 2.8 โดยขนาดของแรงดันจะขึ้นอยู่กับค่าแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่าง แอมพลิจูดการสั่น และความถี่ของการสั่น เมื่อทราบแรงดันไฟฟ้าเหนี่ยวนำดังกล่าวก็สามารถคำนวณกลับเพื่อหาค่าแมกนีไทเซชันของสารได้ การทำงานของเครื่องวัดจะถูกควบคุมโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป (applied field) จึงสามารถใช้ตรวจสอบสภาพความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างได้ [22]

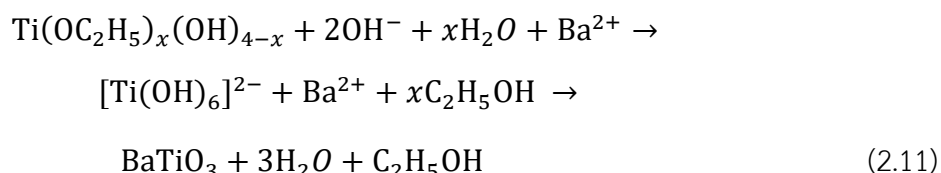
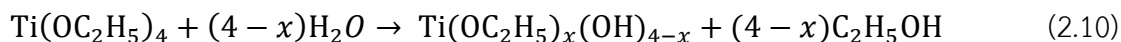
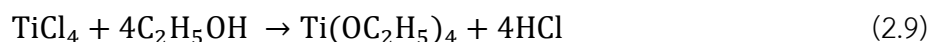


รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น [24]

## 2.6 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method)

วิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ถูกพัฒนามาเพื่อสังเคราะห์สารแบเรียมไททาเนตให้อยู่ในผงขนาดนาโนเมตร ซึ่งสารลดแรงตึงผิวเป็นสิ่งจำเป็นในการสังเคราะห์เช่นกัน Fan Guangneng และคณะ ทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตในรูปอนุภาคนาโนผลึกเดี่ยวด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) โดยที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว และไม่ต้องใช้ความร้อนเพิ่มเติม เช่น การเผาหรือหลอม กระบวนการนี้ค่อนข้างคล้ายกับกระบวนการโซล-เจล อย่างไรก็ตามแบเรียมไททาเนตในรูปอนุภาคนาโนผลึกเดี่ยวสามารถคงรูปอยู่ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส และมีสภาพความเป็นต่าง

มากกว่าเจลในรูปอสัณฐาน (amorphous) ที่มักเกิดขึ้นกระบวนการโซล-เจล ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลายเป็นไปดังรูปที่ 2.11 โดยที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังนี้



ในสมการที่ 2.9 เมื่อผสม  $\text{TiCl}_4$  กับเอทานอลจะมี  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  เกิดขึ้น จากนั้นเติมน้ำให้เหมาะสม สารตั้งต้นทั้งหมดจะกลายเป็น  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_{4-x}$  และ  $(4-x)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ซึ่งเป็นหมู่กลุ่มอัลคอกไซด์ไฮโดรไลซ์ ดังสมการที่ 2.10 ในสภาพที่เป็นต่างอย่างรุนแรงไฮดรอกไซด์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับไททานเนียมไอออนผ่านการจัดเรียงอิเล็กตรอนใหม่เพื่อสร้าง  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  และเอทานอล เนื่องจากปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic reaction) จากนั้นแบเรียมไททานเตไอออนจะรวมกับ  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  เพื่อสร้างแบเรียมไททานเตต ดังสมการที่ 2.11 จากปฏิกิริยาทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  เป็นสารตั้งต้นที่เกิดเจลที่มีประจุลบผ่านการทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล โดยมีแบเรียมไททานเตตไอออนเป็นตัวปรับสมดุลประจุ

วิธีการทางเคมีแบบเปียกด้วยการตกตะกอนโซลมีข้อดีกว่ากระบวนการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย ปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นในระดับอะตอมซึ่งให้สารผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปอนุภาคนาโนที่มีการตกผลึกสูง สัดส่วนปริมาณสารเหมาะสม ดังนั้น แบเรียมไททานเตตไอออนจึงสามารถทำปฏิกิริยาจนกลายเป็นเนื้อเดียวกับไททานเนียมเตตระคลอไรด์ และเกิดเป็นแบเรียมไททานเตตที่มีอนุภาคนาโน ผลึกเดี่ยว ซึ่งสามารถคงรูปอยู่ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส อีกทั้งมีโครงสร้างแบบคิวบิก และมีแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  เท่ากับ 4.035 อังสตรอม [11]

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมไททานเตบรียูทและที่เจือด้วยเหล็กโดยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ขั้นตอนการวิเคราะห์จะนำเสนอเรื่องการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) และการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่งสั่น (vibrating sample magnetometer: VSM)

#### 3.1 การเตรียมสารละลายแบเรียมไททานเตบรียูทและที่เจือด้วยเหล็กด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method)

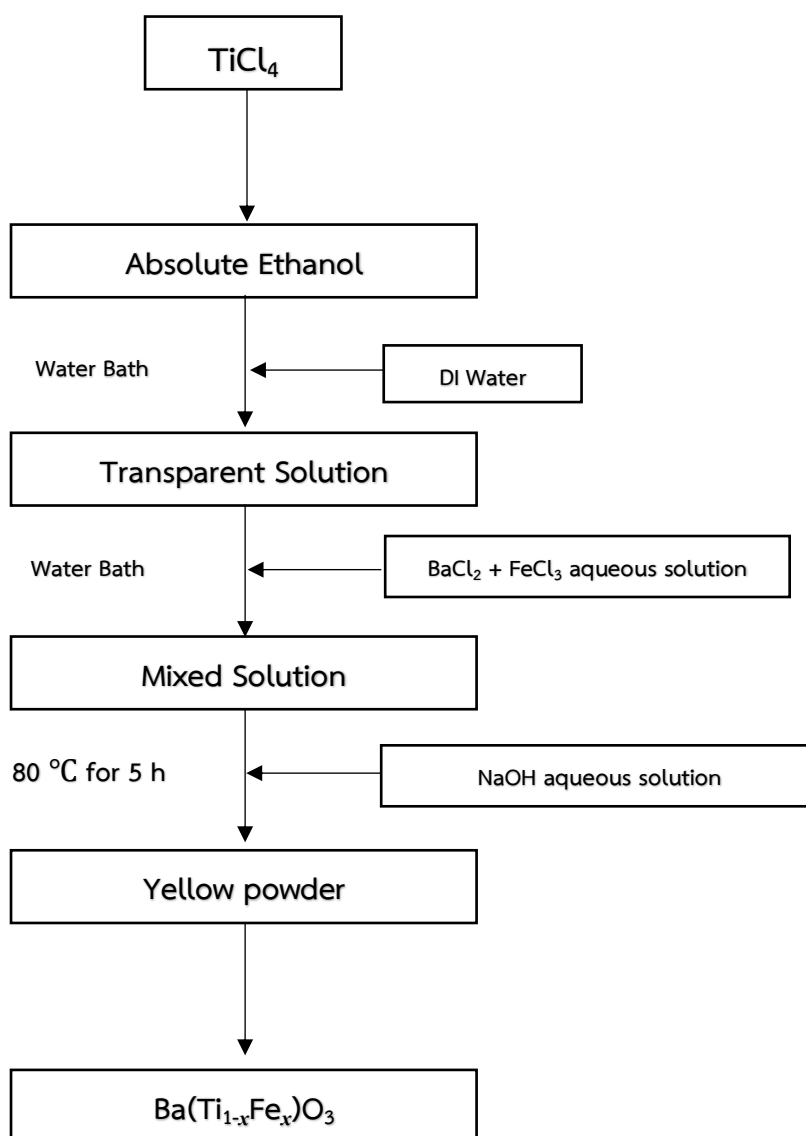
##### 3.1.1 กำหนดความเข้มข้นของเหล็กที่ใช้ในการพิจารณาในงานวิจัย

เริ่มจากการสังเคราะห์แบเรียมไททานเตบรียูทที่ยังไม่ได้เจือด้วยเหล็กก่อน จากนั้นสังเคราะห์แบเรียมไททานเตบรียูทที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่างๆ จนกระทั่งพบว่า เหล็กจะไม่สามารถเข้าไปอยู่ในผลึกของแบเรียมไททานเตบรียูทได้ แล้วจึงจากการสังเคราะห์สารและนำไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD พบว่า ความเข้มข้นของเหล็กที่สามารถเข้าไปอยู่ในแบเรียมไททานเตบรียูทได้อย่างเหมาะสม ได้แก่ 5%, 10%, 20%, 40% และ 80% ตามลำดับ โดยวิธีการเตรียมผงแบเรียมไททานเตบรียูทและที่เจือด้วยเหล็กด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลาย มีดังนี้

1. ผสมไทเทเนียมเตตระคอลลไรต์ 1 กรัม กับเอทานอล 5 กรัม คนให้เข้ากัน 10 นาที จะได้สารละลายสีเหลือง จากนั้นนำไปต้มโดยเพิ่มความร้อนประมาณ 50 องศาเซลเซียส และเติมน้ำ 5 กรัม
2. เติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ผสมกับไฮดรอกไซด์ปริมาณตามตารางที่ 1
3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 12 โมลาร์ ปริมาณ 50 กรัม โดยหยดช้า ๆ และแบ่งเป็น 10 รอบ รอบละ 5 กรัม พร้อมทั้งปรับอุณหภูมิไปที่ 90 องศาเซลเซียส
4. ได้สารละลายสีเหลือง นำไปกรอง 10 ครั้ง แบ่งเป็น กรองด้วยน้ำร้อน 3 ครั้ง กรองด้วยเอทานอล 2 ครั้ง กรองด้วยกระดาษชิติก 5%โดยปริมาตร 5 ครั้ง จนได้ผงแบเรียมไททานเตบรียูทที่เจือด้วยเหล็ก
5. ใช้โกร่งบดเพื่อให้สารมีขนาดเท่ากัน

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารในหน่วยกรัมที่เปอร์เซ็นต์โดยโมล การเจือเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ

สารตั้งต้น	ปริมาณสารในหน่วยกรัมที่เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในการเจือเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ				
	0%	5%	10%	20%	40%
ไทเทเนียมเตตระคอลไรด์	1	1	1	1	1
เอทานอล	5	5	5	5	5
แบเรียมคลอไรด์	1.9065	2.0068	2.1183	2.3831	3.1775
ไอร์ออนเตตระคอลไรด์	0	0.1296	0.2736	0.6156	1.6416
โซเดียมไฮดรอกไซด์	50	50	50	50	50



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก

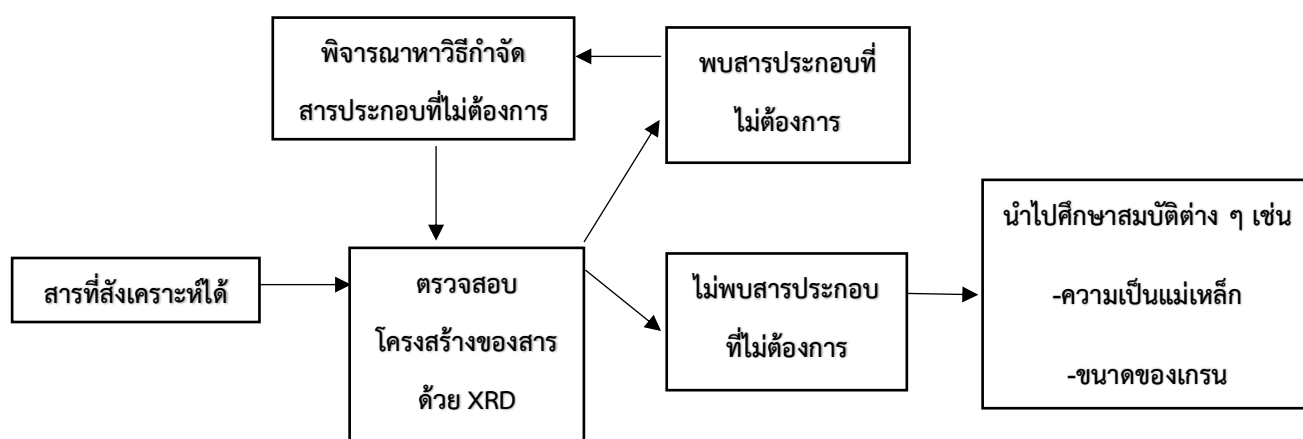


รูปที่ 3.2 ลักษณะทางกายภาพและสีของสารละลายสารละลายแบเรียมคลอไรด์ผสมกับไอร์ออนเตตระคอลไรด์ ซึ่งจะมีสีที่แตกต่างกันไปตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

### 3.1.2 พิจารณาหาวิธีการกำจัดสารประกอบบางอย่างที่ไม่ต้องการ

ในการสังเคราะห์สารแต่ละความเข้มข้นและนำไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD มักพบสารประกอบบางอย่างที่ไม่ต้องการ เช่น  $\text{BaCO}_3$  จึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบดังกล่าวด้วยการกรอง ซึ่งมีรูปแบบการกรอง ดังนี้

1. กรองด้วย DI water ที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จำนวน 5 รอบ
2. กรองด้วย Ethanol จำนวน 2 รอบ
3. กรองด้วยกรดอะซิติกความเข้มข้น 20% โดยปริมาตร ใน DI water ที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จำนวน 5 รอบ



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการตรวจสอบสารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก

### 3.2 การศึกษาโครงสร้างผลึก

#### 3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)

การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทำการวัดโดยใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer รุ่น BRUKER model D8 Advance ทำการวัดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์คู่กับมุมการเลี้ยวเบน โดยใช้คลื่นรังสีเอกซ์ของทองแดง ( $\text{Cu K}\alpha$ ) ตั้งแต่มุม 20 องศา ถึง 80 องศา โดยเปลี่ยนมุมทีละ 0.02 องศา ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ BRUKER model D8 Advance [25]

#### 3.2.2 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

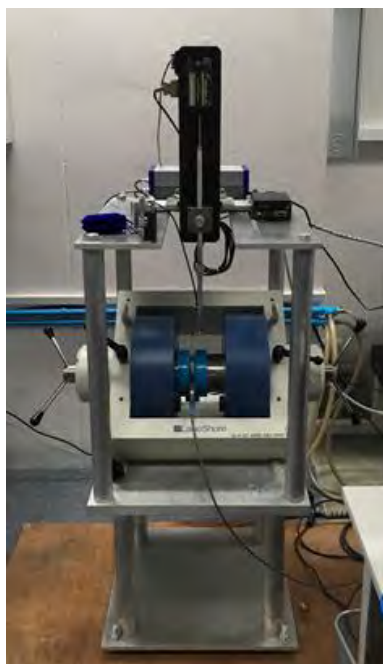
การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี โดยใช้เครื่อง Modular Raman spectrometers เพื่อนำมาวิเคราะห์ถึงการสั่นของผลึกซึ่งจะมีการเปลี่ยนตำแหน่งของความถี่ (Raman shift) โดยเลือกช่วงความถี่ที่  $100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 3.5 เครื่อง Modular Raman spectrometers [27]

### 3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer: VSM)

การวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น ออกแบบโดย ผศ.ดร. พงศกร จันทรัตน์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ โดยทำการวัด โมเมนต์แม่เหล็กต่อสนามแม่เหล็กภายนอก เพื่อตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของผงแบเรียมไททาเนต ด้วย สนามแม่เหล็กตั้งแต่ -1 เทสลา ถึง 1 เทสลา



รูปที่ 3.6 เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น [21-22]

## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

ในส่วนของผลและอภิปรายผลการศึกษา ประกอบไปด้วยลักษณะทางกายภาพของผงแบเรียมไททานเตบรียูทึและที่เจือด้วยเหล็ก ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) โดยวิธีตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) และผลการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็ก

#### 4.1 ลักษณะทางกายภาพของผงแบเรียมไททานเตบรียูทึและที่เจือด้วยเหล็ก

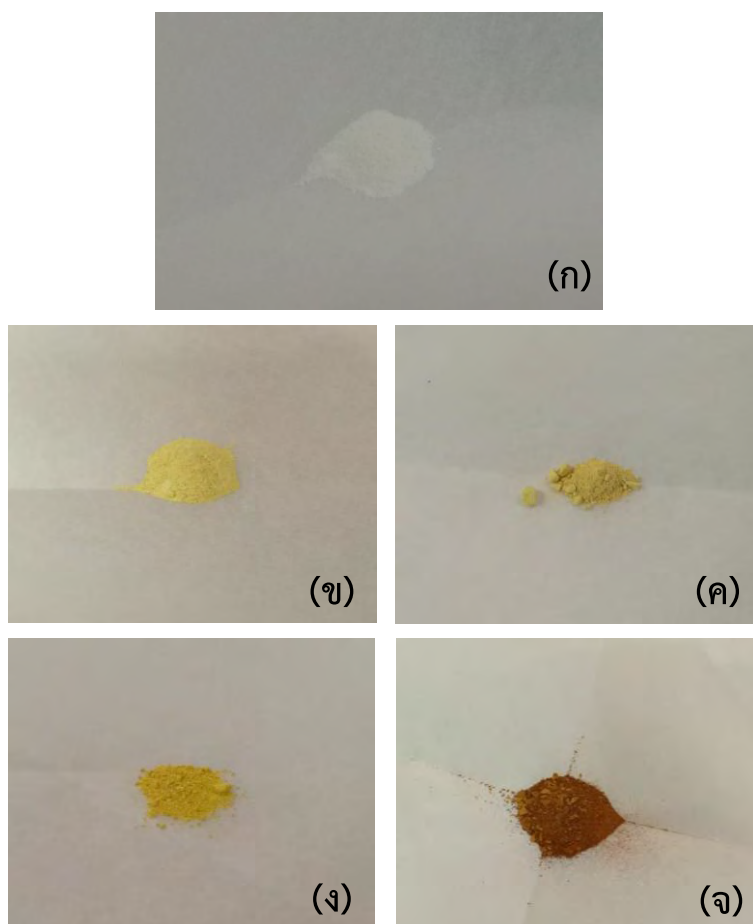
เมื่อสังเคราะห์สารแบเรียมไททานเตบรียูทึที่เจือด้วยเหล็ก ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีตกตะกอนของสารละลายพบว่า สารมีความชื้น หนืด และพบตะกอนสีขาว อาจเกิดจากการที่มีสารประกอบอื่นที่ไม่ต้องการ เช่น โซเดียมคลอไรด์ แบเรียมไฮดรอกไซด์ ไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยทราบได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงจำเป็นต้องทำการกรองด้วยน้ำร้อน เอทานอล และกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 20% โดยปริมาตร



รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของแบเรียมไททานเตบรียูทึที่เจือด้วยเหล็ก ก่อนที่จะนำไปผ่านขั้นตอนการกรอง

หลังจากผ่านขั้นตอนการกรองแล้วลักษณะของแบเรียมไททานเตบรียูทึจะเป็นผงละเอียดสีขาวหรือเหลืองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.2 (ก) แบเรียมไททานเตบรียูทึที่เจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จะมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองละเอียด โดยสีเหลืองของผงแบเรียมไททานเตบรียูทึจะเรียงจากอ่อนไปเข้มตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.2 (ข)-(จ)





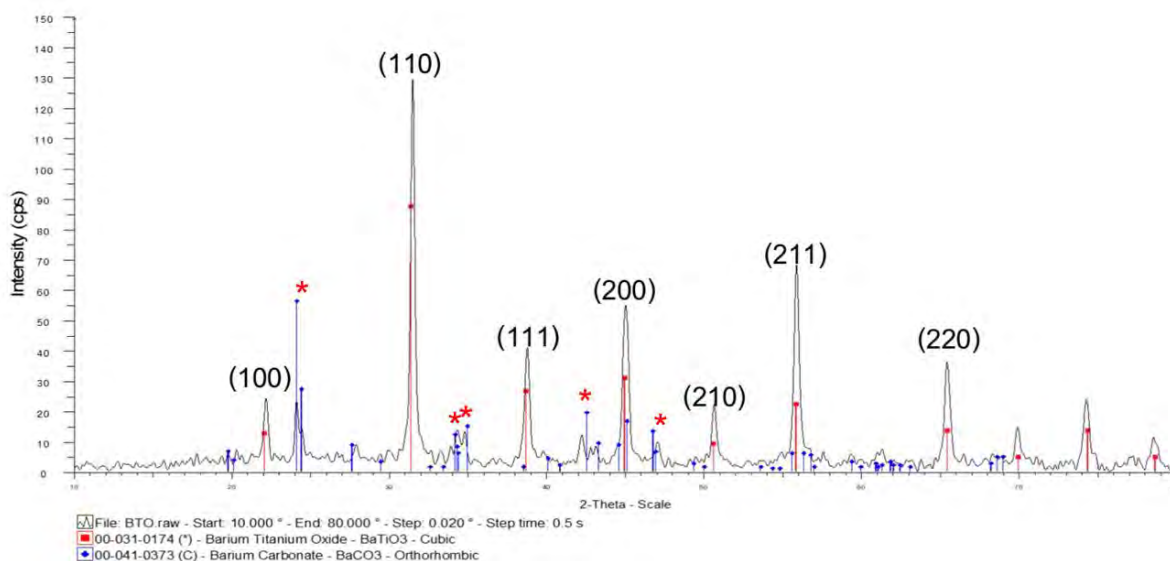
รูปที่ 4.2 ลักษณะทางกายภาพของผงแบเรียมไททาเนตหลังจากผ่านขั้นตอนการกรอง

- (ก) ผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์
- (ข) ผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 5% โดยโมล
- (ค) ผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 10% โดยโมล
- (ง) ผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 20% โดยโมล
- (จ) ผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 40% โดยโมล

## 4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก

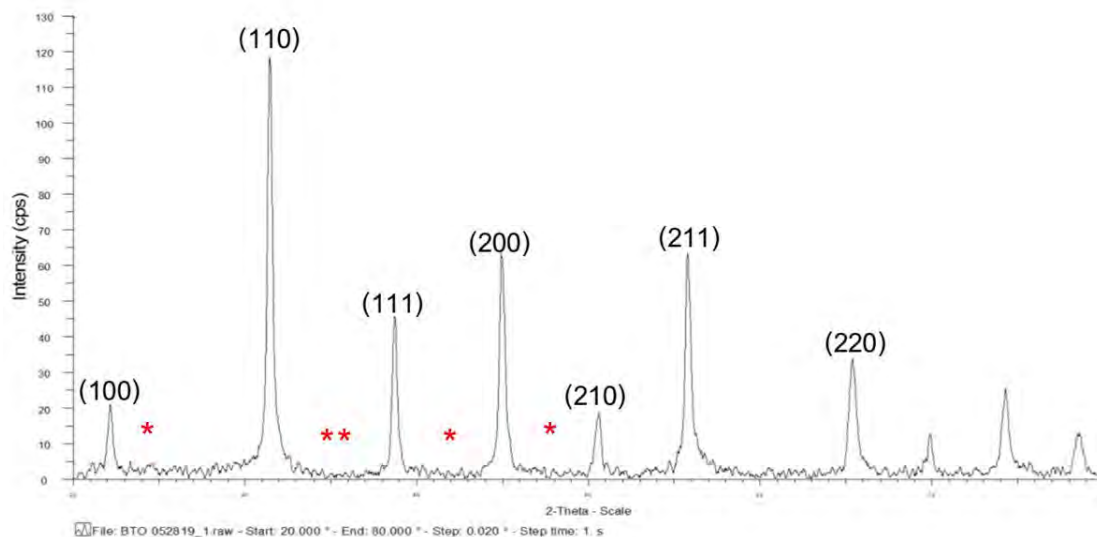
### 4.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)

นำผงแบเรียมไททาเนตที่บริสุทธิ์ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากแบเรียมไททาเนตครบทุกระนาบตามที่คาดไว้ ทั้งนี้พบยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมคาร์บอเนตเป็นสารเจือปนที่ไม่ต้องการ ซึ่งจากรูปที่ 4.3 ตำแหน่งที่เป็นสารแบเรียมไททาเนตได้แก่  $2\theta = 24^\circ, 34^\circ, 45^\circ$  และ  $47^\circ$  ดังสัญลักษณ์ดอกจัน (\*) จึงจำเป็นต้องเพิ่มรอบในการกรองด้วยกรดอะซิติก

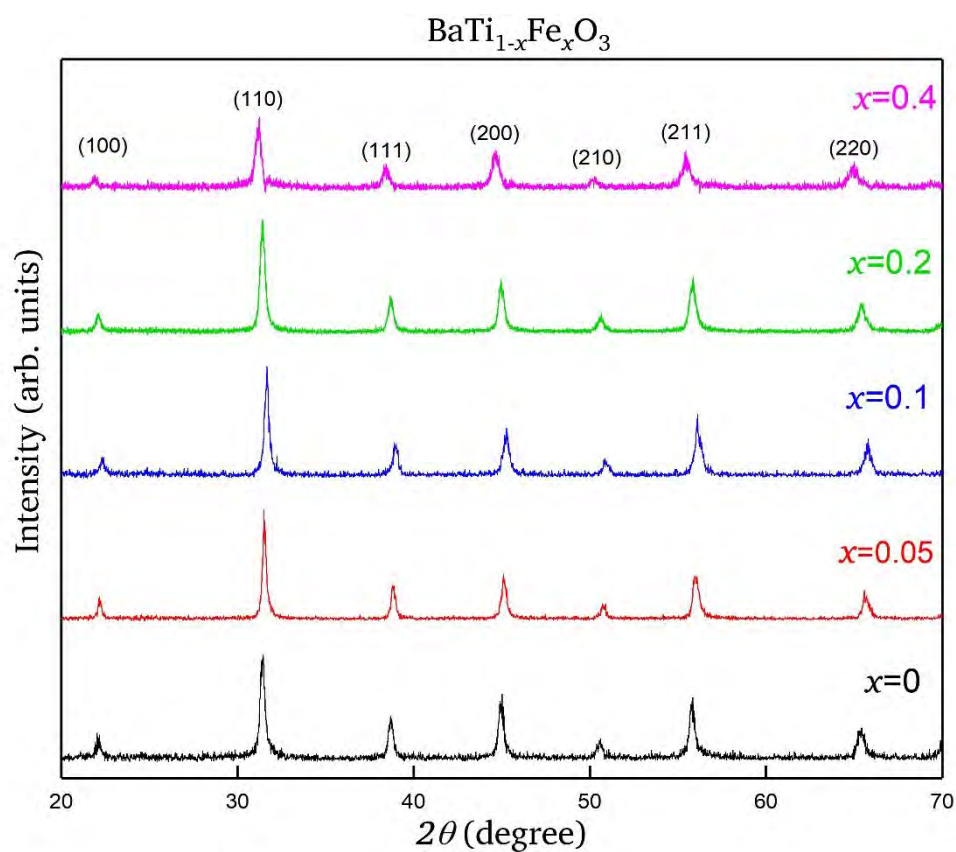


รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ โดยยอดการเลี้ยวเบนของแบเรียมไททาเนตแสดงด้วยเส้นสีแดง ในขณะที่ยอดการเลี้ยวเบนของแบเรียมคาร์บอเนตแทนด้วยเส้นสีน้ำเงิน และดอกจัน (\*) แสดงตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนของแบเรียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นสูง

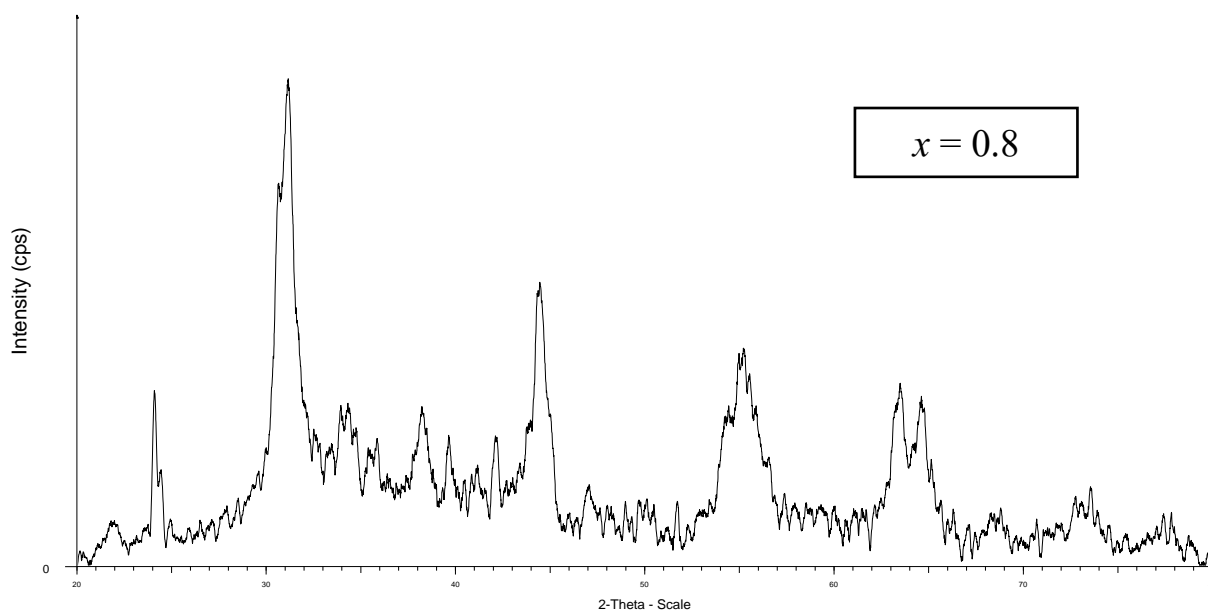
เมื่อทำการปรับรอบการกรอง พบว่า ยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตที่ตำแหน่ง  $2\theta = 24^\circ, 34^\circ, 45^\circ$  และ  $47^\circ$  หายไปดังรูปที่ 4.4 ดังนั้นจึงนำวิธีนี้ไปใช้กับสารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ได้ผลจากการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปที่ 4.5 ซึ่งพบยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กครบทุกระนาบตามที่คาดไว้ เป็นการยืนยันว่าการเจือด้วยเหล็กไม่ได้ทำให้โครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามการเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้น 80% โดยโมล ( $x=0.8$ ) พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มียอดการเลี้ยวเบนที่ไม่ใช่สารแบเรียมไททาเนต เช่นที่ตำแหน่ง  $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 34^\circ, 35^\circ, 47^\circ$  และตำแหน่งอื่น ๆ ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวมีความเข้มข้นค่อนข้างสูง ผู้วิจัยคาดว่า ความเข้มข้นของเหล็กที่มากเกินไปทำให้กระบวนการเจือเหล็กเข้าไปแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมอย่างเดียวก่อนข้างเป็นไปได้ยาก และอาจมีการก่อตัวของสารประกอบอื่นอยู่ด้วย



รูปที่ 4.4 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานเตบริสทุทที่ผ่านการกรอง และไม่พบยอดการเลี้ยวเบนของแบเรียมคาร์บอเนต โดยที่ดอกจัน (\*) แสดงตำแหน่งที่เคยพบสารประกอบดังกล่าว



รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานเตบริสทุทและที่เจือด้วยเหล็ก



File: 80 FeBTO.raw - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 4. s

รูปที่ 4.6 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก 80% โดยโมล

นำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาวิเคราะห์ด้วย Rietveld refinement ในโปรแกรม GSAS-EXPGUI โดยเลือกฟิตด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) [ภาคผนวก ง] ได้ค่าไคสแควร์ ( $\chi^2$ ) และค่า R-factor ดังตารางที่ 4.1

ค่าไคสแควร์ และค่า R-factor เป็นค่าในสถิติที่คำนวณความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าข้อมูลที่คาดหวัง ในที่นี้ค่าที่ได้จากการทดลองคือข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ และค่าข้อมูลที่คาดหวังคือฐานข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) [ภาคผนวก ก] ซึ่งทั้ง 2 ค่าจะบ่งบอกว่าข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่ได้จากการทดลองสามารถฟิตให้เข้ากับฐานข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตได้ดีเพียงใด โดยค่าไคสแควร์ที่เหมาะสมจะมีประมาณหนึ่ง และค่า R-factor ที่เหมาะสมจะมีประมาณศูนย์

จากผลการวิเคราะห์ค่าทั้งสอง พบว่า สำหรับโครงสร้างแบบคิวบิก ค่าไคสแควร์ที่ได้ อยู่ในช่วง 1.227-1.475 และค่า R-factor อยู่ในช่วง 0.1357-0.2721 สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ค่าไคสแควร์ที่ได้ อยู่ในช่วง 1.215-1.383 และค่า R-factor อยู่ในช่วง 0.1504-0.3967 ซึ่งค่าไคสแควร์และค่า R-factor ที่ได้สามารถบอกได้ว่าข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่ได้จากการทดลองกับฐานข้อมูลของโครงสร้างที่นำมาฟิตมีความใกล้เคียงกัน แต่สำหรับความเข้มข้นของเหล็กที่ 0.2 โมลกลับพบว่า ค่าไคสแควร์ที่ได้จากการฟิตด้วยโครงสร้างแบบคิวบิกและแบบเตตระโกนอลมีค่าสูงต่างจากความเข้มข้นอื่น ๆ คาดว่าอาจเกิดจากการตั้งค่าความละเอียดของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่ำเกินไป หรืออาจเกิดจากการติดตั้งสลิตที่ใช้ในเครื่องมือกว้างเกินไป ทำให้ข้อมูลที่ได้มีคุณภาพที่ไม่ดีพอ

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าไคสแควร์ ( $\chi^2$ ) และ R-factor ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ กับฐานข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm)

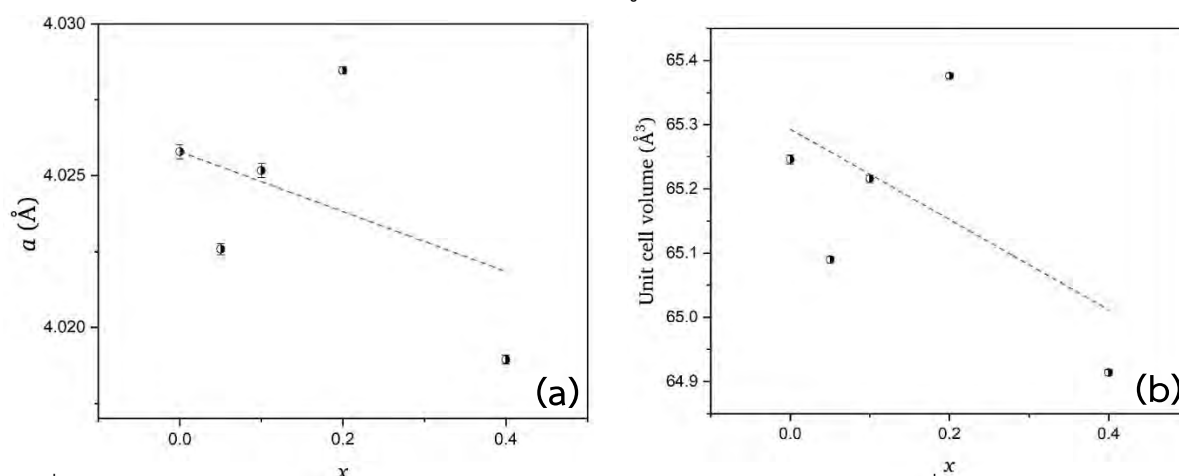
ความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ	โครงสร้างที่ใช้ในการวิเคราะห์			
	Cubic		Tetragonal	
	$\chi^2$	R-factor	$\chi^2$	R-factor
0	1.412	0.2080	1.383	0.1963
0.05	1.337	0.1616	1.293	0.1504
0.1	1.227	0.1602	1.215	0.1646
0.2	1.640	0.1357	1.806	0.2101
0.4	1.475	0.2721	1.344	0.3967

#### 4.2.1.1 ขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters)

นำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาวิเคราะห์หาขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ด้วย Rietveld refinement ในโปรแกรม GSAS-EXPGUI โดยเลือกฟิตด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) [ภาคผนวก ง]

- โครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m)

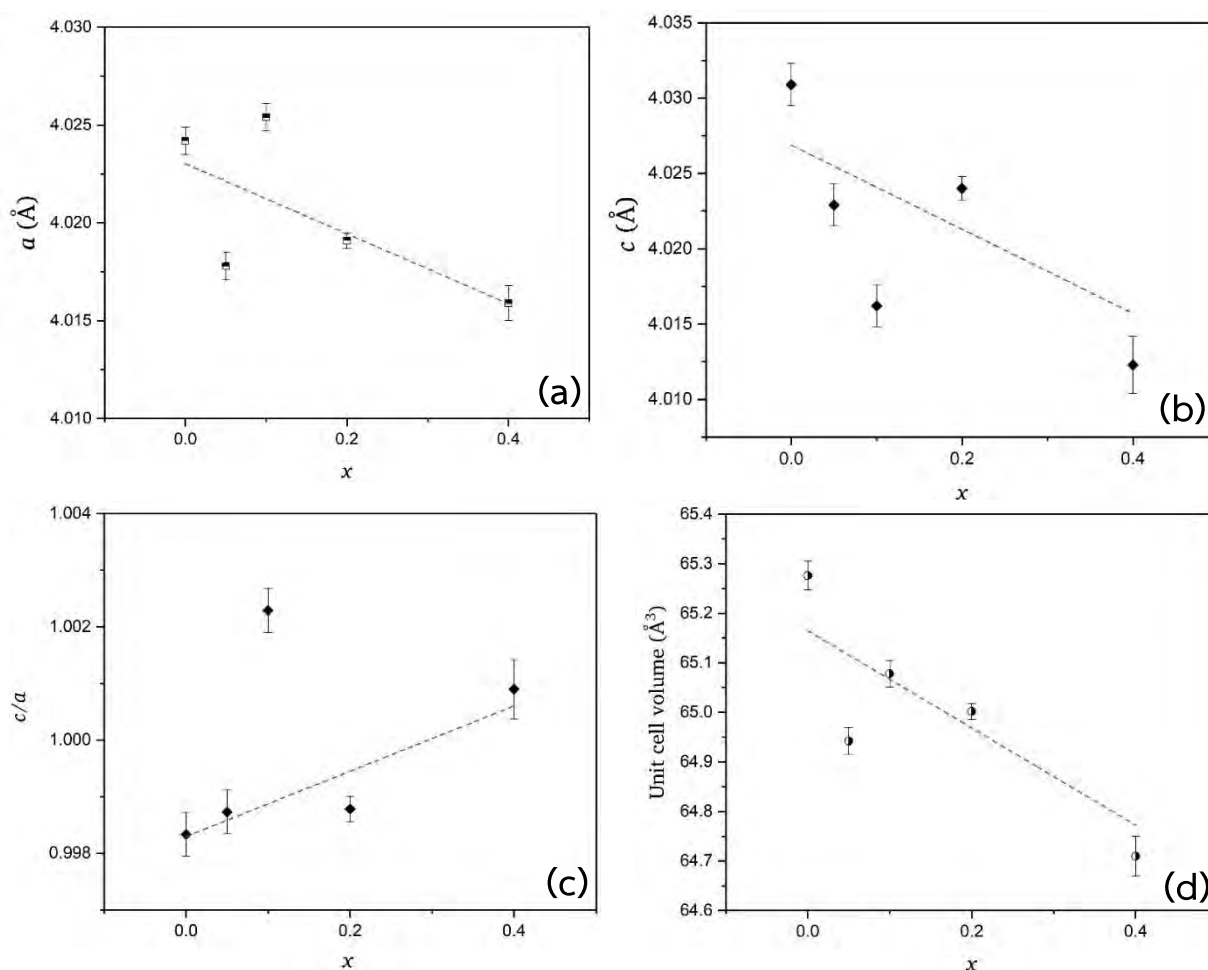
เมื่อเลือกฟิตด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) พบว่า แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยที่  $a$  มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.7(a) และเมื่อพิจารณาปริมาตรหน่วยเซลล์ พบว่า ปริมาตรหน่วยเซลล์มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือเช่นเดียวกับแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ดังรูปที่ 4.7(b)



รูปที่ 4.7 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรหน่วยเซลล์ กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

- โครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm)

เมื่อเลือกพิตด้วย โครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) พบว่า แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ แลตทิซพารามิเตอร์  $c$  มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยที่  $a$  และ  $c$  มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.7 (a)-(b) ทั้งนี้แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  มีขนาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน แตกต่างกันประมาณ 0.01 อังสตรอม ทำให้อัตราส่วนระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  มีค่าประมาณ 1 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.8(c) ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาปริมาตรหน่วยเซลล์ พบว่า ปริมาตรหน่วยเซลล์มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือเช่นเดียวกับขนาดแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  ดังรูปที่ 4.8(d)



รูปที่ 4.8 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

(b) ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

(c) ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

(d) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรหน่วยเซลล์ กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

\*หมายเหตุ เส้นประในกราฟเกิดจากการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares) [ภาคผนวก ข] เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มการเพิ่มหรือลดของค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ของสารแบเรียมไททานตที่เจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

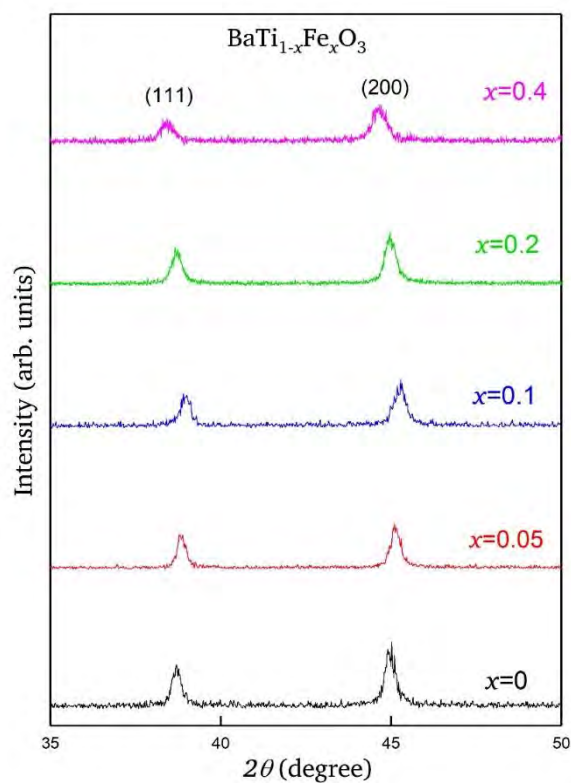
ตารางที่ 4.2 แสดงรัศมีไอออนของไทเทเนียมและเหล็กที่มีเลขออกซิเดชันค่าต่าง ๆ [28]

รัศมีไอออนของแต่ละธาตุ (อังสตรอม)			
Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>
0.605	0.670	0.645	0.585

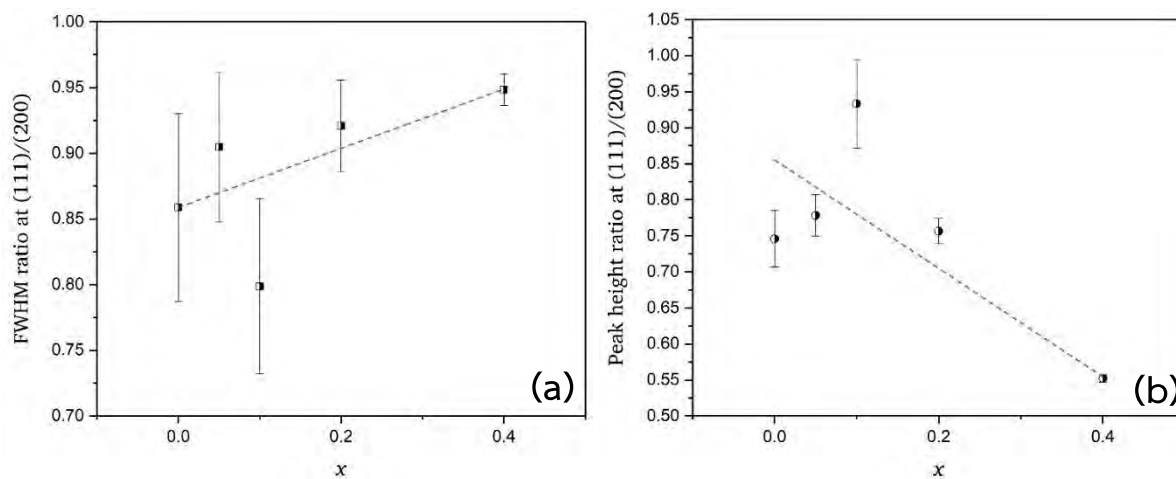
ปริมาตรหน่วยเซลล์ที่ได้จากการนำข้อมูลมาวิเคราะห์ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) มีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของเหล็กที่เจือสูงขึ้น หากพิจารณารัศมีไอออนของแต่ละธาตุ ตามตารางที่ 4.1 จะพบว่า รัศมีไอออนของ Fe<sup>3+</sup> และ Fe<sup>4+</sup> มีขนาดใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Ti<sup>4+</sup> คาดว่า ปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเกิดจากการแทนที่ไทเทเนียมด้วย Fe<sup>3+</sup> และ Fe<sup>4+</sup> ซึ่งมีการแทนที่ด้วย Fe<sup>4+</sup> สูงกว่า Fe<sup>3+</sup> เนื่องจากรัศมีไอออนของ Fe<sup>4+</sup> มีขนาดเล็กกว่ารัศมีไอออนของ Ti<sup>4+</sup> แต่ทั้งนี้การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังไม่สามารถยืนยันเลขออกซิเดชันของเหล็กที่เข้าไปแทนที่ไทเทเนียมได้ ซึ่งจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่น เช่น การตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยเครื่องสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)

#### 4.2.1.2 อัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum) และอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200)

เนื่องจากโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอลมีความคล้ายคลึงกันมากจึงนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาวิเคราะห์หาอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum) และอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200) จากการประมาณด้วยฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [ภาคผนวก ค] ซึ่งระนาบ (111) และ (200) จะอยู่ที่มุมการเลี้ยวเบนระหว่าง 17.5 องศา ถึง 25 องศา ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 4.10



รูปที่ 4.9 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานาตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่าง ๆ ที่มุมของการเลี้ยวเบนระหว่าง 17.5 องศาถึง 25 องศา



รูปที่ 4.10 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum) ที่ระนาบ (111) และ (200) กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ  
(b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200) กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ



\*หมายเหตุ เส้นประในกราฟเกิดจากการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares) [ภาคผนวก ข] เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มการเพิ่มหรือลดของอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum) และอัตราส่วนความสูงสูงสุดที่ระนาบ (111) และ (200) ของสารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

โดยแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกยอดของระนาบ (200) จะทับซ้อนกับระนาบ (002) โดยไม่มีการแยกยอดกันอย่างชัดเจน เนื่องจากมีขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากันในทุกแกน แต่โครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีการแยกยอดของระนาบ (200) กับ (002) เนื่องจากขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  มีความยาวไม่เท่ากัน ดังนั้น อัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum) ของระนาบ (111) เทียบกับ (200) ของโครงสร้างแบบคิวบิก จะมากกว่าโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และอัตราส่วนความสูงสูงสุดที่ระนาบ (111) เทียบกับ (200) ของโครงสร้างแบบคิวบิกจะน้อยกว่าโครงสร้างแบบเตตระโกนอล [26]

จากผลการวิเคราะห์อัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum) และอัตราส่วนความสูงของพีกของระนาบ (111) เทียบกับ (200) พบว่า ลักษณะของกราฟอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) แนวโน้มลดลง ดังนั้น การเจือเหล็กที่ความเข้มข้นมากขึ้น จะทำให้ความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของแบเรียมไททาเนตน้อยลง

#### 4.2.1.3 ขนาดของจุลผลึก (Crystallite size)

- ใช้สมการเชอร์เรอร์ (Sherrer's equation) สำหรับการหาขนาดจุลผลึกที่ระนาบ (110)

พิจารณาขนาดของจุลผลึกด้วยการใช้การประมาณด้วยฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ที่ระนาบ (110) เพื่อนำตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน ( $\theta$ ) และความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum,  $\beta$ ) มาแทนในสมการเชอร์เรอร์

$$L(110) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

โดยที่	$L(110)$	คือ ขนาดของจุลผลึก ในหน่วยนาโนเมตร
	$K$	คือ ค่าคงที่ Scherrer ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.9
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของ $\text{Cu K}\alpha$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร
	$\beta$	คือ ความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง ในหน่วยเรเดียน
	$\theta$	คือ ตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน

- ใช้การปรับปรุงสมการเซอร์เรอร์

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของขนาดจุลผลึก ( $p$ ) กับค่าความกว้างของพีคที่วิเคราะห์ด้วยฟังก์ชัน Lorentzian ( $LX$ ) ในโปรแกรม GSAS-EXPGUI ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$p = \frac{18000K\lambda}{\pi LX} \quad (2)$$

โดยที่  $p$  คือ ขนาดของจุลผลึกเฉลี่ย ในหน่วยนาโนเมตร

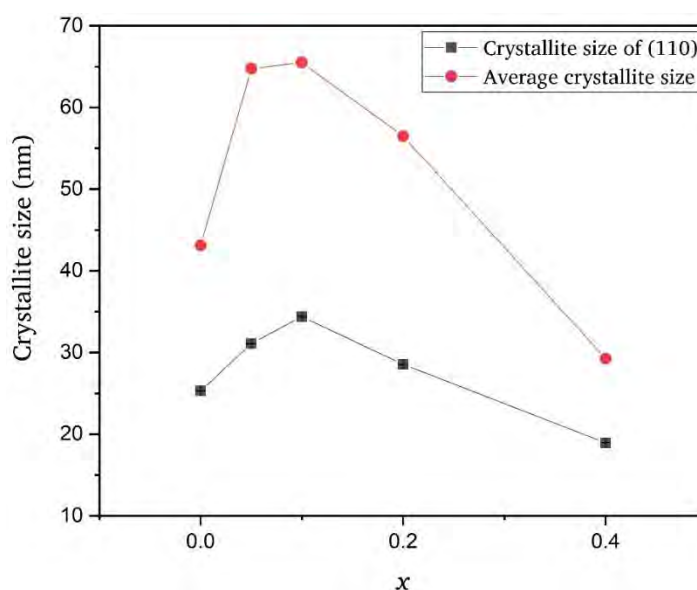
$K$  คือ ค่าคงที่ Scherrer ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.9

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ Cu  $K\alpha$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร

$LX$  คือ ค่าความกว้างของพีคที่วิเคราะห์ด้วยฟังก์ชัน Lorentzian ที่ได้จากโปรแกรม GSAS-EXPGUI

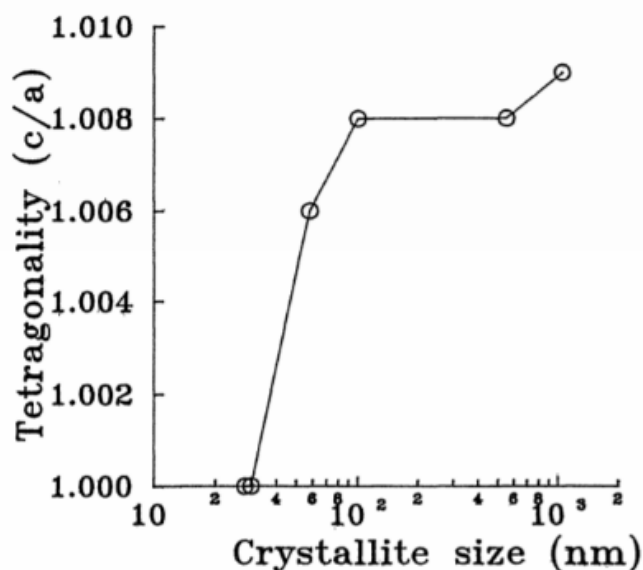
ขนาดของจุลผลึกที่ระนาบ (110) ที่ได้จากการคำนวณในสมการที่ (1) ของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 0, 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.4 โมล มีค่า 25.29, 31.08, 34.40, 28.54 และ 18.93 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดของจุลผลึกเฉลี่ยที่ได้จากการคำนวณในสมการที่ (2) มีค่า 43.09, 64.76, 65.50, 56.48 และ 29.23 นาโนเมตร ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดจุลผลึกที่ได้จากสมการที่ (1) และ (2) กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือเป็นไปดังรูปที่ 4.11 จะเห็นว่ากราฟทั้งสองเส้นมีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน แต่มีค่าต่างกันเนื่องจากสมการที่ (1) เป็นการหาขนาดจุลผลึกจากระนาบ (110) เพียงระนาบเดียว แต่สมการที่ (2) เป็นการหาขนาดจุลผลึกเฉลี่ยจากหลาย ๆ ระนาบในข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดจุลผลึกที่ระนาบ (110) และขนาดของจุลผลึกเฉลี่ย กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

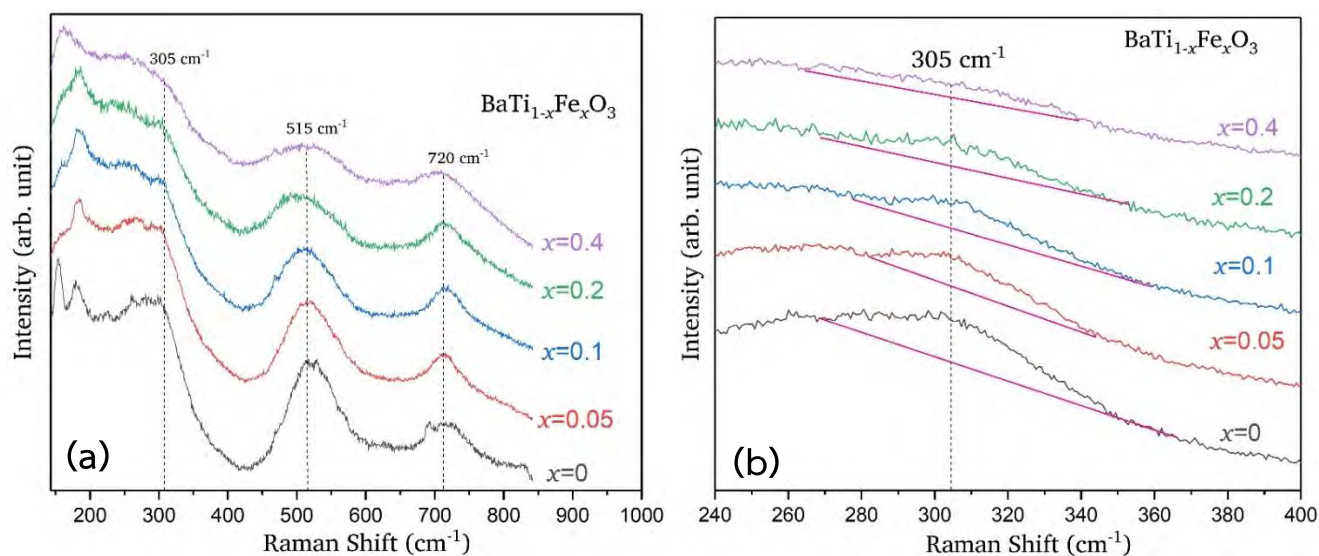
การเจือด้วยเหล็กทำให้เกิดความบกพร่องของโครงผลึกซึ่งแลตทิซจะเกิดความผิดรูปทำให้พลังงานความเครียด (strain energy) ในโครงผลึกสูงขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างผลึกถูกบีบอัดจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเป็นคิวบิก และขนาดจุลผลึกเล็กลง [30] ซึ่งในงานวิจัยนี้ ทั้งขนาดจุลผลึกที่ระนาบ (110) และขนาดจุลผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงทำให้มีความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ลดลงด้วย



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นเตตระโกนอลกับขนาดจุลผลึก [30]

#### 4.2.2 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

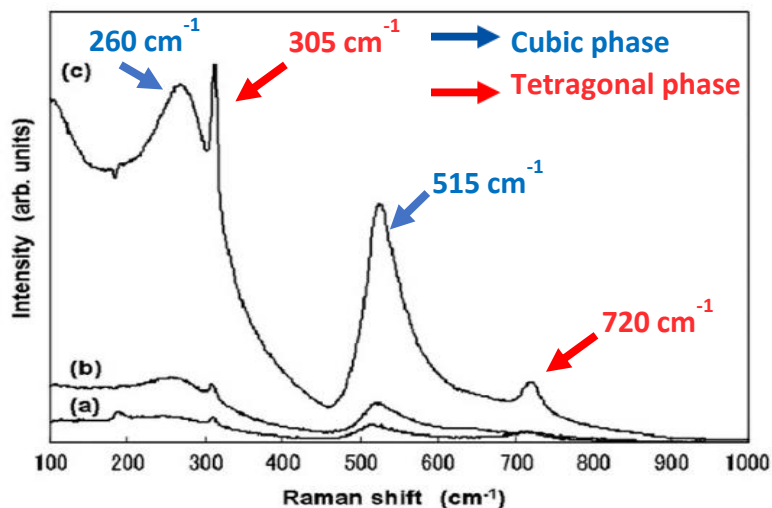
ตรวจสอบโครงสร้างผลึกผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) โดยเลือกช่วงความถี่ที่  $200-900\text{ cm}^{-1}$  ได้ผลดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 (a) โครงสร้างผลึกผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

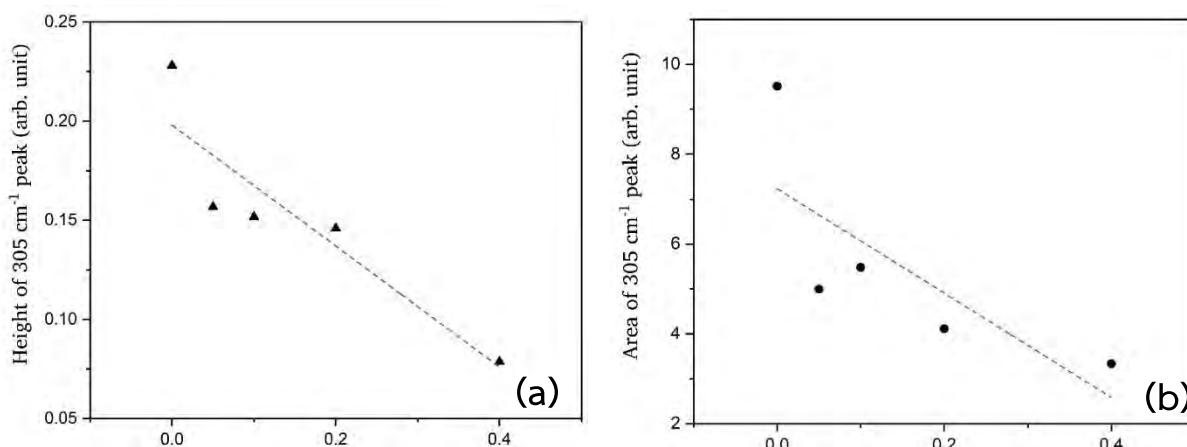
(b) ตำแหน่ง Raman shift ที่  $305\text{ cm}^{-1}$

จากงานวิจัยของ H.Hayashi และคณะ ในปี 2013 พบว่า จากงานวิจัยของ H.Hayashi และคณะ ในปี 2013 พบว่า แบเรียมไททานेटที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกจะปรากฏตำแหน่ง Raman shift ที่ประมาณ 180 260 และ 515  $\text{cm}^{-1}$  และหากมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลจะปรากฏตำแหน่งของ Raman shift ที่ประมาณ 305 และ 720  $\text{cm}^{-1}$  [26]



รูปที่ 4.14 Raman shift ของแบเรียมไททานेट [26]

จากรูปที่ 4.13 (a) จะเห็นว่า ตำแหน่ง Raman shift ที่ประมาณ 720  $\text{cm}^{-1}$  มีเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า ตำแหน่ง Raman shift ที่ประมาณ 305  $\text{cm}^{-1}$  ทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากเทคนิครามานมาสเปคโตรสโคปีในงานวิจัยนี้จึงเลือกพิจารณา Raman shift ที่ประมาณ 305  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 4.13 (b) เนื่องจากเป็นบริเวณที่สามารถบอกความเป็นเตตระโกนอลของแบเรียมไททานेटได้ชัดเจนกว่า Raman shift ที่ประมาณ 720  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งได้ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงและพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่ง Raman shift ที่ประมาณ 305  $\text{cm}^{-1}$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ดังรูปที่ 4.15

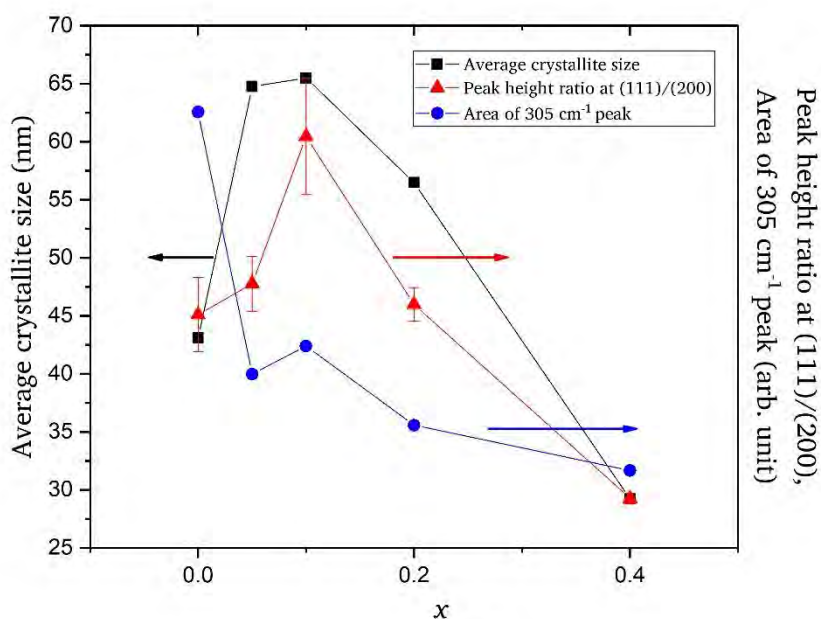


รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูง (a) และพื้นที่ใต้กราฟ (b) ของ Raman shift ที่ประมาณ 305  $\text{cm}^{-1}$  กับความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ

\*หมายเหตุ เส้นประสีแดงในกราฟเกิดจากการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares) [ภาคผนวก ข] เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มการเพิ่มหรือลดของ ความสูงและพื้นที่ใต้กราฟที่ความถี่ที่ประมาณ  $305\text{ cm}^{-1}$  ของสารแบเรียมไททานตที่เจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

ความสูงและพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่ประมาณ  $305\text{ cm}^{-1}$  มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น โครงสร้างของแบเรียมไททานตที่เจือด้วยเหล็กมีความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) น้อยลง

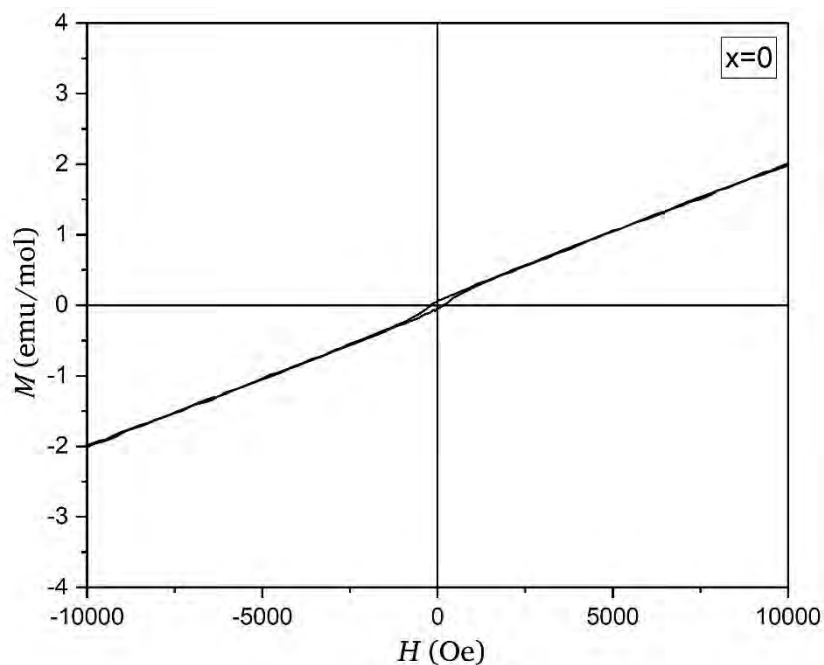
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกพบว่า เมื่อเจือเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ขนาดของจุลผลึกเฉลี่ยลดลง อัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200) ของข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีแนวโน้มลดลง และพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่  $305\text{ cm}^{-1}$  มีแนวโน้มลดลงด้วย ดังนั้นจึงทำให้มีความเป็นเตตระโกนอลลดลง



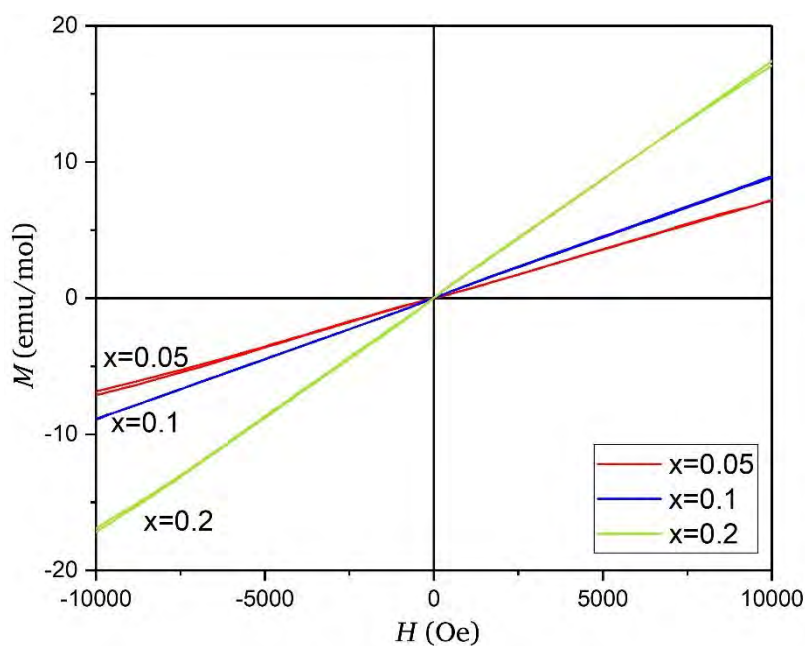
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของจุลผลึกเฉลี่ย อัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ที่ระนาบ (111) และ (200) และพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่  $305\text{ cm}^{-1}$

### 4.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็ก

ผลการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของผงแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้นที่อุณหภูมิห้อง พบว่าผงแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์มีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ดังรูปที่ 4.17 และที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ดังรูปที่ 4.18

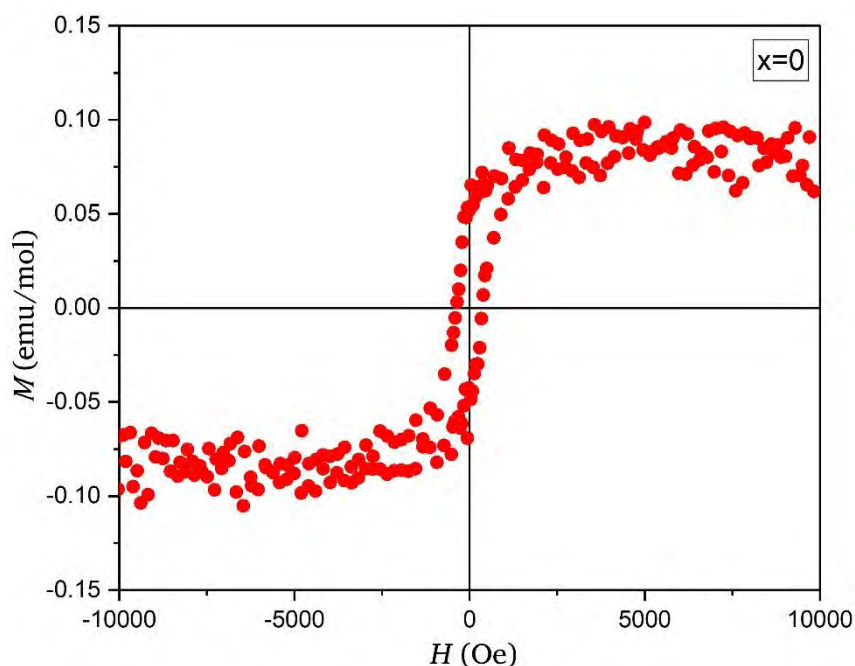


รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของ แบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

แบเรียมไททานเตบรисуทรีสามารถเป็นเฟอร์โรแมกเนติกได้แม้ไม่ได้เจือเหล็ก เนื่องจากเกิดช่องว่างของออกซิเจนทำให้  $Ti^{4+}$  เปลี่ยนเป็น  $Ti^{3+}$  ทำให้เกิดอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และสปินรวมไม่เป็นศูนย์ทำให้เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมากกระทำ จะเกิดแมกนีไทเซชันเกิดขึ้น ซึ่งทำให้มีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกได้ และค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของแบเรียมไททานเตบรисуทรีที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอก มีค่าเท่ากับ 0.0885 emu/mol



รูปที่ 4.19 วงฮีสเทอรีซิส (Hyteresis loop) ของแบเรียมไททานเตบรисуทรี

แบเรียมไททานเตบที่เจือด้วยเหล็กมีสมบัติพาราแมกเนติก คาดว่าเกิดจากปริมาณของเหล็กที่เจือน้อยจนทำให้ไม่เกิดการคู่ควบกันของเหล็ก เมื่อพิจารณาความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อโมล (molar magnetic susceptibility,  $\chi_m$ ) ตามความสัมพันธ์

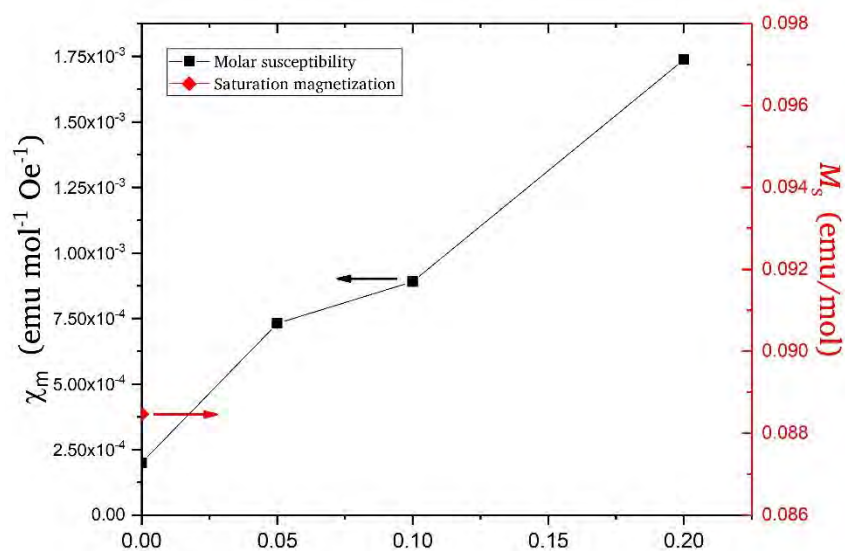
$$M = \chi_m H \quad (4.1)$$

โดยที่  $M$  คือ ค่าแมกนีไทเซชัน ในหน่วย  $emu/mol$

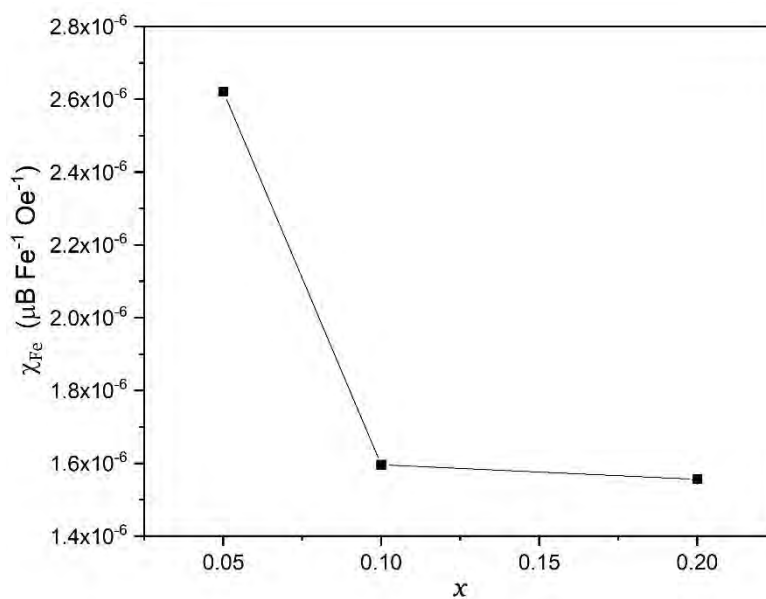
$\chi_m$  คือ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อโมล ในหน่วย  $emu/mol \cdot Oe$

$H$  คือ ค่าสนามแม่เหล็กภายนอก ในหน่วย  $Oe$

พบว่า เมื่อเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นด้วย เป็นไปดังรูปที่ 4.20 และเมื่อพิจารณาความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือ [ภาคผนวก จ] พบว่าเมื่อเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือ ( $\chi_{Fe}$ ) จะลดลง ดังรูปที่ 4.21 ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่เหล็กแต่ละตัวมีอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนกันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic) ซึ่งอาจเกิดจากการที่  $Fe^{4+}$  ทำอันตรกิริยากับ  $Fe^{3+}$  หรือ  $Fe^{3+}$  ทำอันตรกิริยากับ  $Fe^{3+}$



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของแบเรียมไททานเตบรูซัทธึ และค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



รูปที่ 4.21 ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือของผงแบเรียมไททานเตที่เจือด้วยเหล็ก



## บทที่ 5

### สรุปผลการศึกษาและแผนงานในอนาคต

#### 5.1 สรุปผลการศึกษา

การสังเคราะห์แบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก ( $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีตกตะกอนจากสารละลาย พบว่า การเจือเหล็กที่ความเข้มข้น 0.4 โมล เป็นความเข้มข้นสูงที่สุดที่สามารถเจือได้ด้วยวิธีนี้ ซึ่งจากผลการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ นำข้อมูลที่ได้มาปรับด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) และโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) พบว่าค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ของทั้งสองโครงสร้างลดลงเมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ดังนั้น การปรับด้วยทั้งสองโครงสร้างจึงไม่สามารถแยกความแตกต่างและไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ จึงต้องทำการวิเคราะห์ที่ระนาบ (111) และ (200) ของข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นอัตราส่วนความกว้างของยอดตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum) ของระนาบ (111) ต่อ (200) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและอัตราส่วนความสูงสูงสุด (peak height) ของระนาบ (111) ต่อ (200) มีแนวโน้มลดลง ในขณะเดียวกันขนาดของจุลผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงด้วย และผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่าแนวโน้มของความสูงและพื้นที่ใต้กราฟของ Raman shift ที่  $305 \text{ cm}^{-1}$  ลดลง แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กมีความเป็นเตตระโกนอลน้อยลงเมื่อเจือด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น

จากผลการวัดสมบัติแม่เหล็กพบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ในแบเรียมไททานेटบริสุทธิ์ เนื่องจากเกิดช่องว่างของออกซิเจนทำให้  $\text{Ti}^{4+}$  เปลี่ยนเป็น  $\text{Ti}^{3+}$  ทำให้เกิดอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และสปินรวมไม่เป็นศูนย์ และสมบัติพาราแมกเนติกในแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก คาดว่าเกิดจากปริมาณของเหล็กที่เจือน้อยจนทำให้ไม่เกิดการคู่ควบกันของเหล็ก เมื่อเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นด้วย ในทางกลับกันพบว่าเมื่อเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือจะลดลง ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่เหล็กแต่ละตัวมีอันตรกิริยากันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic)

#### 5.2 แผนงานในอนาคต

ในโครงการนี้ยังขาดผลยืนยัน เลขออกซิเดชันของเหล็กที่เข้าไปทำปฏิกิริยาในสารแบเรียมไททานेटซึ่งการตรวจสอบในส่วนนี้ต้องอาศัยเทคนิคการตรวจสอบอื่น เช่น X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS) เพื่อหาอัตราส่วนระหว่างปริมาณไอออน  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{4+}$  อีกทั้งยังขาดการศึกษาขนาดของอนุภาคซึ่งศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จะทำให้สามารถนำไปพิจารณาร่วมกับการศึกษาโครงสร้างได้

### บรรณานุกรม

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, The evolution of multiferroics: Nature Reviews Materials (2012).
- [2] T.-L. Phan, P. Zhang, D. Grinting, S.C. Yu, N.X. Nghia, N.V. Dang, V.D. Lam, Influences of annealing temperature on structural characterization and magnetic properties of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, Journal of Applied Physics, 112 (2012) 013909.
- [3] E.V. Ramana, S.M. Yang, R. Jung, M.H. Jung, B.W. Lee, C.U. Jung, Ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films grown by the pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics, 113 (2013) 187219.
- [4] Y.-H. Lin, S. Zhang, C. Deng, Y. Zhang, X. Wang, C.-W. Nan, Magnetic behavior and thickness dependence in Co-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films, Applied Physics Letters, 92 (2008) 112501.
- [5] A. Rani, J. Kolte, P. Gopalan, Effect of Cobalt substitution on the structural, electrical and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, in: 2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM), 2015, 171-174.
- [6] A. Rani, J. Kolte, P. Gopalan, Phase formation, microstructure, electrical and magnetic properties of Mn substituted barium titanate, Ceramics International, 41 (2015) 14057-14063.
- [7] M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, B. D. Stojanović, History and Challenges of Barium Titanate: Part I, Science of Sintering, 40 (2018) 155-165.
- [8] A. Rani, J. Kolte, S.S. Vadla, P. Gopalan, Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Fe doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, Ceramics International, 42 (2016) 8010-8016.

- [9] Keith, G. M., Rampling, M. J., Sarma, K., Mc. Alford, N., & Sinclair, D. C. (2004). Synthesis and characterisation of doped 6H-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (6), 1721-1724.
- [10] Noravee Kanchanavatee, Polymorphism and Magnetism in Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>, *SWU Sci. J.* Vol. 34 No. 2 (2018) 258-270.
- [11] F. Guangneng et la., Synthesis of single-crystal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a one-step sol-precipitation route, *Journal of Crystal Growth*, 279 (2005), 489–493.
- [12] Eisenschmidt Ch., Langhammer H. T., Steinhausen R. and Schmidt G., Tetragonal-Orthorhombic Phase Transition in Barium Titanate via Monoclinic MC Type Symmetry, *Ferroelectrics* 432:103-116, (2012).
- [13] M. Acosta et la., BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives, *Applied Physics Reviews* 4, 041305 (2017).
- [14] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc; 8th Edition, 2005.
- [15] Dang N. V., The-Long Phan, Thanh T. D., Lam V. D., and Hong L. V., Structural phase separation and optical and magnetic properties of BaTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> multiferroics, *J. Appl. Phys.* 111, 113913 (2012).
- [16] Lin ,F. and Shi ,W., Effects of doping site and pre-sintering time on microstructure and magnetic properties of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 451-456.
- [17] Maikhuri ,N., Panwar ,Amrish K., Jha ,A.K., Investigation of A- and B-site Fe substituted BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 17D915.

[18] Ray, S., Mahadevan ,P., Mandal ,S., Krishnakumar ,S. R., Kuroda ,C.S.,Sasaki ,T.,Taniyama,T., and Itoh ,M., High temperature ferromagnetism in single crystalline dilute Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>, Physical Review B 77 (2008), 104416.

[19] ฟิสิกส์อะตอม. [ออนไลน์]. 2010. เข้าถึงได้จาก:

[http://119.46.166.126/self\\_all/selfaccess12/m6/675/lesson2/lesson2.php](http://119.46.166.126/self_all/selfaccess12/m6/675/lesson2/lesson2.php) [28 มีนาคม พ.ศ. 2563].

[20] สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โสด้ค. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เบื้องต้น. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ, 2556.

[21] วิสิทธิ์ อมาตยกุล. ผลของการเจือธาตุเหล็กในตำแหน่งที่ต่างกันในฟิล์มบางแบบเรียบไททานิตที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางแม่เหล็ก. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2559.

[22] เอกพันธ์ เจียมพิจิตรกุล. ผลของการเจือธาตุแมงกานีสและโคบอลต์ในตำแหน่งที่ต่างกันในฟิล์มบางแบบเรียบไททานิตที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางแม่เหล็ก. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2560.

[23] วศศิธร พรหมวัลย์. สัญญาณบ่งชี้จำเพาะของคราบออสูจิที่ตรวจพบด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และการประยุกต์ใช้ที่เป็นไปได้ในการตรวจสอบทางนิติวิทยาศาสตร์ของของเหลวที่หลังจากร่างกาย. สัมมนาสำหรับนิติวิทยาศาสตร์1, คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2553.

[24] Vibrating-sample magnetometer. [Online]. 2017. Available from:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating-sample\\_magnetometer](https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating-sample_magnetometer) [2020, March 29].

[25] Maria Nikumaa, Solid Solution in the systems BiMO<sub>3</sub>-ATiO<sub>3</sub> (M=Fe, Cr; A=Ba, Sr) Synthesis, structure and magnetic properties, Master of science thesis in the masters degree programs materials and nanotechnology, department of Chemical and Biological Engineering, Division of Energy and Materials, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2010.

[26] H. Hayashi, Takashi Nakamura, Takeo Ebina. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> particles for tetragonal-cubic transformation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013), 957-962.

[27] Modular Raman Spectrometers. [Online]. Available from: [https://www.horiba.com/en\\_en/products/detail/action/show/Product/modular-raman-microscope-1655](https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/modular-raman-microscope-1655) [2020, March 29].

[28] Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.

[29] McElfresh M., *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, Quantum Design, Inc. San Diego (1994).

[30] Yen, F.-S., Hsiang, H.-I., Chang, Y.-H., (1995). Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> crystallites at room temperature, *Japanese Journal of Applied Physics*, 34 (Part 1, No. 11), 6149–6155.

## ภาคผนวก ก

Pattern : 00-031-0174		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
BaTiO <sub>3</sub>		2 $\theta$	i	h	k	l
Barium Titanium Oxide		21.984	14	1	0	0
		31.362	100	1	1	0
		38.645	30	1	1	1
		44.927	35	2	0	0
		50.584	10	2	1	0
		55.862	25	2	1	1
		65.444	15	2	2	0
		69.939	5	3	0	0
		74.404	15	3	1	0
		78.613	5	3	1	1
		82.922	4	2	2	2
<b>Lattice :</b> Cubic <b>S.G. :</b> (0) <b>a =</b> 4.03100		<b>Mol. weight =</b> 233.23 <b>Volume [CD] =</b> 65.50 <b>Dx =</b> 5.913				
<b>Sample preparation:</b> Sample was prepared by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in aqueous solution of barium hydroxide and has submicron size of particles. Absorbs about 6% of OH and alcoholic radicals. Metastable form. It changes to stable tetragonal form above 800 C. <b>Data collection flag:</b> Ambient.						
Naka, S. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., volume 47, page 1168 (1974)						
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ <b>Lambda :</b> 1.54180 <b>SS/FOM :</b> F11= 40(0,0250,11)		<b>Filter :</b> Beta <b>d-sp :</b> Not given				

Pattern : 00-005-0626		Radiation = 1.540598		Quality : High			
BaTiO <sub>3</sub>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	
Barium Titanium Oxide		22.039	12	0	0	1	
		22.263	25	1	0	0	
		31.498	100	1	0	1	
		31.647	100	1	1	0	
		38.888	46	1	1	1	
		44.856	12	0	0	2	
		45.378	37	2	0	0	
		50.614	6	1	0	2	
		50.978	8	2	0	1	
		51.100	7	2	1	0	
		55.955	15	1	1	2	
		56.253	35	2	1	1	
		65.755	12	2	0	2	
		66.123	10	2	2	0	
		70.359	5	2	1	2	
		70.662	2	3	0	0	
		74.336	5	1	0	3	
		75.094	7	3	0	1	
		75.164	9	3	1	0	
		78.768	3	1	1	3	
		79.472	5	3	1	1	
		83.492	7	2	2	2	
		86.965	1	2	0	3	
		87.287	1	3	0	2	
		88.069	1	3	2	0	
		91.586	7	2	1	3	
		92.060	12	3	1	2	
		92.327	12	3	2	1	
		99.494	1	0	0	4	
		100.984	2	4	0	0	
		103.869	1	1	0	4	
		104.502	1	2	2	3	
		104.991	1	3	2	2	
		105.362	1	4	1	0	
		108.256	3	1	1	-4	
		108.946	1	3	0	3	
		109.733	5	4	1	1	
		113.556	2	3	1	3	
		114.362	2	3	3	1	
		117.506	3	2	0	4	
<b>Lattice :</b> Tetragonal <b>S.G. :</b> P4mm (99) <b>a =</b> 3.99400 <b>c =</b> 4.03800 <b>Z =</b> 1		<b>Mol. weight =</b> 233.23 <b>Volume (CD) =</b> 64.41 <b>Dx =</b> 6.012 <b>ilcor =</b> 8.34					
<b>Color:</b> Colorless <b>Additional diffraction line(s):</b> Plus 10 additional reflections. <b>Sample source or locality:</b> Sample from National Lead Company <b>Sample preparation:</b> Annealed at 1480 C in MgO <b>Analysis:</b> Spectroscopic analysis: <0.1% Br, Sr, <0.01% Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Sr; <0.001% Mn, Sn. <b>General comments:</b> inverts to cubic form at 120 C. <b>Temperature of data collection:</b> X-ray pattern at 26 C. <b>General comments:</b> Merck Index, 8th Ed., p. 122. <b>Data collection flag:</b> Ambient.							
Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 3, page 45 (1954) CAS Number: 12047-27-7							
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda :</b> 1.54050 <b>SS/POM :</b> F30= 19(0.0490,32)		<b>Filter :</b> beta <b>d-sp :</b> Not given					

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์ความถดถอยแบบกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares regression)

ข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้มาจากการทดลองแต่ละครั้งมักจะเกิดความไม่แน่นอนและไม่ต่อเนื่อง จำเป็นต้องมีการวิเคราะห์ก่อนนำไปใช้ เนื่องจากข้อมูลที่ได้มาจากการทดลองอาจมีความไม่เที่ยงตรงสูงพอ วิธีที่ดีที่สุดจึงควรเป็นการประดิษฐ์เส้นตรง ลากผ่านจุดข้อมูลโดยพยายามให้เกิดค่าความผิดพลาดเฉลี่ยน้อยที่สุด หากทำการลากเส้นตรงโดยการประมาณจากสายตา ผู้ลากต่างก็จะได้ลากเส้นที่ต่างกัน จึงไม่ก่อให้เกิดเส้นตรงที่เป็นมาตรฐานจากข้อมูลชุดเดียวกันที่กำหนดมาให้ จะใช้วิธีการถดถอยแบบกำลังสองน้อยที่สุด เพื่อใช้ประดิษฐ์เส้นตรงที่เป็นมาตรฐานสำหรับชุดข้อมูลที่เราจะวิเคราะห์ที่มีการกระจายในรูปแบบไม่เป็นเชิงเส้น และดูแนวโน้มการเพิ่มหรือลดลงของข้อมูลที่ได้

โดยปกติแล้วเส้นถดถอยไม่สามารถจะลากผ่านข้อมูลทุกค่า นั่นคือ สมการเส้นถดถอยไม่สามารถใช้คาดคะเนตัวแปร  $y$  ทุกค่าได้ถูกต้องจากตัวแปรอิสระ (ตัวแปรต้น)  $x$  เพื่อให้ได้เส้นตรงที่เข้ากับข้อมูลได้ดีที่สุด เราต้องสร้างสมการเส้นถดถอยของข้อมูลอันประกอบด้วย  $x_i, y_i, i = 1, 2, \dots, n$  นั่นคือ มีจำนวน ข้อมูลทั้งสิ้น  $n$  ข้อมูล สมการเส้นถดถอยที่จะประมาณขึ้นคือ

$$y = a + bx \quad (1)$$

โดย  $a$  และ  $b$  เป็นค่าคงตัวซึ่งไม่รู้ค่าและจำเป็นต้องคำนวณหาจากเงื่อนไขที่ว่า สมการเส้นถดถอยที่ประดิษฐ์ขึ้นมานี้จะก่อให้เกิดค่าความผิดพลาดโดยเฉลี่ยน้อยที่สุดจากข้อมูลทุกข้อมูลที่กำหนดมาให้ สามารถหาค่าคงตัวจุดตัด  $a$  และความชันของเส้นถดถอย  $b$  ได้ ดังนี้

$$a = \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)(\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)}{n(\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (2)$$

และ

$$b = \frac{(\sum_{i=1}^n x_i y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n(\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (3)$$

ค่าคงตัว  $a$  และ  $b$  ตามสมการ (2) และ (3) ที่คำนวณได้ หากแทนกลับลงในสมการ (1) จะก่อให้เกิดสมการเส้นตรงที่แสดงการถดถอยแบบเชิงเส้นตามที่ต้องการ



## ภาคผนวก ค

### การประมาณด้วยฟังก์ชัน PseudoVoigt

ฟังก์ชัน PseudoVoigt เป็นการประมาณสำหรับฟังก์ชัน Voigt ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่เกิดจากการรวมกัน (convolution) ระหว่างฟังก์ชัน Gaussian และ Lorentzian มักจะใช้ในการวิเคราะห์พีคของการเลี้ยวเบนซึ่งแทนที่จะใช้ฟังก์ชัน Gaussian หรือ Lorentzian ใดๆอย่างหนึ่งในการประมาณแต่ฟังก์ชัน PseudoVoigt กลับเป็นการรวมกันของทั้งฟังก์ชัน Gaussian และ Lorentzian เป็นไปดังสมการ

$$pV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$$

โดยที่  $G(x)$  เป็นฟังก์ชัน Gaussian  $L(x)$  เป็นฟังก์ชัน Lorentzian และ  $\eta$  อัตราส่วนของความเข้มของ Gaussian มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1

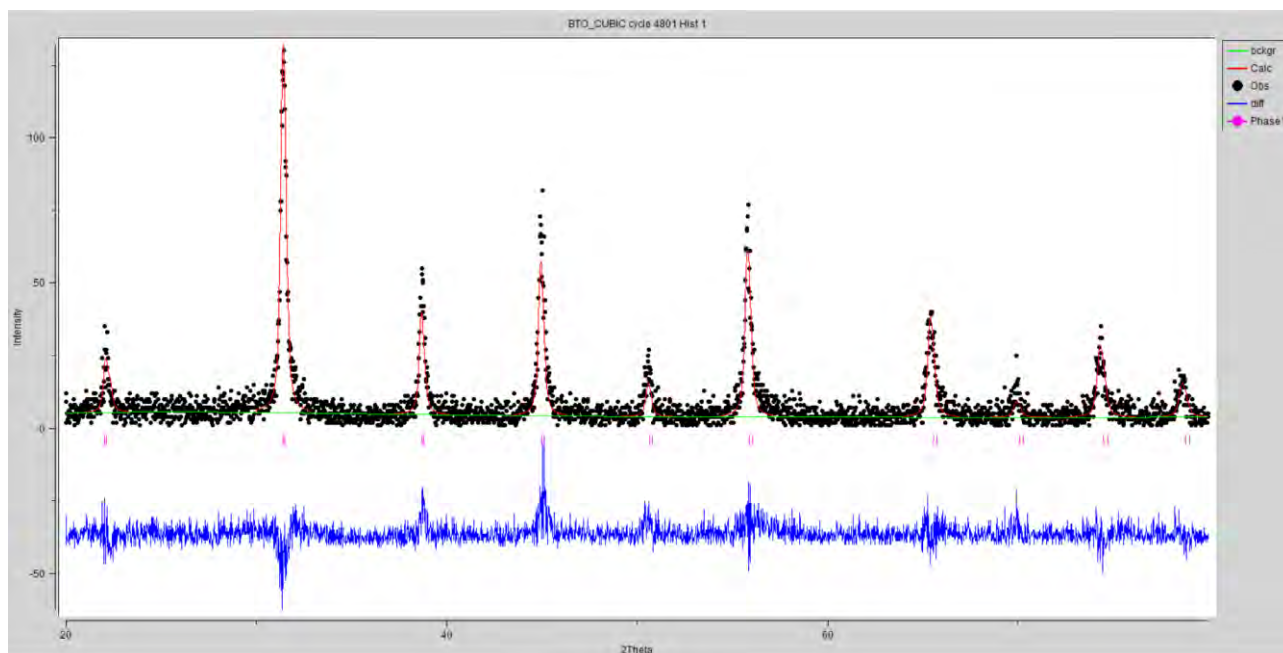
ฟังก์ชันทั้งสองใช้พารามิเตอร์สามตัวร่วมกัน: ความสูงของยอดสูงสุดที่สูงที่สุด (height), ตำแหน่งสูงสุด (position of the maximum) และ ความกว้างเต็มที่สูงสุดครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด (full width at half maximum of the peak,  $\Gamma$ ) ดังนั้นฟังก์ชัน Pseudo-voigt สามารถแสดงเป็น

$$pV(x) = I \cdot (\eta \cdot G'(x, \Gamma) + (1 - \eta) \cdot L'(x, \Gamma))$$

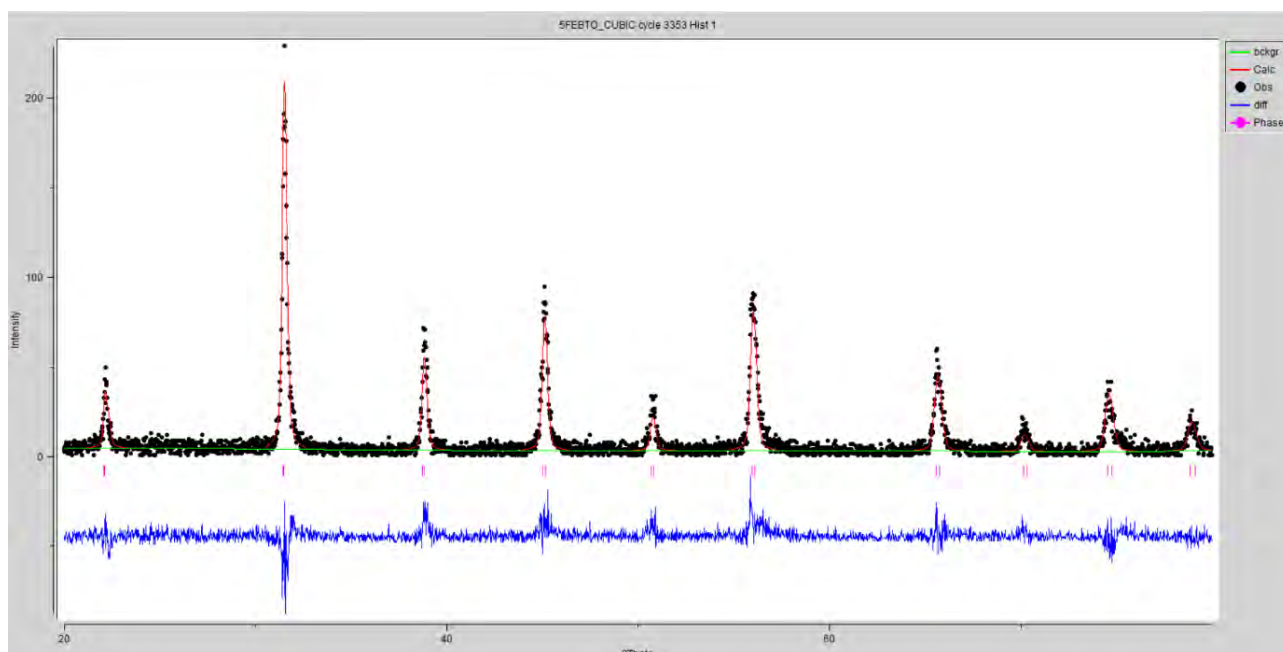
## ภาคผนวก ง

การปรับข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (Pm-3m) โดยใช้ Rietveld refinement ในโปรแกรม GSAS

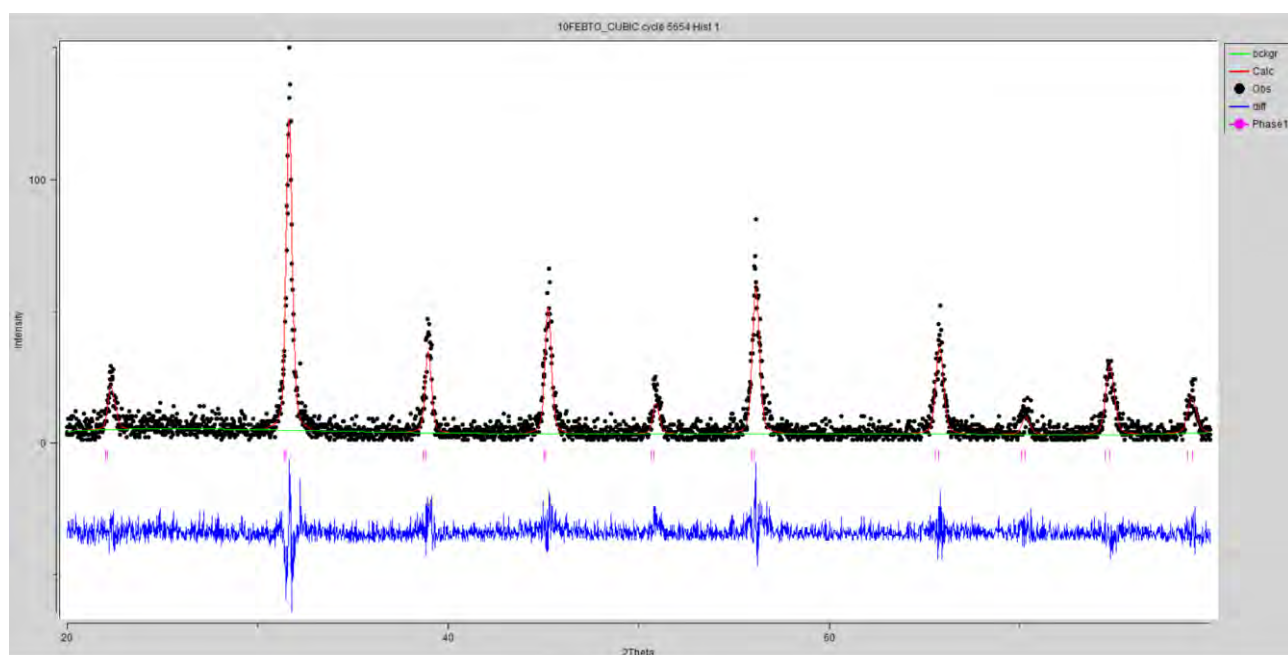
- $x = 0$



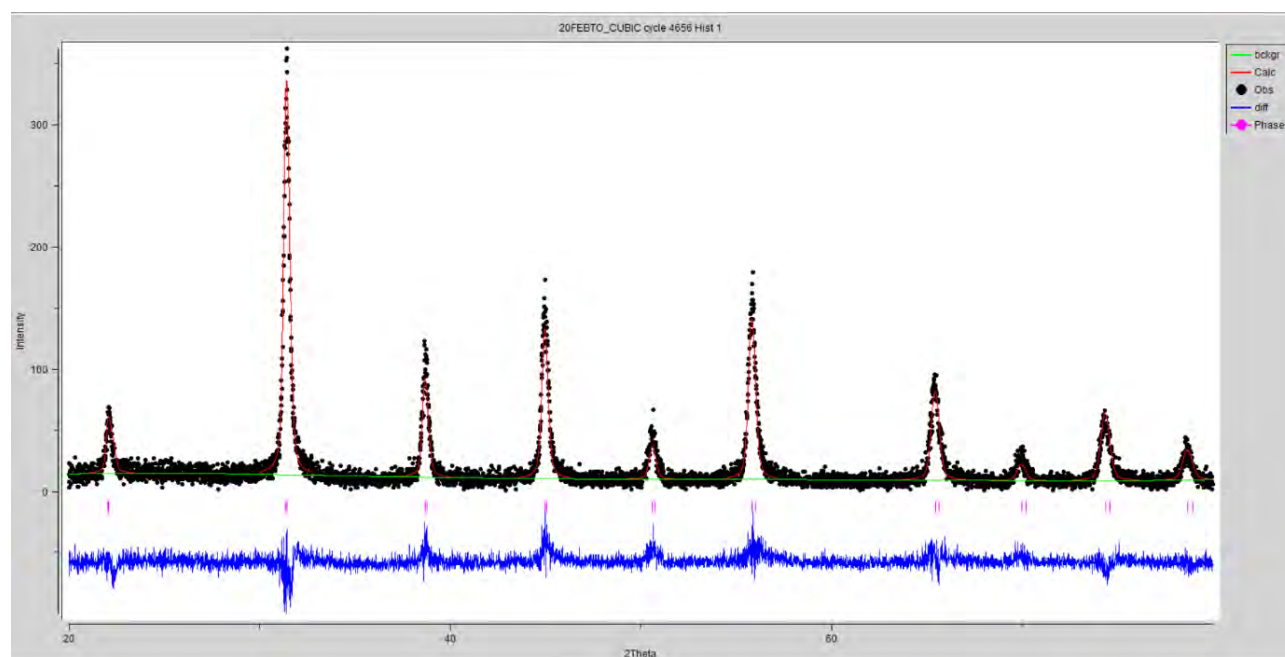
- $x = 0.05$



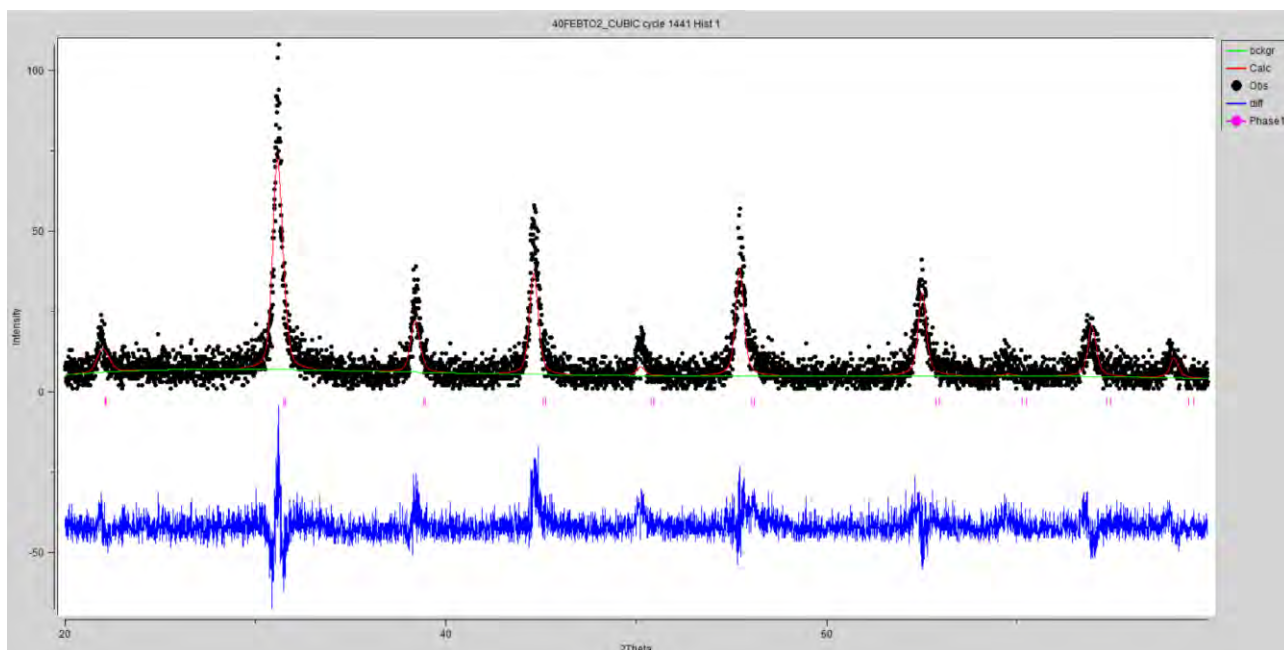
- $x = 0.1$



- $x = 0.2$

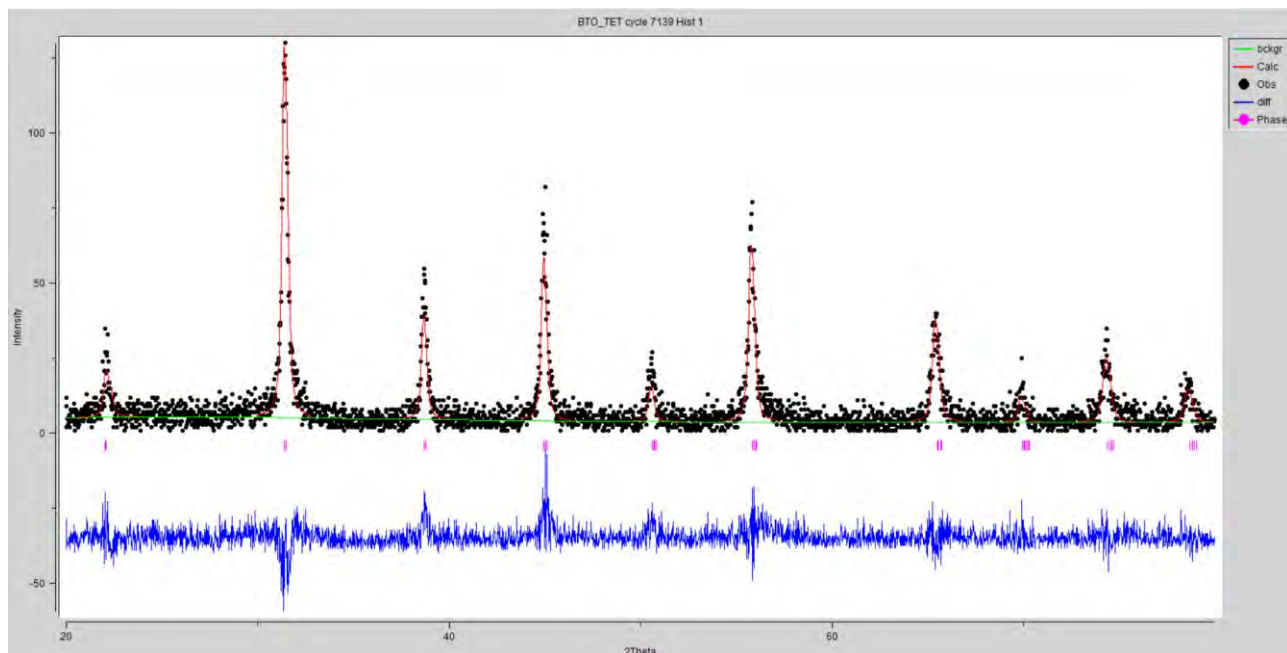


- $x = 0.4$

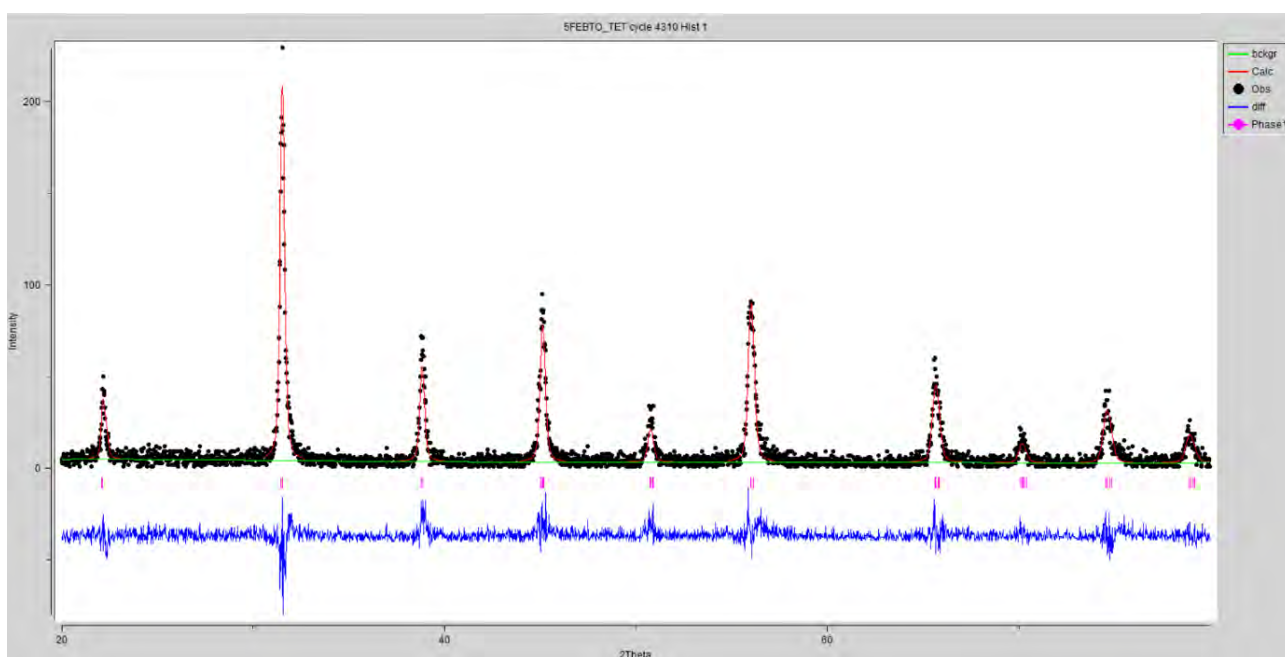


การปรับข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (P4mm) โดยใช้ Rietveld refinement ในโปรแกรม GSAS

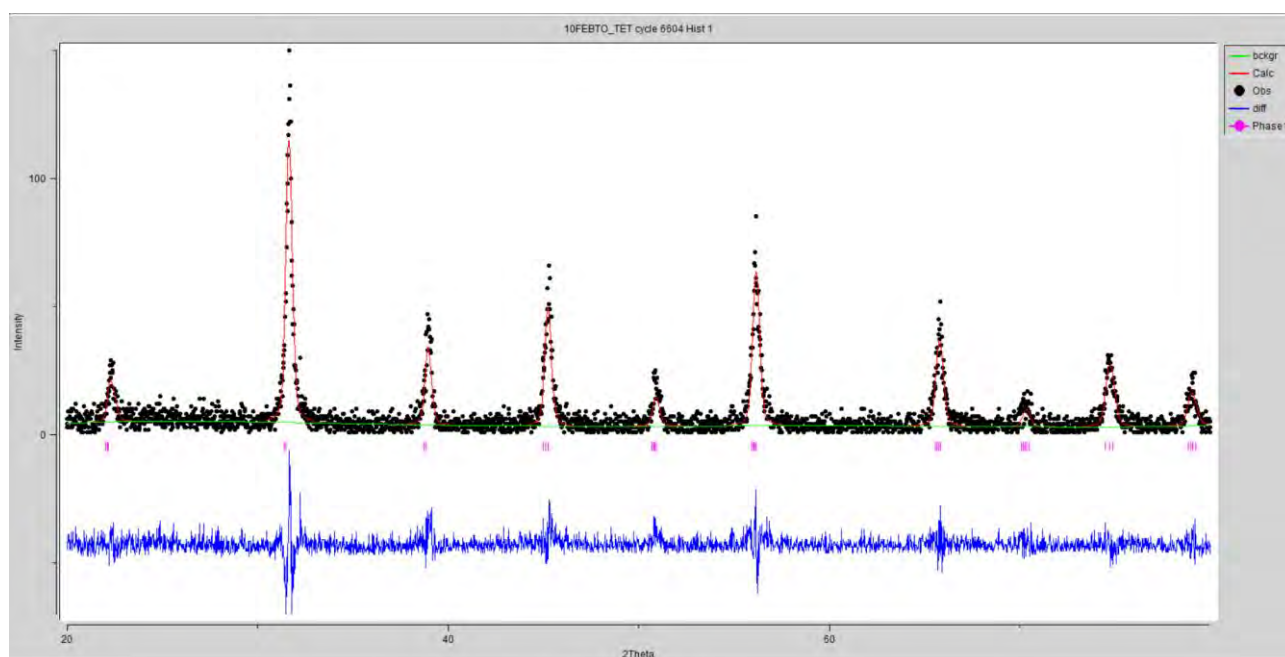
- $x = 0$



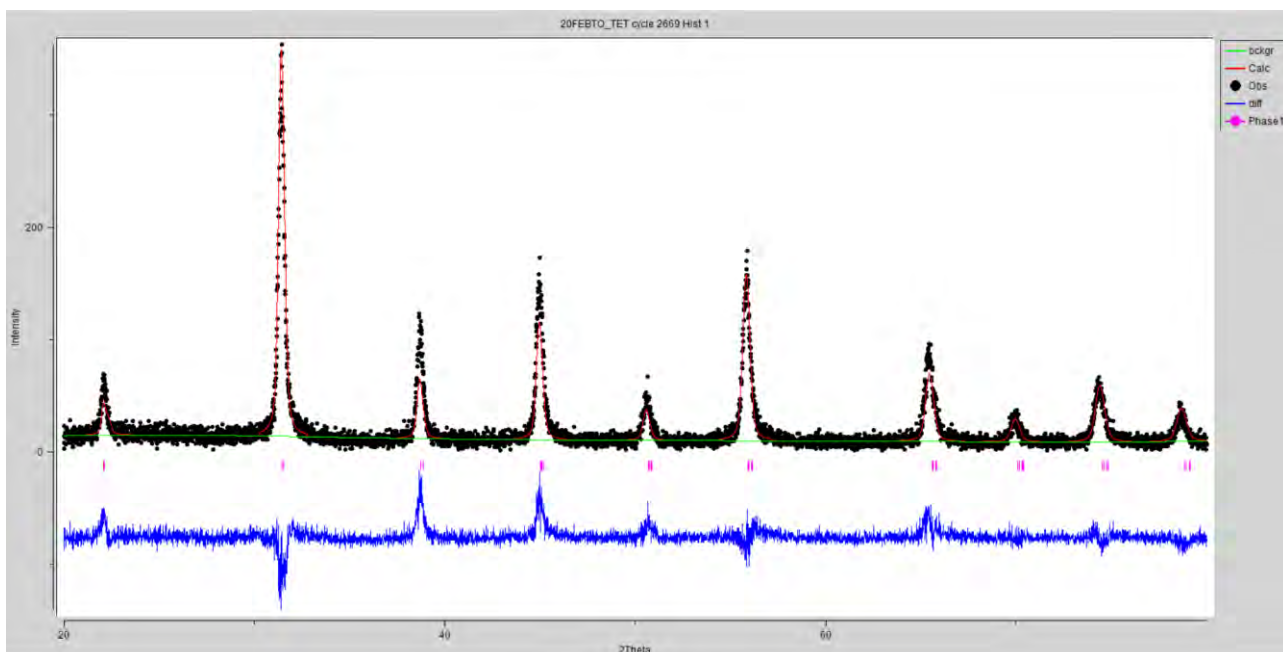
- $x = 0.05$



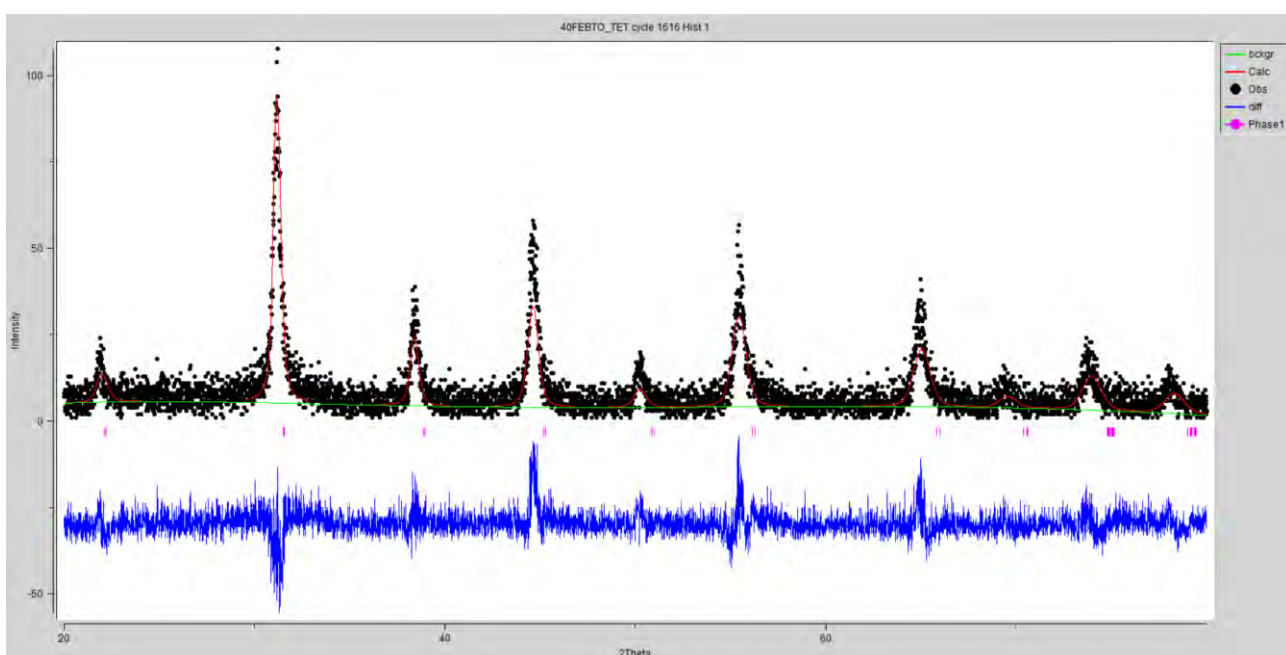
- $x = 0.1$



- $x = 0.2$



- $x = 0.4$



*หมายเหตุ	bckgr (เส้นสีเขียว)	คือ Background value เป็นค่าพื้นหลังจากการคำนวณ
	calc (เส้นสีแดง)	คือ Calculation value เป็นค่าประมาณจากการคำนวณ
	obs (จุดสีดำ)	คือ Observation value เป็นค่าที่ได้จากการวัด
	diff (เส้นสีน้ำเงิน)	คือ Differentiation value เป็นค่าส่วนต่างระหว่าง Calculation value กับค่า Observation value
	Phase 1 (เส้นสีชมพู)	คือ ฐานข้อมูลของโครงสร้างที่ใช้ในการฟิต

### ภาคผนวก จ

#### การคำนวณค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือ ( $\chi_{Fe}$ )

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อโมลกับค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือเป็นไปดังสมการ

$$\chi_{Fe} = \frac{\chi_m}{x \cdot N_A \cdot \mu_B}$$

โดยที่	$\chi_{Fe}$	คือ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อเหล็กที่เจือ ในหน่วย $\mu_B/Fe \text{ ion} \cdot Oe$
	$\chi_m$	คือ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อโมล $emu/mol \cdot Oe$
	$x$	คือ ความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ ในหน่วย $mol$
	$N_A$	คือ เลขอาโวกาโดร ซึ่งมีค่า $6.022 \times 10^{23}$
	$\mu_B$	คือ ค่าโบร์แมกนีตอน โดยที่ $1 \mu_B = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$