



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ โครงสร้างและความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตเจือด้วยเหล็กและอบที่อุณหภูมิต่ำ

Structures and magnetic properties of low-temperature annealed Fe-doped BaTiO₃

ชื่อนิสิต นายธนาวุฒิ เมธารินทร์

เลขประจำตัว 5933427023

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงสร้างและความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กและอบที่
อุณหภูมิต่ำ

นายธนาวุฒิ เมธารินทร์

โครงงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อโครงการ	โครงสร้างและความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททานตเจือด้วยเหล็กและอบที่อุณหภูมิต่ำ
ชื่อนิสิต	ธนาวุฒิ เมธารินทร์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรवीร์ กาญจนวดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โฮตค

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบได้ตรวจและรับรองรายงานฉบับนี้แล้ว



ประธานกรรมการ

(อ.วิสิทธิ์ สีลาศิริวงศ์)



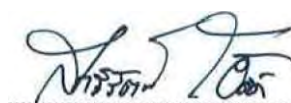
กรรมการ

(รศ.ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์)

Noravee Kanchanavatee

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผศ.ดร.นรवीร์ กาญจนวดี)



อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(รศ.ดร.สตรีรัตน์ โฮตค)

ลิขสิทธิ์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อโครงการ	โครงสร้างและความเป็นแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กและอบที่อุณหภูมิ ต่ำ
ชื่อนิสิต	ชนาวุฒิ เมธารินทร์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิร์ กาญจนวดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สตรீรัตน์ ไฮด้ค

บทคัดย่อ

แบเรียมไททานเตเป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ซึ่งเป็นที่นิยมในการศึกษาสำหรับการนำไปใช้พัฒนาเทคโนโลยีใหม่ เช่น หน่วยความจำสี่สถานะ โดยการสร้างให้มีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) โดยการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชัน สำหรับโครงการนี้ได้ศึกษาผลของการเจือด้วยเหล็กที่แทนที่ในตำแหน่งไทเทเนียม ($\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) ด้วยความเข้มข้นต่าง ๆ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.40) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางแม่เหล็ก โดยการอบแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้มีโอกาสมีโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ซึ่งตรวจสอบโครงสร้างผลึกเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) และเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) และวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer, VSM) ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่พบพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a, c และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่ามากขึ้นตามปริมาณของเหล็กที่เจือ ในขณะที่ขนาดของผลึก (crystallite size) และความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) กลับมีค่าน้อยลงเมื่อเจือด้วยด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้นสูง และการวัดสมบัติแม่เหล็กพบว่าสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่ทุกความเข้มข้นที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C แสดงสมบัติพาราแมกเนติก โดยที่การเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กจะทำให้สารมีค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ที่สูงขึ้น แต่ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของไอออนของเหล็กจะลดลง

Project Title Structures and magnetic properties of low-temperature annealed Fe-doped BaTiO₃

Author Thanawut Maytharin

Department Physics

Academic Year 2562

Project Advisor Asst. Prof. Dr. Noravee Kanchanavatee

Co-Project Advisor Assoc. Prof. Dr. Satreerat Hodak

ABSTRACT

Barium titanate is a well-known ferroelectric material that used in new technology developing, such as four-state memory by doping transition metals to induce ferromagnetism. In this study, we studied the effects of doping iron into the titanium site of barium titanate (BaTi_{1-x}Fe_xO₃) with Fe concentrations (x) 0.05, 0.10, 0.20 and 0.40 by sol-precipitation method and annealed at 400 °C on crystal structure and magnetic properties. Fe-doped BaTiO₃ annealed at low temperature can adopt cubic and tetragonal phases. Thus, we characterized the crystal structure by x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, and investigate magnetic properties by vibrating sample magnetometer (VSM). It was found that as the Fe doping concentration increases, the lattice parameters and the unit cell volume rise, while the crystallite size and tetragonality fall. Interestingly, our samples exhibit paramagnetic behavior, regardless of crystal structure or Fe concentration. The molar magnetic susceptibility (χ_m) of Fe-doped BaTiO₃ increases with Fe concentration, while magnetic susceptibility per Fe ion (χ_{Fe}) decreases.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาของอาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรวิรุ์ กาญจนวดี และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โยต์ค ที่ได้ให้ความรู้ ข้อเสนอแนะ และคำแนะนำทั้งทางด้านทฤษฎี การวิเคราะห์เชิงเหตุผลและการทำงานอย่างมืออาชีพ ตลอดจนการแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ มาโดยตลอด จนทำให้โครงการนี้เสร็จสมบูรณ์ ผู้ศึกษาจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พงศกร จันทรัตน์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการวัดสมบัติแม่เหล็ก

ขอขอบคุณประธานกรรมการ อาจารย์ วิสิทธิ์ ลีลาศิริวงศ์ และกรรมการ รองศาสตราจารย์ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์ที่ชี้แนะแนวทางในการทำโครงการและแก้ไขข้อบกพร่องในโครงการ

ขอขอบคุณ นางสาวชญานิษฐ์ สุวรรณกุลภัทร์ สำหรับการช่วยเหลือในเรื่องการทำปฏิบัติการในโครงการ และการดำเนินการด้านเอกสาร

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ นิสิตร่วมชั้นปี ที่คอยช่วยเหลือให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจมาตลอด 4 ปี

ขอขอบคุณครอบครัวที่ให้การสนับสนุนด้านการศึกษาอย่างเต็มที่

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 ทบทวนวรรณกรรม	2
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
1.4 ขอบเขตของการวิจัย	7
1.5 ทฤษฎี	7
1.5.1 สมบัติของแบเรียมไททาเนต	7
1.5.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	9
1.5.3 เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี	12
1.5.4 สมบัติทางแม่เหล็ก	13
1.5.5 การวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น	15
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	17
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	18
2.1 การเตรียมสารแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	18
2.2 การศึกษาโครงสร้างผลึก	20
2.3 การวัดสมบัติทางแม่เหล็ก	20
บทที่ 3 ผลและอภิปรายผลการศึกษา	21
3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	21
3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี	30
3.3 ผลการวัดสมบัติแม่เหล็ก	32

บทที่ 4 สรุปผลและแผนงานในอนาคต	37
4.1 สรุปผล	37
4.2 แผนงานในอนาคต	38
ภาคผนวก	39
อ้างอิง	45

บทที่ 1

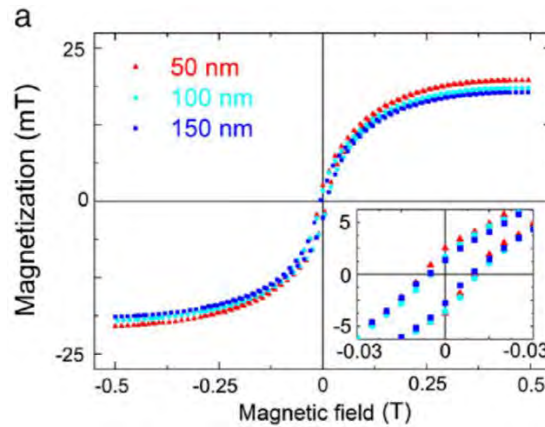
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

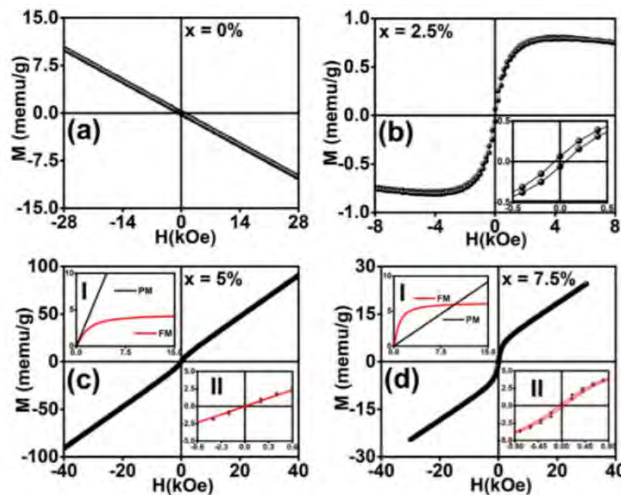
สารแบเรียมไททาเนตเป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [1] โดยเมื่อเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชันจะทำให้เกิดสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) [2] และเรียกการมีสมบัติเฟอร์โรมากกว่าหนึ่งชนิดว่า มัลติเฟอร์โรอิก (multiferroic) ซึ่งสารที่มีสมบัติมัลติเฟอร์โรอิกนั้นได้รับความสนใจอย่างสูงเนื่องจากสามารถนำไปใช้สร้างเทคโนโลยีใหม่ เช่น หน่วยความจำสี่สถานะ ตัวแปลงสัญญาณ และเซนเซอร์ตรวจจับสนามแม่เหล็ก [2] แต่สารมัลติเฟอร์โรอิกนั้นหาได้ยากในธรรมชาติ [3] จึงมีการศึกษาการสังเคราะห์สารมัลติเฟอร์โรอิกเป็นจำนวนมาก โดยหนึ่งในสารที่ถูกนำมาศึกษาคือ แบเรียมไททาเนต ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกใช้อย่างกว้างขวาง [4] และทำให้เกิดสมบัติแม่เหล็กได้ด้วยการเจือด้วยธาตุโลหะทรานซิชัน [3] ในการศึกษาธาตุที่ใช้คือเหล็ก เนื่องจากเหล็กสามารถละลายได้ดีในแบเรียมไททาเนต [5] ทำให้มีโอกาสน้อยที่จะพบสารประกอบอื่นของเหล็กที่ไม่ต้องการ เช่น เหล็กออกไซด์ ซึ่งอาจมีความเป็นแม่เหล็กมารบกวนสัญญาณอยู่ด้วยการวิเคราะห์สัญญาณแม่เหล็กของสารตัวอย่างไม่สามารถบ่งบอกว่าสัญญาณที่ได้มาจากแหล่งไหน โดยสามารถพบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกในแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กในโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal phase) [4] สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำในกระบวนการสังเคราะห์ [6] โดยในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตนิยมใช้วิธีการโซลเจล (sol-gel process) หรือการใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction method) ที่เป็นกระบวนการใช้อุณหภูมิสูง [1] จะส่งผลให้แบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กนั้นมีโครงสร้างปนกันระหว่างโครงสร้างแบบเตตระโกนอลกับโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) [6] ซึ่งยากต่อการนำมาศึกษาและวิเคราะห์สมบัติของสาร แต่พบว่าการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการทางเคมี (chemical method) นั้นจะใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ซึ่งจะทำให้ไม่เกิดการปนกันของโครงสร้าง (mixed phases) โดยในงานวิจัยนี้สนใจในการศึกษาโครงสร้าง และสมบัติของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก โดยอบที่อุณหภูมิต่ำ จึงเลือกใช้วิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ซึ่งเป็นวิธีการทางเคมี (chemical method) ที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ เพื่อไม่ให้เกิดสารปนเปื้อนในโครงสร้าง และได้สารออกมาในรูปแบบผงที่มีแนวโน้มในการมีโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ในที่นี้จะลดโอกาสการเกิดโครงสร้างเฮกซะโกนอล

1.2 ทบทวนวรรณกรรม

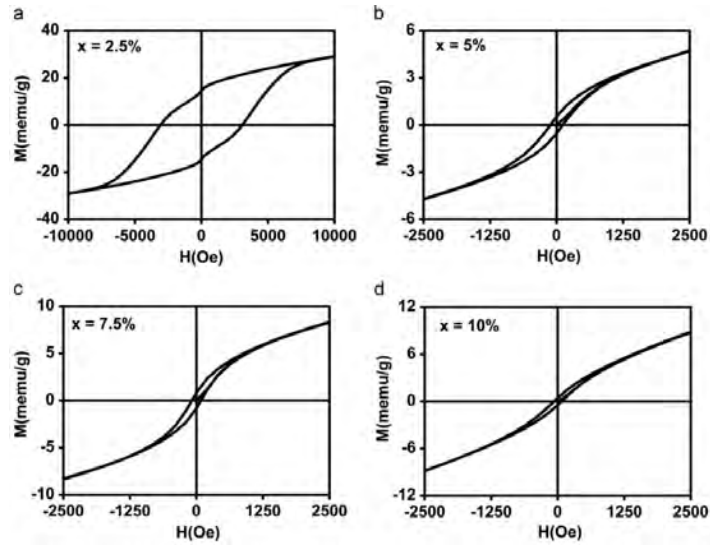
แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 หรือ BTO) เป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) โดยมีสมบัติทางไฟฟ้าแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) และมีสมบัติทางแม่เหล็กแบบไดอะแมกเนติก (diamagnetic) โดยมีงานวิจัยพบว่าการเจือธาตุโลหะทรานซิชัน เช่น แมงกานีส (Mn) [2] โคบอลต์ (Co) [3] และเหล็ก (Fe) [7] สามารถทำให้แบเรียมไททาเนตที่ถูกเจือนั้นมีสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกได้ (Ferromagnetic) ดังแสดงในรูปที่ 1.2.1 1.2.2 และ 1.2.3



รูปที่ 1.2.1 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยแมงกานีส (Mn-doped BTO) ในรูปแบบของฟิล์มบางที่ความหนาต่าง ๆ [2]

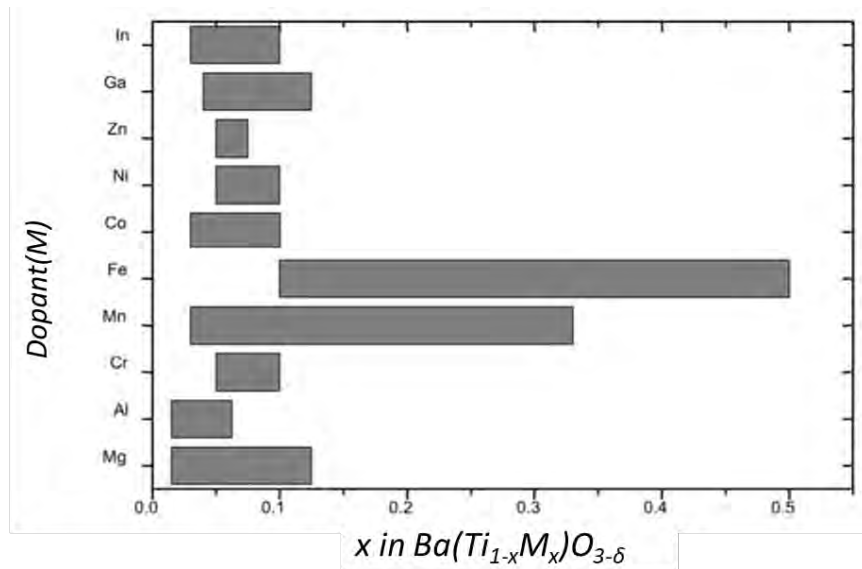


รูปที่ 1.2.2 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยโคบอลต์ (Co-doped BTO) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในรูปของเซรามิก [3]



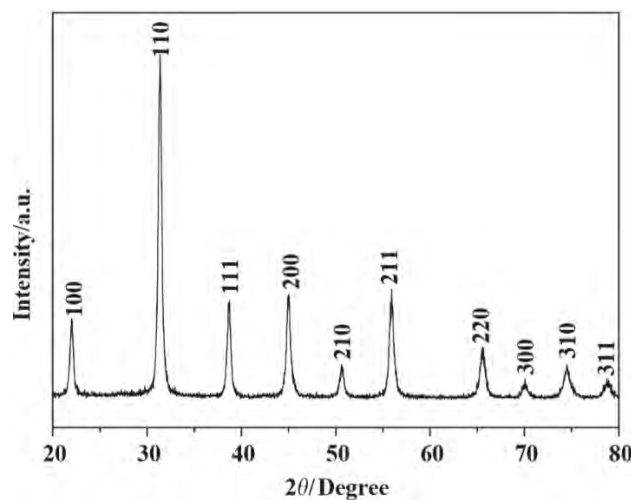
รูปที่ 1.2.3 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก (Fe-doped BTO) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในรูปของเซรามิค [7]

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการละลายของธาตุโลหะทรานซิชันเข้ากับแบเรียมไททาเนต พบว่าเหล็กมีความสามารถในการละลายเข้ากับแบเรียมไททาเนตได้ดีเมื่อเทียบกับธาตุโลหะทรานซิชันตัวอื่น โดยเห็นได้ว่าเหล็กมีความสามารถในการละลายที่อยู่ในช่วง 0.1 – 0.5 โดยโมล ซึ่งมากกว่าธาตุโลหะทรานซิชันตัวอื่น ดังแสดงในรูปที่ 1.2.4



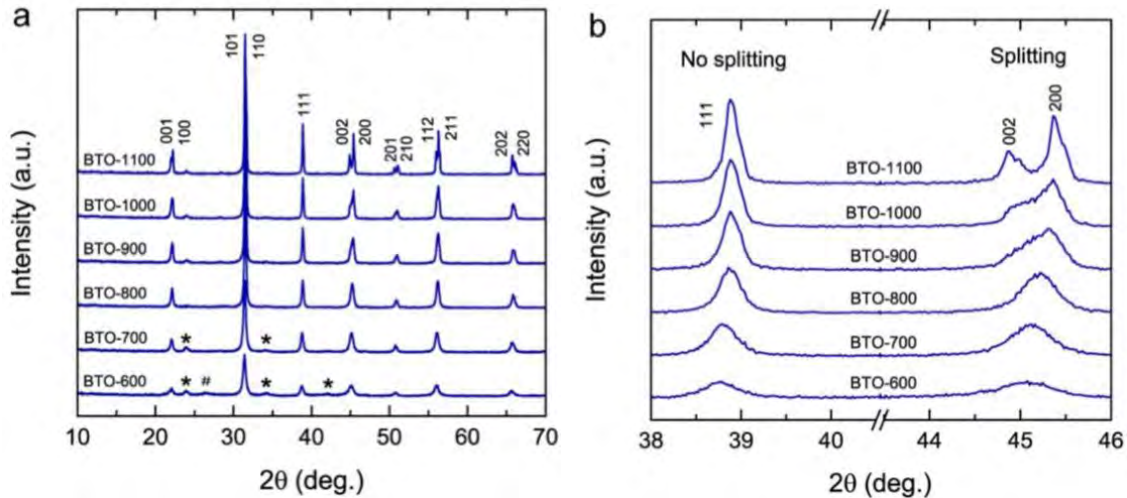
รูปที่ 1.2.4 ความสามารถในการละลายของธาตุโลหะทรานซิชันในแบเรียมไททาเนต [4]

สำหรับการเตรียมแบเรียมไททานเตนนั้นนิยมเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction method) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง และส่งผลให้ได้แบเรียมไททานเตนที่มีโครงสร้างสร้างปนกัน (mixed phase) ระหว่างโครงสร้างแบบเตตระโกนอลกับโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล [6] แต่วิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) [1] ซึ่งเป็นวิธีการทางเคมี (chemical method) นั้นใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ และสามารถสังเคราะห์ผงแบเรียมไททานเตนได้ในขนาดนาโนเมตร โดยมีลักษณะของกระบวนการคล้ายคลึงกับวิธีการ sol-gel แต่ใช้อุณหภูมิเพียง 80 องศาเซลเซียส ในการเตรียมสาร โดยการใช้อุณหภูมิที่ต่ำในการสังเคราะห์จะทำให้ได้สารที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ซึ่งง่ายต่อการนำไปศึกษา [1] ดังแสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 1.2.5



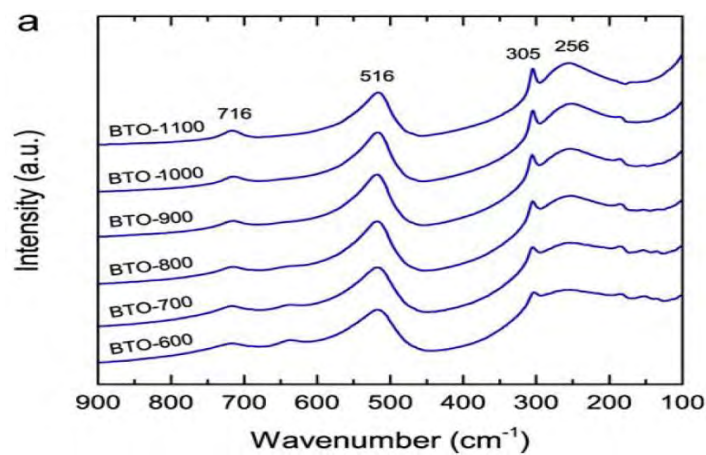
รูปที่ 1.2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททานเตนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) [1]

และจากการที่แบเรียมไททานเตนนั้นมีหลายโครงสร้าง (polymorphism) มีการพบว่าปัจจัยที่สำคัญต่อโครงสร้างของแบเรียมไททานเตนคืออุณหภูมิของกระบวนการในการสังเคราะห์ และความเข้มข้นของเหล็กที่เจือ [4] โดยในงานวิจัยของ P. Gasidit และ M. Hathaikarn ใช้อุณหภูมิในการอบแบเรียมไททานเตนอยู่ในช่วง 600 – 1,100 องศาเซลเซียส และผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าโครงสร้างมีความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากการแยกของพีคของระนาบ (200) และ (002) เนื่องจากในโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีการแยกของพีคทั้งสอง แต่ในโครงสร้างแบบคิวบิกพีคของระนาบ (200) และ (002) จะซ้อนทับกัน [8] ดังแสดงในรูปแบบที่ 1.2.6



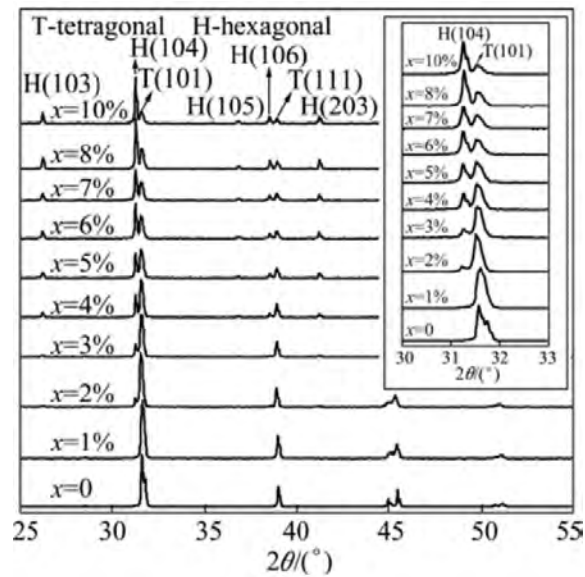
รูปที่ 1.2.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททานเตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ [8]

และจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) นั้นพบว่าผลของอุณหภูมิในการอบมีผลต่อโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน โดยที่โครงสร้างแบบคิวบิกมีพีคของ Raman shift หรือเลขคลื่น (wave number) อยู่ที่ประมาณ 260 และ 515 cm^{-1} สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีพีคที่ประมาณ 305 และ 720 cm^{-1} โดยที่การเปลี่ยนแปลงของพีคที่ประมาณ 305 cm^{-1} จะมีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนกว่า โดยจะเห็นได้ว่าการอบด้วยอุณหภูมิต่ำจะมีพีค 305 cm^{-1} ต่ำ ซึ่งแสดงถึงความเป็นเตตระโกนอลที่ต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบสูงขึ้น ทำให้พีค 305 cm^{-1} มีความเข้มสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเป็นเตตระโกนอลที่สูงขึ้น ดังรูปที่ 1.2.7



รูปที่ 1.2.7 แสดงผลของการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีของสารแบเรียมไททานเตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ [8]

และในงานวิจัยของ S.-Y. Qiu และคณะ พบว่าเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของเหล็กในการเจือส่งผลทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไปด้วย โดยที่การเจือเหล็กด้วยความเข้มข้นต่ำจะได้โครงสร้างแบบเตตระโกนอล และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กมากขึ้นจะทำให้ได้โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โดยพิจารณาจากระนาบ (104) ซึ่งเป็นระนาบที่พบในโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเท่านั้น ซึ่งจากผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กมากขึ้นจะพบพีคของระนาบ (104) ชัดเจนมากขึ้นด้วย [4] ดังแสดงในรูปที่ 1.2.8



รูปที่ 1.2.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆ [4]

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างของแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation) ที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

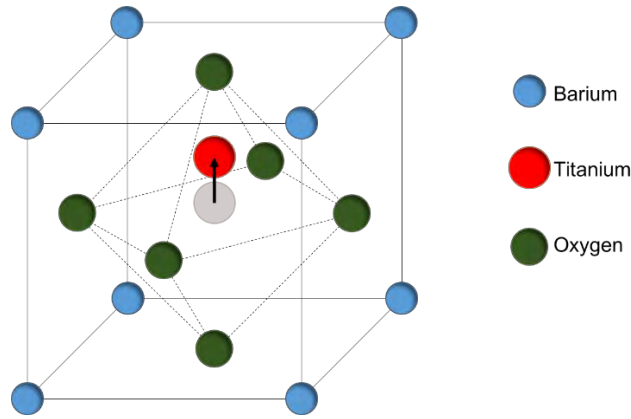
งานวิจัยนี้จะครอบคลุมสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์ที่เจือด้วยเหล็กแทนที่ตำแหน่งของอะตอมไททาเนียม โดยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) ซึ่งใช้ความเข้มข้นของเหล็กในการเจือที่ความเข้มข้น 5% 10% 20% และ 40% โดยโมล และอบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction :XRD) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) และวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer, VSM)

1.5 ทฤษฎี

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่สำคัญในงานวิจัย ประกอบไปด้วยสมบัติของแบเรียมไททาเนต เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก การวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น

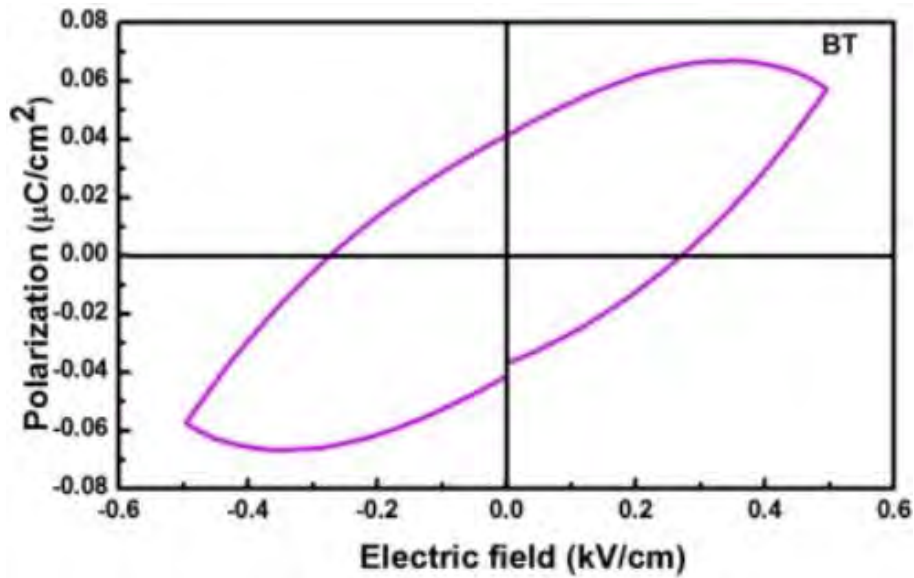
1.5.1 สมบัติของแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 หรือ BTO)

แบเรียมไททาเนตเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ โดยในสถานะของแข็ง มีโครงสร้างผลึกทั้งหมด 5 แบบ โดยเรียงลำดับโครงสร้างผลึกจากอุณหภูมิสูงไปต่ำดังนี้ เฮกซะโกนอล (hexagonal) คิวบิก (cubic) เตตระโกนอล (tetragonal) ออธอโรมบิก (orthorhombic) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) [9-12] ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 5 ถึง 120 องศาเซลเซียส แบเรียมไททาเนตมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลที่มีแลตทิซพารามิเตอร์ a เท่ากับ 3.992 อังสตรอม และ c เท่ากับ 4.036 อังสตรอม [13] จากรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นโครงสร้างผลึกหน่วยเซลล์ของแบเรียมไททาเนตแบบเตตระโกนอล โดยอะตอมของแบเรียม (ทรงกลมสีฟ้า) จะอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ $2+$ อะตอมของไททาเนียม (ทรงกลมสีแดง) อยู่เหนือจุดกึ่งกลางหน่วยเซลล์ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ $4+$ และอะตอมของออกซิเจน (ทรงกลมสีเขียว) อยู่กึ่งกลางของหน้าตัดทั้ง 6 ด้านของหน่วยเซลล์ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ $2-$ และล้อมรอบอะตอมไททาเนียม



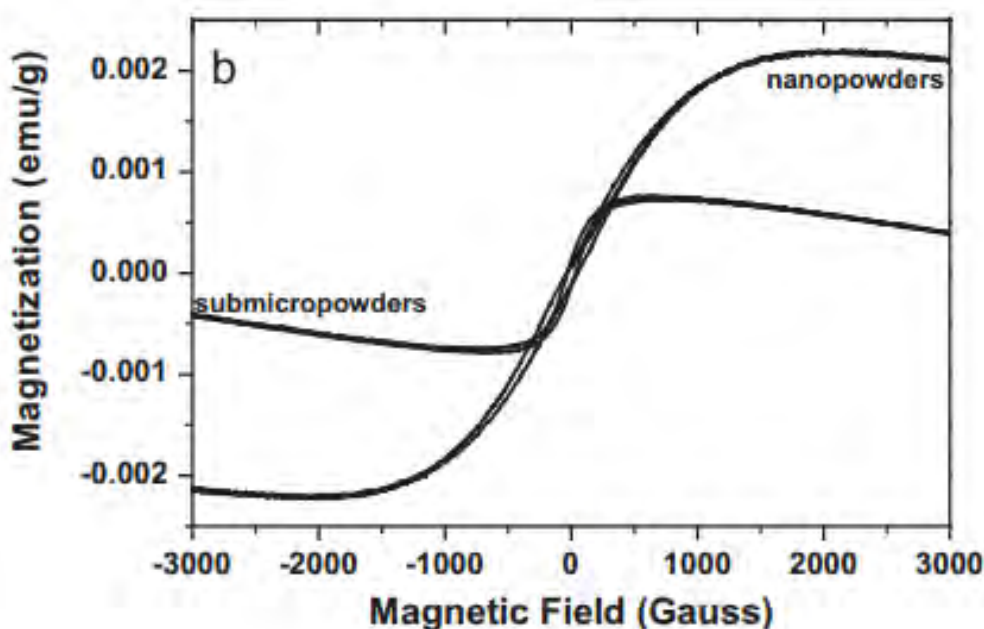
รูปที่ 1.5.1 โครงสร้างผลึกแบเรียมไททาเนตแบบเตตระโกนอล

ในเกือบทุกโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกยกเว้นเพียงในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก โดยในโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดจากการที่อะตอมของไททาเนียมมีระยะกระจัดออกจากศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 1.5.1 ทำให้เกิดอิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ภายในหน่วยเซลล์ และเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นได้ในสาร โดยมีผลยืนยันจากหลายงานวิจัย เช่น งานของ T. Kavinkumar และคณะ [14] ที่แสดงในรูปที่ 1.5.2



รูปที่ 1.5.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแบเรียมไททาเนต [16]

สมบัติทางแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตทบริสทุทธ์ เป็นแบบไดอะแมกเนติกแต่จากหลายงานวิจัย พบว่าการเจือแบเรียมไททานเตทด้วยโลหะทรานซิชัน เช่น Mn, Fe, และ Co สามารถทำให้แบเรียมไททานเตทแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกได้ [14-15] อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยพบว่าแบเรียมไททานเตทบริสทุทธ์ที่อยู่ในรูปนาโนพาวเดอร์ (nano powders) แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกออกมาเช่นกัน (รูปที่ 1.5.3) โดยเป็นผลมาจากที่ว่างในตำแหน่งของอะตอมออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่เกิดขึ้น [16] ในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตทบริสทุทธ์และที่เจือด้วยเหล็กที่แทนที่ตำแหน่งอะตอมไททานเนียม ด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งต่างออกไปจากงานวิจัยในข้างต้นที่กล่าวไปแล้ว



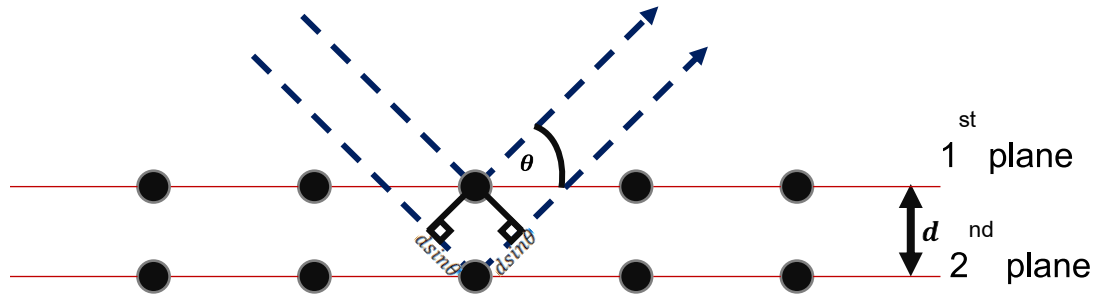
รูปที่ 1.5.3 สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของแบเรียมไททานเตทบริสทุทธ์ในรูปนาโนพาวเดอร์ [17]

1.5.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ขนาดของผลึก และความเครียดภายในโครงสร้างผลึก โดยอาศัยรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 0.5-2.5 อังสตรอม ในการวิเคราะห์ ตัวอย่างที่ใช้นำมาวิเคราะห์มีได้หลายรูปแบบ เช่น ผงละเอียด ก้อน फिल्मหนา และ फिल्मบาง นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นวิธีการทดสอบแบบไม่ทำลาย (non-destructive testing) ทำให้ตัวอย่างที่ผ่านการวิเคราะห์ สามารถคงสมบัติต่าง ๆ ดั้งเดิมและนำไปใช้งานต่อได้

1.5.2.1 กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

กฎของแบรกก์เป็นหลักการสำคัญที่ใช้อธิบายการทำงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แนวคิดที่สำคัญในทฤษฎีของแบรกก์คือ ถ้าอะตอมเรียงตัวกันเป็นโครงสร้างผลึก เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนอะตอมที่อยู่ระนาบต่างกันในมุมตกกระทบต่าง ๆ จะเกิดการสะท้อนขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ และเกิดการแทรกสอดกันของรังสีตามรูปที่ 1.5.4



รูปที่ 1.5.4 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนระนาบผลึก

จากรูปที่ 1.5.4 จะพบว่าการแทรกสอดแบบเสริมของรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นได้ เมื่อความต่างของระยะทาง (path difference) ของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนกับอะตอมบนระนาบที่ 1 กับ ระนาบที่ 2 มีค่าเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่น จะได้สมการที่ 1.1 ซึ่งคือสมการกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

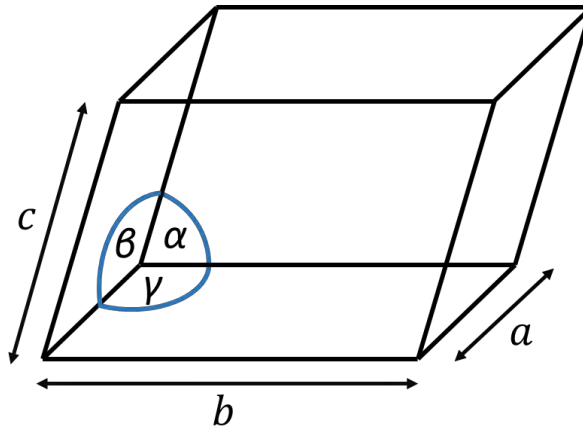
θ คือ มุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็ม

1.5.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จะใช้ความสัมพันธ์ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) และดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งบ่งบอกระนาบการเลี้ยวเบน (diffraction planes) ในการหาแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ต่าง ๆ โดยกำหนดตัวแปรความยาวด้านของหน่วยเซลล์และมุมระหว่างด้านตามรูปที่ 1.5.5



รูปที่ 1.5.5 การกำหนดความยาวด้านและมุมระหว่างด้านหน่วยเซลล์

สำหรับในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาแบเรียมไททาเนตซึ่งมีชนิดโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล จะพบว่า $a = b \neq c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c เป็นไปตามสมการที่ 2.2 เมื่อ h k และ l คือ ดัชนีมิลเลอร์

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

โดยสมการนี้จะใช้วิเคราะห์ผลโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในบทที่ 4

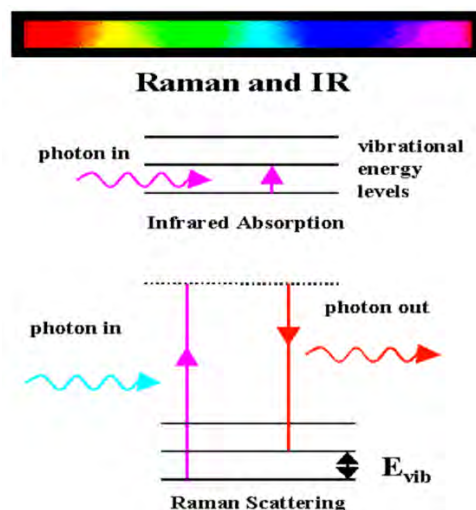
1.5.3 เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี

รามานเป็นปรากฏการณ์ในการกระเจิงของแสงรูปแบบหนึ่ง ที่เกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุ และส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า (หากพิจารณาให้ลึกซึ้งเข้าไปในระดับโมเลกุล ก็คือ การที่พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกชักนำให้มีสภาพขั้วหรือ polarizability เปลี่ยนแปลงไป) และเมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) ก็จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา

ซึ่งการกระเจิงแสงดังกล่าว จะมีทั้งกระบวนการกระเจิงแสงแบบ elastic process (พลังงานแสงคงที่ และกระบวนการกระเจิงแสงแบบ inelastic process (แสงที่กระเจิงออกมามีพลังงาน หรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ)

ส่วนใหญ่แล้วแสงที่ตกกระทบจะเกิดการกระเจิงแสงแบบ Rayleigh scattering ซึ่งเป็นกระบวนการแบบ elastic process ในขณะที่เพียง 1 ใน 10⁶ ของแสงที่ตกกระทบจะเป็นแบบรามาน หรือเป็นกระบวนการแบบ Inelastic process โดยที่พลังงานแสงเปลี่ยนแปลงไปนั้นอาจจะเป็นได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น (anti-stoke scattering) หรือลดลง (stoke scattering) และส่วนใหญ่จะเกิดแบบ stoke scattering ง่ายกว่า

แต่อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้จากการกระเจิงในแบบรามานนี้ ก็มีประโยชน์มากในการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ (และนิยมใช้เสริมกับเทคนิคอินฟราเรด) สิ่งที่น่าสนใจในส่วนของการกระเจิงแบบรามาน คือการที่ผลต่างของพลังงานหรือความถี่ของแสง ที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง (เรียกว่า Raman shift) จะมีค่าตรงกันกับพลังงานหรือความถี่ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิคอินฟราเรด ดังรูปที่ 1.5.6



รูปที่ 1.5.6 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล

1.5.4 สมบัติทางแม่เหล็ก

1.5.4.1 สารพาราแมกเนติก เป็นสารที่มีแมกนีไทเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก โดยเป็นผลจากสปินและโมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอน เป็นสมบัติที่เกิดในสารที่อิเล็กตรอนเต็มเต็มระดับชั้นพลังงานไม่ครบ โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังแสดงในสมการที่ 1.3 หรือดังแสดงด้วยเส้นสีเขียวในรูปที่ 1.5.7

$$M = \chi_m H \quad (1.3)$$

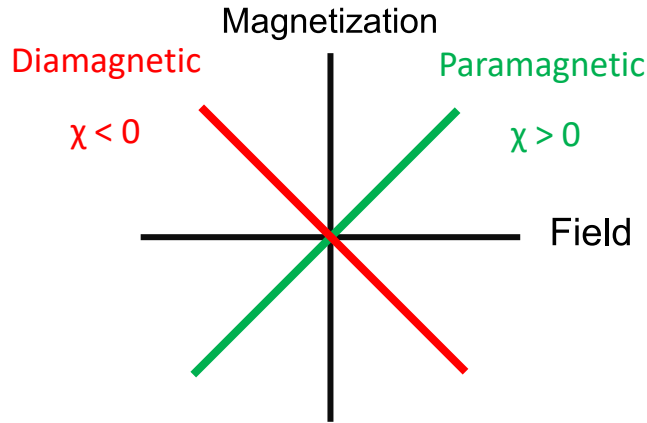
เมื่อ M คือ แมกนีไทเซชัน (magnetization)

H คือ สนามแม่เหล็กภายนอก (applied magnetic field)

χ_m คือ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (molar magnetic susceptibility)

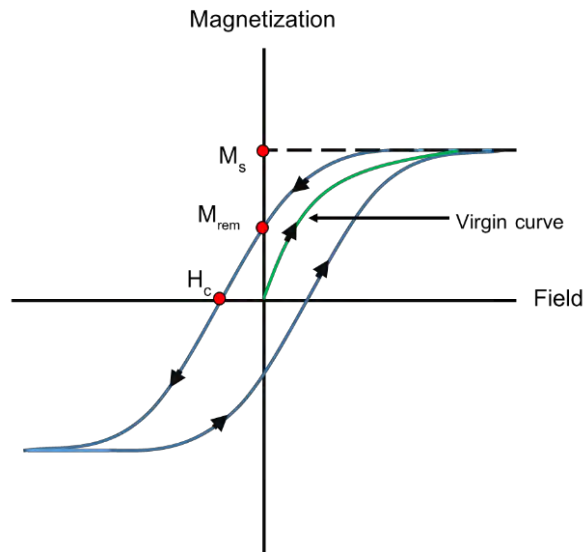
สำหรับสารพาราแมกเนติก $\chi > 0$

1.5.4.2 สารไดอะแมกเนติก เป็นสารที่มีแมกนีไทเซชันในทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก โดยเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ของออบิตัล (orbital moment) จากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กภายนอก เป็นสมบัติทางแม่เหล็กของสารที่อิเล็กตรอนเต็มเต็มระดับชั้นพลังงานครบ ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังแสดงในสมการที่ 1.3 เช่นเดียวกับสารพาราแมกเนติก แต่มีค่า $\chi < 0$ ดังแสดงด้วยเส้นสีแดงในรูปที่ 1.5.7



รูปที่ 1.5.7 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกเมื่ออุณหภูมิคงที่ของสารพาราแมกเนติก (เส้นสีเขียว) และสารไดอะแมกเนติก (เส้นสีแดง)

1.5.4.3 สารเฟอร์โรแมกเนติก เป็นสารที่มีความเป็นแม่เหล็กสูงสุดในบรรดาสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก สารเฟอร์โรแมกเนติกมีความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกในรูปแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) ดังแสดงในรูปที่ 1.5.8 (อุณหภูมิคงที่) โดย virgin curve ดังแสดงด้วยเส้นสีเขียว คือเส้นที่เริ่มต้นจากจุดกำเนิด ซึ่งมีแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกเท่ากับศูนย์



รูปที่ 1.5.8 ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกของสารเฟอร์โรแมกเนติก

โดยจะพบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวของสารเฟอร์โรแมกเนติก แตกต่างจากสารประเภทพาราแมกเนติกและไดอะแมกเนติกที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงตัดจุดกำเนิด ทำให้มีปริมาณที่เกี่ยวข้องกับสารเฟอร์โรแมกเนติก ได้แก่

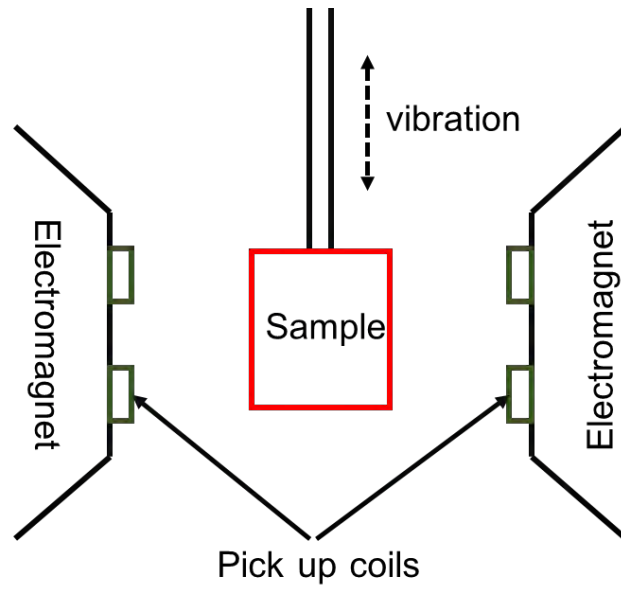
แมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization หรือ M_s) คือ ขนาดของแมกนีไทเซชันสูงสุดในสาร เป็นสมบัติจากภายในของสาร (intrinsic property) กล่าวคือ เป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับเส้นทางการเปลี่ยนแปลงระหว่างแมกนีไทเซชันภายในตัวสารและสนามแม่เหล็กภายนอกเกิดขึ้นเมื่อสารเฟอร์โรแมกเนติกได้รับสนามแม่เหล็กภายนอกที่มากพอที่จะทำให้โดเมนแม่เหล็ก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

เรมานนต์แมกนีไทเซชัน (remanent magnetization หรือ M_{rem}) คือ ขนาดของแมกนีไทเซชันเมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกมีขนาดเท่ากับศูนย์ เป็นสมบัติจากภายนอกของสาร (extrinsic property) กล่าวคือเป็นสมบัติที่ขึ้นกับเส้นทาง เช่น ค่าเรมานนต์แมกนีไทเซชันที่ได้หลังจากสารเฟอร์โรแมกเนติกถึงแมกนีไทเซชันอิ่มตัวแล้วจะมีค่าสูงกว่าและก่อนสารเฟอร์โรแมกเนติกถึงแมกนีไทเซชันอิ่มตัว

สนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field หรือ H_c) คือ ขนาดของสนามแม่เหล็กภายนอก ที่ทำให้แมกนีไทเซชันของสารเฟอร์โรแมกเนติกถูกลบล้าง หรือมีค่าเท่ากับศูนย์ เป็นสมบัติจากภายนอกของสารเช่นเดียวกับ เรมานนต์แมกนีไทเซชัน

1.5.5 การวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น

จากรูปที่ 1.5.9 การวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer หรือ VSM) มีหลักการทำงานโดยการนำสารที่มีสมบัติแม่เหล็กไปอยู่ภายในสนามแม่เหล็กที่สม่ำเสมอ เพื่อให้สารเป็นแม่เหล็ก เมื่อทำการสั่นสารดังกล่าวจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำแรงดันไฟฟ้า (electromotive force) ขึ้นที่ขดลวดตัววัด (pick up coils) ตามกฎการเหนี่ยวนำของฟาราเดย์ (Faraday's law of induction) โดยขนาดของแรงดันจะขึ้นอยู่กับขนาดแมกนีไทเซชันของสาร แอมพลิจูดของการสั่น และความถี่ของการสั่น เมื่อทราบแรงดันไฟฟ้าเหนี่ยวนำดังกล่าว ก็สามารถคำนวณกลับเพื่อหาค่าแมกนีไทเซชันของสารได้



รูปที่ 1.5.9 หลักการทำงานของแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ประโยชน์ต่อตนเอง

1. ข้อมูลและผลวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กของผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นต่างกันโดยโมล
2. ข้อมูลและผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะของผงแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นต่างกันโดย
3. ข้อมูลและผลวิเคราะห์ที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาคุณภาพวัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรอิก

ประโยชน์ต่อผู้อื่น

1. ด้านวิชาการ

- เกิดองค์ความรู้ใหม่เรื่องสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรอิก
- มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการที่เป็นที่ยอมรับ
- เกิดการถ่ายทอดองค์ความรู้สู่นักวิจัย นิสิต นักศึกษา และผู้สนใจ

2. ด้านนโยบาย

- พัฒนาความสามารถของนักวิจัยรุ่นใหม่ให้มีประสิทธิภาพ
- นักวิจัยสามารถนำความรู้ไปต่อยอดเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีได้
- ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์
- นักวิจัยสามารถนำองค์ความรู้ไปประยุกต์ใช้กับภาคอุตสาหกรรมได้

3. ด้านสังคมและชุมชน

- นักวิจัยรุ่นใหม่มีความสามารถในการคิดวิเคราะห์อย่างเป็นระบบและสามารถถ่ายทอดความรู้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงการเตรียมสารแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กแทนที่ตำแหน่งของอะตอมไททานเนียมและอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย ในส่วนของขั้นตอนการวิเคราะห์ จะนำเสนอเรื่องการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ และการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น

2.1 การเตรียมสารแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

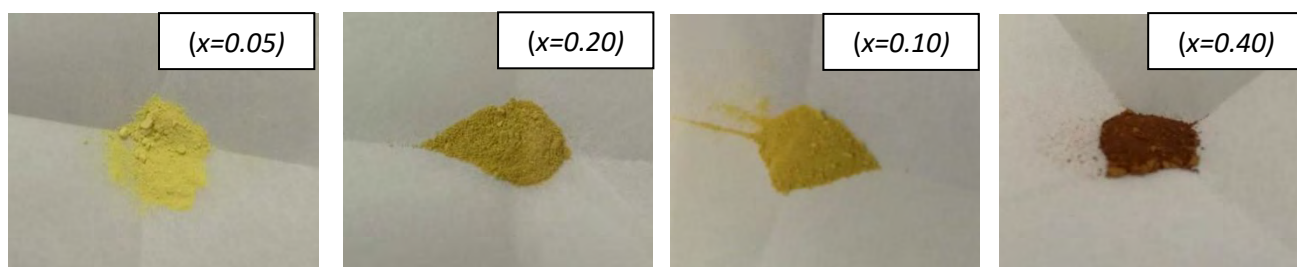
ขั้นตอนการเตรียมสารแบเรียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็กอย่างละเอียด โดยที่ขั้นตอนที่ 1-9 จะต้องทำในตู้ดูดควัน เนื่องจากไทเทเนียมคลอไรด์มีจุดเดือดต่ำและเป็นพิษ

1. เติมสารละลายไทเทเนียมคลอไรด์ 1.25 มิลลิลิตร ลงในสารละลายเอทานอล 5 มิลลิลิตร ที่อยู่ในปีเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร และให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส
2. เติม DI Water 5 มิลลิลิตร พร้อมกับคนสารละลาย และให้ความร้อนกับสารละลายโดยเริ่มจาก 50 องศาเซลเซียส และปรับเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 10 องศาเซลเซียสทุก ๆ 10 นาที
3. เมื่อผ่านไป 10 นาที เติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ผสมเหล็กคลอไรด์* 30 มิลลิลิตร
4. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 มิลลิลิตรอย่างช้า ๆ ภายใน 30 นาทีและปรับเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 90 องศาเซลเซียส แล้วปล่อยให้สารละลายที่ยังถูกให้ความร้อนไว้ 5 ชั่วโมง โดยเติม DI water 20 มิลลิลิตรทุก ๆ 1 ชั่วโมงเพื่อไม่ให้สารละลายแห้ง
5. รอให้สารเย็นตัวลง
6. กรองสารละลายที่ DI Water อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 3 รอบ
7. กรองด้วยสารละลายเอทานอล 2 รอบ
8. กรองด้วยสารละลายอะซิติก ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 5 รอบ
9. บดผลึกสารที่ได้จากการกรอง

*หมายเหตุ

สารตั้งต้น	ปริมาณสารในหน่วยกรัมที่เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในการเจือเหล็ก			
	ความเข้มข้นต่าง ๆ			
	5%	10%	20%	40%
แบเรียมคลอไรด์	2.5085	2.6479	2.9789	3.9718
ไอร์รอนคลอไรด์	0.1620	0.3420	0.7695	2.0520

ซึ่งจะทำให้ได้สารตัวอย่างในรูปแบบผง หลังจากขั้นตอนการเตรียมสารแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์เจือด้วยเหล็กเสร็จสิ้น สารแต่ละความเข้มข้นของการเจือจะถูกอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยเตาอบอุณหภูมิสูง โดยใช้ค่าการปรับอุณหภูมิขึ้นและลงที่ 2.5 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งกำหนดค่าความต่างของอุณหภูมิจริงกับค่าที่ตัวเครื่องปรับไม่เกิน 10 องศาเซลเซียส และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งแสดงลักษณะทางกายภาพของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.20, 0.40 โดยโมล และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยที่เมื่อเจือเหล็กด้วยความเข้มข้นที่สูงขึ้นจะทำให้สารมีสีที่เข้มมากขึ้น ซึ่งจะเห็นว่าสารตัวอย่างเจือเหล็กที่ความเข้มข้น 0.05 โดยโมล มีสีเหลือง แต่ที่ความเข้มข้น 0.40 มีสีเหลืองเข้ม



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.20, 0.40 โดยโมล และอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

2.2 การศึกษาโครงสร้างผลึก

2.2.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การศึกษาโครงสร้างผลึกใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ทำการวัดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์คู่กับมุมการเลี้ยวเบน 2θ ตั้งแต่มุม 20 องศา ถึง 80 องศา โดยเปลี่ยนมุมทีละ 0.010 องศา และมุมละ 2 วินาที ที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการวัดกับทุกตัวอย่างสารในรูปแบบผง

2.3 การวัดสมบัติทางแม่เหล็ก

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer หรือ VSM) ที่ออกแบบโดย ผศ.ดร.พงศกร จันทรัตน์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ โดยทำการวัดโมเมนต์แม่เหล็กต่อสนามแม่เหล็กภายนอก เพื่อตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของสารตัวอย่างในรูปแบบผง ด้วยสนามแม่เหล็กตั้งแต่ -1 เทสลา ถึง 1 เทสลา วัดที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารตัวอย่างในปริมาณ 0.05 กรัมต่อการวัดสารตัวอย่างหนึ่งตัว

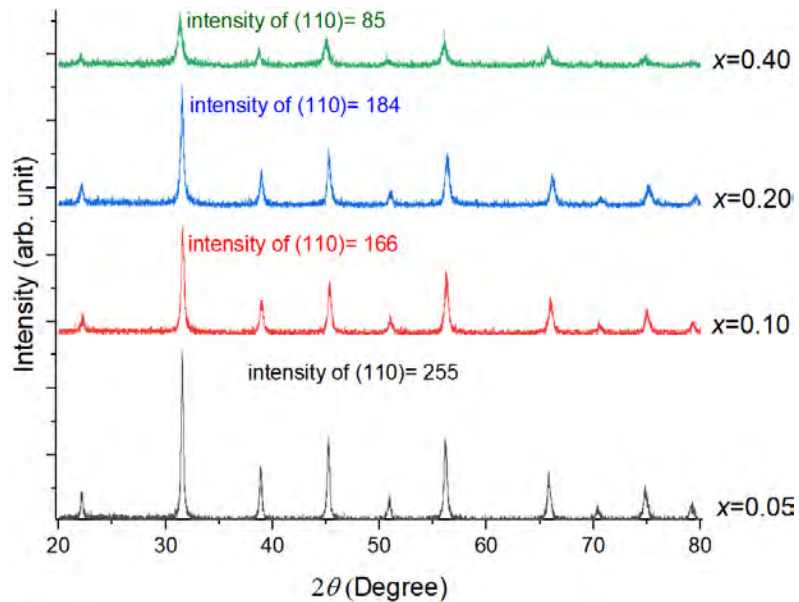
บทที่ 3

ผลและอภิปรายผลการศึกษา

ในส่วนของผลและอภิปรายผลการศึกษา ประกอบไปด้วย ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี และสมบัติทางแม่เหล็กที่ศึกษาด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์ แบบตัวอย่างสั้นของสารแบเรียมไททานเตจือด้วยเหล็กที่ถูกอบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

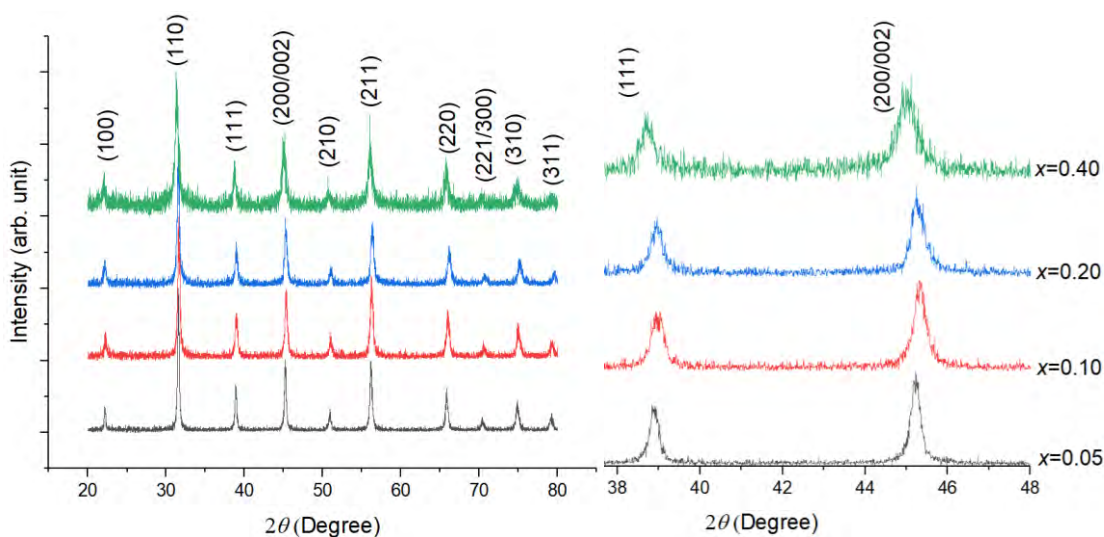
3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ครบทุกระนาบตามที่คาดไว้ในแบเรียมไททานเตจือด้วยเหล็กที่ถูกอบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ในทุกความเข้มข้น แต่พบว่าพีคของหลายระนาบของสารตัวอย่างจะมีค่าความเข้มลดลงในสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของเหล็กที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททานเตจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

และนำผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาทำการนอร์มัลไลเซชัน (normalization) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบข้อมูลของสารตัวอย่าง โดยใช้ค่าความเข้มของพีกของระนาบ (110) เป็นค่าสูงสุด (maximum intensity) ในการคำนวณเนื่องจากเป็นระนาบที่มีความเข้มสูงที่สุด แล้วรวมกราฟอยู่ด้วยกันเพื่อให้เห็นตำแหน่งที่เกิดพีกเลี้ยวเบนที่เปลี่ยนไปชัดเจนขึ้น รวมถึงเปรียบเทียบความกว้างของพีกแต่ละพีกได้ชัดเจนขึ้นเช่นกันดังแสดงในรูป 3.2 ซึ่งพบว่าในสารตัวอย่างที่เจือเหล็กด้วยความเข้มข้น 0.05 โมล จะปรากฏพีกของแบเรียมไททาเนตทุกพีกในตำแหน่งที่ตรงตามฐานข้อมูลและมีความคมชัดของพีกที่เด่นชัดกว่าของสารตัวอย่างอื่น ๆ ที่เจือเหล็กด้วยความเข้มข้นที่สูงขึ้น ซึ่งคาดว่าอาจจะเกิดจากการที่เจือเหล็กเข้าไปในปริมาณที่สูงขึ้นส่งผลให้ความเป็นผลึก (crystallinity) ของแบเรียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กลดลง



รูปที่ 3.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

โดยจากงานวิจัยของ F. Guangneng และคณะ พบว่ากระบวนการเตรียมสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลายจะทำให้ได้โครงสร้างแบบคิวบิก [1] และจากงานวิจัยของ W. Li และคณะ พบว่าการอบสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,200 °C ทำให้ได้โครงสร้างแบบเตตระโกนอล [4] ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่วิเคราะห์ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิกในกลุ่มปริภูมิ (space group) แบบ Pm-3m และโครงสร้างแบบเตตระโกนอลในกลุ่มปริภูมิ (space group) แบบ P4mm โดยใช้โปรแกรม Rietveld refinement ซึ่งผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างในแต่ละความเข้มข้นด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก และโครงสร้างแบบเตตระโกนอลมีค่าไคส

แควร์ (chi-square) อยู่ในช่วง 1.116-1.560 และค่าเศษเหลือ (residuals) อยู่ในช่วง 0.1214-0.4484 เห็นได้ว่ามีค่าใกล้เคียงกับ 1 และ 0 ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก และโครงสร้างแบบเตตระโกนอนั้นใกล้เคียงกับข้อมูลของผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง ดังตารางที่ 3.1 ซึ่งรูปแบบการวิเคราะห์สารแบเรียมไททานเตจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C โดยใช้โปรแกรม Rietveld refinement ได้แสดงในภาคผนวก

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าไคสแควร์ (chi-square) และค่าเศษเหลือ (residuals) ของการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยโปรแกรม Rietveld Refinement

Fe Concentration (mol)	Chi square value		Residual	
	Cubic	Tetragonal	Cubic	Tetragonal
0.05	1.141	1.116	0.1402	0.1214
0.10	1.201	1.187	0.1865	0.1679
0.20	1.222	1.223	0.2002	0.1922
0.40	1.560	1.293	0.3339	0.4484

*หมายเหตุ

การทดสอบไคสแควร์ (chi-square test)

สถิติที่ใช้ทดสอบความแตกต่างค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่าง โดยข้อมูลที่น่ามาทดสอบนั้นจะต้องเป็นข้อมูลที่อยู่ในระดับการวัด (measurement scale) ระดับอันตรภาคชั้น (interval scale) หรือระดับอัตราส่วน (ratio scale) เท่านั้น อาจอยู่ในรูปของความถี่ที่เป็นอิสระต่อกัน (discrete data) เป็นข้อมูลที่อยู่ในระดับนามบัญญัติ (nominal scale) หรือข้อมูลเรียงลำดับ (ordinal scale) การทดสอบข้อมูลในลักษณะนี้จะเป็นการทดสอบว่าข้อมูลที่ได้เป็นไปตามค่าคาดหวัง (expected value) หรือค่าจากการพิตข้อมูลหรือไม่ หรืออาจจะทดสอบว่าตัวแปร (variable) มีความสัมพันธ์กันหรือไม่ ซึ่งค่าไคสแควร์เท่ากับ 1 จะแสดงถึงการวิเคราะห์ที่คาดหวังนั้นตรงกับข้อมูลศึกษา แต่ถ้าค่าไคสแควร์ใกล้เคียง 1 จะต้องพิจารณาด้วยระดับนัยสำคัญประกอบ

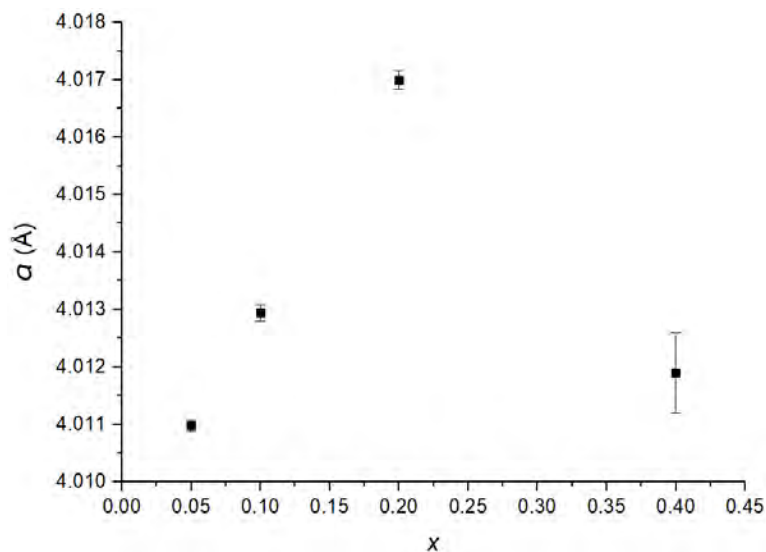
เศษเหลือ (residual)

ค่าความคลาดเคลื่อนระหว่างชุดข้อมูลกับการประมาณจากการทดสอบแบบการถดถอยเชิงเส้น (linear regression) ซึ่งถ้าค่าเศษเหลือ (residual) มีค่าที่ใกล้กับศูนย์นั้นบ่งบอกถึงการประมาณจากการวิเคราะห์กับชุดข้อมูลนั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกัน

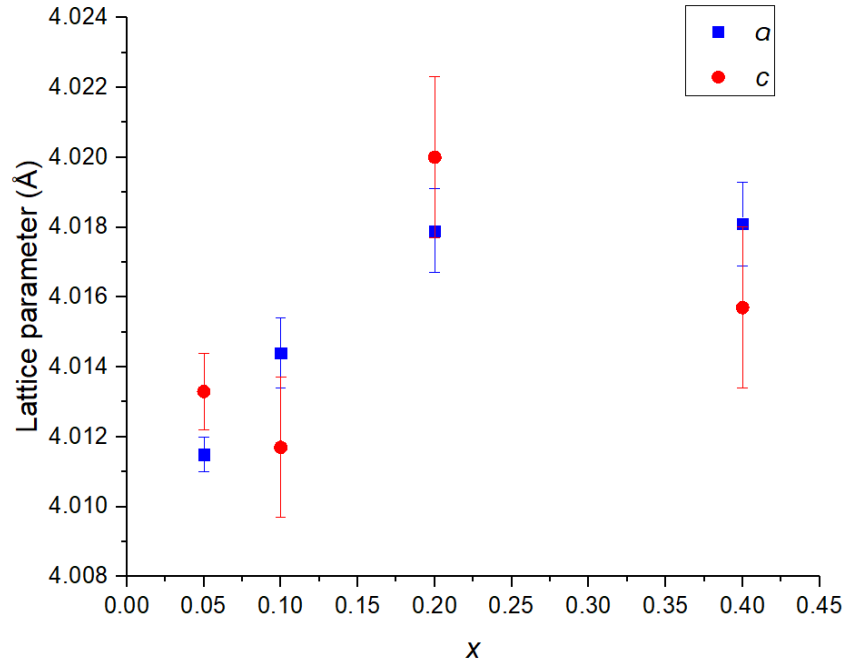
3.1.1 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (lattice parameters and unit cell volume)

พบว่าขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ a และแลตทิซพารามิเตอร์ c มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามความเข้มข้นของเหล็ก ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และ 3.4 และอัตราส่วนระหว่างขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ c และ a มีสัดส่วนที่คงที่เมื่อด้วยเจือเหล็กในปริมาณที่มากขึ้น ดังรูปที่ 3.5 และปริมาตรของหน่วยเซลล์นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณในการเจือเหล็กที่มากขึ้น แต่มีค่าลดลงในสารตัวอย่างที่เจือเหล็กด้วยความเข้มข้น 0.40 โดยโมล ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเจือเหล็กในปริมาณที่ใกล้กับความสามารถในการละลายสูงสุดของเหล็กลงในแบเรียมไททานเนต ดังรูปที่ 3.6

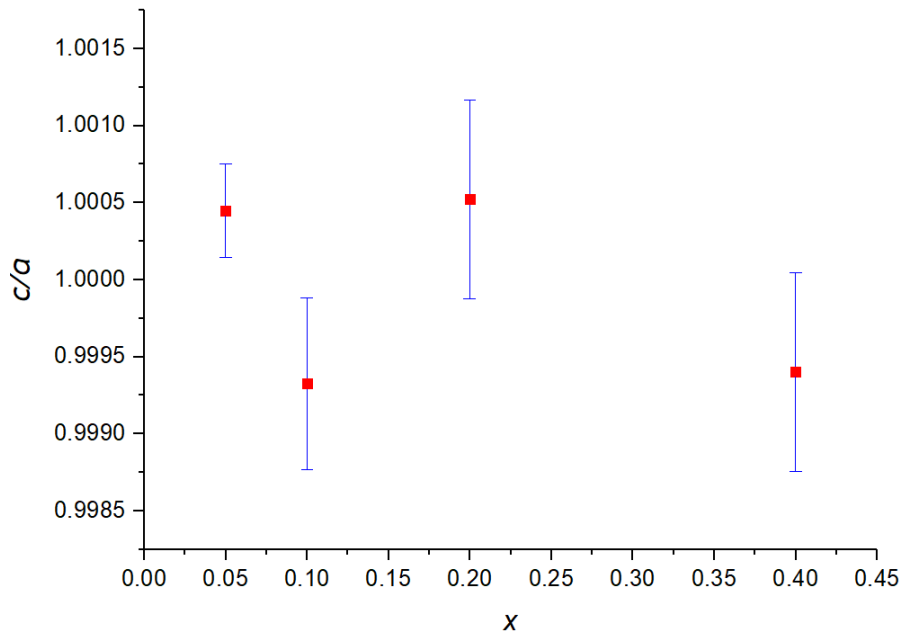
หากพิจารณาจากรัศมีไอออน (ionic radius) ของแต่ละไอออน ซึ่ง Ti^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} และ Fe^{4+} มีขนาด 0.670, 0.605, 0.645 และ 0.585 อังสตรอม ตามลำดับ [18] ซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดการแทนที่ของ Fe^{3+} ในตำแหน่ง Ti^{4+} โดยที่ขนาดของ Fe^{3+} มีขนาดใหญ่กว่าของ Ti^{4+} ทำให้โครงสร้างของแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กยึดขึ้นจากเดิม หรืออีกกรณีหนึ่งกล่าวคือเมื่ออบสารแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กด้วยอุณหภูมิ 400 °C ทำให้ออกซิเจนในโครงสร้างหลุดออกไปเนื่องจากได้รับพลังงานความร้อน หรือปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศมีไม่มากพอที่จะทำให้เกิดไอออนออกซิเจนในทุกตำแหน่งที่ควรจะเกิดในทุกหน่วยเซลล์ ทำให้เกิดตำแหน่งว่างขึ้น (oxygen vacancies) และเมื่อพิจารณาที่เลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไปทำให้เหล็ก หรือไทเทเนียมต้องเปลี่ยนเลขออกซิเดชัน ซึ่งเป็นไปได้ที่ลดจาก Ti^{4+} ไปเป็น Ti^{3+} หรือ Fe^{4+} ไปเป็น Fe^{3+} เพื่อให้เป็นกลางทางไฟฟ้า ซึ่งเมื่อพิจารณาขนาดรัศมีของไอออนที่เปลี่ยนไปจะได้ว่ามีขนาดที่เพิ่มขึ้นในไอออนทั้งสองชนิด และส่งผลให้โครงสร้างของแบเรียมไททานเนตเจือด้วยเหล็กนั้นยืดออกจากเดิม



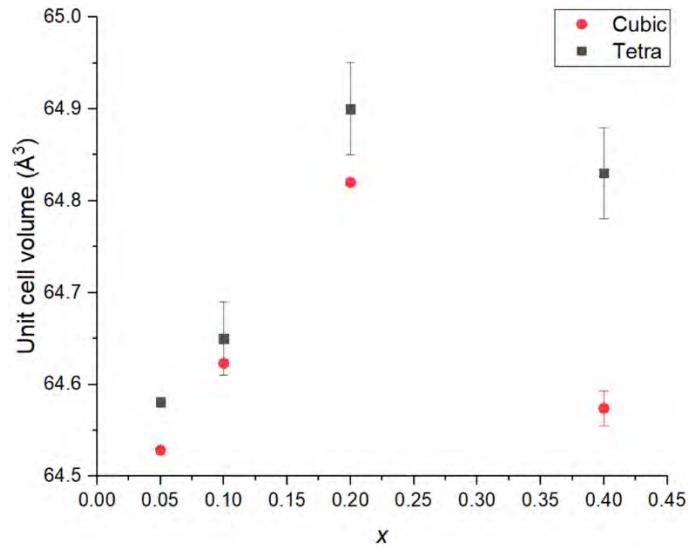
รูปที่ 3.3 กราฟเปรียบเทียบแลตทิซพารามิเตอร์ a กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ



รูปที่ 3.4 กราฟเปรียบเทียบแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ



รูปที่ 3.5 กราฟเปรียบเทียบอัตราส่วนของแลตทิซพารามิเตอร์ c/a กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ



รูปที่ 3.6 กราฟเปรียบเทียบปริมาตรหน่วยเซลล์ที่วิเคราะห์ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก (สีแดง) และแบบเตตระโกนอล (สีเทา) กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ

3.1.2 อัตราส่วนความเข้มสูงสุด (max intensity) และความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum หรือ FWHM) ของระนาบ (111) ต่อ (200)

เนื่องจากโครงสร้างแบบคิวบิกและแบบเตตระโกนอลมีความคล้ายคลึงกันอย่างมากตั้งแต่นำมาได้จากขนาดของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน จึงพิจารณาบริเวณพีคของระนาบ (200) ที่ตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 45 องศา ซึ่งซ้อนทับกับระนาบ (002) สำหรับโครงสร้างแบบคิวบิกเนื่องจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c มีค่าเท่ากัน แต่ระนาบทั้งสองจะแยกออกจากกันในโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเนื่องจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c มีค่าไม่เท่ากัน

โดยการหาความเข้มสูงสุด และค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width half at maximum หรือ FWHM) ของพีคของระนาบ (200/002) และนำมาเทียบเป็นอัตราส่วนกับข้อมูลของพีคของระนาบ (111) ซึ่งถือว่าคงที่ไม่ขึ้นกับโครงสร้าง อย่างไรก็ตามเนื่องจากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างมีค่าไม่สม่ำเสมอ จึงทำการฟิตพีคด้วยการกระจายตัวแบบ pseudo-Voigt (pseudo-Voigt distribution) ดังสมการที่ (3.1)

$$y = y_0 + A \left[m_u \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \cdot \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x-x_c)^2} \right] \quad (3.1)$$

เมื่อ y_0 คือ ความสูงต่ำสุดของพีค (offset)

x_c คือ ตำแหน่งตรงกลางของพีค (center)

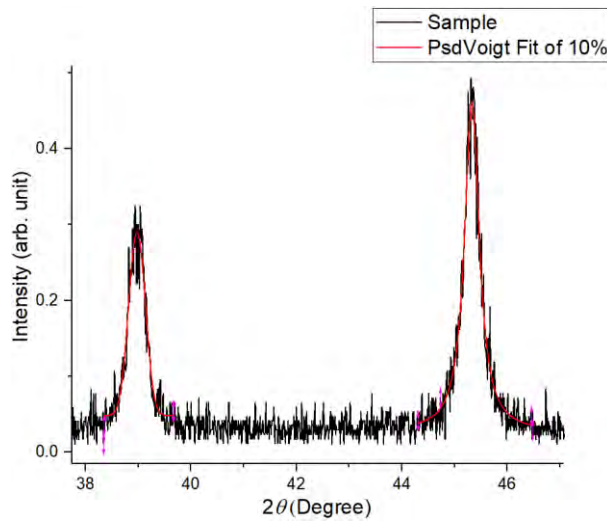
A คือ พื้นที่ของพีค (area)

w คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุด (full width at half maximum)

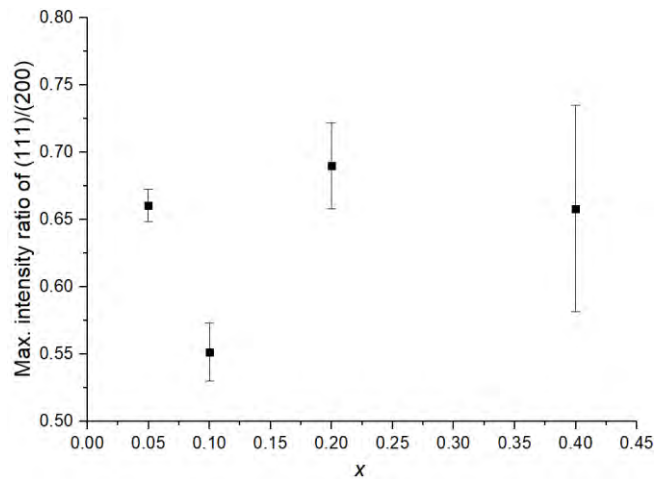
m_u คือ ตัวประกอบรูปร่าง (profile shape factor)

ดังที่แสดงตัวอย่างในรูปที่ 3.7 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ของพีคของระนาบที่ (111) และ (200/002) ของสารตัวอย่างความเข้มข้นเหล็ก 0.1 โดยโมล เส้นสีดำแสดงถึงข้อมูลของผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเส้นแดงเป็นการฟิตข้อมูลด้วยการกระจายตัวแบบ pseudo-Voigt ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ โครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของพีคของระนาบ (200/002) มากกว่าโครงสร้างแบบคิวบิก [19] เนื่องจากมีการแยกออกของพีคของระนาบ (200) และ (002) ทำให้ความกว้างของพีคมีค่ามากกว่า ส่งผลให้อัตราส่วนค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของระนาบ (111) ต่อ (200/002) ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลควรมีค่าน้อยกว่าโครงสร้างแบบคิวบิก ในทำนองเดียวกันโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีค่าความเข้มสูงสุดของพีคของระนาบ (200/002) น้อยกว่าโครงสร้างแบบคิวบิก ส่งผลให้อัตราส่วนค่าความเข้มสูงสุดของระนาบ (111) ต่อ (200/002) ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลควรมีค่ามากกว่าโครงสร้างแบบคิวบิก อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์พบว่าอัตราส่วนค่าความเข้มสูงสุดและความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของระนาบ (111) ต่อ (200/002) มีแนวโน้มที่ค่อนข้างคงที่ ดังรูปที่ 3.8 และรูปที่ 3.9 ตามลำดับ ซึ่งทำให้ไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าการเปลี่ยนความเข้มข้นของเหล็กมีผลอย่างไรกับโครงสร้างผลึก หรือในแต่ละช่วงความเข้มข้นมีสัดส่วนของโครงสร้างผลึกเป็นอย่างไร โดยคาดว่าสาเหตุที่ทำให้ไม่สามารถแยกโครงสร้างออกได้ด้วยวิธีนี้ คือ การที่สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนของสารละลาย (sol-precipitation method) มีลักษณะเป็นผง (powder) [1] ซึ่งส่งผลให้ผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบพีคที่กว้างขึ้น (broadening) ทำให้การวิเคราะห์การแยกออกจากกันของระนาบ (200) และ (002) นั้นวิเคราะห์ได้ยาก และเหตุผลส่วนหนึ่งอาจมาจากการตั้งค่าเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อาจจะมีการตั้งค่าสลิต (slit) ที่กว้างเกินไปจึงทำให้รังสีเอกซ์ของทองแดงชนิดเคแอลฟา₁ และ₂ (Cu α_1 และ α_2) ไม่สามารถแยกพีคของระนาบทั้งสองได้เนื่องจากข้อจำกัดของความ

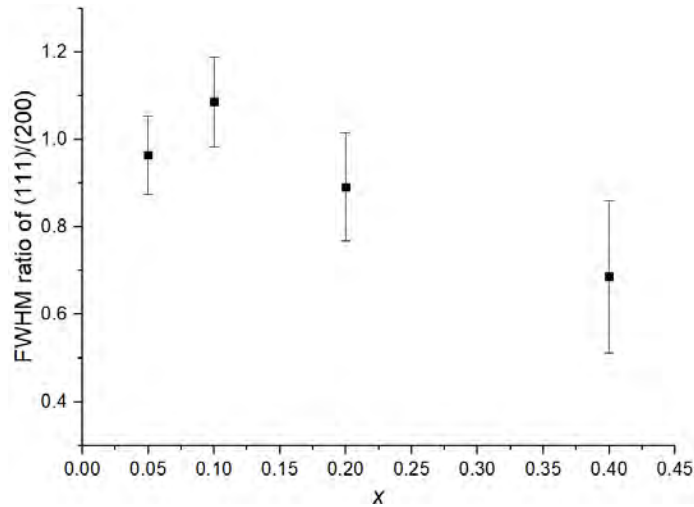
ละเอียดของเครื่องมือ (resolution limit) ซึ่งจำเป็นต้องใช้ผลของขนาดของผลึก (crystallite size) (หัวข้อ 3.1.3) และการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (หัวข้อ 3.2) ประกอบในการวิเคราะห์เพิ่มเติม



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างการวิเคราะห์ของพีคของระนาบที่ (111) และ (200) ของสารตัวอย่างความเข้มข้นเหล็ก 0.1 โมล ด้วยการกระจายตัวแบบ pseudo-Voigt



รูปที่ 3.8 กราฟเปรียบเทียบอัตราส่วนค่าความเข้มสูงสุดของพีคระนาบ (111) และ (200) กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ



รูปที่ 3.9 กราฟเปรียบเทียบอัตราส่วนค่า FWHM ของพีคระนาบ (111) ต่อ (200) กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ

3.1.3 ขนาดของผลึก (crystallite size)

ปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการบ่งบอกโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตเจือ คือ ขนาดของผลึก (crystallite size) เนื่องจากการศึกษาพบว่าแบเรียมไททาเนตจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบคิวบิกไปเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล เมื่อขนาดของผลึกมีขนาดเกินค่า ๆ หนึ่ง [19] ในโครงงานนี้จึงพิจารณาขนาดของผลึก โดยคำนวณขนาดของผลึกด้วย 2 วิธี คือ การวิเคราะห์ด้วยสมการเชอร์เรอร์สำหรับขนาดของผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) ดังสมการที่ (3.2)

$$p = \frac{18,000 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot LX} \quad (3.2)$$

เมื่อ p คือ ขนาดของผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)

K คือ Scherrer constant (ประมาณ 0.9)

λ คือ ความยาวคลื่นของ $Cu \alpha$ (นาโนเมตร)

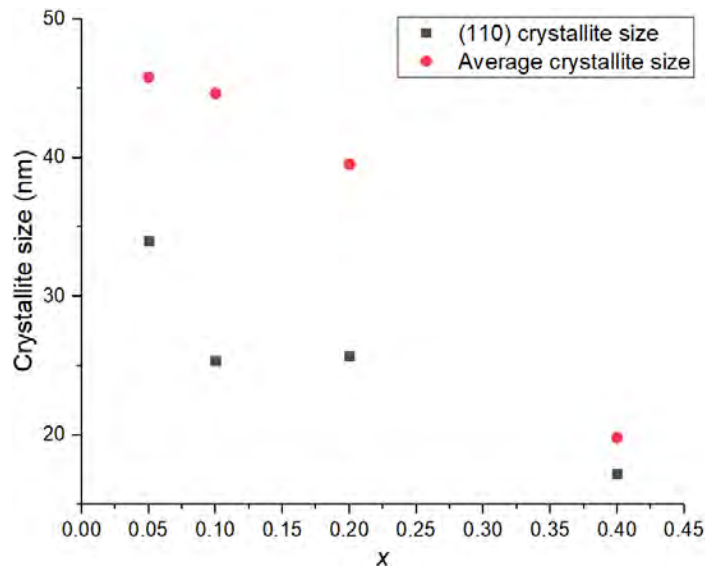
LX คือ ค่าความกว้างของพีคที่วิเคราะห์ด้วยฟังก์ชัน Lorentzian

และการวิเคราะห์ด้วยสมการเซอร์เรอร์สำหรับขนาดของผลึกของระนาบ (110) ซึ่งเป็นพีคที่มีความเข้มสูงที่สุด ดังสมการที่ (3.3)

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.3)$$

- เมื่อ d คือ ขนาดของผลึกของระนาบ (110) (นาโนเมตร)
- K คือ Scherrer constant (ประมาณ 0.9)
- λ คือ ความยาวคลื่นของ $Cu \alpha$ (นาโนเมตร)
- β คือ ค่า FWHM ของพีคของระนาบ (110) (เรเดียน)
- θ คือ ตำแหน่งมุมตกกระทบของระนาบ (110) (เรเดียน)

ซึ่งพบว่าในแบเรียมไททานตที่เจือด้วยเหล็กความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นและอบด้วยอุณหภูมิ 400 °C จะมีขนาดของผลึกเล็กลง ดังรูปที่ 3.10 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลกับงานวิจัยของ H. Hayashi และคณะพบว่าแบเรียมไททานตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่อุณหภูมิขนาดเล็กจะมีแนวโน้มเป็นโครงสร้างแบบคิวิก แต่สำหรับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีแนวโน้มเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล [19] ซึ่งจะได้ว่าแบเรียมไททานตเจือด้วยเหล็กความเข้มต่ำและอบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีแนวโน้มที่เป็นโครงสร้างแบบคิวิก และแบเรียมไททานตเจือด้วยเหล็กความเข้มสูงขึ้นและอบที่อุณหภูมิ 400 °C มีแนวโน้มที่เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลมากขึ้น ดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.10 กราฟเปรียบเทียบขนาดของผลึกของระนาบ (110) (สีดำ) และขนาดของผลึกเฉลี่ย (สีแดง) กับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , c และ c/a ปริมาตรหน่วยเซลล์ อัตราส่วนของความเข้มและ FWHM ของระนาบ (111) ต่อ (200) และขนาดของอนุภาค

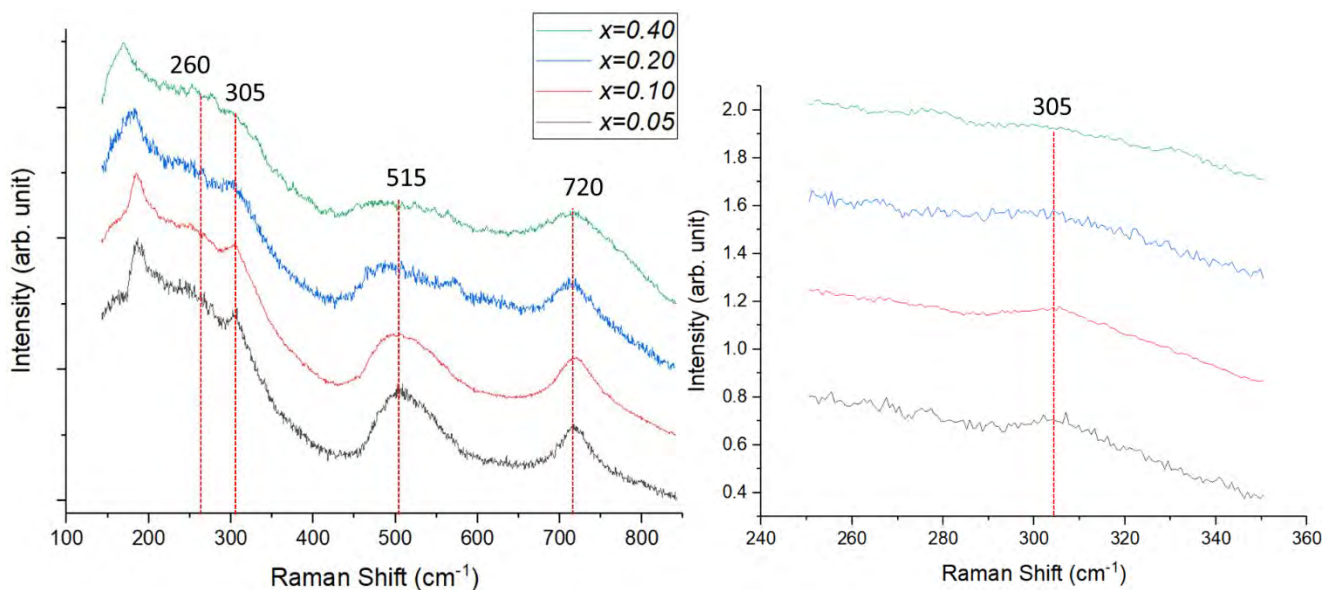
Fe concentration (mol)	Lattice parameter (Å)			c/a	Max. intensity ratio (111)/(200)	FWHM ratio (111)/(200)	Crystallite size (nm)	
	Cubic	Tetragonal fit					(110)	average
	a	a	c					
0.05	4.01098	4.0115	4.0133	1.00045	0.66053	0.96402	34.02738	45.81217
0.1	4.01294	4.0144	4.0117	0.99933	0.55133	1.08574	25.37317	44.6351
0.2	4.01700	4.0179	4.0200	1.00052	0.68986	0.89172	25.70616	39.54271
0.4	4.01190	4.0181	4.0157	0.9994	0.65803	0.68576	17.21375	19.8287
**Cubic		4.026	-	-	0.783	0.931	14.2	
**Tetragonal	3.997-4.019		-	1.006-1.008	1.118-1.526	0.517-0.573	26.9-40.3	

**หมายเหตุ

ข้อมูลค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , c และ c/a ปริมาตรหน่วยเซลล์ อัตราส่วนของความเข้มและ FWHM ของระนาบ (111) ต่อ (200) และขนาดของอนุภาคของโครงสร้างคิวบิก และเตตระโกนอลมาจากงานวิจัยของ H. Hayashi และคณะ [19]

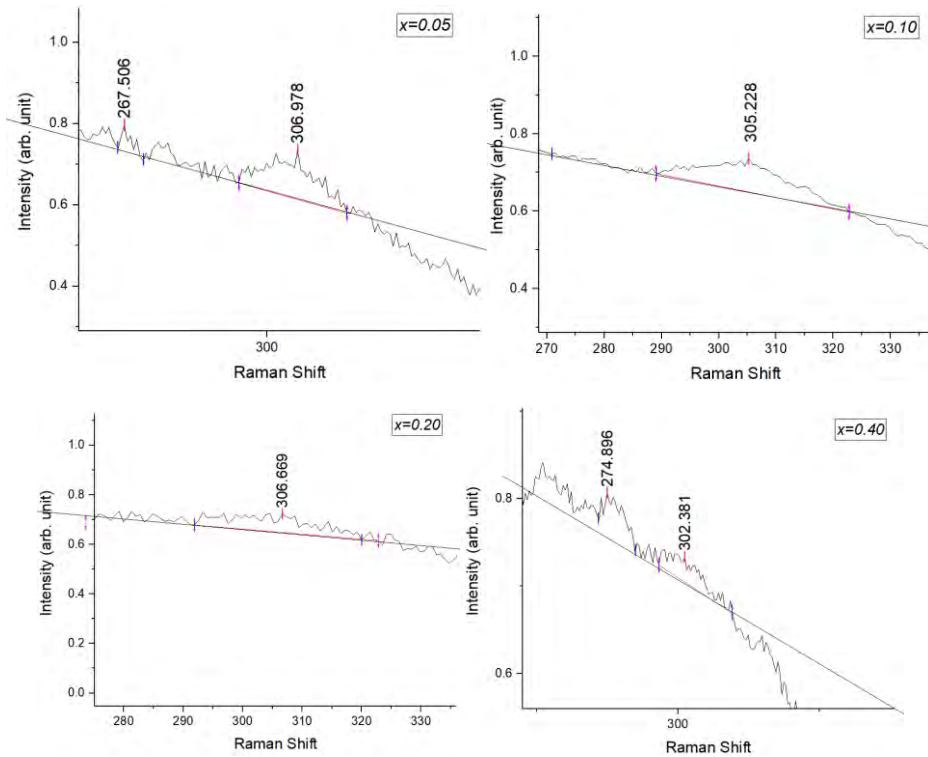
3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีพบพีคของ Raman Shift ของแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ครอบคลุมพีคตามที่คาด ดังรูปที่ 3.11 ซึ่งพบพีคที่ 180 cm^{-1} ที่เป็นพีคแปลกปลอม โดยคาดการณ์ว่าเกิดขึ้นในขั้นตอนการเตรียมสาร และพบในแบเรียมไททานเตบริสุทธิ์ที่ไม่ได้อบ จึงทำให้แน่ใจได้ว่าไม่ได้เป็นพีคของสารประกอบที่มีเหล็ก

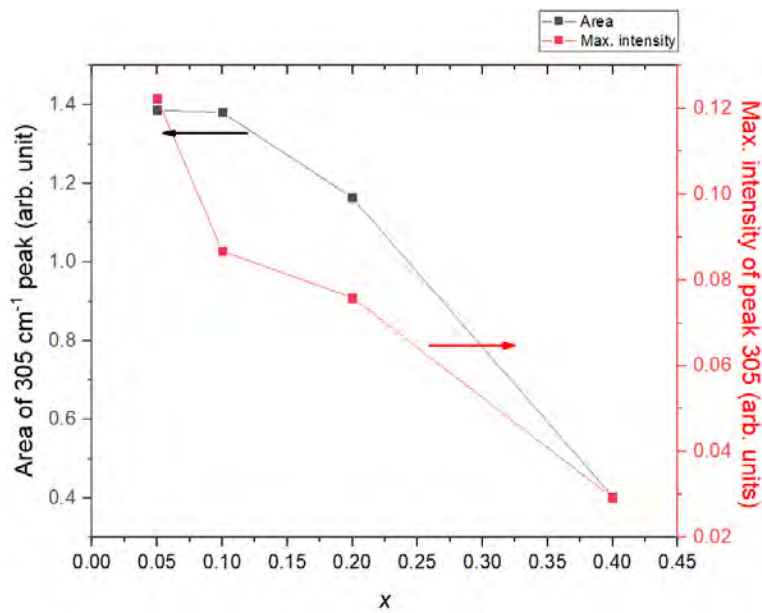


รูปที่ 3.11 แสดงผลของเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีของสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

โดยแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกจะมีพีค Raman shift ที่ 260 และ 515 cm^{-1} แต่โครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีพีค Raman shift ที่ 305 และ 720 cm^{-1} เพิ่มขึ้นมา [19] ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีพบว่าพีค Raman shift ที่ 305 cm^{-1} มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนกว่าพีค Raman shift ที่ 720 cm^{-1} จึงเลือกใช้ Raman shift ที่ 305 cm^{-1} ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถวิเคราะห์พื้นที่ และความเข้มสูงสุดของพีคที่ 305 cm^{-1} โดยใช้เส้นแนวโน้มจากพีคใกล้เคียงเพื่อเป็นเส้นฐาน (baseline) ในการคำนวณเพื่อเปรียบเทียบข้อมูลของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นไปดังภาพที่ 3.12 โดยพบว่าพื้นที่ และความเข้มสูงสุดของพีคที่ 305 มีค่าลดลงเมื่อทำการเจือเหล็กเข้าไปมากขึ้น ดังรูปที่ 3.13 สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเมื่อเจือเหล็กเข้าไปมากขึ้นจะทำให้สารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกมากขึ้น



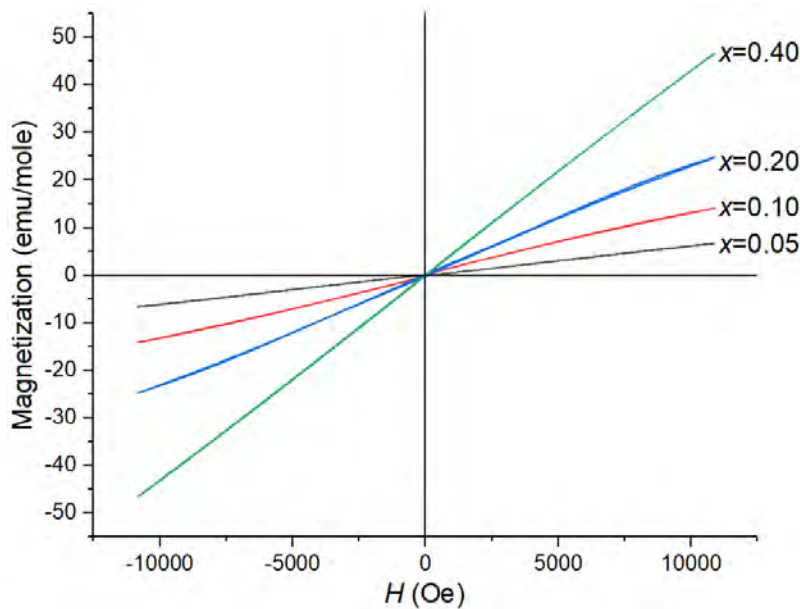
รูปที่ 3.12 แสดงการสร้างเส้นฐาน (baseline) จากเส้นแนวโน้ม (เส้นสีดำ) ในการวิเคราะห์พื้นที่ และความเข้มสูงสุดของพีคที่ 305 cm⁻¹ ในสารตัวอย่างแต่ละความเข้มข้น



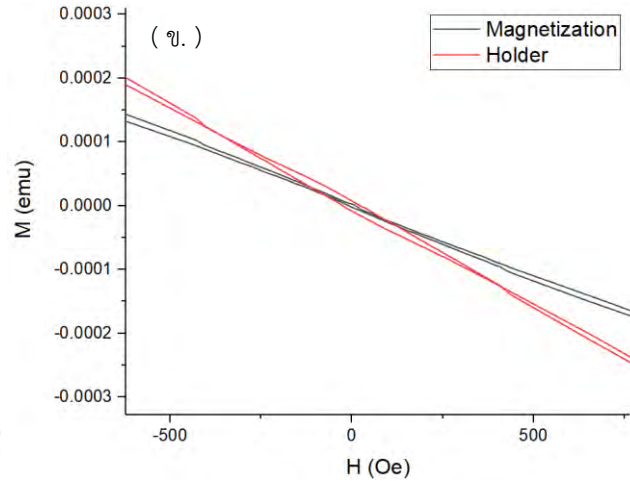
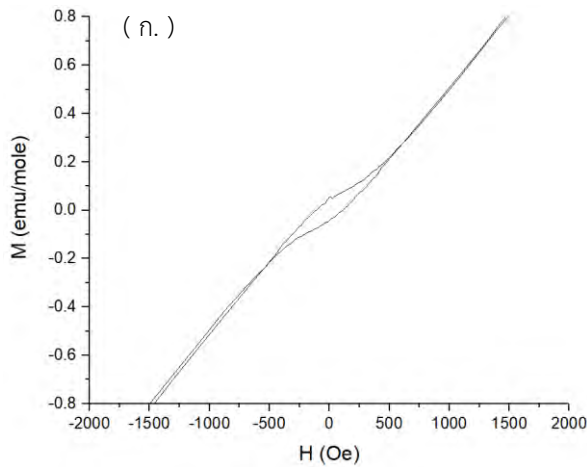
รูปที่ 3.13 กราฟเปรียบเทียบพื้นที่ (สีดำ) และความเข้มสูงสุด (สีแดง) ของพีคที่ 305 cm⁻¹ กับความเข้มข้นของเหล็กในการเจือ

3.3 ผลการวัดสมบัติแม่เหล็ก

จากผลการวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้นที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งได้ความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ทุกความเข้มข้นดังแสดงผลในรูปที่ 3.14 และเมื่อพิจารณาข้อมูลของสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ความเข้มข้น 0.05 โดยโมล จากรูปที่ 3.15(ก.) จะพบว่าเกิดวง (loop) เกิดขึ้น ซึ่งคล้ายคลึงกับวงฮิสเตอร์เรซิส (hysteresis loop) แต่เมื่อพิจารณาข้อมูลของแมกนีไทเซชันและสนามภายนอกของสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้น 0.05 โดยโมล โดยในการเตรียมสารเพื่อวัดสมบัติทางแม่เหล็กนี้ จะมีทั้งนำสารแบเรียมไททานเตใส่ลงในภาชนะทำการตรวจวัดสัญญาณพร้อมกัน และทำการตรวจวัดของภาชนะเพียงอย่างเดียวอีกครั้ง ดังรูปที่ 3.15(ข.) จะพบว่าวงนั้นเกิดขึ้นจากข้อมูลของภาชนะ ไม่ได้เกิดขึ้นจากข้อมูลของสารตัวอย่าง และเมื่อนำข้อมูลแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่างรวมกับภาชนะ กับภาชนะมาหาส่วนต่างเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามภายนอกของสารตัวอย่างจึงทำให้เกิดวงที่ไม่ใช่วงฮิสเตอร์เรซิส (hysteresis loop) ขึ้น ซึ่งข้อมูลของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นอื่นทุกตัวนั้นเป็นเช่นเดียวกัน จึงได้ว่าสารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ทุกความเข้มข้นแสดงสมบัติพาราแมกเนติก

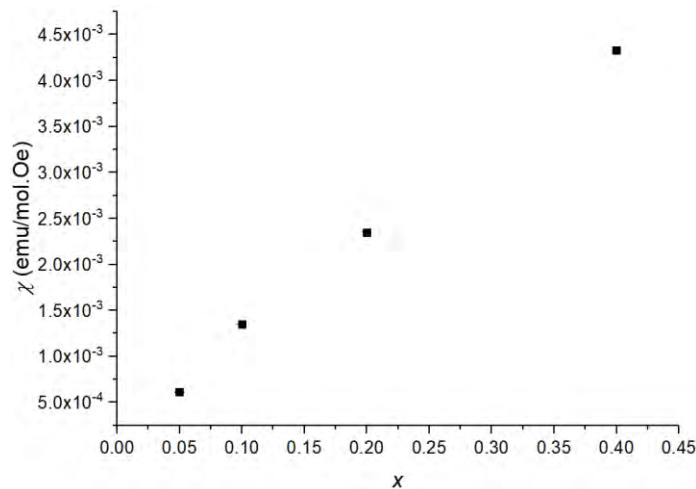


รูปที่ 3.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามภายนอกของแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



รูปที่ 3.15 (ก.) กราฟแสดงวงที่เกิดขึ้นของความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามภายนอกของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้น 0.05 โดยโมล (ข.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามภายนอกของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ที่ความเข้มข้น 0.05 โดยโมล รวมกับภาชนะ (เส้นสีดำ) และของภาชนะ (เส้นสีแดง)

เมื่อพิจารณาค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ของสารตัวอย่างจากความชันของความสัมพันธ์ระหว่างแมกนีไทเซชันและสนามแม่เหล็กภายนอกของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C แต่ละความเข้มข้น ดังสมการที่ (1.3) พบว่าเมื่อเจือเหล็กด้วยปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของสารตัวอย่างมากขึ้นด้วย ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 กราฟเปรียบเทียบค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กกับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ

แต่เมื่อพิจารณาค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของไอออนของเหล็กหนึ่งไอออนในแต่ละสารตัวอย่างโดยใช้สมการที่ (3.4)

$$\chi_{Fe} = \frac{M}{x \cdot N_A \cdot 9.274 \cdot 10^{-21} \cdot H} \quad (3.3)$$

เมื่อ χ_{Fe} คือ ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กต่อไอออนเหล็ก ($\mu_B/\text{Fe} \cdot \text{Oe}$)

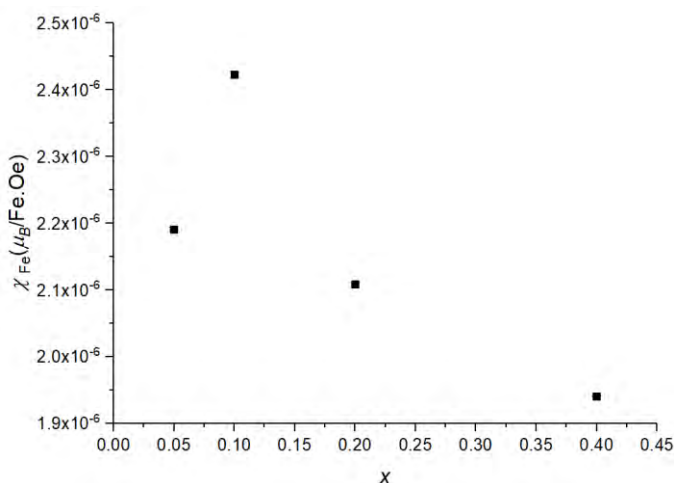
M คือ แมกนีไทเซชันในหน่วย emu ต่อโมล

x คือ ความเข้มข้นของเหล็กในหน่วยโมล

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro constant)

H คือ สนามแม่เหล็กภายนอก (applied field) (oersted, Oe)

พบว่าเมื่อเจือเหล็กด้วยความเข้มข้นที่สูงขึ้นจะทำให้ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ต่อไอออนเหล็กหนึ่งตัวลดลง โดยพบว่ามีค่าสูงสุดในสารตัวอย่างที่เจือเหล็กความเข้มข้น 0.10 โดยโมล และลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กในการเจือ คาดว่าเกิดจากการที่มีการแลกเปลี่ยนซึ่งต้านสนามแม่เหล็ก (antiferromagnetic exchange) เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าในการเจือด้วยเหล็กความเข้มข้นที่ต่ำจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยน (exchange) หรือมีปฏิสัมพันธ์ (interaction) ต่อกันน้อย แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กสูงขึ้นจะทำให้เหล็กเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก 4+ เป็น 3+ มากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนของ Fe^{3+} กับ Fe^{4+} หรือ Fe^{3+} กับ Fe^{3+} ซึ่งเป็นการแลกเปลี่ยนแบบต้านสนามแม่เหล็ก (antiferromagnetic exchange) จึงทำให้ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กสำหรับไอออนเหล็กหนึ่งตัวมีค่าที่ลดลง ดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 กราฟเปรียบเทียบค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของไอออนของเหล็กกับความเข้มข้นเหล็กในการเจือ

บทที่ 4

สรุปผลและแผนงานในอนาคต

4.1 สรุปผล

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกพบว่าสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , c และปริมาตรของหน่วยเซลล์มากขึ้นตามปริมาณของเหล็กที่เจือ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการอบแล้วทำให้ออกซิเจนหลุดออกไป จึงเกิดตำแหน่งว่างขึ้น ซึ่งส่งผลให้เลขออกซิเดชันของเหล็กลดลงจาก Fe^{+4} มาเป็น Fe^{+3} หรือเลขออกซิเดชันของไททานเนียมลดลงจาก Ti^{+4} มาเป็น Ti^{+3} ซึ่งทำให้มีรัศมีของไอออนเพิ่มมากขึ้น แต่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , c และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงในสารตัวอย่างที่เจือเหล็กด้วยความเข้มข้น 0.40 โดยโมล ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเจือเหล็กในปริมาณที่ใกล้กับความสามารถในการละลายสูงสุดของเหล็กลงในแบเรียมไททาเนต และพบความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกกับโครงสร้าง โดยที่แบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กและอบที่อุณหภูมิ 400 °C ที่มีผลึกขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่สูง แต่สำหรับผลึกขนาดเล็กจะมีแนวโน้มที่เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกสูง และได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นในการเจือเหล็กกับโครงสร้าง คือ แบเรียมไททาเนตแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กความเข้มข้นต่ำที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C จะมีแนวโน้มที่เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และเมื่อเจือด้วยเหล็กที่ปริมาณมากขึ้นจะมีแนวโน้มที่เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกมากขึ้น

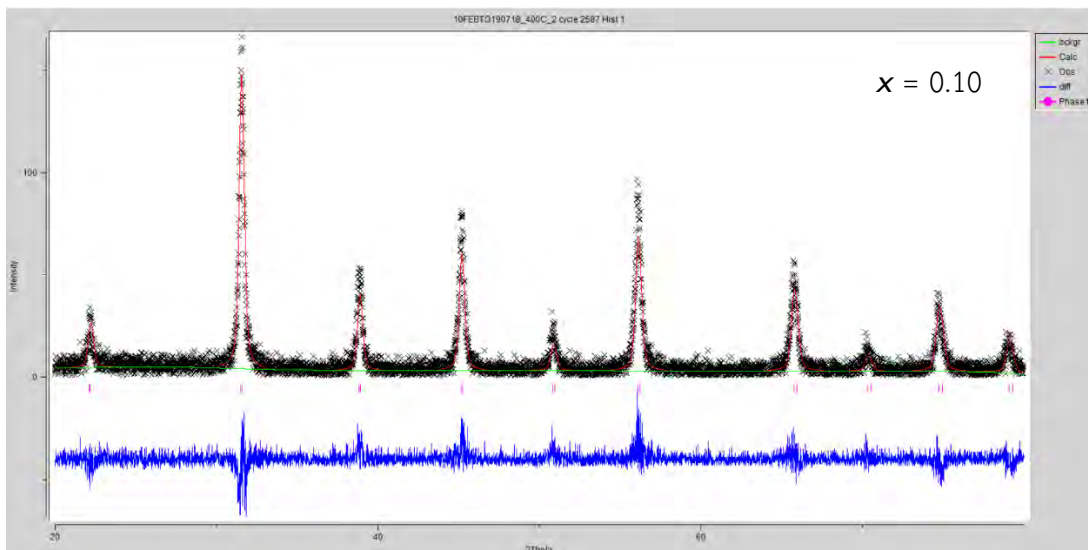
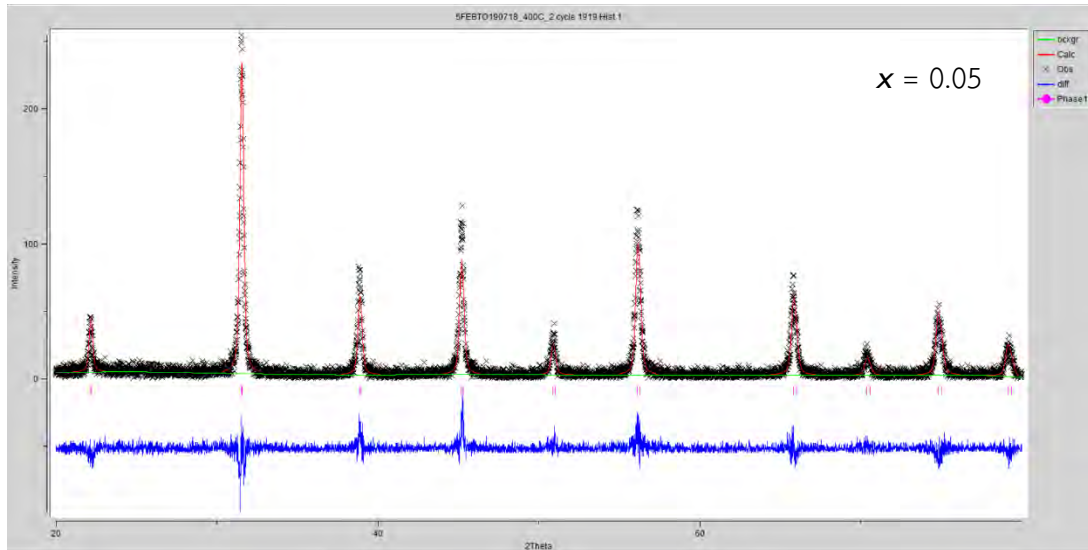
และการวัดสมบัติแม่เหล็กพบว่าสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ทุกความเข้มข้น ที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C แสดงสมบัติพาราแมกเนติก และพบว่าเมื่อเจือเหล็กเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้สารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C มีค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กที่สูงขึ้นด้วย แต่สำหรับค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของไอออนของเหล็ก พบว่าเมื่อเจือเหล็กเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ไอออนของเหล็กมีค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กที่ลดลง โดยไอออนของเหล็กในการเจือด้วยเหล็กความเข้มข้น 0.10 โดยโมล มีค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กมากที่สุดเมื่อเทียบการการเจือเหล็กด้วยความเข้มข้นอื่น

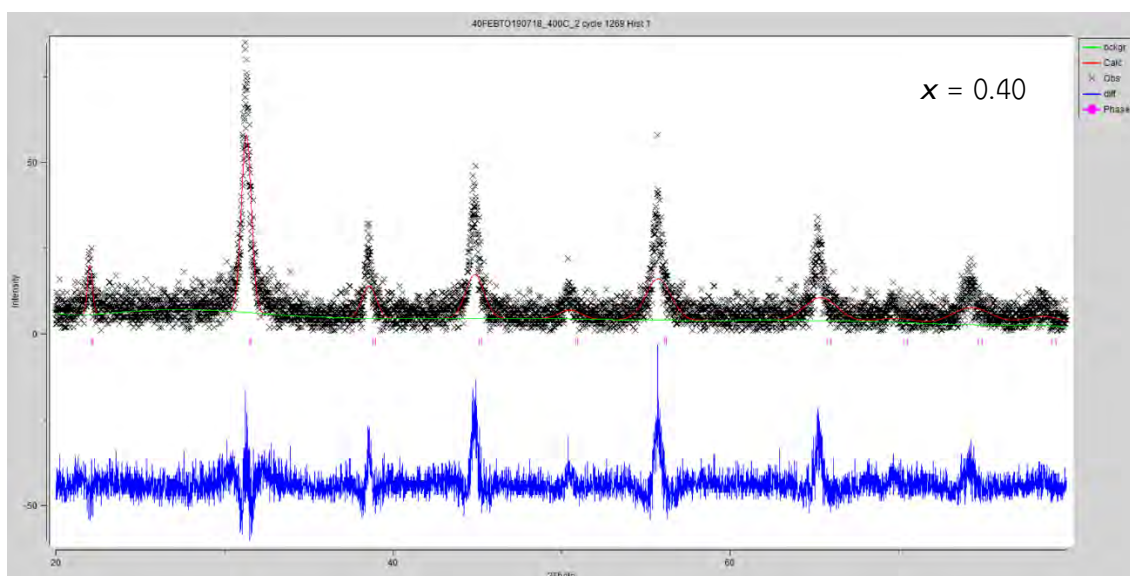
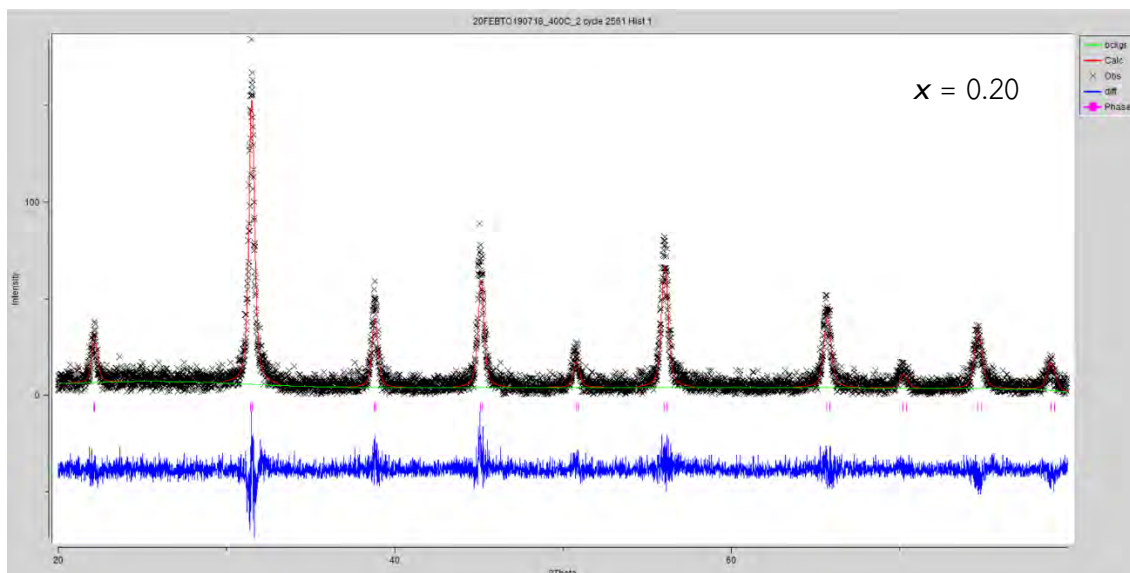
4.2 แผนงานในอนาคต

ในโครงการนี้ยังขาดในส่วนการตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนไททาเนียม และเหล็กในโครงสร้างของสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C เพื่อนำมาวิเคราะห์เพิ่มเติมเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรของหน่วยเซลล์ ซึ่งใช้การตรวจวัดเลขออกซิเดชันด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray photoelectron spectroscopy หรือ XPS) และขนาดของอนุภาคที่นำมาวิเคราะห์นั้นได้มาจากการการคำนวณ ซึ่งไม่ได้ทำการวัดขนาดของผลึก (crystallite size) โดยตรง ซึ่งใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (field emission scanning electron microscope หรือ FESEM) ในการวัด และการตรวจวัดองค์ประกอบของธาตุในสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C เพื่อตรวจสอบสัดส่วนของเหล็กที่เจือในสารตัวอย่างโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive spectrometry หรือ EDS) และได้ทำการอบสารแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อุณหภูมิ 800 °C แล้ว ซึ่งเหลือในส่วนของตรวจสอบโครงสร้าง และสมบัติทางแม่เหล็ก เพื่อนำข้อมูลและการวิเคราะห์มาเปรียบเทียบกับการอบที่อุณหภูมิ 400 °C ซึ่งไม่สามารถดำเนินการวิจัยต่อเนื่องได้ เนื่องจากมีการประกาศสถานการณ์ฉุกเฉินและอยู่ในช่วงการระบาดของโรคโควิด จึงไม่สามารถเข้าไปทำงานวิจัยในห้องปฏิบัติการได้เหมือนเดิม และอาจจะต้องเจือเหล็กที่ความเข้มข้นอื่นเพื่อหาความเข้มข้นสูงสุดในการเจือเหล็กที่ทำให้ได้โครงสร้างแบบเตตระโกนอล และความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ทำให้มีความเป็นเตตระโกนอลสูงที่สุด เนื่องจากสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกสามารถพบได้ในโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

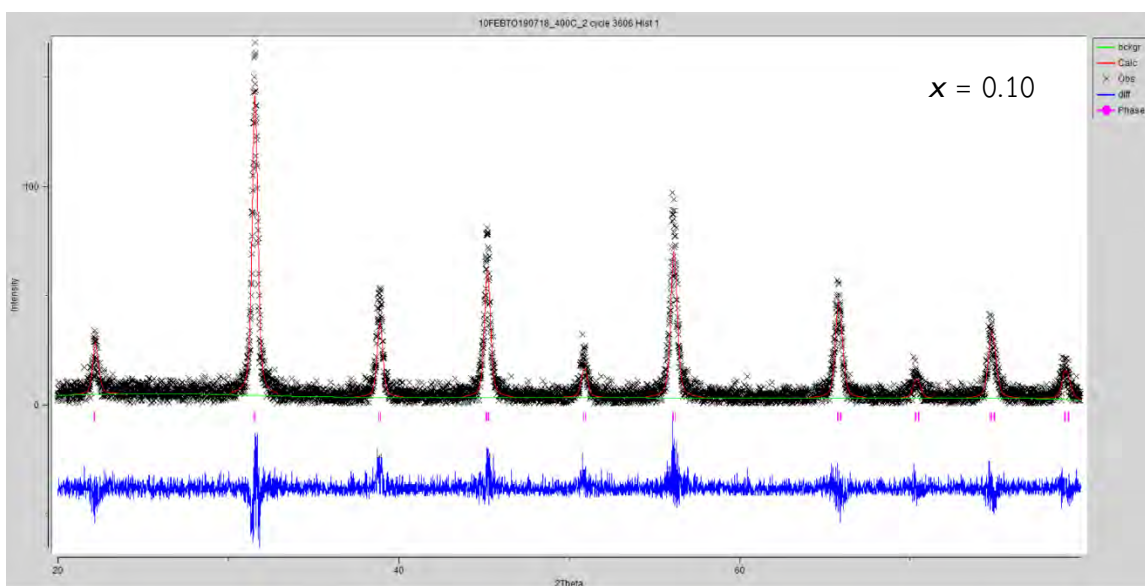
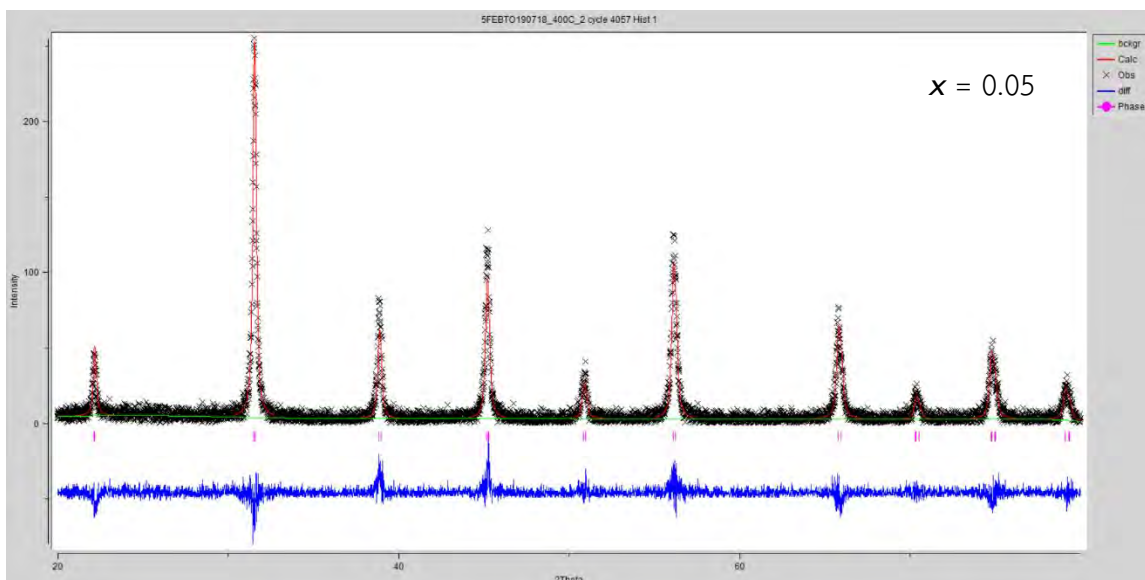
ภาคผนวก

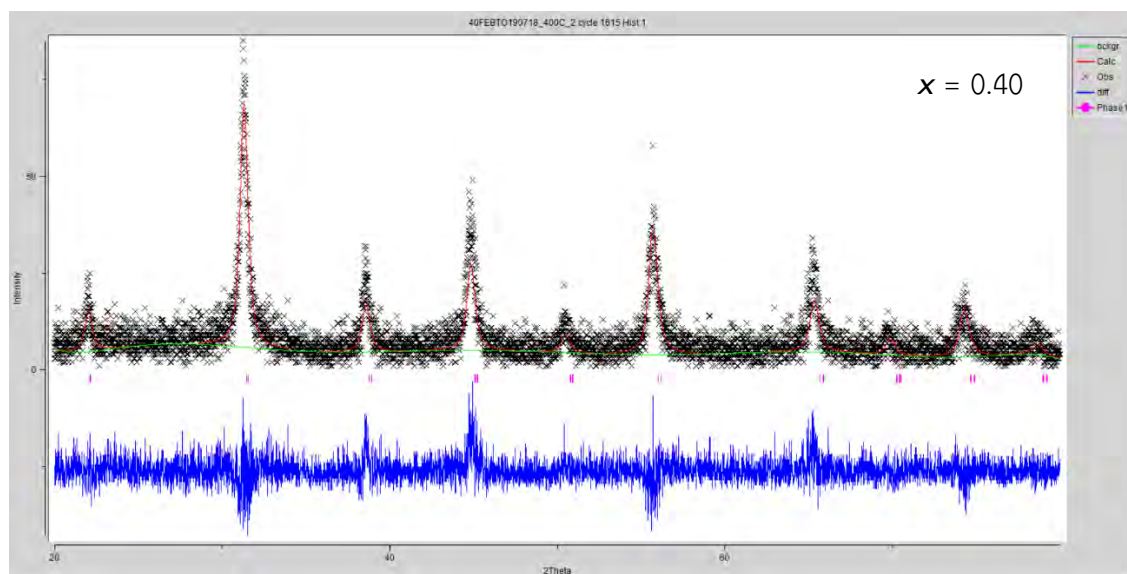
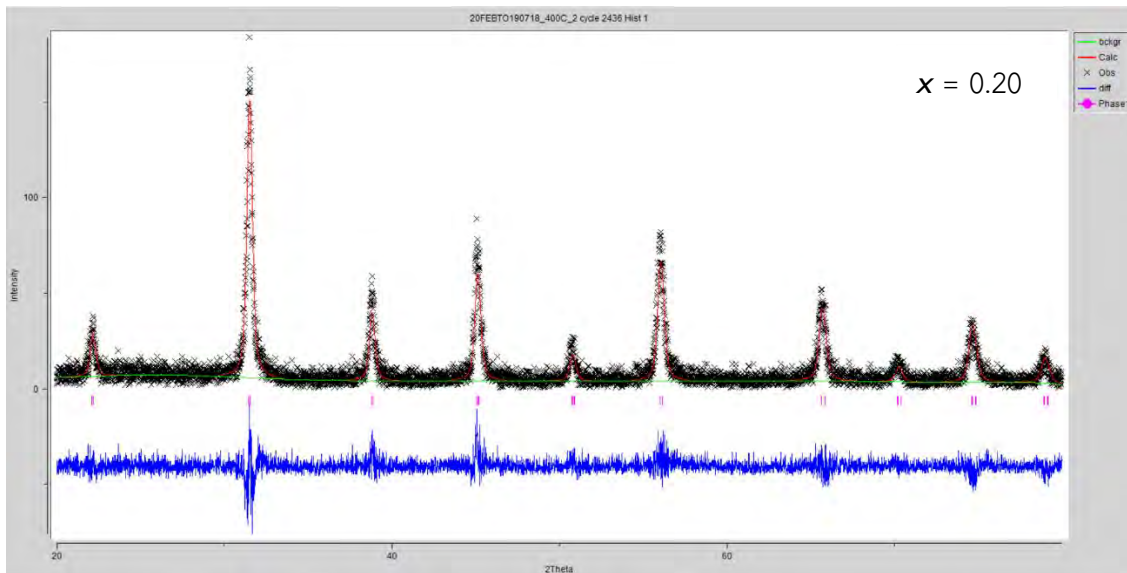
ผลการวิเคราะห์สารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ด้วยโปรแกรม Rietveld refinement โดยใช้โครงสร้างแบบคิวบิกในกลุ่มปริภูมิแบบ Pm-3m





ผลการวิเคราะห์สารแบเรียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็กที่อบด้วยอุณหภูมิ 400 °C ด้วยโปรแกรม Rietveld refinement โดยใช้โครงสร้างแบบเตตระโกนอลในกลุ่มปริภูมิแบบ P4mm





การทดสอบค่าไคสแควร์ (chi-square test)

$$\chi^2(N) = \sum \frac{(X_i - \mu)^2}{\sigma^2} \quad (1)$$

- เมื่อ χ^2 คือ ค่าไคสแควร์
- N คือ จำนวนของประชากร
- X_i คือ ค่าตัวแปรสุ่มใด ๆ ของประชากร
- μ คือ ค่าเฉลี่ยของประชากร
- σ^2 คือ ความแปรปรวนของประชากร

การคิดค่าเศษเหลือ (residual)

$$R = \frac{obs - calc}{obs} \quad (2)$$

- เมื่อ R คือ ค่าเศษเหลือ
- obs คือ ข้อมูลดิบ หรือค่าจากการสังเกต (observation value)
- $calc$ คือ ค่าจากการประมาณ หรือคำนวณ (calculated value)

ที่มาของสมการที่ 3.3 ซึ่งเป็นการคิดค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กในหน่วยโบร์แมกนีตอน (Bohr magneton, μ_B) ต่อไอออนเหล็ก

โบร์แมกนีตอนสัมพันธ์กับหน่วย emu ดังสมการที่ 1

$$1 [\mu_B] = 9.274 \times 10^{-21} [\text{emu}] \quad (3)$$

ซึ่งจะได้อะไรจากการเปลี่ยนหน่วยจากหน่วย emu เป็นโบร์แมกนีตอนนั้นจึงต้องการค่าแมกนีไทเซชันด้วย 9.274×10^{-21} และเนื่องจากต้องการพิจารณาค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของไอออนของเหล็ก จึงหารค่าแมกนีไทเซชันด้วยเลขอาโวกาโดร (Avogadro constant) และความเข้มข้นของเหล็ก เพื่อเปลี่ยนจากค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของแบเรียมไททานเตจือด้วยเหล็กในหน่วยโมล เป็นค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กของของไอออนของเหล็ก ซึ่งเป็นไปดังสมการที่ (3.3)

คำย่อเทคนิคสำคัญ

คำย่อ	คำอธิบาย
bckgr	Background value เป็นค่าพื้นหลังจากการคำนวณ
calc	calculation value เป็นค่าประมาณจากการคำนวณ
obs	observation value เป็นค่าจากการสังเกต หรือตรวจวัด
diff	differentiation value เป็นค่าส่วนต่างระหว่าง observation value กับ calculation value
Phase 1	เฟสหรือโครงสร้างที่ใช้พิตลำดับที่ 1

อ้างอิง

- [1] F. Guangneng, H. Lixia , H. Xueguang, Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles via a one-step sol-precipitation route, *Journal of Crystal Growth* 279 (2005) 489-493.
- [2] J.Y. Son, Y.-S. Shin, Multiferroic epitaxial Mn-doped BaTiO₃ thin films, *Thin solid films* 520 (2012) 3017-3020.
- [3] A. Rani, J. Kolte, P. Gopalan, Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Co-doped BaTiO₃ multiferroic ceramics, *Ceramics International* 44(2018) 16703-16711.
- [4] S.-Y. Qiu, W. Li, Y. Liu Y., G.-H. Liu, Y.-Q. Wu, N. Chen, Phase evolution and room temperature ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped BaTiO₃ ceramics, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (2010) 1911-1915.
- [5] Keith, G. M., Rampling, M. J., Sarma, K., Mc. Alford, N., & Sinclair, D. C. (2004). Synthesis and characterisation of doped 6H-BaTiO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 1721-1724.
- [6] Noravee Kanchanavatee, Polymorphism and Magnetism in Fe-doped BaTiO₃, *SWU Sci. J.* Vol. 34 No. 2 (2018) 258-270.

- [7] A. Rani, J. Kolte, S.S. Vadla, P. Gopalan, Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Fe doped BaTiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 42 (2016) 8010-8016.
- [8] P. Gasidit, M. Hathaikarn, Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method, *Materials Research Express*, 6 (2019) 065062-065062-8.
- [9] S. Kappadan, T.W. Gebreab, S. Thomas, N. Kalarikkal, Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 51 (2016) 42-47.
- [10] S. Ram, A. Jana, T.K. Kundu, Ferroelectric BaTiO₃ phase of orthorhombic crystal structure contained in nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 054107-054107-6.
- [11] A.W. Hewat, Structure of rhombohedral ferroelectric barium titanate, *Ferroelectrics*, 6 (1973) 215-218.
- [12] J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, Y. Saita, M. Itoh, F. Kano, Giant Dielectric Constant of Hexagonal BaTiO₃ Crystal Grown by Containerless Processing, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 3973-3975.
- [13] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 2368-2377.

- [14] E.V. Ramana, S.M. Yang, R. Jung, M.H. Jung, B.W. Lee, C.U. Jung, Ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped BaTiO₃ thin films grown by the pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 187219-187219-5.
- [15] Y.-H. Lin, S. Zhang, C. Deng, Y. Zhang, X. Wang, C.-W. Nan, Magnetic behavior and thickness dependence in Co-doped BaTiO₃ thin films, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 112501-112501-3.
- [16] T. Kavinkumar, P. Senthilkumar, S. Dhanuskodi, S. Manivannan, Dielectric transition and ferroelectric properties of graphene oxide-barium titanate nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017) 1401-1409.
- [17] G. Alvarez, A. Conde-Gallardo, H. Montiel, R. Zamorano, About room temperature ferromagnetic behavior in BaTiO₃ perovskite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 (2016) 196-199.
- [18] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.
- [19] H. Hayashi, Takashi Nakamura, Takeo Ebina. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal-cubic transformation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013), 957-962.