ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
247597

ผลของการฉายรังสีแกมมาต่อสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางชนิดเพอรอฟสไกต์เตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล

นางสาวอรณิชา คงวุฒิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

b 00252893

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
247597

ผลของการฉายรังสีแกมมาต่อสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแบบเพอรอฟสไกต์เตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล

นางสาวอรณิชา คงวุฒิ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF GAMMA RAY IRRADIATION ON FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PEROVSKITE THIN FILMS PREPARED BY A SOL-GEL TECHNIQUE

Miss Ornnicha Kongwut

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics
Department of Physics
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	EFFECTS OF GAMMA RAY IRRADIATION ON FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PEROVSKITE THIN FILMS PREPARED BY A SOL-GEL TECHNIQUE
By	Miss Ornnicha Kongwut
Field of Study	Physics
Thesis Advisor	Assistant Professor Satreerat K. Hodak, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Vimolvan Pimpan..... Deputy Dean for Administrative Affairs, Acting Dean, The Faculty of Science

(Associate Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chaisingh Poo-Rakkiat..... Chairman

(Assistant Professor Chaisingh Poo-Rakkiat, Ph.D.)

.....Satreerat K. Hodak..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Satreerat K. Hodak, Ph.D.)

.....Montian T..... Examiner

(Montian Tianprateep, Ph.D.)

.....S. Dangtip..... External Examiner

(Somsak Dangtip, Ph.D.)

อรณิชา คงวุฒิ : ผลของการฉายรังสีแกมมาต่อสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแบบเพอรอฟสไกต์เตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล. (EFFECTS OF GAMMA RAY IRRADIATION ON FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PEROVSKITE THIN FILMS PREPARED BY A SOL-GEL TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สตรีรัตน์ โฮคัด, 113 หน้า.

247597

พหุผลึกฟิล์มบางแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กและฟิล์มบางแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเจือด้วยเหล็กถูกปลูกบนแผ่นรองรับควอตซ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสโดยวิธีโซล-เจล ฟิล์มบางจะถูกฉายรังสีแกมมาจากเครื่อง Gammacel 220 Excell โดยมีธาตุ ^{60}Co เป็นแหล่งกำเนิดรังสีซึ่งมีอัตราการฉายรังสี 10 กิโลเกรย์ต่อชั่วโมงเพื่อตรวจสอบสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เปลี่ยนแปลง ค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กลดลง 11% หลังจากฉายรังสีแกมมา 15 กิโลเกรย์ ขณะที่ฟิล์มบางแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเจือด้วยเหล็กลดลง 4.8% หลังจากฉายแกมมา 3 กิโลเกรย์ ตามลำดับ ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางถูกวัดในช่วงความยาวคลื่น 350 - 750 นาโนเมตร ฟิล์มบางแบเรียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กเพิ่มขึ้นจาก 2.17 - 1.88 เป็น 2.34 - 1.95 หลังจากฉายรังสีแกมมาที่ 15 กิโลเกรย์ และฟิล์มบางแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพิ่มขึ้นจาก 1.76 - 1.99 เป็น 1.91 - 2.08 หลังจากฉายรังสีแกมมา 3 กิโลเกรย์ ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มทั้งสองอยู่ในอันดับ 10^{-2} และเพิ่มขึ้นหลังจากการฉายรังสีแกมมา ค่าความจุของของฟิล์มแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเจือด้วยเหล็กเพิ่มขึ้นจาก 1.36 - 1.22 พิโคฟารัด เป็น 1.62 - 1.36 พิโคฟารัด ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพิ่มขึ้นจาก 314 - 280 เป็น 552 - 308 และค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นจาก 0.020 - 0.013 เป็น 0.138 - 0.030หลังจากฉายรังสีแกมมา 5 กิโลเกรย์

ภาควิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่อนิสิต Orrnidha Kongwut

สาขาวิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก Sutrat K. Hodak

ปีการศึกษา 2553

5072558123 : MAJOR PHYSICS
KEYWORDS : GAMMA IRRADIATION / PEROVSKITE THIN FILM / SOL-GEL TECHNIQUE

ORNNICHA KONGWUT : EFFECTS OF GAMMA RAY IRRADIATION ON FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PEROVSKITE THIN FILMS PREPARED BY A SOL-GEL TECHNIQUE. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SATREERAT K. HODAK, Ph.D., 113 pp.

247597

Polycrystalline Fe-doped barium titanate (Fe-doped $BaTiO_3$) and Fe-doped calcium copper titanate (Fe-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$) thin films were deposited on quartz substrates with the annealing temperature of 800°C by a sol-gel spin coating technique. The ^{60}Co source (Gammacel 220 Excell) with the exposure rate of 10 kGy/hr was used to irradiate our film in order to investigate the changes of their optical and electrical properties. The transmittance of Fe-doped $BaTiO_3$ film decreased by 11% after 15 kGy irradiation, while that of Fe-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ film decreased by 4.8% after 3 kGy irradiation respectively. The refractive index of the films, as measured in the 350 - 750 nm wavelength range was in the 2.17 - 1.88 range and increased to 2.34 - 1.95 after gamma irradiation at 15 kGy for Fe-doped $BaTiO_3$ and increased from 2.24 - 2.00 range to 2.30 - 2.00 range for Fe-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ upon the gamma irradiation with a 3 kGy dose, respectively. The extinction coefficient of both types of the films was in the order of 10^{-2} and increased after gamma irradiation. The capacitance of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ film before gamma ray irradiation which increases from 1.36 - 1.22 pF to 1.62 - 1.36 pF after gamma ray irradiation with 5 kGy doses. The dielectric constant of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ film increased from 314 - 280 to 552 - 308 and loss tangent of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ film increased from 0.020 - 0.013 to 0.138 - 0.030.

Department : ..... Physics ..... Student's Signature Ornnicha Kongwut

Field of Study : ..... Physics ..... Advisor's Signature Satreerat K. Hodak

Academic Year : ..... 2010 .....

Acknowledgements

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Satreerat K. Hodak my advisor, who introduced valuable advice, understanding and encouragement throughout this research as well as helpful comments and correction of this thesis.

My appreciation also extended to Associate Professor Dr. Chaisingh Poo-Rakkiat, Dr. Montian Tianprateep and Dr. Somsak Dangtip for serving as chairman and committee, respectively.

I am thankful to the financial supports from Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Graduate Thesis Grant and National Research Council of Thailand (NRCT) for paying fund to attend conferences.

Especially, I would like to thank Mr. Areerat Kornduangkeaw and Miss Nungnut Jangsawang of the Thailand Institute of Nuclear Technology (TINT) for their kind to use Gammacel 220 Excell.

Thank to all my friends (Thidarat Supasai, Yumairoh Kasa, Pavarit promsena etc.) at the Department of Physics for their fun, help and suggestion when I have any problems throughout my study.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents and brother (Wuttirong Kongwut) for all their love, encouragements and understanding during my study at Chulalongkorn University.

Contents

Page

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) v

Acknowledgements vi

Contents vii

List of Tables x

List of Figures xi

Chapter

I INTRODUCTION 1

1.1 Motivation 1

1.2 Objective 3

1.3 Thesis outline 3

II THEORETICAL BACKGROUND 5

2.1 Barium titanate, Fe-doped barium titanate, calcium copper titanate and calcium copper titanate thin films 5

2.1.1 Barium titanate (BTO) 5

2.1.2 Fe-doped barium titanate (Fe-doped BTO) 7

2.1.3 Calcium copper titanate (CCTO) 7

2.1.4 Fe-doped calcium copper titanate (Fe-doped CCTO) 9

Chapter Page

2.2 Sol-Gel processing 9

2.3 Gamma ray 11

2.4 Interactions between gamma ray and materials 12

2.5 Thickness determination from transmission data 13

2.6 Dielectric properties 17

III CHARACTERIZATION TECHNIQUES 18

3.1 X-ray diffraction 18

3.2 Wavelength dispersive X-ray spectroscopy 20

3.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy 23

3.4 Atomic force microscopy 25

3.5 Optical transmission 27

3.5.1 Complex refractive index (n and k) and absorption coefficient 32

3.5.2 Band gap energy 33

IV EXPERIMENTAL METHODS AND SET UP 37

4.1 Sample preparation 37

4.1.1 Preparation of BTO and Fe-doped BTO precursors. 38

4.1.2 Preparation of CCTO and Fe-doped CCTO precursors. . . . 41

4.2 Gamma ray irradiation 43

4.3 UV-VIS-NIR preparation 46

Chapter Page

V RESULTS AND DISCUSSION 47

5.1 Structural properties of BTO and Fe-doped BTO thin films 47

5.1.1 X-ray diffraction pattern of BTO and Fe-doped BTO thin films 47

5.1.2 Surface morphology of BTO and Fe-doped BTO thin films . 52

5.1.3 Composition of Fe-doped BTO thin films 53

5.2 Optical properties of BTO and Fe-doped BTO thin film 54

5.3 Structural properties of CCTO and Fe-doped CCTO thin films ... 67

5.3.1 X-ray diffraction pattern of CCTO and Fe-doped CCTO thin films 67

5.3.2 Energy dispersive X-ray data of Fe-doped CCTO 70

5.4 Optical properties of Fe-doped CCTO 72

5.4.1 Energy gap 74

5.4.2 Complex refractive index (n and k) of Fe-doped CCTO ... 76

5.4.3 Capacitance of CCTO capacitor 78

VI CONCLUSIONS 82

Appendices 90

Appendix A: XRD database 91

Appendix B: Fe-doping concentration 96

Appendix C: Definition 97

Appendix D: Conference presentations 98

Chapter Page

Appendix E: Publications 100

Vitae 113

List of Tables

Table Page

3.1 Several crystals used in the wavelength dispersive spectrometer. . . 21

4.1 The doses of gamma ray used in this thesis. 44

5.1 Mass (%), Atom (%) and Ratio of Fe-doped BTO. 53

5.2 Intensity, Weight (%) and Ratio of CCTO. 70

5.3 Intensity, Weight (%) and Ratio of Fe-doped CCTO. 71

List of Figures

Figure Page

2.1 Unit cell structure of the BTO, with Ba atom in dark red, Ti atom in black and O atom in blue. 6

2.2 Unit cell structure of CCTO, with Ca atom in green, Cu atom in blue and TiO_6 octahedral in teal [27]. 8

2.3 The electromagnetic spectrum. 11

2.4 Interference between light reflecting from the film surface (1) and from the film-substrate (2) interface. 14

2.5 The transmission spectra of Fe-doped BTO films with 8 layers. . . . 16

3.1 X-ray diffraction from crystal structure by Bragg'law. 19

3.2 Configuration of sample, analytical crystal and detector on the Rowland circle within the WDX spectrometer. 22

3.3 Schematic drawings of the x-ray radiation from an atom. 24

3.4 Schematic of the atomic force microscope. 25

3.5 AFM operating force regions. 26

3.6 Schematic of optical system. 28

3.7 Schematic drawing of optical transmission measurement. 30

3.8 Schematic drawing envelope of optical transmission measurement. . 32

3.9 Schematic of band diagram. 34

3.10 The band diagram of (a) n-type semiconductor (b) p-type semiconductor. 36

Figure **Page**

4.1 Flow chart of preparation of BTO and Fe-doped BTO. 38

4.2 Spin coating process on a clean quartz substrate. 39

4.3 (a) BTO thin film after preheated and annealed (b) Fe-doped BTO film after preheated and annealed. 40

4.4 Flow chart of preparation of CCTO and Fe-doped CCTO. 41

4.5 (a) Fe-doped CCTO film after preheated at 120°C (b) Fe-doped CCTO film after annealed at 800°C. 42

4.6 The position of dosimeter for dose mapping. 43

4.7 The ^{60}Co gamma radiation source (Gammacel 220 Excell). 45

4.8 The set up process of UV-VIS-NIR spectrometer. 46

5.1 X-ray diffraction patterns of (a) BTO film with 2 layers (b) BTO film with 6 layers (c) Fe-doped BTO film with 8 layers. 48

5.2 X-ray diffraction patterns of (a) BTO film before and after gamma ray dose of 1 kGy (b) Fe-doped BTO film before and after gamma ray dose of 1 kGy. 50

5.3 X-ray diffraction patterns of BTO and Fe-doped BTO film before and after gamma ray dose of 1 kGy zoom at (101), (110). 51

5.4 Atomic force microscopy images (1.0 × 1.0 μm) of the films comprised of (a) BTO with 6L (b) Fe-doped BTO with 8L. 52

5.5 The transmission spectra of BTO and Fe-doped BTO thin films before and after gamma irradiation at a dose of 15 kGy. 54

5.6 Fe-doped BTO thin films before and after gamma irradiation at a dose of 15 kGy. 55

Figure **Page**

5.7 The transmission spectra of (a) Fe-doped BTO films with 4L, 6L and (b) Fe-doped BTO films with 8L, after exposure to different gamma radiation doses. 57

5.8 Plot between $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of Fe-doped BTO thin films with 4L 6L and 8L, respectively. 58

5.9 Plot between $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of Fe-doped BTO thin films before and after exposure to different gamma radiation doses (a) 4L (b) 6L and (c) 8L, respectively. 59

5.10 Determination of the Urbach energy for Fe-doped BTO 4L with gamma irradiation doses of 15 kGy. 60

5.11 Determination of the Urbach energy for Fe-doped BTO 6L with different gamma irradiation doses. 61

5.12 Determination of the Urbach energy for Fe-doped BTO 8L with different gamma irradiation doses. 62

5.13 (a,c,e) The refractive index of Fe-doped BTO thin films with 4L 6L and 8L, respectively and (b,d,f) the extinction coefficient of Fe-doped BTO thin films with 4L 6L and 8L, respectively. 65

5.14 The refractive index of Fe-doped BTO thin films with 4L 6L and 8L, respectively. 66

5.15 X-ray diffraction patterns of CCTO and Fe-doped CCTO thin films. 68

5.16 X-ray diffraction patterns of Fe-doped CCTO thin films before and after gamma ray dose of 1 kGy. 69

5.17 The transmission spectra of Fe-doped CCTO thin films for different gamma radiation dose. 72

5.18 Fe-doped CCTO thin films before and after gamma irradiation at a dose of 5 kGy. 73

Figure Page

5.19 Plot between $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of Fe-doped CCTO thin films. . . . 74

5.20 Determination of the Urbach energy for Fe-doped CCTO with difference gamma irradiation doses. 75

5.21 The refractive index of Fe-doped CCTO thin films for different gamma radiation dose. 76

5.22 The extinction coefficient of Fe-doped CCTO thin films for different gamma radiation dose. 77

5.23 CCTO thin films with interdigitated electrode. 78

5.24 The (a) capacitance (b) dielectric constant and (C) loss tangent of CCTO films before gamma radiation. 80

5.25 The (a) capacitance (b) dielectric constant and (C) loss tangent of CCTO films after gamma radiation dose of 5 kGy. 81