

บทที่ 4

วิธีการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการวิจัย ซึ่งประกอบไปด้วยรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเซรามิก $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ และสุดท้ายกล่าวถึงหลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์ เช่น เทคนิค Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), เทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), เทคนิค X-ray diffraction (XRD), เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแสกน (scanning electron microscope, SEM), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), เทคนิค UV-visible spectroscopy (UV-Vis), และเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

4.1 การเตรียมวัสดุตัวอย่าง

4.1.1 สารเคมีที่ใช้

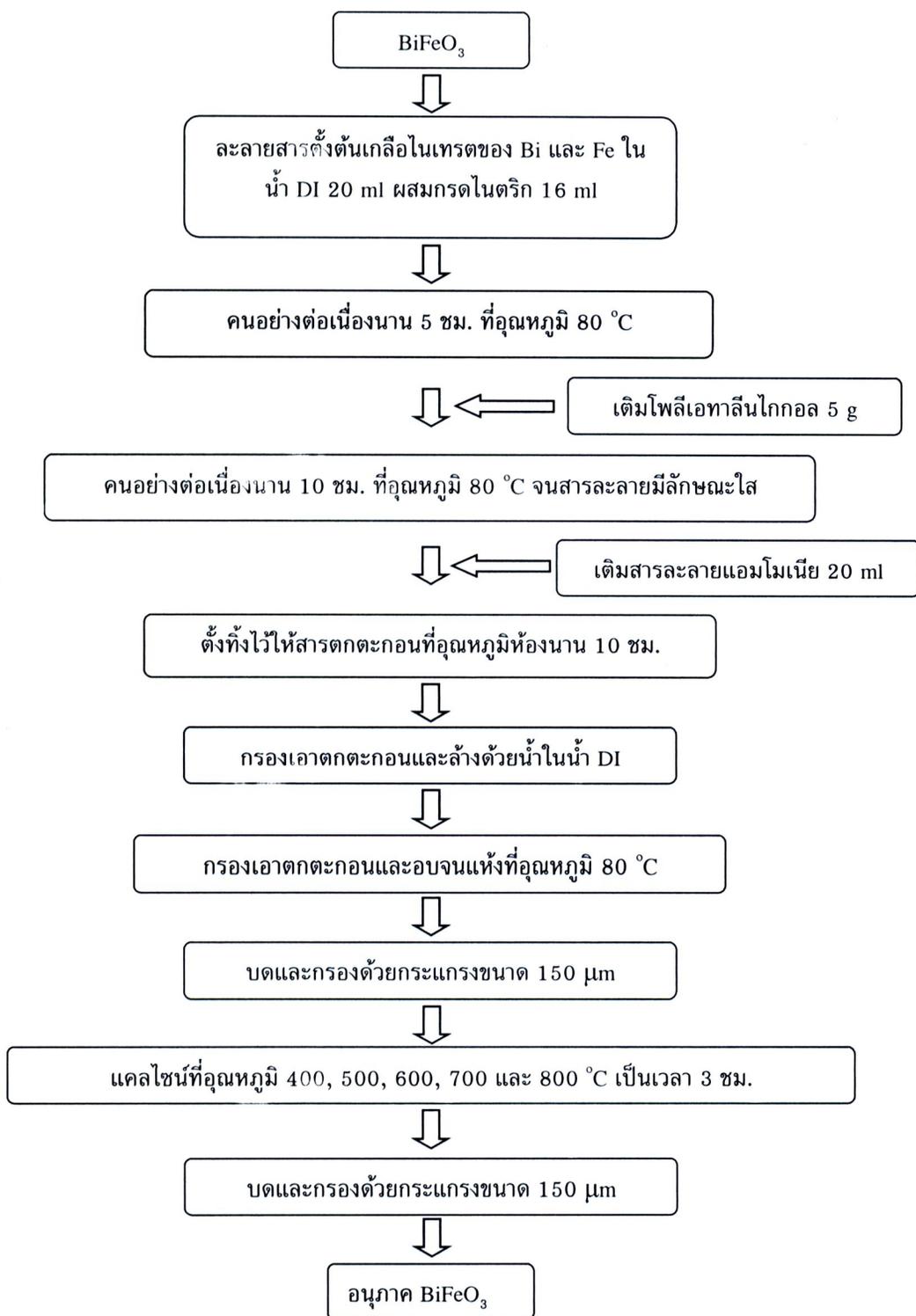
สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งบอกถึงเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์และบริษัทผู้ผลิตสารเคมีแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

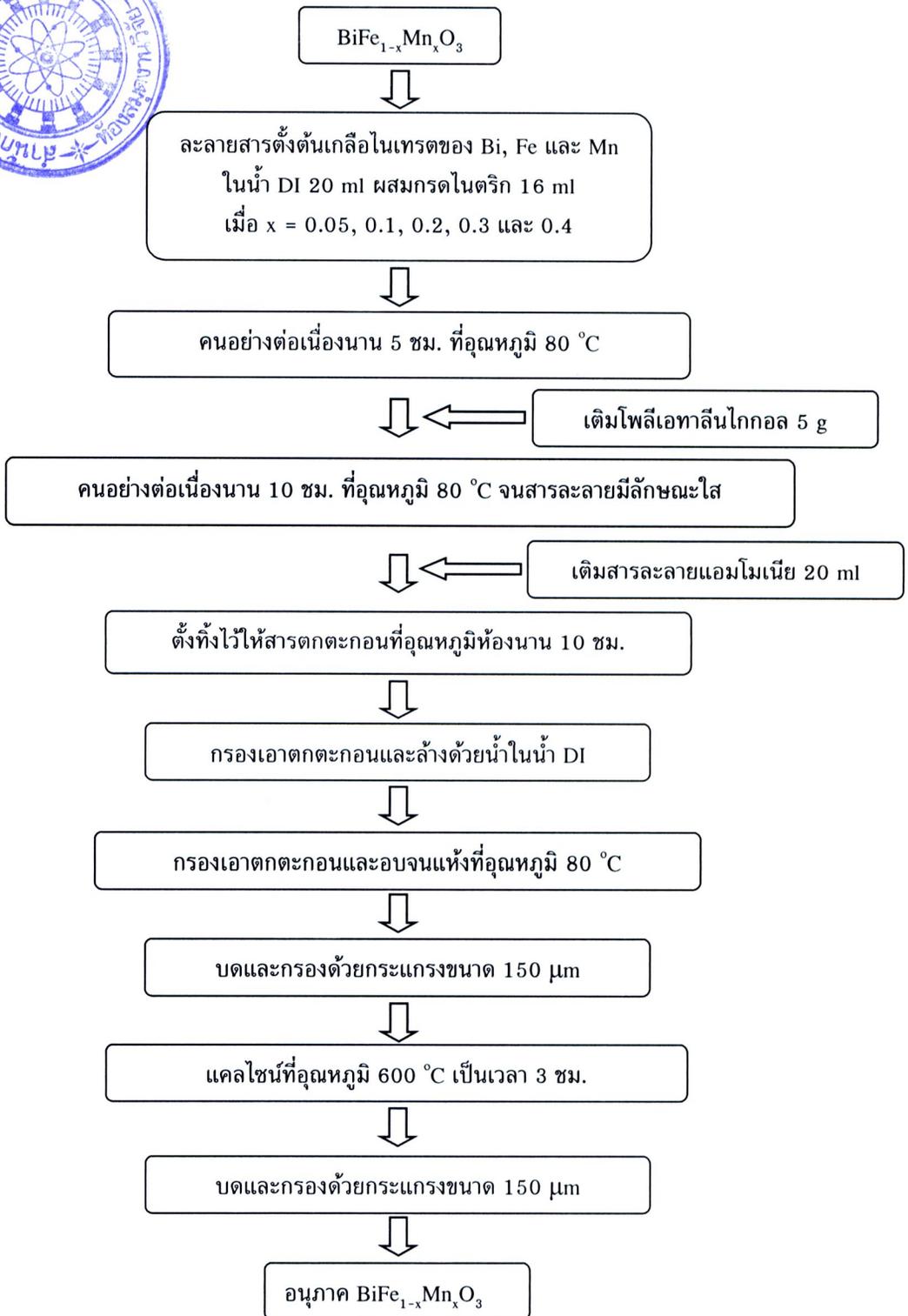
| สารเคมี | ความบริสุทธิ์ (%) | บริษัทผู้ผลิต |
|---|-------------------|--------------------|
| 1. บิทรมัทไนเตรต $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ | 99.99% | Kento Chemical Co. |
| 2. ไอรอนไนเตรต $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ | 99.99% | Kento Chemical Co. |
| 3. แมกกาเน็สไนเตรต $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ | 99.99% | Sigma-Aldrich |
| 4. โพลีเอทาลีนไกลคอล [Polyethylene glycol] : (PEG, $M_w=20,000$) | - | Fluka |
| 5. กรดไนตริก (Nitric acid) | - | Merck KGaA |
| 6. สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution) | - | Merck KGaA |

4.1.2 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ โดยวิธีการตกตะกอน

ในการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 โดยวิธีการตกตะกอน เริ่มต้นด้วยการเตรียมสารละลายโดยใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เตรียมโดยใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลเมื่อ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4 ตามลำดับ ละลายในน้ำปราศจากไอออน (deionize water, DI) 20 ml ให้ความร้อนและคนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 80°C คนให้เข้ากัน จากนั้นนำกรดไนตริกมาเติมเข้าไปอีก 16 ml เพื่อเร่งปฏิกิริยาแล้วคนให้เข้ากันจากนั้นนำ PEG มาเติมเข้าไป 10 g คนให้เข้ากัน จากนั้นนำแอมโมเนียมาเติมเข้าไปอีก 40 ml คนให้เข้ากัน แล้วปล่อยให้ตกตะกอนเหนืงแล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน ทั้งไว้ให้ตกตะกอนเหนืงแล้วกรองด้วยกระดาษกรองแล้วนำตะกอนไปอบให้จนกระทั่งแห้ง จากนั้นนำมาบด แล้วทำการร่อนผ่านตะแกรงขนาด $150\ \mu\text{m}$ ได้ผงสีน้ำตาลสำหรับตัวบริสุทธิ์ และเป็นผงสีน้ำตาลเข้มขึ้นตามปริมาณการเจือ นำสารที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA โดยให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ เพื่อเลือกอุณหภูมิสำหรับการ แคลไซน์ จากผล TG-DTA (หัวข้อ 5.11) นำสารที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400\text{--}800^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในอากาศ ทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่ต่างกัน จากนั้นนำสารที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาบดและร่อนผ่านตะแกรงขนาด $150\ \mu\text{m}$ อีกครั้งเพื่อป้องกันการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งหลังจากขั้นตอนนี้แล้วจะได้สารที่มีลักษณะเป็นผง จากนั้นนำวัสดุที่ได้ศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์สารแสดงดังภาพที่ 4.1 และภาพที่ 4.2



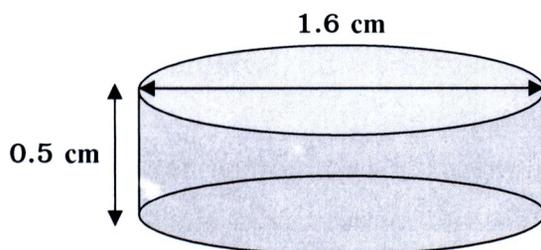
ภาพที่ 4.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ห้อนุภาค BiFeO₃ โดยกระบวนการตกตะกอน



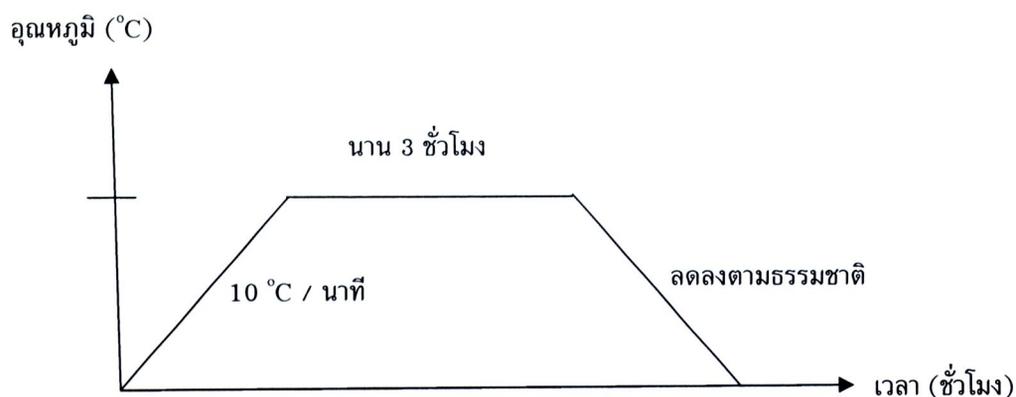
ภาพที่ 4.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาค $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ โดยกระบวนการตกตะกอน

4.1.3 การเตรียมวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

การเตรียมวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เริ่มต้นด้วยการนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ได้เฟสเดียวที่บริสุทธิ์ มีขนาดอนุภาค $100\text{--}300\text{ nm}$ มาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยการอัดแรงดันแบบทิศทางเดียว (uniaxial stress) ที่ความดัน 200 MPa โดยใช้ใบอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร อัดนาน 10 นาที ภายหลังจากอัดจะได้เม็ดสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.5 เซนติเมตร แสดงดังภาพที่ 4.3 หลังจากนั้นนำเม็ดสารไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ $600, 700, 800$ และ 880°C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศ โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 10°C ต่อนาทีและปล่อยให้ลดเองตามธรรมชาติแสดงดังภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.3 ลักษณะของการขึ้นรูปของอนุภาค BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$



ภาพที่ 4.4 อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิการเผาผนึก

4.2 เทคนิคในการศึกษาสมบัติพื้นฐานของวัสดุตัวอย่าง

4.2.1 เทคนิค TG-DTA

เทคนิค TG-DTA เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่าง และเพื่อประมาณอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ เทคนิคนี้ประกอบด้วยการวิเคราะห์สองระบบ ระบบแรกคือ TGA (thermogravimetric analysis) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ กล่าวคือเป็นส่วนที่ใช้ในการศึกษาและตรวจสอบปริมาณการเปลี่ยนแปลงมวลของสารที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ สำหรับระบบที่สองคือ DTA (differential thermal analysis) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารซึ่งอยู่ในรูปของการดูดความร้อน (endothermic) หรือคายความร้อน (exothermic) ของสารตัวอย่าง ในการทดลองจะวัดอุณหภูมิบริเวณรอบ ๆ ของสารอ้างอิง และสารตัวอย่าง ดังนั้นความแตกต่างของสองอุณหภูมิ ย่อมมาจากการที่สารตัวอย่างดูดหรือคายความร้อน ส่วนมากการคายความร้อนเป็นผลมาจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ในสารตัวอย่างและการดูดความร้อนเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้ได้จากการเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างอ้างอิง ที่มีสมบัติเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนรูปและไม่มีการดูดกลืนหรือคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ทำการวัด เช่น $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในการทดลองนี้สารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนไปพร้อม ๆ กับสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างเท่านั้น และผลที่ได้จากการศึกษาโดยเทคนิคนี้สามารถที่จะประมาณอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สารตัวอย่างให้เกิดเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบตามที่ต้องการ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ Perkin Elmer Instrument รุ่น Pyris Diamond ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มด้วยอัตราที่ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ ภายใต้บรรยากาศปกติในช่วงอุณหภูมิ $50\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารอ้างอิงที่ใช้คือ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.2.2 เทคนิค FT-IR

รังสีอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง $0.78 - 1000 \mu\text{m}$ หรือ wavenumber ในช่วง $12800 - 100 \text{ cm}^{-1}$ โดย wavenumber (cm^{-1}) = $1/\text{wavelength (cm)}$ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่ Near Infrared ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$), Middle Infrared ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) และ Far Infrared ($200-100 \text{ cm}^{-1}$) ช่วงของอินฟราเรดที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ ช่วง Middle Infrared ซึ่งมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลด้านโครงสร้างโมเลกุล โดยรังสีอินฟราเรดจะมีพลังงานต่ำกว่ารังสี UV โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเฉพาะที่ความถี่เดียวกันกับความถี่ในการสั่นของโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ในการสั่นจำเพาะที่แตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์แต่ละชนิดได้คุณสมบัตินี้เรียกว่า fingerprint และนอกจากนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ด้านคุณภาพ เช่นการวิเคราะห์ชนิดของ functional group แล้วก็ยังสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วยโดยอาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ Beer-Lambert's Law ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างในสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าการดูดกลืน (Absorbance) ของสารละลายนั้น และเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซ อีกทั้งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว มีความแม่นยำสูงและเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่างอีกด้วย เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่นการวิเคราะห์ด้านพอลิเมอร์ ปิโตรเคมี นอกจากการวิเคราะห์โดยการในช่วงของ Middle Infrared ในการหาข้อมูลทางโครงสร้างของสารแล้ว แสงช่วง Near Infrared ก็สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ได้เช่นกัน โดยเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยพันธะ O-H, N-H และ C=O ซึ่ง Near Infrared จะมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์และการวิจัยทางยา การแพทย์ และทางด้านอาหาร

4.2.3 เทคนิค XRD (สรินทร์ ลิ้มปนาท และ ศรีโณ ชุนทน, 2543)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือเทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก เพื่อการวัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ โดยสามารถวิเคราะห์หาค่าประกอบของสารประกอบนั้นๆ ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยอาศัยปรากฏการณ์ X-ray diffraction (ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากวัตถุใดๆ) ในการศึกษาโดยเทคนิค XRD นี้ได้ใช้กฎของแบรกก์ซึ่งกล่าวว่า “รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมสร้างกัน เมื่อระยะทางที่แต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนต่างระนาบกันนั้นมีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ตามความสัมพันธ์ $2d \sin\theta = n\lambda$ เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างระนาบ θ คือมุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ และ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้” (เนื่องจากสารตัวอย่างมีผลึกเดี่ยวเล็กๆจำนวนมาก และจัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกันอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละชุดระนาบ hkl มีตำแหน่งแตกต่างกันและสามารถทำให้เกิดการสะท้อนของรังสีเอกซ์ได้เมื่อทำมุมกับทิศทางของรังสีเอกซ์ θ_{hkl} ตามกฎของแบรกก์) และข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะถูกแสดงออกมาเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุมที่ทำการวัดเมื่อได้ค่า θ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่า d ได้ตามสมการของแบรกก์ และจะสามารถบอกชนิดของสารประกอบที่ทำการทดสอบและโครงสร้างผลึกได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีเป็นผลิตภัณฑ์ของ Philips Expert รุ่น PW 3740 และใช้เป้าทองแดง (Cu, K_{α}) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 0.15406 nm โดยทำการวัดมุม 2θ ในช่วง 20–80 องศา นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังสมการที่ 4.1 (Cullity & Stock, 2001)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

โดยที่ D คือ ขนาดของผลึก

θ คือ มุมเลี้ยวเบน

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray (ในกรณีของ CuK_{α} $\lambda = 0.15406$ nm)

β คือ full width at half maximum (FWHM)

k คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของผลึก ในทางทฤษฎีอาจพิสูจน์ได้ว่า

$0.89 \leq k \leq 0.94$ ในการวิเคราะห์ครั้งนี้เลือกใช้ $k = 0.94$

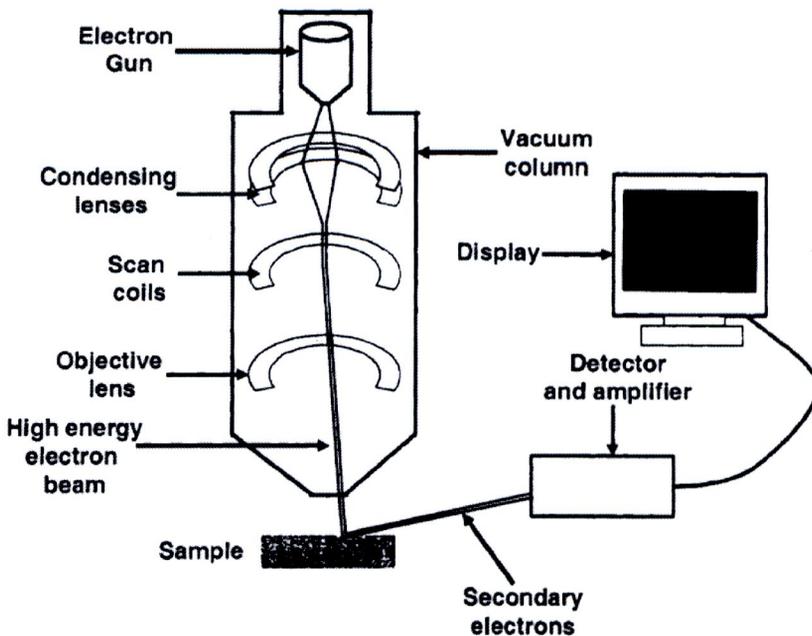
4.2.4 เทคนิค SEM (บัญชา ธนบุญสมบัติ, 2540)

ในการศึกษานี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนในการศึกษาลักษณะ สัณฐานของสารตัวอย่าง เช่น ผิวหน้า (Surface morphology) และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของ ตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) ซึ่งจะทำให้ทราบสัดส่วนอะตอมของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้แหล่งกำเนิด อิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดโดยทั่วไปมีอยู่ 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน, Lanthanum Hexaboride (LaB6), และ Field emission ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament และเร่งกลุ่ม อิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 - 40 kV และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำ อิเล็กตรอนโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำ อิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบน ระนาบ x-y หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกวาดลงบนผิวตัวอย่างจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้น (Secondary electron) ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น โครจร (Shell) ต่างๆของอะตอมตัวอย่าง ถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ อิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุด ออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ หัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่ เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่ต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์ และนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพบนจอ CRT ดังภาพที่ 4.5 รังสีเอกซ์ (X-Ray) ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งตามลักษณะการเกิดได้เป็น 2 ลักษณะ คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของตัวอย่างที่บริเวณสนามคูลอมป์ใกล้กับนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิเปลี่ยนทิศทางและเกิดการคายพลังงานออกมา ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งก็คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.2

$$E_B - E_A = \Delta E = h\nu \quad (4.2)$$

- โดยที่ E_B คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิก่อนเกิดอันตรกิริยา (eV)
 E_A คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิหลังเกิดอันตรกิริยา (eV)
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ เท่ากับ 4.14×10^{-15} (eV. s)
 ν คือ ความถี่ของรังสีเอกซ์ (Hz)

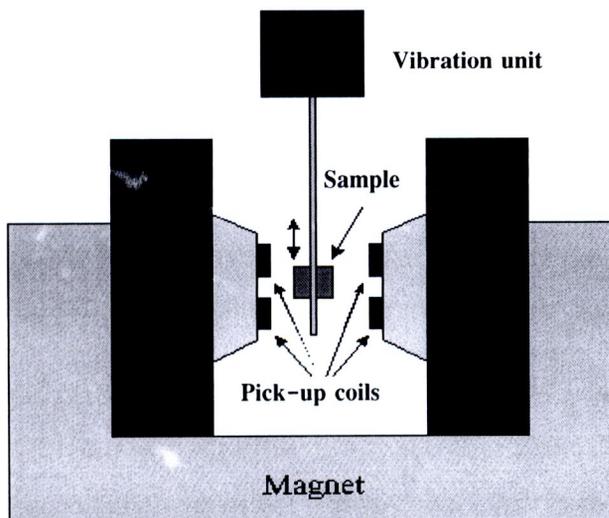
รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ (Characteristic X-ray) อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจรใด ๆ ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นโคจรใด ๆ ได้รับพลังงานซึ่งมากกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรนั้นหลุดออกไปและเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดไปซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเกิดการคายพลังงาน และเข้ามาแทนที่ในตำแหน่งที่ว่างนั้น พลังงานที่คายออกมานั้น ก็คือรังสีเอกซ์นั่นเอง เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุดังภาพที่ 4.5 เนื่องจากระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรของแต่ละธาตุมีค่าไม่เท่ากัน ทำให้สามารถนำความแตกต่างของระดับพลังงานเป็นตัวจำแนกชนิดของธาตุที่มีอยู่ในอะตอมของตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์สามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น รุ่น 1450VP ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ



ภาพที่ 4.5 โครงสร้างหลักของ SEM (Scanning Electron Microscope)
(บัญชา ธนบุญสมบัติ, 2540)

4.2.5 เทคนิค VSM (Information Storage Technology Group, 1997)

เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง ในการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างโดยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างที่บรรจุในแท่งทรงกระบอกที่เรียกว่า sample holder ถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กส่งผ่านอยู่ตลอดเวลา ดังภาพที่ 4.6 โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ โดยสารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์ นี้จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน pick-up coil (ตามกฎของฟาราเดย์) และความต่างศักย์ที่ได้นี้ ถูกนำมาใช้ในการค้นหาและวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ดังนั้น VSM จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีโตเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั่นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ VSM ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ในขณะที่มีการแมกนีโตเซชันได้อีกด้วย เมื่อมีการให้สนามที่คงที่ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้ จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องการนำไปใช้ในการวิเคราะห์ก็คือจึงเป็นค่าแมกนีโตเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างทุกครั้งและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีโตเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง VSM ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ยี่ห้อ Lake Shore รุ่น 7403



ภาพที่ 4.6 โครงสร้างหลักของ VSM (Vibrating Sample magnetometer)
(Information Storage Technology Group, 1997)

4.2.6 เทคนิค UV – Vis (แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, 2535)

เทคนิค UV – Vis เป็นเทคนิคใช้เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงของอนุภาค ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 200–800 nm) เมื่อแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและย่านที่ตามองเห็น ผ่านเข้าไปในวัตถุ บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง บางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนผ่านทะลุออกไป ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม จะเห็นว่าสเปกตรัมบางส่วนหายไป สเปกตรัมที่ได้นี้จึงเป็น สเปกตรัมการดูดกลืน (absorption spectrum) พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็น curve หรือสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) และค่าความยาวคลื่น (wavelength) และสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (direct band gap: E_g) โดยใช้สมการ indirect transition (Gao et al., 2007) ดังสมการที่ 4.3

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^2 \quad (4.3)$$

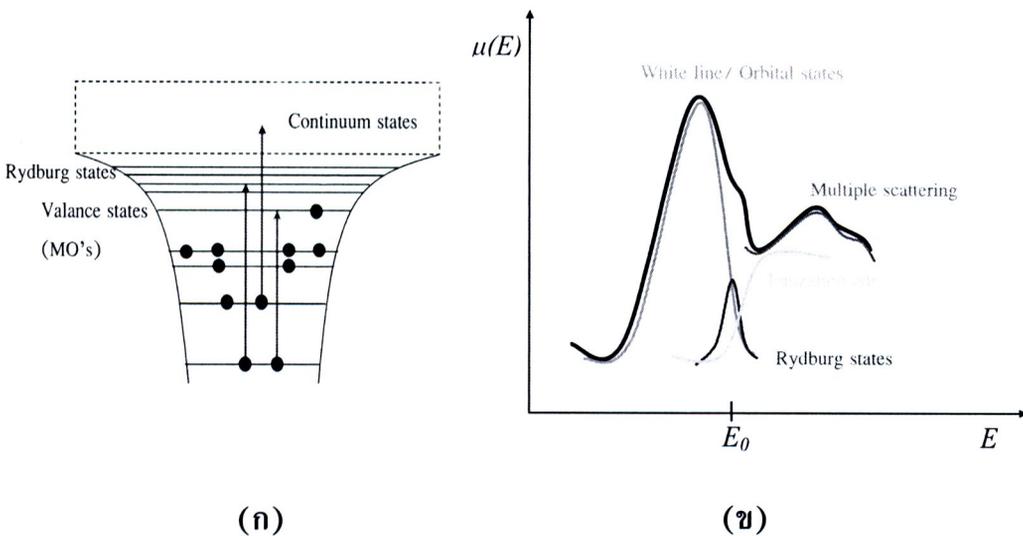
- เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
 hv คือ พลังงานโฟตอน
 E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน
 B คือ ค่าคงที่ซึ่งให้เท่ากับ 1

โดยการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับ hv แล้วลากส่วนของเส้นตรงให้แนบกับส่วนที่มีความต่อเนื่องกันมากที่สุด โดยให้ $(\alpha hv)^{1/2}$ (แกน y) เป็นศูนย์ ทำให้ได้จุดตัดบนแกน x มีค่าเป็น E_g ก็คือช่องว่างแถบพลังงาน นั่นเอง ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง UV – Vis spectrometer ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-160A ทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 200–800 nm

4.2.7 เทคนิค X-ray absorption near edge structure (XANES)

(วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2550)

เทคนิค XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอมซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบไปด้วยสถานะพลังงานเดี่ยว เช่น สถานะพลังงานในชั้นวาเลนซ์ สถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง ดังภาพที่ 4.7 โครงสร้าง XANES มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ว่างในระบบที่พิจารณา เช่น อะตอมในโลหะ อะตอมในโมเลกุล เป็นต้น รูปร่างของโครงสร้าง XANES จึงมีความเฉพาะเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์ที่ชนิดเคมีของอะตอม (fingerprinting) และแยกแยะองค์ประกอบเคมีในสารตัวอย่าง (principle component analysis) ได้



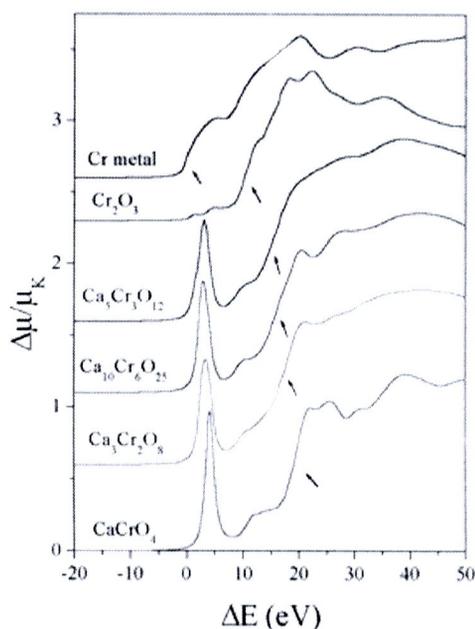
ภาพที่ 4.7 (ก) แผนผังการย้ายพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ โครงสร้างที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัม XANES หรือที่เรียกว่า white line เกิดจากการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ สำหรับโครงสร้างถัดมา (ข) เป็นการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานต่อเนื่องในภาพแสดงตำแหน่งของพลังงานเริ่มต้น (ionization energy, E_0) ของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2550)

นอกจากนี้โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณโครงสร้างของ XANES จะเป็นการกระเจิงแบบซ้อน (multiple scattering) และมีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวคลื่นของพันธะการกระเจิงแบบซ้อนยังขึ้นกับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วยกัน ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล ซึ่งสามารถคำนวณความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน λ_e ได้จากเลขคลื่น k โดยใช้ความสัมพันธ์ $k = 2\pi/\lambda_e$ โฟโตอิเล็กตรอนจะมีเลขคลื่นที่เปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน ดังสมการที่ 4.4

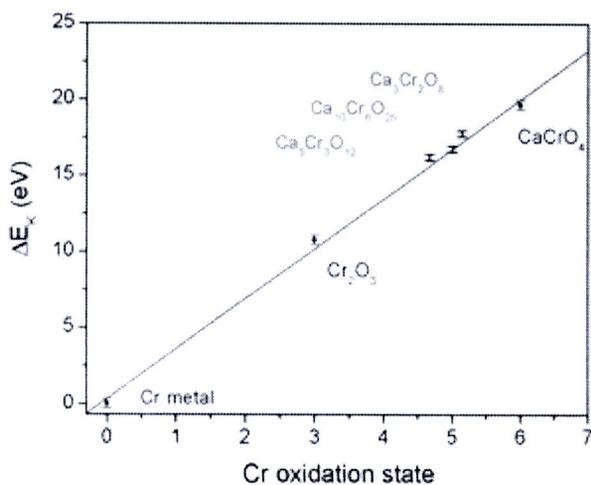
$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (4.4)$$

ตัวแปร E_0 คือ threshold energy หรือ ionization energy ซึ่งเป็นพลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่องสำหรับในอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ตัวแปร E_0 นี้จะมีค่าเท่ากับค่ายึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม เราจึงเห็นขอบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (absorption edge) ในสเปกตรัม XANES ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวนี้อะตอมของธาตุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน อาจมีพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันประมาณ 1 ถึง 15 eV สเปกตรัม XANES จึงมีประโยชน์โดยตรงสำหรับใช้ศึกษาสถานะออกซิเดชันของอะตอม

ภาพที่ 4.8 เป็นตัวอย่างการวัดสเปกตรัม XANES สำหรับการศึกษาสภาพแวดล้อมทางเคมีของสารสังเคราะห์โครเมต ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$ และ $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$) จากรายงานการวิจัยของ Arcon et al. (1998) ซึ่งมีสเปกตรัมของสารมาตรฐานคือ โลหะโครเมียม (Cr Metal) สารโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) และ สารแคลเซียมโครเมต (CaCrO_4) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบโครงสร้างและขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในการทดลองนี้ใช้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานโฟตรอนระหว่าง 5989 ถึง 6039 eV เพื่อกระตุ้นอะตอมโครเมียมที่ K-edge และเป็นที่ทราบกันดีว่าโครเมียมที่เป็นโลหะนั้นมีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์และมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 5989 eV ส่วนโครเมียมใน Cr_2O_3 และ CaCrO_4 มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 และ +6 ตามลำดับ ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ Cr_2O_3 และ CaCrO_4 จึงเลื่อนไปปรากฏที่ตำแหน่งที่พลังงานสูงกว่า 5989 eV ประมาณ 10 และ 20 eV ดังนั้นเมื่อวัดขอบการดูดกลืนของ $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$ และ $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ เทียบกับของโลหะ จะสามารถระบุสถานะออกซิเดชันในสารเหล่านี้ได้



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.8 (ก) สเปกตรัม XANES ที่บริเวณขอบการดูดกลืน K-edge และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างเลขออกซิซันกับขอบการดูดกลืน ของอะตอมโครเมต ($\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$ และ $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$) และสารมาตรฐาน (Cr Metal, Cr_2O_3 และ CaCrO_4) ข้อมูลจากระบบลำแสง EXAFS ที่ห้องปฏิบัติการ HASYLAB (Arcon et al., 1998)

จากตัวอย่างนี้ยังแสดงให้เห็นว่าสเปกตรัม XANES สามารถนำไปใช้ศึกษาสมมาตรของโมเลกุลที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมรอบโครเมียมโดยสังเกตจากโครงสร้างย่อยที่เกิดขึ้นก่อนขอบการดูดกลืนหรือที่เรียกว่า per-edge resonance ซึ่งในกรณีของ $(\text{CrO}_4)^{2-}$ จะปรากฏเป็นยอดแหลมสูง ส่วนในกรณีของ Cr_2O_3 จะเป็นยอดการกราฟเตี้ยติดกัน โครงสร้าง per-edge resonance นั้น เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น 1s ไปยังชั้น 3d ในโมเลกุลที่มีสมมาตรแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral symmetry) สำหรับ Cr_2O_3 โอกาสในการย้ายสถานะพลังงานจาก 1s ไปยังชั้น 3d จะมีความเป็นไปได้้น้อยมาก แต่สำหรับ $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีสมมาตรแบบทรงสี่เหลี่ยมห้าหน้า (tetrahedral symmetry) ชั้น 3d มีลักษณะของชั้น 4d ปนอยู่โอกาสในการย้ายสถานะพลังงานจาก 1s ไปยังชั้น 3d (4p) จึงเป็นไปได้สูง

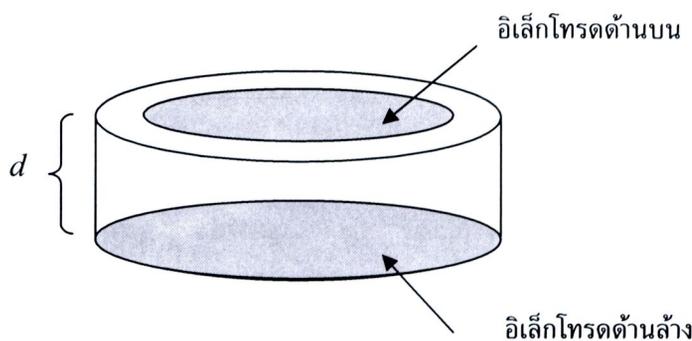
4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก

BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคอร์สร้างและคุณลักษณะพื้นฐานต่างๆแล้ว ได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุตัวอย่าง ในงานวิจัยได้ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C และที่ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz และขั้นตอนในการเตรียมวัสดุตัวอย่างเพื่อทดสอบ รวมทั้งระบบและหลักการการทำงานของเครื่อง และขั้นตอนการวัด มีรายละเอียดต่อไปนี้

4.3.1 การเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

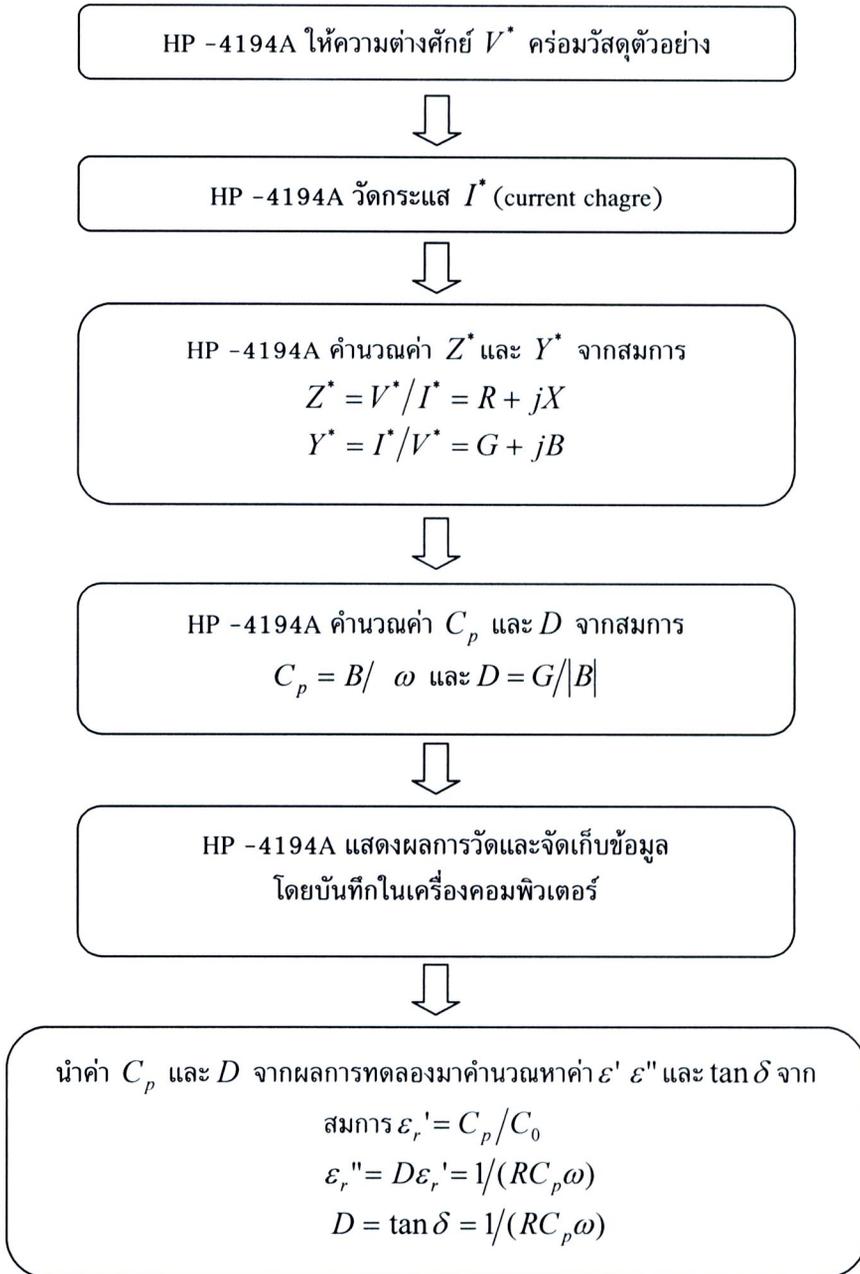
ในการเตรียมวัสดุตัวอย่างสำหรับการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก BiFeO_3 และ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ เริ่มต้นด้วยการขัดผิวหน้าทั้งสองด้านของวัสดุตัวอย่างให้เรียบและมีความสม่ำเสมอด้วยการดาษทรายที่มีความละเอียด 1200 μm หลังจากนั้นทำความสะอาดผิวของวัสดุด้วยน้ำเพื่อกำจัดฝุ่นที่ตกค้างจากการขัดด้วยกระดาษทราย แล้วทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 90 °C หลังจากนั้นทำการวัดความหนาของวัสดุด้วยไมโครมิเตอร์โดยทำการวัดที่ต่างๆ 5 จุด ทำการหาค่าเฉลี่ยเป็นค่าความหนา (d) ของวัสดุตัวอย่าง ขั้นตอนสุดท้ายนำวัสดุมาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ที่บริเวณผิวทั้งสองด้าน และวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรดในงานวิจัยนี้คือ กาวเงิน (silver paint) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดด้านล่าง (bottom electrode) ทาด้วยกาวเงินเต็มพื้นที่ ส่วนอิเล็กโทรดด้านบน (top electrode) ทาเป็นวงกลมโดยทราบพื้นที่ (A) ดังภาพที่ 4.9 วัสดุตัวอย่างถูกทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 90 °C



ภาพที่ 4.9 ลักษณะของเซรามิกที่ใช้ในการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก

4.3.2 ระบบและหลักการทำงานของเครื่องทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

การทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุตัวอย่างในงานวิจัยนี้ ทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP -4194A) ที่ตั้ง ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ข้อดีของเครื่องมือดังกล่าวนี้คือสามารถวัดในช่วงความถี่กว้าง (100 Hz - 40MHz) และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุตัวอย่างทั้งของแข็งและของเหลว โดยการวัดจะใช้โหมดการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (impedance measurement) ตัวแปรที่สามารถวัดได้ประกอบด้วยค่าต่างๆ ดังนี้คือ ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance, $|Z|$), ค่าแอดมิตแตนซ์ (admittance, $|Y|$), ค่าเฟส (Phase, θ), ความต้านทานไฟฟ้า (resistance, R) ค่ารีแอกแตนซ์ (reactance, X), ค่าความนำไฟฟ้า (conductance, G), ค่าซัสเซปแตนซ์ (susceptance, B), ค่าความเหนี่ยวนำไฟฟ้า (inductance, L), ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance, C), ค่าแฟกเตอร์การสูญเสีย (dissipation factor, D) และ Q (quality factor) สำหรับหลักการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้ได้ใช้หลักการของตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานแผนภาพของการแสดงแบบจำลองการวัดดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 ระบบการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเครื่อง Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP -4194A)