เบญจพร ยศบุรุษ : การประดิษฐ์ โครงสร้างและสมบัติของวัสดุ $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = La, Ba, Sm) (FABRICATION, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = La, Ba, Sm) MATERIALS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 285 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารมัลติเฟร์โรอิก $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0, 0.05, 0.1, 0.2, และ 0.3) ที่เจือด้วย Ba, La, และ Sm ด้วยวิธีตกตะกอน จากผลการทดลองพบว่าวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเมตรของ $BiFeO_3$ เมื่อมีการเจือด้วยสารกลุ่มแรเอิร์ทและโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทขนาดอนุภาคมีค่าลดลงตามปริมาณการเจืออยู่ในช่วง 19—79 นาโนเมตร จากผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทนนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าวัสดุผง $BiFeO_3$ มีโครงสร้างหลักสอดคล้องกับสารมาตรฐาน $BiFeO_3$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกท์บิดเบี้ยวเป็นรอมโบฮีดรอล มี space group เป็น R3c สำหรับผง $BiFeO_3$ มีเฟสเจือปนของเฟสอื่นๆเช่น Bi_2O_3 และ $Bi_2Fe_4O_9$ เกิดขึ้นซึ่งสอดคล้องกับภาพ BSE ที่มีสีของเกรนแตกต่างกัน แต่พบว่าการเจือสารกลุ่มแรเอิร์ท La สามารถกำจัดปริมาณของการเกิดเฟสเจือปนได้ ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือไอออนของ Ba, La, และ Sm ขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงตามปริมาณการเจือเป็นผลมาจากการยับยั้งการโตของเกรน ผลการทดลองด้วยเทคนิค XANES แสดงให้เห็นว่าเลขออกซิเดชันของ Fe ไอออนในตัวอย่าง $BiFeO_3$ และในสารกลุ่มที่เจือด้วย Ba, La, และ Sm มีค่าเท่ากับ +3 และจากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนของแสงด้วยเทคนิค UV—Vis พบว่าอนุภาคนาโนสามารถดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้เป็นอย่างดีนั่นคือช่วงความยาวคลื่น 490–700 นาโนเมตร และพบว่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวอย่างมีค่าลดลง เมื่อเจือสารกลุ่มแรเอิร์ทและแอลคาไลน์เอิร์ทในช่วง 1.91—2.12 eV สำหรับการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ $BiFeO_3$ แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟร์โรที่อุณหภูมิห้อง และสังเกตุเห็นว่าวงฮีสเทอรีซีสของ $BiFeO_3$ ที่เจือด้วย Ba ยังคงแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟร์โร สำหรับการเจือด้วยแรเอิร์ท สามารถปรับปรุงสมบัติทางแม่เหล็กของสาร $BiFeO_3$ โดยพบว่าสารตัวอย่างที่เจือด้วยแรเอิร์ทแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟร์โรแบบอ่อนที่อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาด้วย Curie—Weiss law พบว่าค่าอุณหภูมิ Curie—Weiss ของตัวอย่าง $BiFeO_3$ และที่เจือด้วย Ba มีค่าติดลบซึ่งแสดงว่าเกิดอันตรกิริยาแม่เหล็กแบบแอนติเฟร์โรอันเนื่องมาจากการจับคู่ของไอออนเดี่ยว แต่สำหรับตัวอย่างที่เจือด้วยแรเอิร์ทนั่นแสดง

ค่าอุณหภูมิ Curie—Weiss เป็นบวก แสดงว่าสมบัติทางแม่เหล็กของตัวอย่างเป็นแบบเฟร์โร ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $BiFeO_3$ พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากในช่วงความถี่ต่ำๆ (< 10^4 Hz) และอุณหภูมิสูง สำหรับพฤติกรรมการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงของเซรามิก $BiFeO_3$ มีสาเหตุมาจากกลไกการโพลาไรเซชันแบบ Maxwell—Wagner ที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน มีการตรวจสอบพบว่าเกิดกระบวนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกในวัสดุเซรามิกกลุ่มที่เจือด้วย Ba, La, และ Sm พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ย ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชันของการปรับแรงดันกระแสตรง สามารถระบุถึงการตอบสนองทางไดอิเล็กทริกของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ขอบเกรนและเกรน พบว่าการการตอบสนองที่ความถี่ต่ำ มีผลมาจากการตอบสนองของโพลาไรเซชันบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและขอบเกรน ในขณะที่บริเวณความถี่สูงขึ้นสารตัวอย่างทุกตัวแสดงพฤติกรรมไม่ขึ้นอยู่กับการปรับแรงดันกระแสตรง สำหรับการศึกษาสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นทางไฟฟ้า พบว่าวัสดุเซรามิกทั้งหมดแสดงพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นทางไฟฟ้า ซึ่งพบว่าการเจือสามารถลดการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้าได้ และยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ของความไม่เป็นเชิงเส้นทางไฟฟ้าสามารถนำไปประยุกต์ในงานด้านวาริสเตอร์ในช่วงแรงดันไฟฟ้าต่ำๆ ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังพบว่าการนำไฟฟ้าในวัสดุเซรามิกทั้งหมด เป็นผลมาจากความร้อนที่ปล่อยออกมาสูงกว่าชั้นกำแพงศักย์ชอตต์กี้ ที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา เบญจพร ยศบุรุษ

ปีการศึกษา 2559 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

BENJAPORN YOTBURUT : FABRICATION, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = La, Ba, Sm) MATERIALS.
THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI, D.Phil. 285 PP.

BISMUTH FERRITE/MULTIFERROIC/MAGNETIC PROPERTIES/OPTICAL PROPERTIES/DIELECTRIC CONSTANT/DIELECTRIC RELAXATION/DC BIAS/NONLINEAR BEHAVIOR/SCHOTTKY EMISSION

In this thesis, the series of multiferroic $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, and 0.3) with A is Ba, La, and Sm elements have been synthesized by a co–precipitation method. The average particle size has been decreased as increase doping levels in the range of 19–79 nm, which suggests that these doping ions inhibit the crystal growth. It is clearly seen that the diffraction peaks of all samples can be identified to main phase of rhombohedrally distorted structure $BiFeO_3$ with R3c space group. Some low intense secondary phases such as Bi_2O_3, $Bi_2Fe_4O_9$ were observed in the XRD pattern of $BiFeO_3$, Sm– and Ba–doped $BiFeO_3$ samples associated with different color of grain in BSE images. The addition of La ions has eliminated the impurity phases found for undoped $BiFeO_3$. It can be seen that the average grain size is gradually decreased with increasing dopant content due to the inhibited grain growth by doping ions. XANES spectra of all samples measured at Fe K–edge are very similar to Fe_2O_3, indicating that the oxidation number of Fe ion corresponds to Fe^{3+}. Pure $BiFeO_3$ nanoparticle exhibits the absorption peak at around 490–700 nm and the band gap values for all samples were decreased gradually with increase doping contents in the range of 1.91–2.12 eV. The M–H loop for pure $BiFeO_3$ and Ba–doped samples

indicates antiferromagnetic behavior at room temperature. In case of La and Sm doping, the M–H curve exhibits clear weak ferromagnetic behavior. The Curie–Wiess temperature value of the $BiFeO_3$ and Ba–doped is negative value indicating that the antiferromagnetic characteristic of these ceramics. While we obtained positive value of θ for some of La– and Sm–doped samples, which is probably due to a manifest FM component. The dielectric constant spectra show highest value at low–frequency range (below 10^4 Hz) and high temperatures. It shows a large dielectric curves attributed to the Maxwell–Wagner polarization or interfacial space charge polarization. All of $BiFeO_3$ and doped ceramics exhibit the dielectric relaxation behavior. In case of doped $BiFeO_3$ samples, the dielectric constant decrease as substituted by Ba, La, and Sm ions which corresponds to the slightly reduction of the average grain sizes in the microstructure. The applied dc bias was used to analyze the electrical response of electrode surface, grain boundary, and the grain. It was found that the interfacial polarizations of the electrode surface and grain boundaries could be suppressed by an applied bias voltage at low–frequency, but not for the grain polarization at high–frequency. All of ceramics display non–Ohmic behaviors at various temperatures and show the leakage current density decreases for all doped compositions. The obtained nonlinear coefficient values of all samples suggest the applicability of the varistor in the low voltage range at room temperature. It can be found that the electrical conduction in pure and doped samples is contributed to the thermally emitted over a Schottky potential barrier at grain boundary.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Physics — Student's Signature Benjaporn Yotburut

Academic Year 2016 — Advisor's Signature