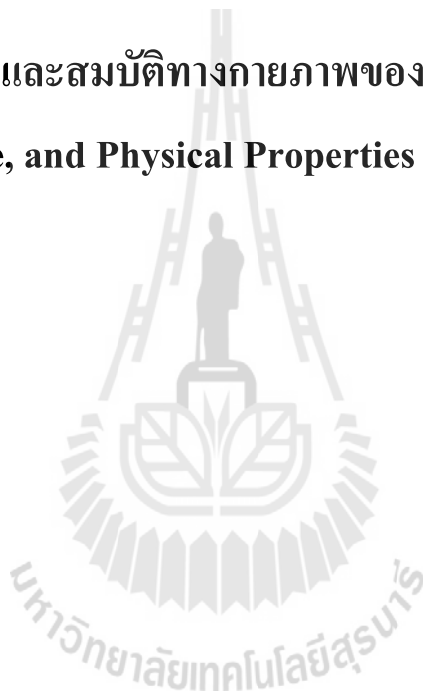




รายงานการวิจัย

การเตรียม โครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเชิงอิเล็กทรอนิกส์
(Preparation, Structure, and Physical Properties of Electronic Ceramics)



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเตรียม โครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Preparation, Structure, and Physical Properties of Electronic Ceramics)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. ชีรนนท์ ศิริตานนท์

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ

ดร.เมืองใจ อุ่นเรือน

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2555

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

พฤษภาคม 2558

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ หัวหน้าชุดโครงการ ที่ให้คำปรึกษาตลอดการทำโครงการวิจัยและให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณดร.ธีระพนธ์ เข้มวงษ์และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือวัดและทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

ขอขอบพระคุณ ดร.ชิวาลรัตน์ มาสิงบุญ ที่ช่วยวิเคราะห์ผลสมบัติไดอิเล็กทริกของสาร

ขอขอบพระคุณ ดร.ณภัทร ชาธิรัตน์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการสังเคราะห์สารตัวอย่าง

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ

2555



ธีรนนท์ ศิริदानนท์

มีนาคม 2558

บทคัดย่อภาษาไทย

โครงการวิจัยนี้ศึกษาและพัฒนาเทคนิคการเตรียมสารที่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) คือ Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน โดยให้ความร้อนแก่สารละลายผสมของเกลืออะซิเตตของไอออนของโลหะทั้งสามโดยตรง จากการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ สามารถสรุปได้ว่า สารละลายของสารตั้งต้นสลายตัวที่อุณหภูมิ $600-700^\circ C$ ให้เป็นอนุภาคขนาดนาโนของโลหะออกไซด์ผสม แต่เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง $800^\circ C$ ออกไซด์ผสมดังกล่าวจึงเกิดปฏิกิริยากันต่อจนเกิดเป็นอนุภาคขนาดนาโนของ Y_2NiMnO_6 ซึ่งอนุภาคเหล่านี้จะรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นและมีความเป็นผลึกมากขึ้นถ้าสารตัวอย่างได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นและ/หรือเป็นเวลานานขึ้น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ที่ขอบพลังงานพบว่าสถานะออกซิเดชันของ Mn เปลี่ยนจาก +2 ในสารตั้งต้นเป็น +4 ในผลิตภัณฑ์ ในขณะที่สถานะออกซิเดชันของ Ni เป็น +2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อเตรียมวัสดุเซรามิกจากสารที่เตรียมพบว่าวัสดุที่ได้มีสมบัติเหมือนกันวัสดุที่เตรียมจากสารประกอบที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 6000-7000 ที่ความถี่ 1 kHz สมบัติไดอิเล็กทริกของสารกลุ่มนี้มีสาเหตุมาจากโครงสร้างและการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของ Ni^{2+} และ Mn^{4+} โดยพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างไอออนทั้งสอง



Abstract

In attempt to search for an improved material preparation technique, Y_2NiMnO_6 dielectric material is prepared by a one-step thermal decomposition route where a solution of stoichiometric mixtures of metal acetates is directly heated. Structural characterization by X-ray diffraction and electron diffraction shows that the samples were successfully prepared at relatively low temperature comparing to a standard solid state synthesis. Results from several techniques including thermal analysis, electron microscopy, and X-ray absorption are used to investigate compound formation. It is revealed that metal acetates decompose at 300-350°C resulting in mixture of several metal oxide intermediates which continue to react to form the desired product. Y_2NiMnO_6 nanoparticles are first obtained at 800°C. Later, these nanoparticles agglomerate and grow at higher temperature and/or longer heating time to give larger particle size and more crystallinity. Although the starting reagent contains Mn in 2+ oxidation state, X-ray absorption (XANES) analysis indicates that the obtained Y_2NiMnO_6 contain Mn and Ni in 4+/3+ and 2+ oxidation states, respectively. Ceramic sample shows large dielectric constant of about 6000-7000 at 30-120°C at 1kHz. Dielectric constant and dielectric response of the sample are consistent with those reported in other works where different synthetic techniques were used. The activation energy of dielectric relaxation is similar to the energy required to transfer electrons between Ni^{2+} to Mn^{4+} , thus the observed large dielectric constant is intrinsically related to electronic ferroelectricity due to charge ordering of Ni^{2+} and Mn^{4+} .

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	
การเตรียม	4
การวิเคราะห์ลักษณะ	5
บทที่ 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	
การสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลาย	6
โครงสร้างของสารตัวอย่าง	7
สมบัติไดอิเล็กทริก	15
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการวิจัย	19
ข้อเสนอแนะ	19
บรรณานุกรม	20
ภาคผนวก	22
ประวัติผู้วิจัย	31

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 สภาวะที่ใช้เตรียมสาร	4
ตาราง 2 สรุปการเปลี่ยนแปลงของสารละลายตั้งต้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTA	6



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูป 1 โครงสร้างของ Y_2NiMnO_6	2
รูป 2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารละลายด้วยเทคนิค TG/DTA	6
รูป 3: X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่างเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ	8
รูป 4 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่างเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลาต่างๆกัน	9
รูป 5 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนพลังงาน Mn-K ของสารมาตรฐาน (ก) และ สารตัวอย่างที่เตรียมที่สภาวะต่างๆ (ข)	12
รูป 6 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนพลังงาน Ni-K ของสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง	13
รูป 7 รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแผนภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างที่เตรียมที่สภาวะต่างๆกัน	14
รูป 8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก Y_2NiMnO_6 ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 30-200°C	15
รูป 9 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่อุณหภูมิ 160-200°C ที่ได้จากการทดลอง (จุดข้อมูล) (ก) และผลการเทียบ (fit) ตามสมการของ Debye (เส้นทึบ) (ข)	17
รูป 10 พล็อตของอาร์เรเนียส (Arrhenius plot)	18

บทที่ 1

บทนำ

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

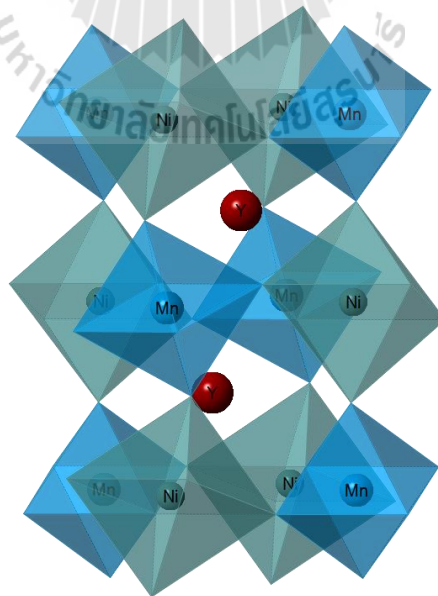
สารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics) หลายชนิดถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายแขนง อาทิ ตัวเก็บประจุไฟฟ้า ตัวต้านทาน เทอร์มิสเตอร์ เซนเซอร์ ตัวบังคับการสั่นของหัวเข็มในเครื่องมือชุดหินปูน หัวตรวจวัดอัลตราซาวด์ ทรานสดิวเซอร์ หม้อแปลงไฟฟ้า เป็นต้น โดยแต่ละชนิดการใช้งานมีความต้องการที่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามสมบัติที่มีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้วัสดุเหล่านี้ในหลายๆอุตสาหกรรมคือ ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกในปัจจุบันหลายตัวมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น เลดไทเทเนต (PbTiO_3), เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) และ เลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) เป็นต้น ซึ่งเป็นพิษทั้งต่อร่างกายและต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ในหลายอุตสาหกรรมมีความต้องการควบคุมสมบัติของสารโดยอาศัยสนามไฟฟ้า แต่การจะควบคุมสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุส่วนใหญ่ก็ต้องใช้สนามที่มีความแรงสูงในระดับกิโลโวลต์ต่อเซนติเมตรและมักเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการใช้งาน (Li และคณะ, 2008) ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามหาวัสดุแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้นและ/หรือมีสมบัติที่ถูกควบคุมได้ง่ายกว่า

วัสดุบางประเภทไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบและมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนซึ่งทำให้สามารถควบคุมค่าความขابซึมได้ของสนามไฟฟ้า (permittivity) ของสารเหล่านี้ได้ด้วยสนามไฟฟ้าที่อ่อนกว่าปกติกว่าร้อยละห้า (Liu และคณะ, 2008; Xiang และ Whangbo, 2007) ในบรรดาวัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าว สารในกลุ่ม R_2NiMnO_6 เมื่อ R คือธาตุ rare earth และ Y_2NiMnO_6 ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง (Tang และคณะ, 2010; Troung และคณะ, 2010; Singh และคณะ, 2011)

Y_2NiMnO_6 มีโครงสร้างเป็นดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (Double perovskite) และมีกรุปปริภูมิ (space group) $P21/n$ โดยมี Mn^{4+} และ Ni^{2+} เรียงตัวอย่างเป็นระเบียบดังรูป 1 โครงสร้าง สมบัติไดอิเล็กทริกและการควบคุมสมบัติดังกล่าวด้วยสนามไฟฟ้าของ Y_2NiMnO_6 ขึ้นอยู่กับความเป็นระเบียบของ Mn^{4+} และ Ni^{2+} ในโครงสร้าง เมื่ออัตราส่วนของ Mn^{4+} และ Ni^{2+} มีค่าต่างไปจาก 1:1 สารจะมีโครงสร้างและกรุปปริภูมิเปลี่ยนไปเป็น $Pbnm$ ซึ่งทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกค่อยลง (Mouallem-Bahout และคณะ, 2004) Tang และคณะพบว่าสามารถปรับสมบัติไดอิเล็กทริกของ Y_2NiMnO_6 ได้ถึง 84% ด้วยสนามไฟฟ้าที่มีกำลังอ่อนเพียง 5 โวลต์เท่านั้น (Tang และคณะ, 2011) นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าสมบัติทางไฟฟ้าของ Y_2NiMnO_6 ขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของ Mn และ Ni ในโครงสร้างอีกด้วย ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า Mn และ Ni เป็นโลหะทรานซิชัน (transition metal) ที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์ซึ่งส่งผลกระทบต่อเลขออกซิเดชันของ Mn และ Ni จะส่งผลกระทบต่อสมบัติไดอิเล็กทริกโดยปริยาย

โดยปกติสารในกลุ่ม R_2NiMnO_6 และ Y_2NiMnO_6 จะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีทางของแข็งซึ่งใช้อุณหภูมิสูง (1200-1400 °C) และใช้เวลานาน (Booth และคณะ, 2009) หรือถ้าใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้เล็กน้อยก็ต้องผ่านการบดและเผาซ้ำหลายครั้ง (Mouallem-Bahout และคณะ, 2004) ในบางกรณีถึงแม้จะเผาที่อุณหภูมิ 1000°C ซ้ำเป็นสิบครั้งก็ยังไม่สามารถสังเคราะห์ Y_2NiMnO_6 ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ (Macedo Filho และคณะ, 2013) และมักเกิด R_2O_3 เป็นสิ่งเจือปน (impurity) อยู่เสมอ (Nair และคณะ, 2011) จึงมีรายงานการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ด้วยวิธีอื่นๆที่รวดเร็ว ประหยัดพลังงาน และได้ผลมากกว่า เช่นวิธีโซล-เจล (Maiti และคณะ, 2012; Shi และคณะ, 2009) เป็นต้น อย่างไรก็ตามรายงานเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ด้วยวิธีทางสารละลายอื่นๆยังมีค่อนข้างน้อย

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาการสังเคราะห์ Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการละลายตัวด้วยความร้อน โดยใช้สารละลายของเกลืออะซิเตตของโลหะเป็นสารตั้งต้นเพื่อเสนอทางเลือกใหม่ในการสังเคราะห์สารที่ใช้อุณหภูมิและพลังงานต่ำ วิธีการนี้ถูกรายงานว่าสามารถใช้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์บางชนิดได้ (Daengsakul และคณะ, 2009ก และ 2009ข; Labuayai และคณะ, 2009) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการสังเคราะห์ดังกล่าวต่อโครงสร้างของ Y_2NiMnO_6 และขนาดของอนุภาคของผงตัวอย่างโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction), การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy) หลังจากนั้นผงตัวอย่างที่ได้จะถูกอัดเม็ดและเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเตรียมตัวอย่างเซรามิก ตัวอย่างเซรามิกนี้จะถูกวิเคราะห์ด้วย Impedance spectroscopy เพื่อศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่ได้เปรียบเทียบกับวัสดุที่เตรียมจากผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ



รูป 1 โครงสร้างของ Y_2NiMnO_6 (สร้างจาก Mouallem-Bahout และคณะ, 2007)

2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเพอโรฟสไกต์ที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบคือ Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน
2. เพื่อทำการศึกษาลักษณะเฉพาะ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
3. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ทั้งทางด้านวิธีการเตรียมและสมบัติของสารที่เตรียมได้

3. ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสารประกอบออกไซด์ Y_2NiMnO_6
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารแบบการสลายตัวด้วยความร้อน
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง, องค์ประกอบ, และสมบัติไดอิเล็กทริกของสารที่เตรียม

4. ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์สาร Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนพบว่าสามารถสังเคราะห์สารที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ด้วยวิธีดังกล่าวซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน รวดเร็วและประหยัดพลังงาน จึงอาจเป็นแนวทางที่สามารถนำไปใช้สังเคราะห์สารประกอบอื่นๆได้ นอกจากนี้สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมจากผงสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีความใกล้เคียงกับเซรามิกซึ่งเตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งใช้พลังงานและเวลามากกว่ามาก การศึกษาการเกิดสารประกอบในงานวิจัยนี้ทำให้เกิดองค์ความรู้เกี่ยวกับกลไกการเกิดของสารประกอบที่ต้องการจากสารตั้งต้นที่ใช้ ตลอดจนผลของอุณหภูมิและสถานะในการสังเคราะห์ต่อการเกิดสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นพื้นฐานความเข้าใจในการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางสารละลายอื่นได้ต่อไป ผลจากโครงการวิจัยนี้ถูกเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติคือ Siritanon, T., Chathirat, N., Masingboon, C., Yamwong, T., Maensiri, S. 2014. Synthesis, characterization, and dielectric properties of Y_2NiMnO_6 ceramics prepared by a simple thermal decomposition route. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 25: 361-1368.

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียม

1) การเตรียมผง Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน

ผงของ Y_2NiMnO_6 ถูกเตรียมด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายในน้ำที่ประกอบด้วย $Y(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ และ $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ในอัตราส่วนโดยโมลของ $Y : Mn : Ni = 2 : 1 : 1$ และอัตราส่วนของสารตั้งต้นทุกชนิด : น้ำ = 1 : 7.5 โดยมวลต่อปริมาตร สารละลายที่เตรียมถูกคนให้อุ่นหมักห้องเพื่อให้สารตั้งต้นทุกตัวละลายเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่สารละลายที่เตรียมในอากาศที่สภาวะต่างๆ โดยแบ่งออกเป็นสองกลุ่มคือ

กลุ่มที่ 1 ให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิต่างๆกันเป็นระยะเวลาคงที่

กลุ่มที่ 2 ให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิคงที่ ($800^\circ C$) ด้วยระยะเวลาต่างๆกัน

ตาราง 1 สรุปสภาวะทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร

ตาราง 1 สภาวะที่ใช้เตรียมสาร

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิที่ใช้ ($^\circ C$)	เวลาที่ให้ความร้อนแก่สาร (ชั่วโมง)
กลุ่ม 1	600	6
	700	6
	800	6
	900	6
	1,000	6
กลุ่ม 2	800	3
	800	6
	800	12

2) การเตรียมเซรามิก

ผงที่สังเคราะห์ได้จากขั้น 1) ซึ่งใช้อุณหภูมิ $800^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ถูกอัดเม็ดและเผาที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมงเพื่อเตรียมเซรามิก

2. การวิเคราะห์ลักษณะ

1) การวิเคราะห์ลักษณะการสลายตัวด้วยความร้อน

เพื่อติดตามการสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายที่เตรียมได้ จึงวิเคราะห์การสลายตัวของสารละลายด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) และ differential thermal analysis (DTA) ที่อุณหภูมิ 25-1000°C โดยสารละลายที่เตรียมถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C ก่อนการวิเคราะห์ เพื่อระเหยน้ำบางส่วนออกก่อน

2) การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้าง

โครงสร้างของสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) ด้วยเครื่อง Philips X'pert MPD diffractometer ซึ่งใช้ Cu K α นอกจากนี้เพื่อวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Mn และ Ni ในโครงสร้างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ จึงวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนพลังงานรังสีเอ็กซ์ใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure: XANES) ของ Mn-K และ Ni-K โดยทำการทดลองที่ระบบลำเลียงแสงที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศปกติของอากาศ และใช้แผ่นโลหะ Mn (Mn foil), MnO, Mn₂O₃, MnO₂, แผ่นโลหะ Ni และ NiO เป็นสารมาตรฐาน

3) การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคและความเป็นผลึกของสารถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope: TEM) (FEI, Tecnai G² 20, The Netherlands) นอกจากนี้ยังใช้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (Selected area electron diffraction: SAED) เป็นเครื่องมือในการยืนยันเฟสและโครงสร้างของสารอีกด้วย

4) การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก

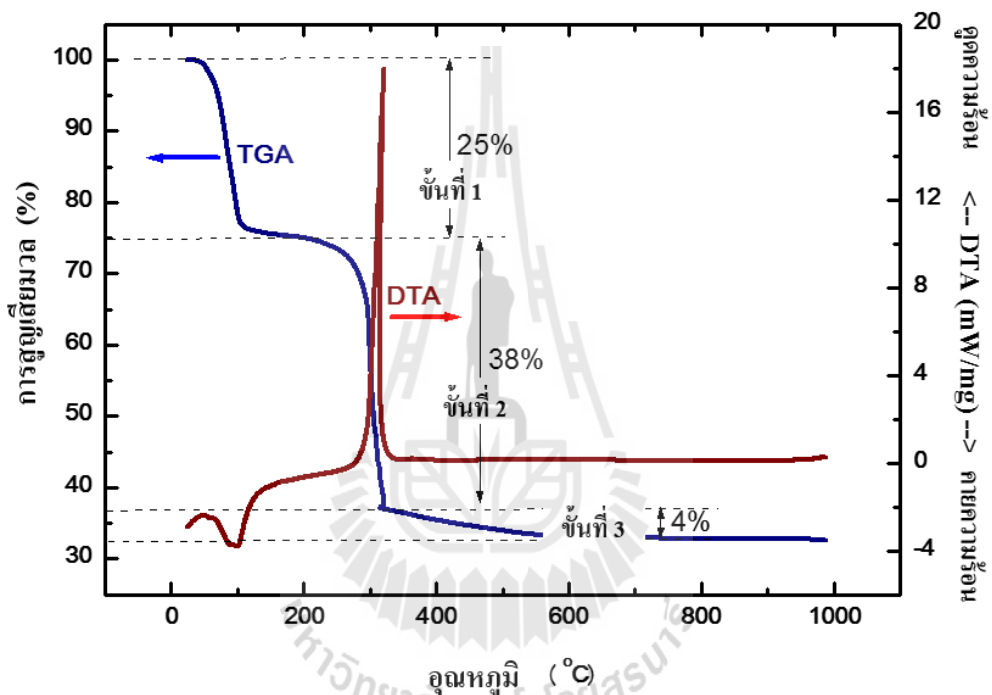
วิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer ในช่วงความถี่ 10²-10⁷ เฮิรตซ์ ความถี่ 1.0 โวลต์ และอุณหภูมิ 30-150°C

บทที่ 3

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

1. การสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลาย

รูป 2 แสดงผล TG/DTA ของสารละลายของสารตั้งต้น (ให้ความร้อนแก่สารละลายที่ 200°C ก่อนการวัด เพื่อกำจัดน้ำบางส่วนออกก่อน)



รูป 2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารละลายด้วยเทคนิค TG/DTA

ตาราง 2 สรุปการเปลี่ยนแปลงของสารละลายตั้งต้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTA

ขั้นที่	การเปลี่ยนแปลง	การเปลี่ยนแปลงมวล (%)
1	การสูญเสียน้ำ	-25
2	การสลายตัวของอะซีเตต	-38
3	การสูญเสียน้ำ, CO ₂ และสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กอื่นๆ	-4

ที่อุณหภูมิ 80-100°C สารละลายสูญเสียน้ำ ดังนั้นหลังจากขั้นนี้สารตัวอย่างที่วิเคราะห์เหลือเพียง Ni, Mn, Y และอะซิเตต (CH_3COO) เป็นองค์ประกอบหลัก การสูญเสียน้ำในขั้นแรกนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของน้ำเป็นแก๊สซึ่งเป็นกระบวนการดูดพลังงาน ในขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C สารตัวอย่างสูญเสียมวลเป็นปริมาณมากและเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน ทั้งนี้ที่อุณหภูมิดังกล่าวอะซิเตตเกิดการสลายตัว ให้เป็นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กซึ่งเป็นแก๊สและหลุดออกจากสารตัวอย่าง การสลายตัวของอะซิเตตนี้ควรเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (Farjas และคณะ, 2011) แต่เนื่องจากการวิเคราะห์ทำในบรรยากาศของอากาศซึ่งมีแก๊สออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โมเลกุลของสารอินทรีย์เหล่านี้จึงเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้และคายความร้อนปริมาณมากออกมา เมื่อสิ้นสุดการสลายตัวในขั้นที่ 2 สารตัวอย่างประกอบด้วย MnCO_3 , $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$, NiO และสารอินทรีย์ที่อาจเหลืออยู่บางส่วน (Farjas และคณะ, 2011; De Jesus และคณะ, 2005; Nohman และคณะ, 1995) ในขั้นสุดท้ายซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงมวลเพียงเล็กน้อย เป็นการสูญเสียน้ำ, CO_2 และสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กซึ่งเป็นผลผลิตจากการสลายตัวของอะซิเตตและการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ในขั้นที่สอง

โดยทั่วไปหาก $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ถูกสลายตัวด้วยความร้อนแยกจากกัน จะให้ผลิตภัณฑ์เป็น Y_2O_3 , NiO และ MnO_x ตามลำดับ แต่ในกรณีนี้เป็นการสลายตัวของสารละลายที่มีสารตั้งต้นทั้งสามละลายผสมกันอยู่ อย่างไรก็ตามอาศัยเพียงผลจาก TGA/DTA ไม่สามารถสรุปได้ว่าการสลายตัวสิ้นสุดลง (ประมาณ 600-700°C เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่านั้น) สารตัวอย่างที่เหลือเป็นของผสมของเฟสของ Y_2O_3 , NiO และ MnO_x หรือเกิดเป็น Y_2NiMnO_6 แล้ว ทั้งนี้เนื่องจากมวลของ Y_2NiMnO_6 (32.9%) และมวลรวมของของผสม $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{MnO}_x$ (31.6%-33% ขึ้นกับค่า x ของ MnO_x) มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่ผลการวิเคราะห์หลักขณะด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (หัวข้อ 2.1) แสดงให้เห็นว่าเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวขั้นที่ 3 สารตัวอย่างประกอบด้วยของผสม $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{MnO}_x$

2. โครงสร้างของสารตัวอย่าง

2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

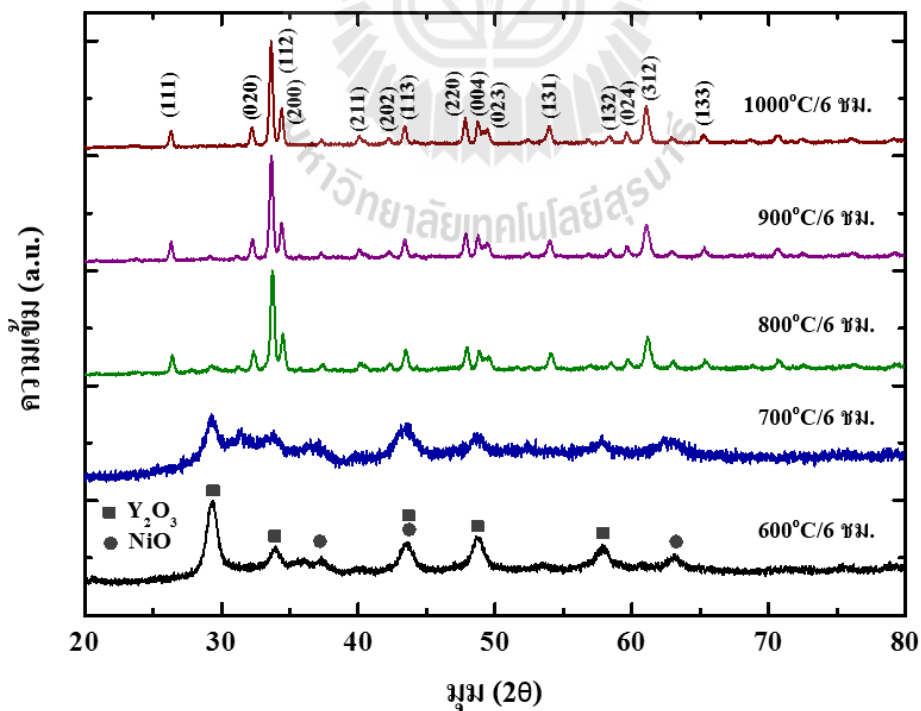
รูป 3 แสดง diffraction pattern ของสารตัวอย่างกลุ่มที่ 1 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูป 3 จะเห็นว่าเริ่มเกิดสารประกอบที่ต้องการคือ Y_2NiMnO_6 เมื่อใช้อุณหภูมิในการสลายตัวเท่ากับ 800°C ขึ้นไป และได้สารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ 1000°C ตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบน (diffraction peaks) ทุกพีคยกเว้นที่ 38 และ 63 องศา ตรงกับสารมาตรฐานซึ่งมีกรุป

ปริภูมิเป็น $P2_1/n$ ส่วนฟิสิกที่ 38 และ 63 นั้นอาจเป็นของสารเจือปน (impurity) อย่างไรก็ตามมีรายงานบางชิ้นรายงานว่าพบฟิสิกทั้งสองตำแหน่งนี้เช่นกันและเป็นส่วนหนึ่งของสารประกอบ Y_2NiMnO_6 ด้วย (Tang และคณะ, 2011) ดังนั้นอาจต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อความชัดเจนต่อไป

โครงสร้างของ Y_2NiMnO_6 เป็นแบบ double perovskite ประกอบด้วย Ni และ Mn ในช่องออกตะฮีดรอลโดยไอออนทั้งสองเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบคล้ายโครงสร้างแบบ rock salt การเรียงตัวนี้พบมากเมื่อสารประกอบด้วยไอออนสองชนิดที่มีประจุ และ/หรือ ขนาดแตกต่างกันในช่องออกตะฮีดรอล (18) อาศัยความสัมพันธ์ตามสมการของ Sherrer คือ

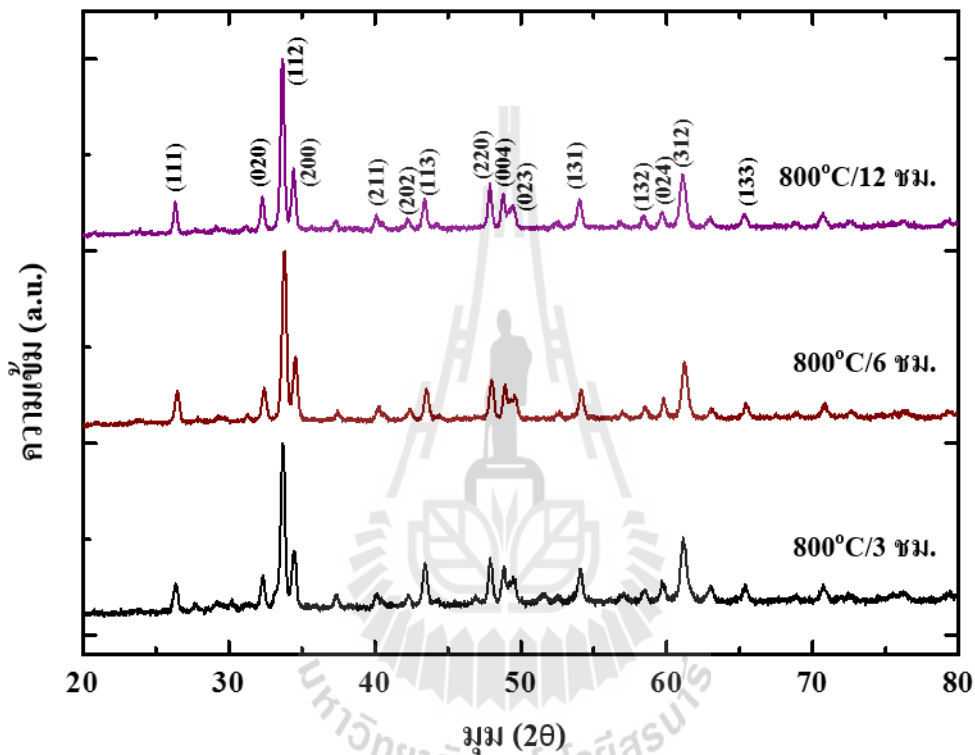
$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

เมื่อ L คือ ขนาดคริสตัล (crystallite size), K คือ ค่าคงที่ซึ่งในที่นี้ใช้ค่าเท่ากับ 1, B คือ ความกว้างของฟิสิกที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน (Full Width at Half Maximum: FWHM) และ θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบน สามารถประมาณขนาดของคริสตัลได้เป็น 42, 55 และ 91 นาโนเมตรสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1,000°C ตามลำดับ



รูป 3: X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่างเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อเตรียมสารตัวอย่างในกลุ่ม 2 โดยเตรียมที่อุณหภูมิคงที่คือ 800°C แต่ให้ความร้อนด้วยระยะเวลาที่ต่างกันคือ 3, 6 และ 12 ชั่วโมงแล้วพบว่าเกิดเฟสของ Y_2NiMnO_6 ทั้งสามกรณีแต่ความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างเพิ่มมากขึ้นเมื่อให้ความร้อนเป็นระยะเวลานานขึ้น ขนาดของคริสตัลที่ได้จากการคำนวณตามสมการ Sherrer มีค่าเท่ากับ 29, 47 และ 80 นาโนเมตรสำหรับสารที่ให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 6, และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ



รูป 4 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่างเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลาต่าง ๆ กัน

จากผลการทดลองจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C สารตัวอย่างเกิดเป็นเฟสผสมของ Y_2O_3 และ NiO ก่อน ทั้งนี้คาดว่า Mn เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์เช่นกันแต่อาจเกิดเป็นออกไซด์ผสมระหว่าง MnO , Mn_2O_3 และ MnO_2 ทำให้แต่ละชนิดมีปริมาณน้อยจนไม่แสดงอย่างชัดเจนใน diffraction pattern นอกจากนี้ ความกว้างของพีคของสารตัวอย่างที่เตรียมที่สองอุณหภูมินี้แสดงถึงความไม่เป็นผลึกของสารตัวอย่างซึ่งทำให้ความเข้มของแต่ละพีคค่อนข้างต่ำอีกด้วย อย่างไรก็ตาม เมื่อให้ความร้อนแก่สารที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเริ่มเกิดเฟสของ Y_2NiMnO_6 ขึ้น

เมื่อพิจารณาข้อมูล TG/DTA และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แล้วพบว่า สารตั้งต้นในรูปของสารละลายสลายตัวทางความร้อนให้เป็นออกไซด์ของ Y, Ni และ Mn ผสมกันที่อุณหภูมิ 600°C จากนั้นเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ออกไซด์ของโลหะทั้งสามชนิดซึ่งผสมกันอยู่จึงเกิดปฏิกิริยากันเกิดเป็น Y_2NiMnO_6 ตามที่ต้องการ ดังนั้น ในขั้นตอนที่อุณหภูมิสูงนี้จึงคล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งทั่วไปซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในสถานะของแข็ง แต่ในที่นี้ของแข็งที่เป็นสารตั้งต้นคือออกไซด์ผสมของ Y, Ni และ Mn นั้นเป็นผลผลิตจากการสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายดังนั้นจึงมีขนาดอนุภาคที่เล็กและผสมกันอย่างทั่วถึง เมื่อเกิดปฏิกิริยากันจึงเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์สารด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งทั่วไป

วิธีโซล-เจล โดยทั่วไปต้องใช้ chelating agent และต้องมีขั้นตอนการเกิดเจลหรือการเกิดโครงร่างพอลิเมอร์ (polymeric framework) ซึ่งจะช่วยลดการเกาะกลุ่มกันของไอออน เนื่องจากไอออนของโลหะจะถูกดักไว้ในโครงร่างของพอลิเมอร์สายยาวเช่น polyvinyl alcohol (PVA) (Gülğün และคณะ, 1999) เป็นต้น แต่ในวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนในงานวิจัยนี้ไม่มีการเติม chelating agent หรือโมเลกุลพอลิเมอร์ใดๆเพิ่มในสารละลาย รวมทั้งไม่มีขั้นตอนการ aging เพื่อให้เกิดเป็นเจลด้วย อย่างไรก็ตาม ไอออนอะซิเตตในสารตั้งต้นมีความสามารถเป็นลิแกนด์ชนิดหนึ่งจึงอาจมีส่วนสำคัญในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะและช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มกันของไอออนโลหะได้

2.2 การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการดูดกลืนพลังงานรังสีเอ็กซ์ใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure: XANES)

รูป 5 และ 6 แสดงผลสเปกตรัมของขอบการดูดกลืน Mn-K และ Ni-K ตามลำดับ ผลการทดลองของสารมาตรฐานซึ่งในที่นี้ได้แก่ แผ่นโลหะของ Mn และ Ni, MnO, NiO, Mn_2O_3 และ MnO_2 ทั้งในแง่ของรูปร่างของสเปกตรัมและพลังงานที่ขอบการดูดกลืน (threshold energy; E_0) ตรงกับรายงานจากการศึกษาอื่นๆ (Mini และคณะ, 1997)

1) ขอบการดูดกลืน Mn-K

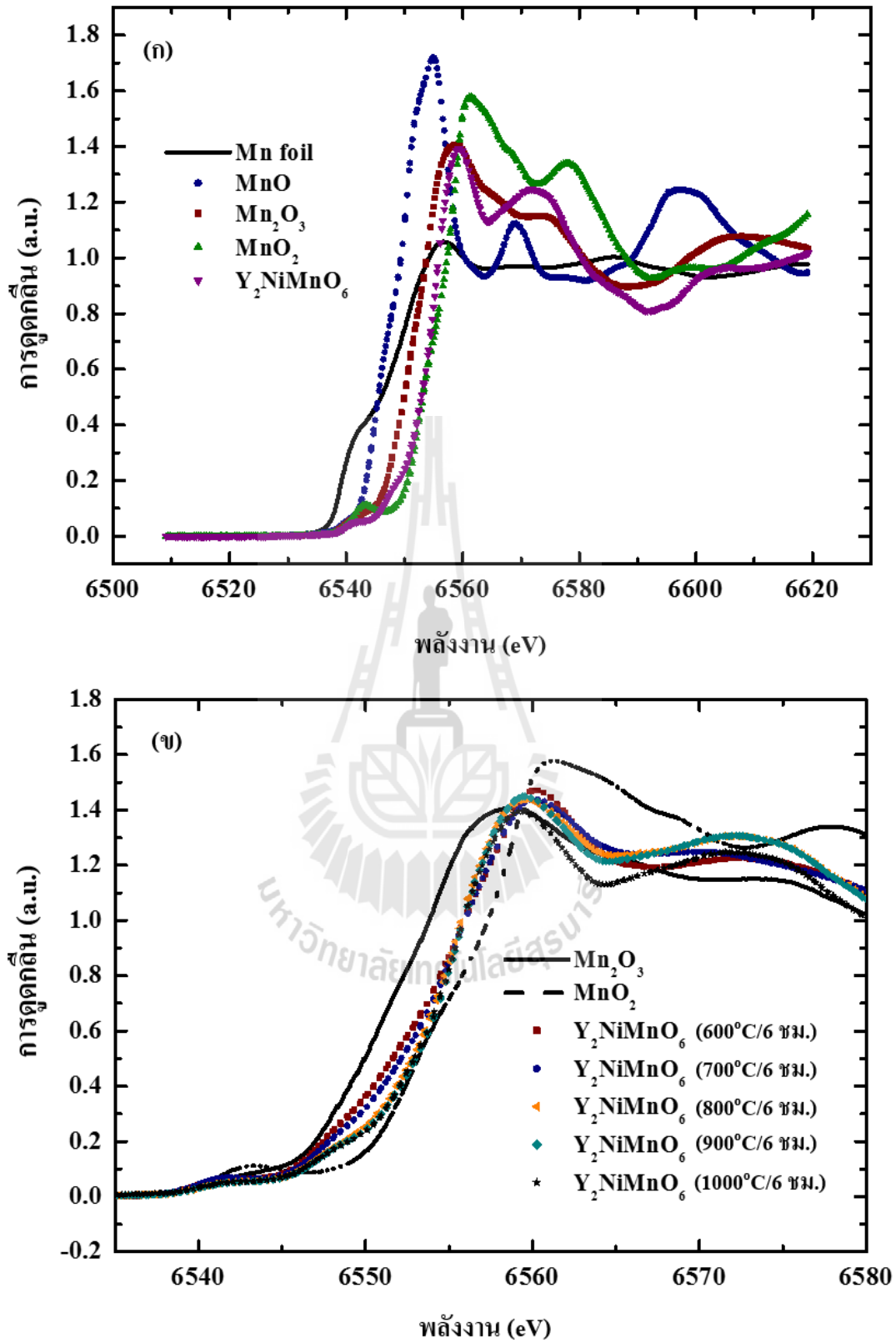
ขอบการดูดกลืน Mn-K ขึ้นกับสถานะออกซิเดชันของ Mn โดยยังมีสถานะออกซิเดชันเป็นบวกมากจะยังมีขอบการดูดกลืนที่พลังงานสูง ดังนั้นในรูป 5 (ก) ขอบการดูดกลืน Mn-K ของสารมาตรฐานเรียงจากน้อยไปมากคือ Mn(0) foil, Mn(II)O, $\text{Mn(III)}_2\text{O}_3$ และ $\text{Mn(IV)}\text{O}_2$ และเมื่อ

เปรียบเทียบสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานแล้วจะเห็นว่ามิชอบการดูดกลืนพลังงานใกล้เคียงกับ Mn(IV)O_2 มากที่สุด แสดงว่า Mn ในสารตัวอย่างมีสถานะออกซิเดชันใกล้เคียง +4

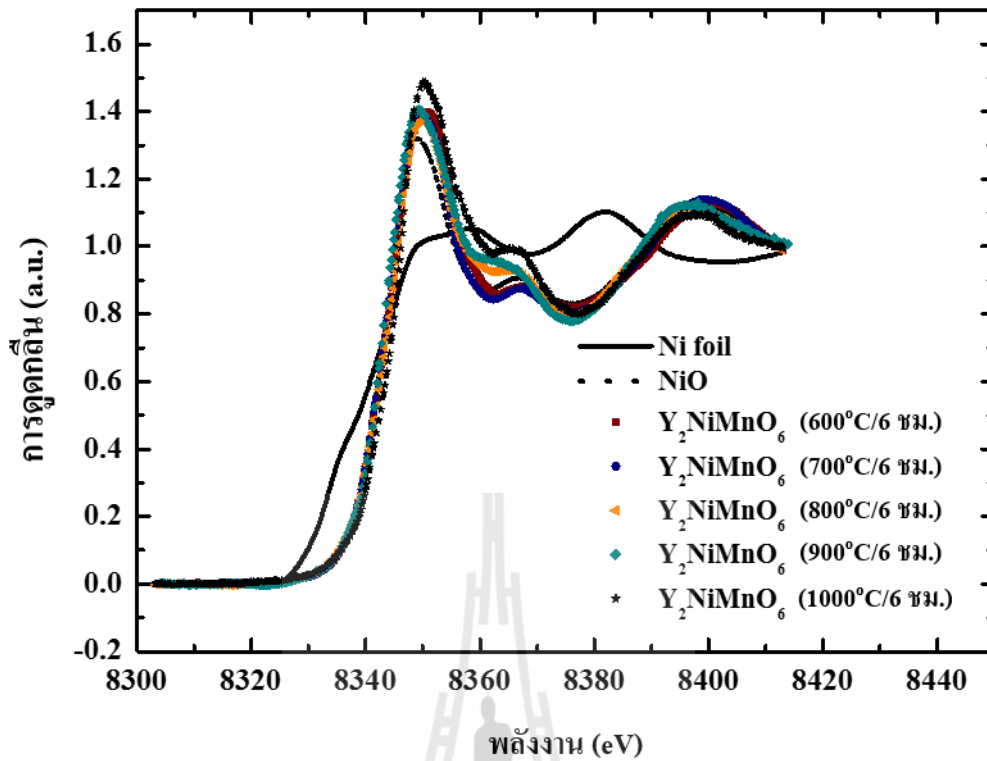
เมื่อพิจารณารูป 5(ข) ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสารตัวอย่างในกลุ่ม 1 ได้แก่สารที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆกัน กับสารมาตรฐาน Mn_2O_3 และ MnO_2 จะเห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้เตรียมสารมีผลต่อสถานะออกซิเดชันของ Mn โดยสถานะออกซิเดชันของ Mn จะเข้าใกล้ 4 เมื่อใช้อุณหภูมิสูง (900 หรือ 1000°C) ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้เป็นแหล่งของ Mn ในการสังเคราะห์สารตัวอย่างคือ $\text{Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมี Mn^{2+} เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นในขั้นตอนการสลายตัวด้วยความร้อน Mn^{2+} เหล่านี้จะถูกออกซิไดซ์โดยอาศัยออกซิเจนในอากาศขณะถูกให้ความร้อนให้กลายเป็น Mn^{4+} ในผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดที่อุณหภูมิสูง กระบวนการออกซิไดซ์นี้ยังไม่สมบูรณ์ในสารตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่าจึงทำให้สถานะออกซิเดชันของ Mn ต่ำกว่า 4 เล็กน้อย เป็นที่น่าสังเกตว่าลักษณะของสเปกตรัมและขอบการดูดกลืนของสารตัวอย่างมีความแตกต่างจากสารมาตรฐาน MnO_2 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความแตกต่างของสิ่งแวดล้อมรอบ Mn^{4+} ในสารตัวอย่างกับใน MnO_2 (Mini และคณะ, 1997) นอกจากนี้ Subiás และคณะยังรายงานว่าขอบการดูดกลืน Mn-K ของ Mn ที่อยู่ในโครงสร้างแบบ perovskite จะมีค่าต่ำกว่า Mn ใน MnO_2 อยู่ในระดับ 1-2 อิเล็กตรอน โวลต์ เนื่องจากสิ่งแวดล้อมที่ต่างกัน (Subiás และคณะ, 1997) อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ผลการทดลองในขณะนี้จะไม่เพียงพอให้สามารถสรุปได้ด้วยความแน่นอนว่าสถานะออกซิเดชันของสารตัวอย่างเป็น +4 แต่สามารถประมาณได้ว่าสถานะออกซิเดชันของสารตัวอย่างมีค่าเข้าใกล้ 4 อย่างมาก

2) ขอบการดูดกลืน Ni-K

ในทำนองเดียวกัน พลังงานของขอบการดูดกลืนของ Ni-K ขึ้นอยู่กับสถานะออกซิเดชันของ Ni ดังนั้นในสารมาตรฐาน ขอบการดูดกลืนของ NiO จะอยู่ที่พลังงานสูงกว่าของโลหะ Ni และเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างพบว่าขอบการดูดกลืน Ni-K ของสารตัวอย่างเทียบได้พอดีกับ NiO จึงสรุปได้ว่าสถานะออกซิเดชันของ Ni ในสารตัวอย่างเป็น +2 ทั้งนี้เมื่อพิจารณาสารตั้งต้นที่ใช้คือ $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น +2 อยู่แล้ว จึงไม่ต้องเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันใดๆเมื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังนั้นแม้จะเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ (600-700°C) ก็เกิด Ni^{2+} เช่นกัน ซึ่งในที่นี้เมื่อพิจารณาผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ประกอบด้วยจะพบว่าที่อุณหภูมิสองค่านี้เกิด NiO ขึ้นซึ่งประกอบด้วย Ni^{2+}



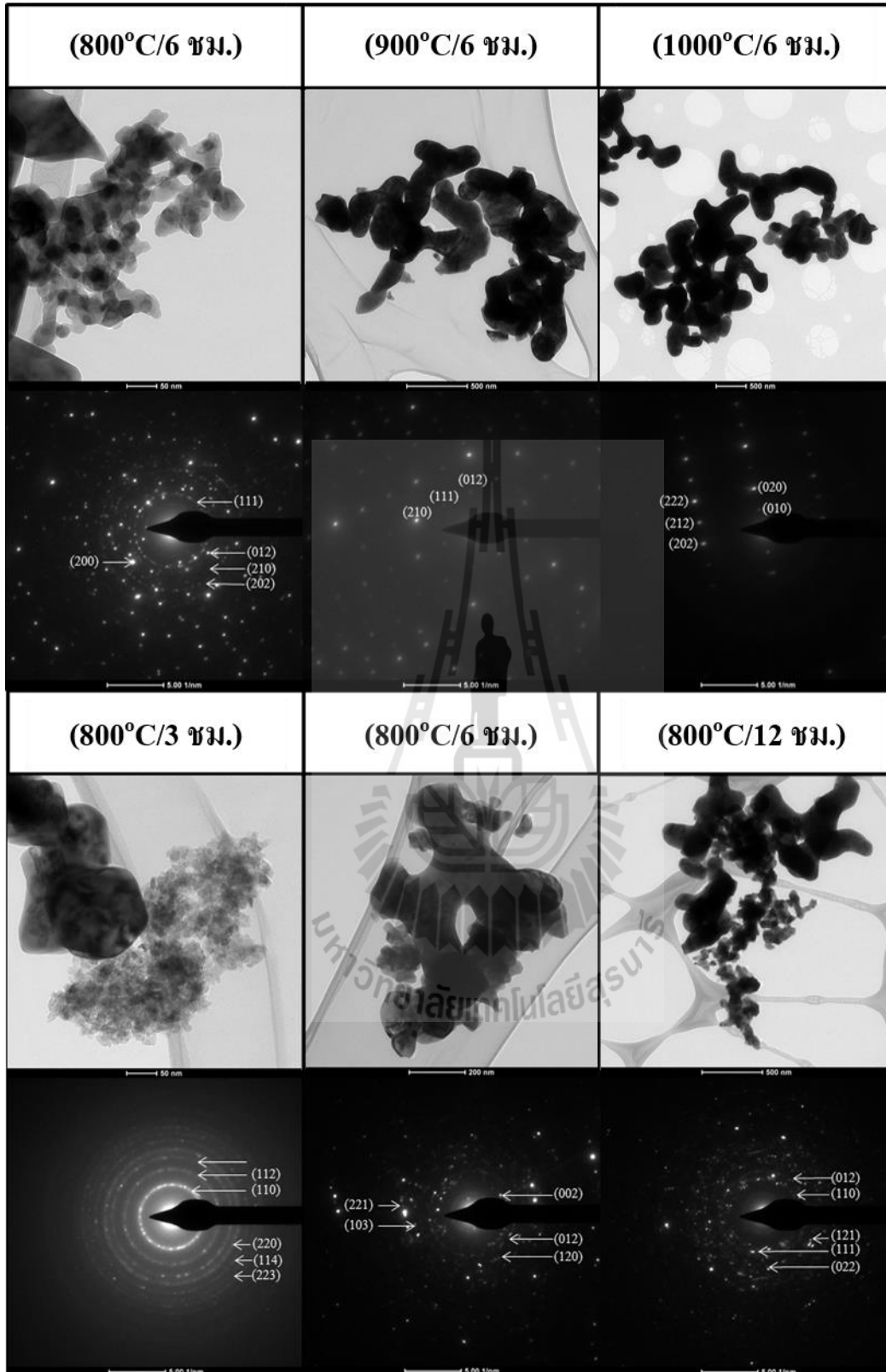
รูป 5 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนพลังงาน Mn-K ของสารมาตรฐาน (ก) และ สารตัวอย่างที่เตรียมที่สภาวะต่างๆ (ข)



รูป 6 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนพลังงาน Ni-K ของสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง

3) การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

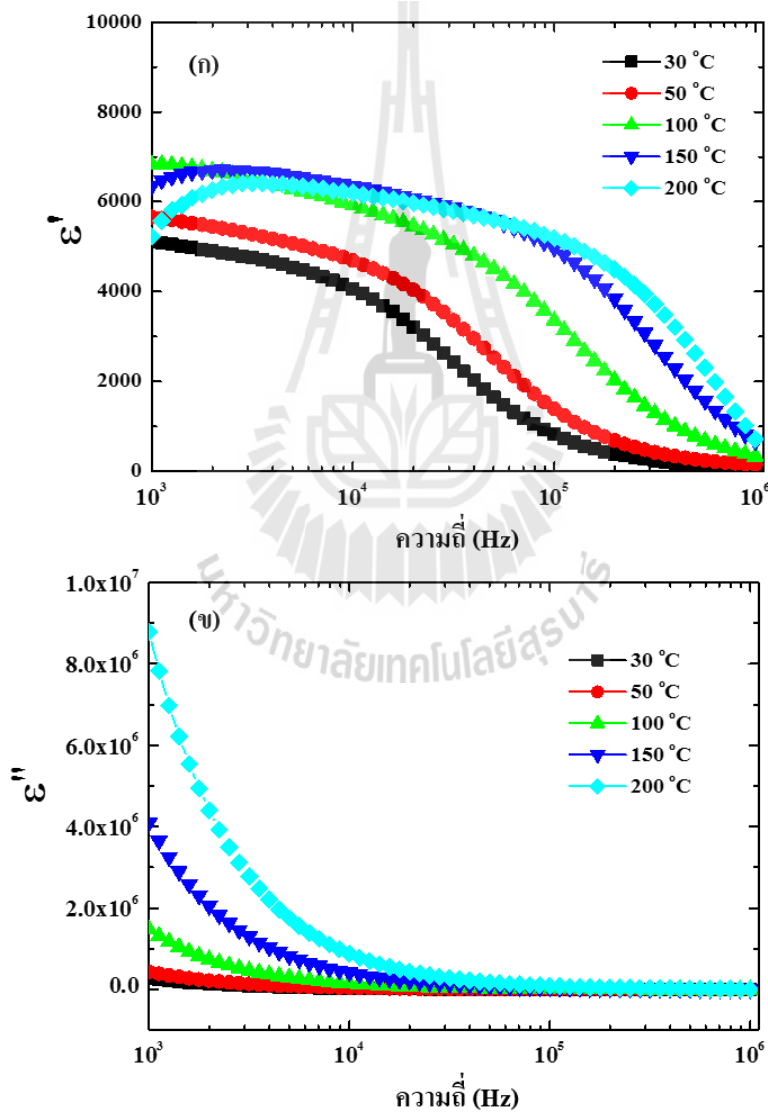
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างที่เตรียมที่สภาวะต่าง ๆ กัน (รูป 7) แสดงให้เห็นความแตกต่างของขนาดอนุภาคสารอย่างชัดเจน โดยทั่วไปจะเห็นว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อถูกเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้นหรือที่อุณหภูมิเดียวกันแต่ระยะเวลาเพิ่มขึ้น เมื่อเตรียมสารด้วยอุณหภูมิ 800°C เป็นเวลาเพียง 3 ชั่วโมงจะเริ่มเกิดอนุภาคขนาดนาโนของ Y_2NiMnO_6 ขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลา และ/หรือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์อนุภาคเหล่านี้เกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น การแปรผลจากแผนภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ตามที่แสดงในรูป 7 ยืนยันการเกิดสารประกอบ Y_2NiMnO_6 ซึ่งตรงกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แผนภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนเหล่านี้เปลี่ยนจากที่มีลักษณะเป็นวง (ring pattern) เป็นแบบจุด (spot pattern) เนื่องจากสารมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และ/หรือมีความเป็นผลึกมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงนี้ตรงกับที่สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งลักษณะของฟิล์มเข้มมากขึ้นและแคบลงเมื่อสารถูกเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้นเช่นกัน



รูป 7 รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแผนภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างที่เตรียมที่สภาวะต่างๆกัน

3. สมบัติไดอิเล็กทริก

รูป 8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสาร (dielectric constant: ϵ') และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss: ϵ'') ของเซรามิก Y_2NiMnO_6 ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 30-200°C จะเห็นว่าเซรามิกที่เตรียมมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงคือประมาณ 6,000 (ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นซึ่งอาจเป็นผลจากความนำไฟฟ้าของสารที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่าง Mn^{3+} และ Mn^{4+} ใน Y_2NiMnO_6 สมบัติไดอิเล็กทริกที่ได้นี้มีลักษณะใกล้เคียงกับรายงานอื่นๆ (Tang และคณะ, 2011)



รูป 8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก Y_2NiMnO_6 ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 30-200°C

รูป 9 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่อุณหภูมิ 160-200°C ที่ได้จากการทดลองและผลการเทียบ (fit) ตามสมการของ Debye คือ

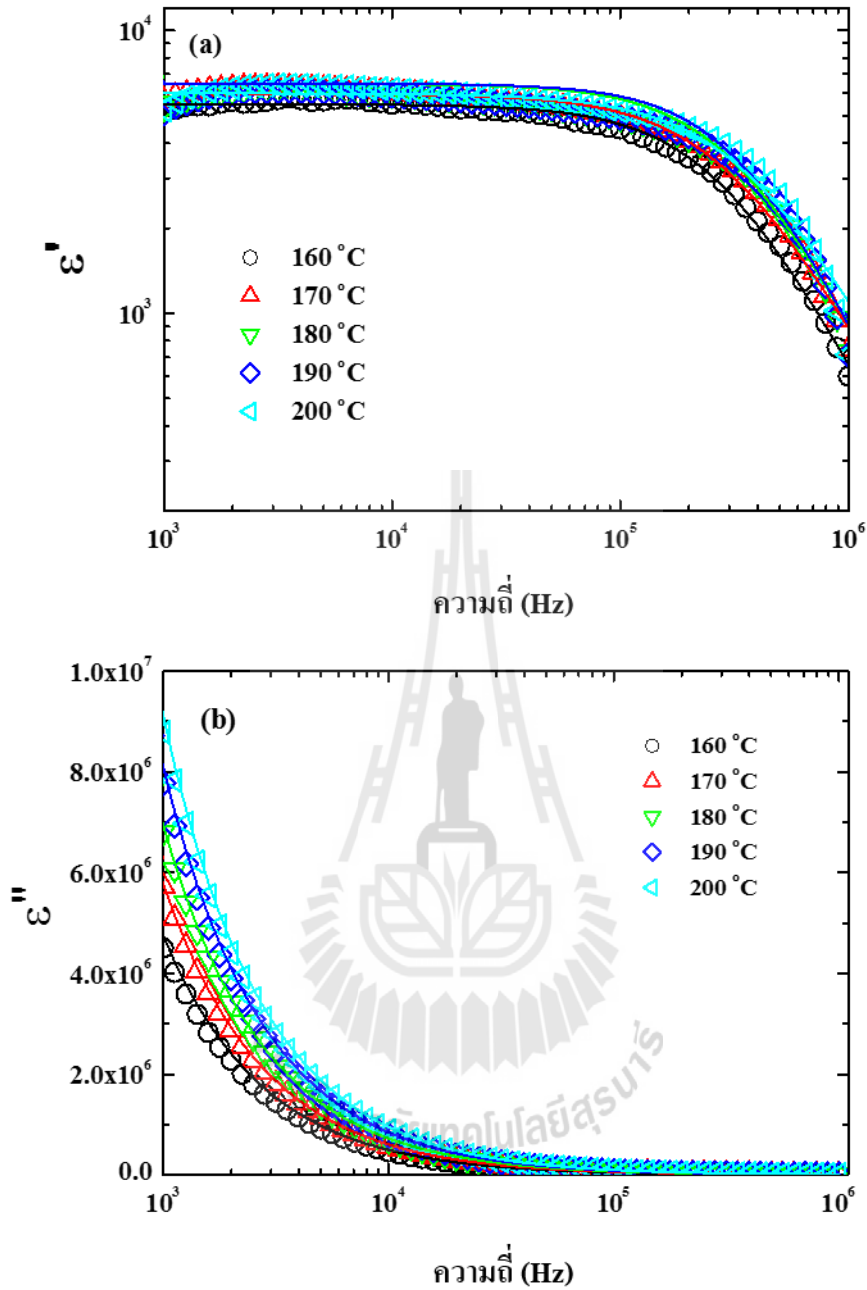
$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]}$$

เมื่อ ε_s และ ε_∞ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำและสูงตามลำดับ, ω คือความถี่เชิงมุม, τ คือ mean relaxation time และ α คือตัวแปรเกี่ยวกับ asymmetric broadening ของการผ่อนคลาย Debye (Debye relaxation) ค่า α ที่ได้จากการเทียบผลการทดลองที่ได้กับสมการความสัมพันธ์นี้คือ 0.9 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้ของ $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ซึ่งมีโครงสร้างและสมบัติใกล้เคียงกัน (Lin และคณะ, 2009)

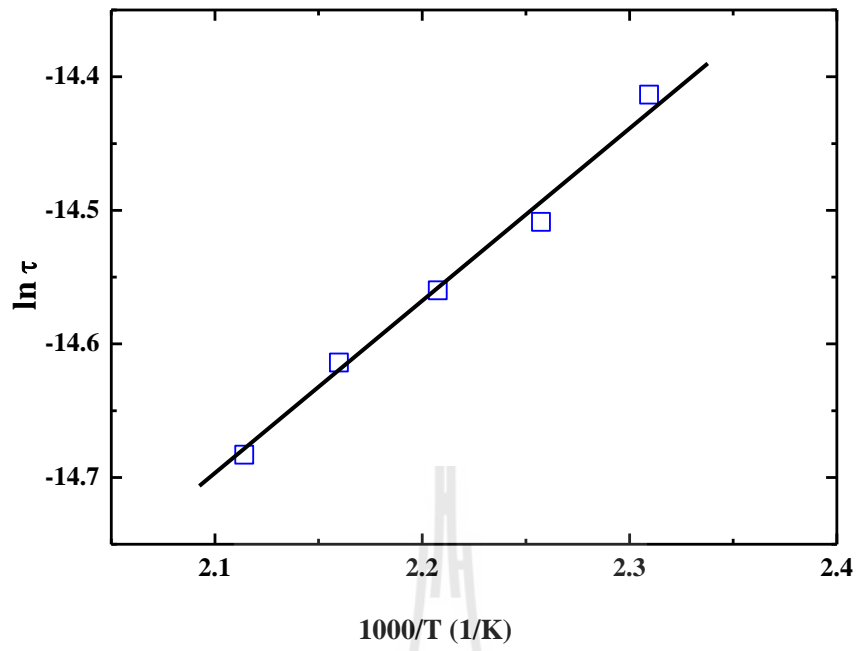
ค่าเวลาในการผ่อนคลายที่ได้สามารถใช้คำนวณพลังงานกระตุ้น (activation energy: E_τ) ได้ตามสมการ

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau / k_B T)$$

เมื่อ τ_0 คือ pre-exponential factor, k_B คือค่าคงที่ของ Boltzmann และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังแสดงในรูป 10 ซึ่งได้ค่าพลังงานการกระตุ้นเท่ากับ 0.12 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่าง Ni^{2+} และ Mn^{4+} (Dass และคณะ 2003) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า Y_2NiMnO_6 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเนื่องมาจากการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบของไอออน Ni^{2+} และ Mn^{4+} (charge order) พลังงานในการกระตุ้นนี้ยังใกล้เคียงกับพลังงานการกระตุ้นในระบบที่มีการจัดเรียงของประจุอื่นๆ เช่น La_2MRuO_6 ($M=\text{Mg, Co, Ni and Zn}$) ($\sim 0.07\text{-}0.17$ eV) (Yoshii และคณะ, 2006) and $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (0.9 eV) (Hiramitsu และคณะ, 2007) อีกด้วย



รูป ๑ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่อุณหภูมิ 160-200 °C ที่ได้จากการทดลอง (จุดข้อมูล) (ก) และผลการเทียบ (fit) ตามสมการของ Debye (เส้นทึบ) (ข)



รูป 10 พล็อตของอาร์เรเนียส (Arrhenius plot)

บทที่ 4

บทสรุป

1. สรุปผลการวิจัย

ในการศึกษาครั้งนี้พบว่าสามารถสังเคราะห์สารตัวอย่าง Y_2NiMnO_6 ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนได้ ซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็ว ประหยัดเวลาและพลังงาน และไม่ซับซ้อน โดยได้สารตัวอย่างที่มีโครงสร้าง องค์ประกอบ และสมบัติเหมือนกับสารที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายตั้งต้นและวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆพบว่า สารละลายสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์ในช่วงแรกเป็นของผสมของออกไซด์ของโลหะทั้งสาม (Y, Ni และ Mn) ที่มีอนุภาคขนาดเล็กมากในระดับนาโน จากนั้นเมื่อให้ความร้อนต่อไปอนุภาคเหล่านี้ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็น Y_2NiMnO_6 ที่มีอนุภาคขนาดนาโน ที่อุณหภูมิสูงขึ้นและ/หรือเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น อนุภาคขนาดนาโนของ Y_2NiMnO_6 จึงเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของรังสีเอ็กซ์ในบริเวณขอบการดูดกลืนของ Mn และ Ni พบว่า สถานะออกซิเดชันของ Mn ในสารตัวอย่างเพิ่มจาก +2 ในสารตั้งต้นเข้าใกล้ +4 ในผลิตภัณฑ์เมื่อถูกให้ความร้อน ในขณะที่สถานะออกซิเดชันของ Ni ในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากันคือเท่ากับ +2 สถานะออกซิเดชันของ Mn และ Ni นี้มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของสาร โดยเซรามิกที่เตรียมได้จาก Y_2NiMnO_6 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงเนื่องจากการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของ Ni^{2+} และ Mn^{4+} ในโครงสร้าง ซึ่งจะเห็นได้จากพลังงานการกระตุ้นของ dielectric relaxation มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่อิเล็กตรอนใช้ในการเคลื่อนที่ระหว่างไอออนทั้งสอง

2. ข้อเสนอแนะ

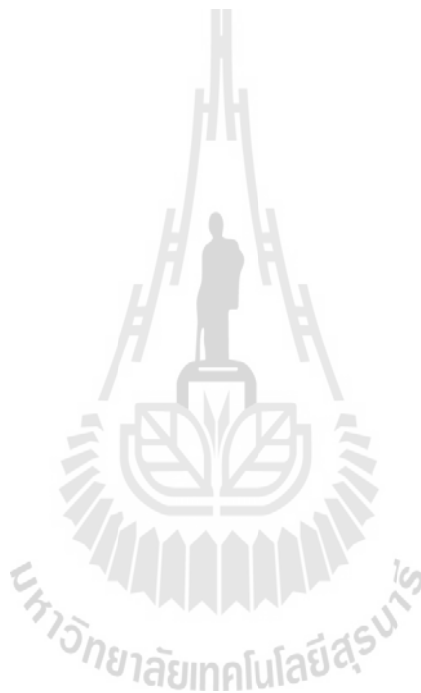
1. ผลของอุณหภูมิในการเผาอัดเม็ด (sinter) อาจส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกได้ จึงอาจมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลกระทบดังกล่าว
2. การวัดสมบัติในขณะที่เกิดปฏิกิริยา (in-situ) ตั้งแต่เริ่มให้ความร้อนจนเกิดสารที่ต้องการจะทำให้สามารถศึกษากลไกการเกิดสารประกอบได้อย่างละเอียดมากขึ้น

บรรณานุกรม

- M. Mouallem-Bahout, T. Roisnel, F. Bouree, G. Andre, C. Moure, O. Pena. (2007). Neutron diffraction evidence for a cationic order in the $RE\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ (RE = La, Nd) and $Y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites. Progress in Solid State Chemistry. 35. 257-264.)
- C.-H. Li, X.-Q. Zhang, Z.-H. Cheng, Y. Sun. (2008). Room temperature giant dielectric tunability effect in bulk LuFe_2O_4 . Applied Physics Letters. 92. 182903-1-3.
- Y. Liu, C. -H. Li, X. -Q. Zhang, Z. -H. Cheng, Y. Sun. (2008). Influence of Mg doping on the giant dielectric tunability in LuFe_2O_4 . Journal of Applied Physics. 104. 104112-1-3.
- H. J. Xiang, M. -H. Whangbo. 2007. Charge order and the origin of giant magnetocapitance in LuFe_2O_4 . Physical Review Letters. 98. 246403-1-4.
- M. H. Tang, J. W. Hou, J. Zhang, G. J. Dong, W. Shu. 2010. The giant dielectric tunability effect in bulk $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ around room temperature. Solid State Communications. 150. 1463-1456.
- K. D. Truong, M. P. Singh, S. Jandl, P. Fournier. 2010. Investigation of phonon behavior in $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ by micro-Raman spectroscopy. Journal of Physics: Condensed Matter. 23. 052202-1-5.
- M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, P. Fournier. 2011. Magnetic properties and phonon behavior of $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ thin films. Applied Physics Letters. 98. 162506-1-3.
- M. Mouallem-Bahout, T. Roisnel, G. Andre, D. Gutierrez, C. Moure, O. Pena. 2004. Nuclear and magnetic order in $Y(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ manganites by neutron powder diffraction. Solid State Communications. 129. 255-260.
- M. H. Tang, Y. G. Xiao, B. Jiang, J. W. Hou, J. C. Li. 2011. The giant dielectric tunability effect in bulk Y_2NiMnO_6 around room temperature. Applied Physics A. 105. 679-683.
- R. J. Booth, R. Fillman, H. Whitaker, A. Nag, R. M. Tiwari, K. V. Ramanujachary et al. 2009. An investigation of structural, magnetic and dielectric properties of R_2NiMnO_6 (R = rare earth, Y) Materials Research Bulletin. 44. 1559.
- R. B. Macedo Filho, A. P. Ayala, C. W. A. Paschoal. 2013. Spin-phonon coupling in Y_2NiMnO_6 double perovskite probed by Raman spectroscopy. Applied Physics Letters. 102. 192902.
- J. Farjas, J. Camps, P. Roura, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors. 2011. Thermoanalytical study of the formation mechanism of yttria from yttrium acetate. Thermochimica Acta. 521. 84.

- H. S. Nair, D. Swain, H. N. S. Adiga, C. Narayana, S. Elizabeth. 2011. Griffiths phase-like behavior and spin-phonon coupling in double perovskite Tb_2NiMnO_6 . Journal of Applied Physics. 110. 123919.
- L. Shi, J. Zhao, H. Yang, Y. Guo. 2009. Size-dependent magnetic properties and Raman spectra of La_2NiMnO_6 nanoparticles. Journal of Applied Physics. 106. 123901.
- R. P. Maiti, M. Mukherjee, M. K. Mitra, D. Chakravorty. 2012. Magnetic and dielectric properties of sol-gel derived nanoparticles of double perovskite Y_2NiMnO_6 . Journal of Applied Physics. 112. 044311.
- S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung. 2009. A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ nanoparticles. Applied Physics A. 96. 691-699.
- S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri. 2009. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route. Applied Physics a-Materials Science & Processing. 94. 755-761.
- S. Daengsakul, C. Thomas, I. Thomas, C. Mongkolkachit, S. Siri, V. Amornkitbamrung. 2009. Magnetic and cytotoxicity properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) nanoparticles prepared by a simple thermal hydro-decomposition. Nanoscale Research Letters. 4. 839-845.
- J. C. De Jesus, I. Gonzalez, A. Quevedo, T. Puerta. 2005. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 228. 283.
- A. K. H. Nohman, H. M. Ismail, G. A. M. Hussein. 1995. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 34. 265.
- M. A. Gulgun, M. H. Nguyen, W. M. Kriven. 1999. Polymerized Organic-Inorganic Synthesis of Mixed Oxides. Journal of the American Ceramic Society. 82. 556.
- S. M. Mini, J. F. Mitchell, D. G. Hinks, A. Alatas, D. Rosenmann, C. W. Kimball, et. al. 1997. Mn K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Studies of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. MRS proceeding. 494. 59.
- G. Subiás, J. García, M. G. Proietti, J. Blasco. 1997. X-ray-absorption near-edge spectroscopy and circular magnetic x-ray dichroism at the Mn K edge of magnetoresistive manganites. Physical Review B. 56. 8183.
- Y. Q. Lin, X. M. Chen, X. Q. Liu. 2009. Relaxor-like dielectric behavior in La_2NiMnO_6 double perovskite ceramics. Solid State Communications. 149. 784.

- R. I. Dass, J. -Q. Yan, J. B. Goodenough. 2003. Oxygen stoichiometry, ferromagnetism, and transport properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiMnO}_{6+\delta}$. Physical Review B. 68. 064415.
- K. Yoshii, N. Ikeda, M. Mizumaki. 2006. Magnetic and dielectric properties of the ruthenium double perovskites La_2MRuO_6 ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{and Zn}$). Physica Status Solidi. 203. 2812.
- Y. Hiramitsu, K. Yoshii, Y. Yoneda, J. Mizuki, A. Nakamura, Y. Shimojo, et al. 2007. Magnetic and Dielectric Properties of $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Japanese Journal of Applied Physics. 46. 7171.



ภาคผนวก



Synthesis, characterization, and dielectric properties of Y_2NiMnO_6 ceramics prepared by a simple thermal decomposition route

Theeranun Siritanon · Naphat Chathirat ·
Chivalrat Masingboon · Teerapon Yamwong ·
Santi Maensiri

Received: 24 October 2013 / Accepted: 15 January 2014 / Published online: 22 January 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract In attempt to search for an improved material preparation technique, Y_2NiMnO_6 dielectric material is prepared by a one-step thermal decomposition route where a solution of stoichiometric mixtures of metal acetates is directly heated. Structural characterization by X-ray diffraction and electron diffraction shows that the samples were successfully prepared at relatively low temperature comparing to a standard solid state synthesis. Results from several techniques including thermal analysis, electron microscopy, and X-ray absorption are used to investigate compound formation. It is revealed that metal acetates decompose at 300–350 °C resulting in mixture of several metal oxide intermediates which continue to react to form the desired product. Y_2NiMnO_6 nanoparticles are first obtained at 800 °C. Later, these nanoparticles agglomerate and grow at higher temperature and/or longer heating time to give larger particle size and more crystallinity. Although the starting reagent contains Mn in 2+ oxidation state, X-ray absorption near edge structure analysis indicates that

the obtained Y_2NiMnO_6 contain Mn and Ni in 4+/3+ and 2+ oxidation states, respectively. Ceramic sample shows large dielectric constant of about 6,000–7,000 at 30–120 °C at 1 kHz. Dielectric constant and dielectric response of the sample are consistent with those reported in other works where different synthetic techniques were used. The activation energy of dielectric relaxation is similar to the energy required to transfer electrons between Ni^{2+} and Mn^{4+} , thus the observed large dielectric constant is intrinsically related to electronic ferroelectricity due to charge ordering of Ni^{2+} and Mn^{4+} .

1 Introduction

Double perovskite oxides with general formula $A_2BB'O_6$ exhibit various properties as a result of B and B' cation interaction through oxygen in octahedral site. Recently, R_2MnNiO_6 family, R = rare-earth and Y, especially La_2MnNiO_6 has gain more attention due to its high ferromagnetic Curie temperature, unique dielectric characteristics, and giant dielectric tunability [1–4]. Although fewer studies have been done on other members in the group besides La_2MnNiO_6 , some have proved that they also exhibit interesting properties [5–7]. In 2011, Tang et al. [8] reported the giant dielectric tunability effect in bulk Y_2MnNiO_6 where low electric field of 5 V bias voltages was enough to reach 84 % tunability at 10 kHz around room temperature. Based on theoretical calculations, Kumar et al. [9] also predicted the multiferroicity in Y_2NiMnO_6 which draws even more attention to the compound. Most studies on R_2MnNiO_6 have focused on solid state synthesis which usually involves very high temperature (1,200–1,400 °C) [8, 10, 11]. Although slightly lower temperature was used to obtain single phase samples in

T. Siritanon (✉)
School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University
of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
e-mail: theeranun@sut.ac.th

N. Chathirat · S. Maensiri
Advanced Materials Physics Laboratory (Amp.), School of
Physics, Institute of Science, Suranaree University of
Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

C. Masingboon
Faculty of Science and Engineering, Kasetsart University,
Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus,
Sakon Nakhon 47000, Thailand

T. Yamwong
National Metals and Materials Technology Center (MTEC),
Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

some cases, several intermediate grindings were required [12]. In some case, single phase compound is not achieved even after being calcined for more than 10 times at 1,000 °C [13]. In addition, Re_2O_3 impurity where $\text{Re} = \text{rare earth}$, is often observed in solid state synthesis of this compound and its family [14]. Nevertheless, appreciable acceleration of the preparation process as well as reduction of energy used is preferred in industrial applications. There are some reports on sol–gel synthesis of R_2MnNiO_6 [15–17] but information on other wet chemistry synthetic methods are still scarce.

Here we report on synthesis of Y_2NiMnO_6 via a thermal decomposition of metal acetate solution. The method is simple, fast, cost effective, and has been successfully used to prepare many oxides at relatively low temperature [18, 19]. To probe the formation of Y_2NiMnO_6 at various synthetic conditions, the samples were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and X-ray absorption near edge structure (XANES) analysis. Using the obtained results from each technique, effects of synthetic conditions on phase formation and oxidation states of cationic components were established. Dielectric properties of the prepared ceramic were also investigated.

2 Experimental details

Polycrystalline samples of Y_2NiMnO_6 were prepared by a simple thermal decomposition. First, a solution was prepared by dissolving 0.007 mol of stoichiometric mixture of metal acetates; $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in deionized (DI) water. Acetate mixture to DI water ratio of 1:7.5 (weight:volume) was used. The mixtures were stirred at room temperature for 2 h to yield homogeneous solution. Polycrystalline samples were obtained by heating the prepared solution in air at various conditions. In order to probe the formation of Y_2NiMnO_6 phase at different heating temperatures and heating times, two sets of samples were prepared. The first set was prepared by heating the solution at 600–1,000 °C for 6 h and the other was obtained by heating the solution at constant temperature of 800 °C but with different dwelling time.

To monitor thermal decomposition of the prepared solution, TGA/DTA were performed from 25 to 1,000 °C at 10 °C/min on the solution preheated at 200 °C. PXRD data were collected at room temperature with Philips X'pert MPD diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$. TEM images and selected area electron diffraction (SAED) from TEM (FEI, Tecnai G² 20, The Netherlands) were used to investigate the morphology and crystallinity of the samples as well as to confirm phase formation of the calcined powders. To

investigate the valence states of Ni and Mn, XANES measurements were performed. Both Mn-*K* and Ni-*K* edges XANES were carried out on polycrystalline samples in transmission mode in air. All measurements were conducted on Beamline 8 at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand. Mn foil, MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 , Ni foil, and NiO were used as standard in the measurements for Mn and Ni, respectively. Ceramic sample was prepared by pressing and sintering polycrystalline sample at 1,000 °C for 10 h. Dielectric properties was measured on the polished and electroded pellet using Hewlett Packard 4194A impedance gain phase analyzer over wide range of frequency (10^2 – 10^7 Hz) and temperature (30–150 °C) at the oscillation voltage of 1.0 V.

3 Results and discussion

3.1 Syntheses and characterizations

Powder X-ray diffraction patterns of the obtained samples are shown in Fig. 1. The desired Y_2NiMnO_6 phase starts to form at 800 °C as a major phase. Single phase Y_2NiMnO_6 was obtained at 1,000 °C where all except two small diffractions at 38° and 63° could be indexed based on monoclinic structure with space group $P2_1/n$ (JCPDS No. 01-076-7889) as reported in [12]. The two diffractions might belong to some impurities; however, they were also observed in [8] and indexed as Y_2NiMnO_6 phase. More analysis is required to clarify this.

Y_2NiMnO_6 structure consists of Ni and Mn in octahedral site of double perovskite with 1:1 ordering resulting in rock salt sublattice. Similar ordering is observed in many compounds especially when two types of B cations have

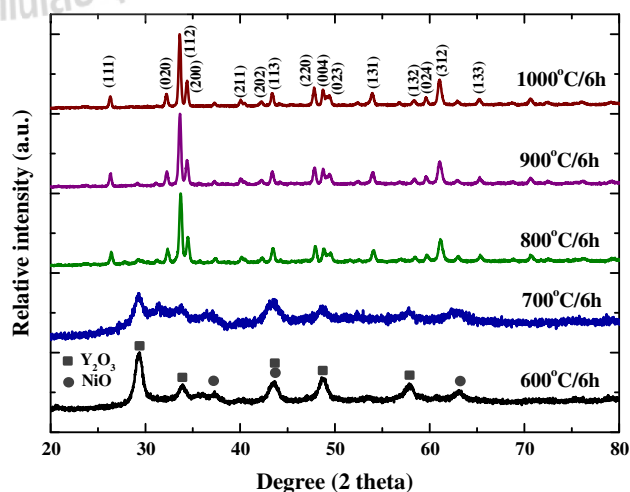


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of samples prepared by thermal decomposition at different temperature

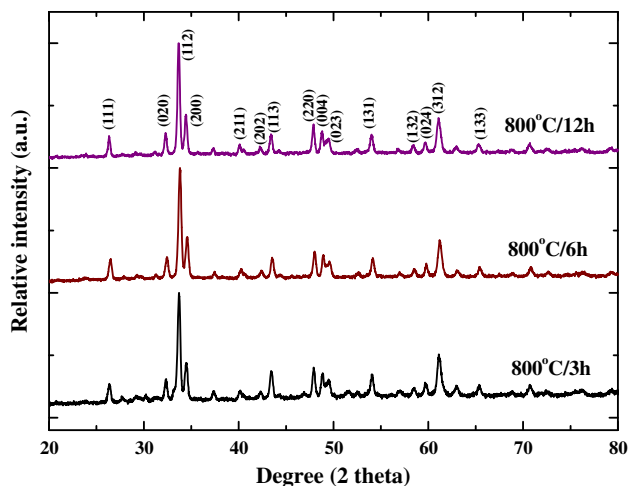


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of samples prepared by thermal decomposition at constant temperature for different heating time

large difference in charge and ionic radii [20]. The crystallite size of the samples as estimated from Scherrer's equation were 42, 55, 91 nm for samples prepared at 800, 900, and 1,000 °C, respectively. In order to probe the formation of Y_2NiMnO_6 , other series of samples were prepared by heating the solutions at 800 °C for different amount of time. As shown in Fig. 2, the XRD patterns suggest that Y_2NiMnO_6 was formed as major phase after a short heating of only 3 h at 800 °C. Crystallite sizes of the samples were estimated from peak broadening of XRD patterns to be 29, 47, and 80 nm for samples heated for 3, 6, and 12 h, respectively.

More information on thermal decomposition of starting solution is obtained from TGA/DTA analysis. As shown in Fig. 3, the precursor started to lose 25 % of its weight at about 80–100 °C. Studies have shown that acetate hydrates of Y, Ni, and Mn lose crystallized water at around these temperatures. As dehydration of each specie occurs at different temperature with different rate, the close-up plots of TGA/DTA (Fig. 3 inset) show at least 3 different endothermic processes occurring at slightly different temperature. Based on many works [19–21] on decomposition of Y, Ni, and Mn metal acetates, no other change occurs below 200 °C and after step 1, the sample consists of $Y(CH_3COO)_3$, $Ni(CH_3COO)_2$, and $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 0.5H_2O$. The major weight loss accompanied with the exothermic DTA curves is observed at about 300 °C. According to the study of Farjas et al. [21], decomposition of the metal acetates is endothermic. However, such decomposition results in gaseous organic species, which in the presence of O_2 , combust and gives an overall highly exothermic process. Interestingly, decomposition of this precursor seems to happen at lower temperature than previously reported. One possible explanation is that the precursor was prepared as a solution thus all metal acetates should have much smaller

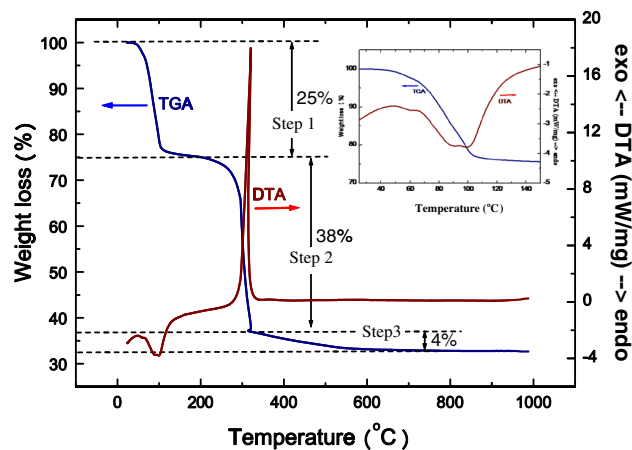
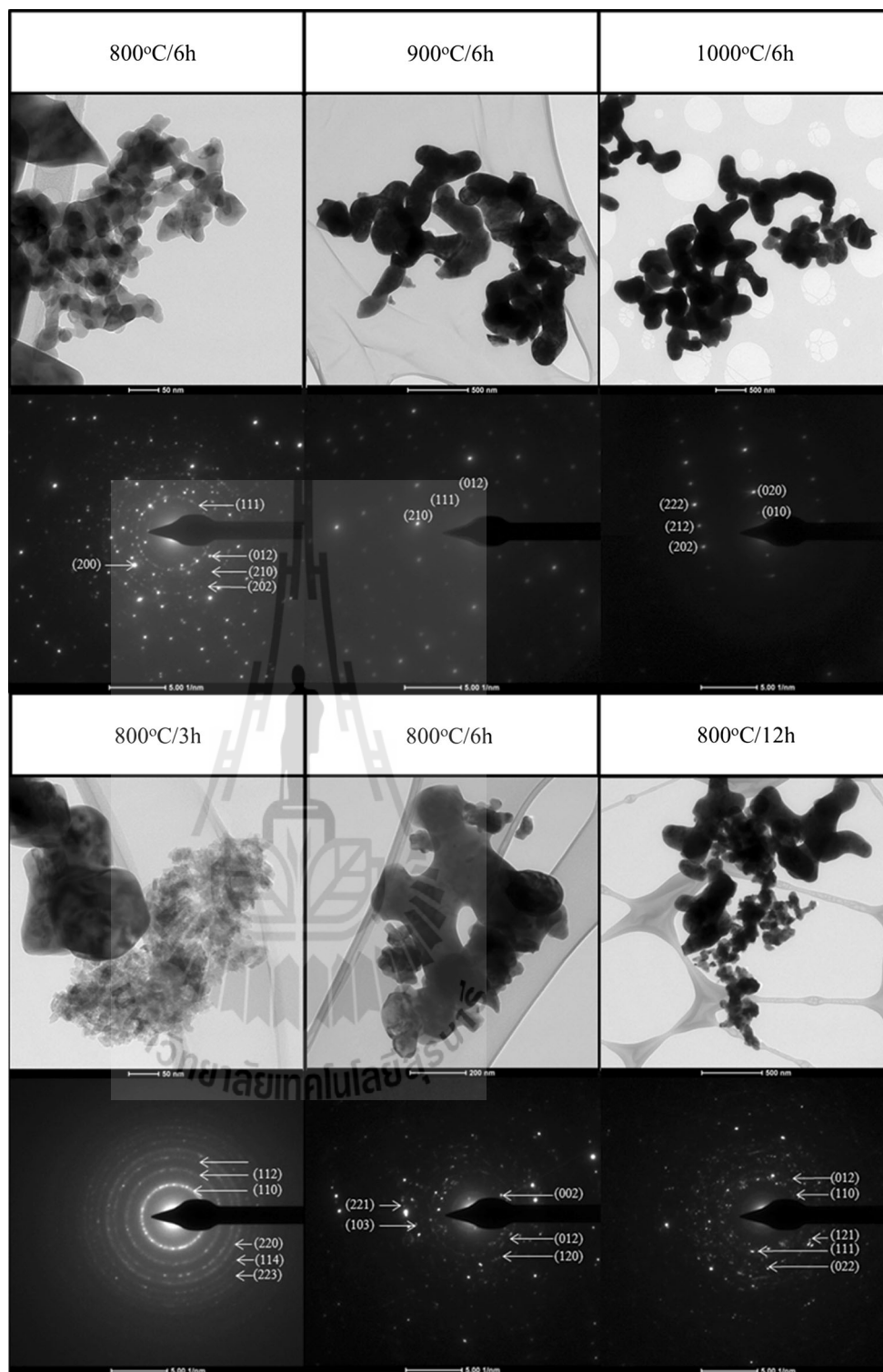


Fig. 3 TGA/DTA analysis of the preheated starting precursor and the close-up at low temperature region (inset)

particle which accelerate the decomposition process. After step 2, all acetates have burnt out resulting in $MnCO_3$, $Y(OH)_3$, $Y_2(CO_3)_3$, NiO , and some carbon-rich residues [21–23]. The last step with small weight change is due to the loss of CO_2 , H_2O , and organic residues. Based on the previous studies [21–23], the final products of metal acetates decomposed separately in air are Y_2O_3 , NiO , and mixture of Mn oxides. While there is no change in weight loss after step 3, it is difficult to conclude from TGA/DTA if Y_2NiMnO_6 sample has formed or not. The percent of weight retained for Y_2NiMnO_6 (32.9 %), and mixture of Y_2O_3 , NiO , Mn oxides (31.6–33.0 % depending on types of Mn oxides) are similar and close to the weight retained observed from TGA (32.5 %). However, powder XRD data show that temperature as high as 800 °C is required for Y_2NiMnO_6 formation. XRD data of samples prepared at 600 and 700 °C show indication of Y_2O_3 and NiO as major phases. The broadening of the peaks indicates small particle and/or some amorphous phase. As diffractions of Mn species are not observed, it is believed that Mn in these samples is in the form of mixtures of oxides with various compositions and may be amorphous. Nevertheless, oxides of Mn, Ni, and Y formed after thermal decomposition continue to react to form the desired Y_2NiMnO_3 . Such reaction does not involve much weight change and might be too slow to be detected by TGA/DTA scan.

Formation of Y_2NiMnO_6 phase at 800 °C is also confirmed by SAED pattern (Fig. 4). As shown in Fig. 4, Y_2NiMnO_6 nanoparticles formed after heating the solution at 800 °C for only 3 h. TEM images and change of SAED pattern from ring pattern to spot pattern suggest that particle size and crystallinity of the samples increase with heating time and temperature which is consistent with XRD results. Such effects of calcination temperature on crystallite size and crystallinity of the samples are quite common [24–28].

Fig. 4 TEM images and SAED patterns of the samples



Based on results from TGA/DTA, XRD, and TEM, Y_2NiMnO_6 is successfully prepared by a simple method which involves only one heating at relatively low temperature whereas the conventional solid state reaction requires several heat treatments at high temperature. Synthetic

temperature is significantly reduced in this method because the reaction occurs in solution where metal ions mix homogeneously in atomic scale. Although XRD patterns suggest that oxides of Y, Ni, and Mn form first, their particle sizes are very small and they mix homogeneously

in the sample. As a consequence, further reaction to form Y_2NiMnO_6 occurs easily. The current method is different from traditional sol–gel synthesis because the later usually requires chelating agents and gel formation. Many studies have revealed that chelating agents as well as their concentration play important role in sol–gel synthesis and can sometimes define the resulting products [29–31]. Another mechanism in preparing oxides with sol–gel related technique uses a polymeric network to reduce cation mobility in solutions through the physical entrapment of the cations in the polymer. This technique requires long chain polymer such as (polyvinyl alcohol) and poly(ethylene glycol) [32, 33]. The current work, on the other hand, does not involve any polymeric molecules and acetate ion seems too small for such mechanism. However, the ion might form stable complexes with metal cations thus partly reduce the mobility of the cations. Nevertheless, direct thermal decomposition technique as used in the current research has proved successful in synthesis of many complex oxides [18, 19, 34, 35] including Y_2NiMnO_6 as reported here without any addition of polymeric molecule, chelating agents, and the gel formation step.

Normalized XANES spectra at the Mn *K*-edge of the samples along with standard compounds; metallic Mn, MnO, Mn_2O_3 , and MnO_2 , are shown in Fig. 5. The spectra of the standard materials and their threshold energy (E_0) agree well with other reports [36]. Threshold energy (E_0) of the samples is generally in between those of Mn^{3+} and Mn^{4+} . E_0 gradually increase on going from the sample heated at low temperature to high temperature approaching E_0 value of the $Mn(IV)O_2$ standard. Change of E_0 in samples heated at different temperature suggests that synthetic temperature affects the oxidation state of Mn. As the source of Mn in this work is $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ which contains manganese in 2+ oxidation state, it is logical that certain heat treatment in air is required to oxidize Mn^{2+} . It is quite difficult to conclude the oxidation state of Mn in the samples as threshold energy and spectral shape of Mn^{4+} in Y_2NiMnO_6 would be different from that of MnO_2 standard. These small differences originate from the difference in Mn environment or the position of Mn in the lattice [36]. In fact, Subiás et al. has reported that E_0 of Mn in perovskite oxides are about 1–2 eV less than MnO_2 standard due to the geometrical effects [37]. However, oxygen vacancies have been observed in the same compound prepared by sol–gel method [17]. Such vacancies would result in the mixed valency situation of Mn^{3+}/Mn^{4+} . Although more studies are needed to verify the situation, information on dielectric properties especially dielectric loss has led us to believe that the samples contain oxygen vacancies thus Mn oxidation state is in between 3+ and 4+.

Situation of Ni cation in the samples is much simpler. Figure 6 shows normalized XANES spectra at Ni *K*-edge

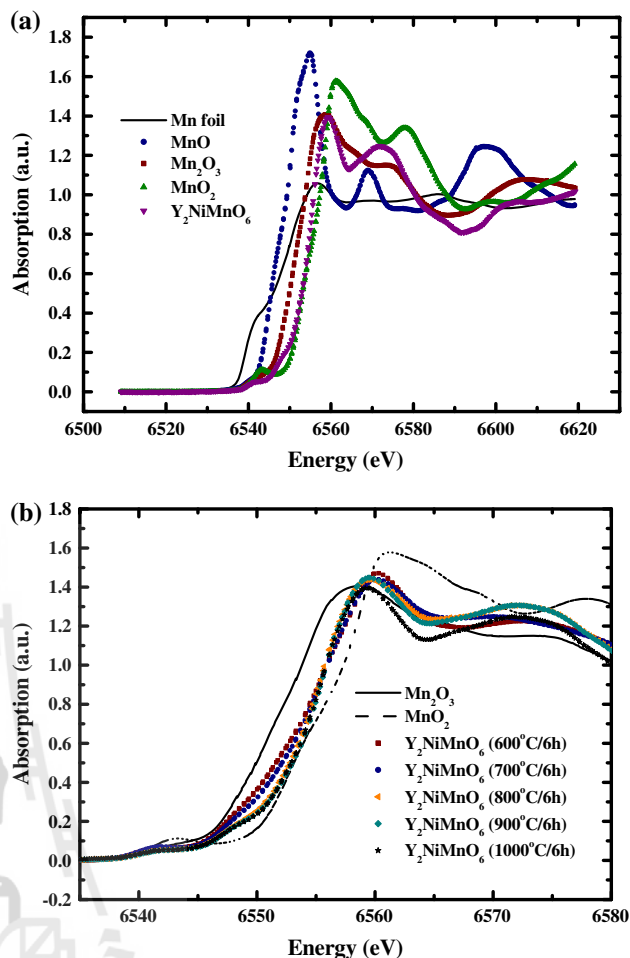


Fig. 5 a Normalized Mn *K*-edge XANES spectra at room temperature for metallic Mn, MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 , and Y_2NiMnO_6 sample. b Detail of threshold region showing effect of synthetic temperature on Mn oxidation state

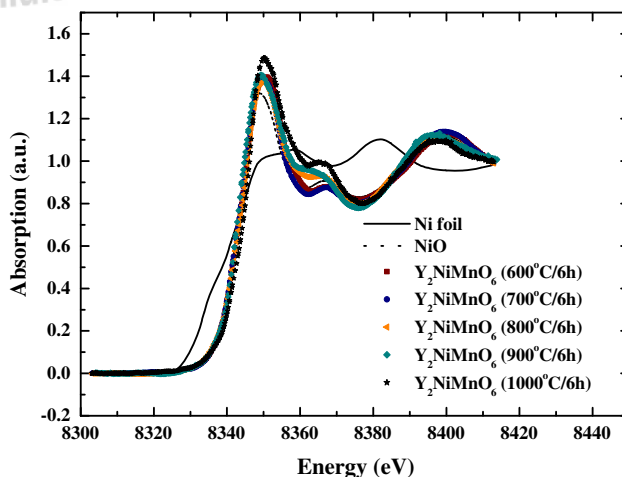


Fig. 6 Normalized Ni *K*-edge XANES spectra at room temperature for Y_2NiMnO_6 samples comparing with metallic Ni and NiO standard

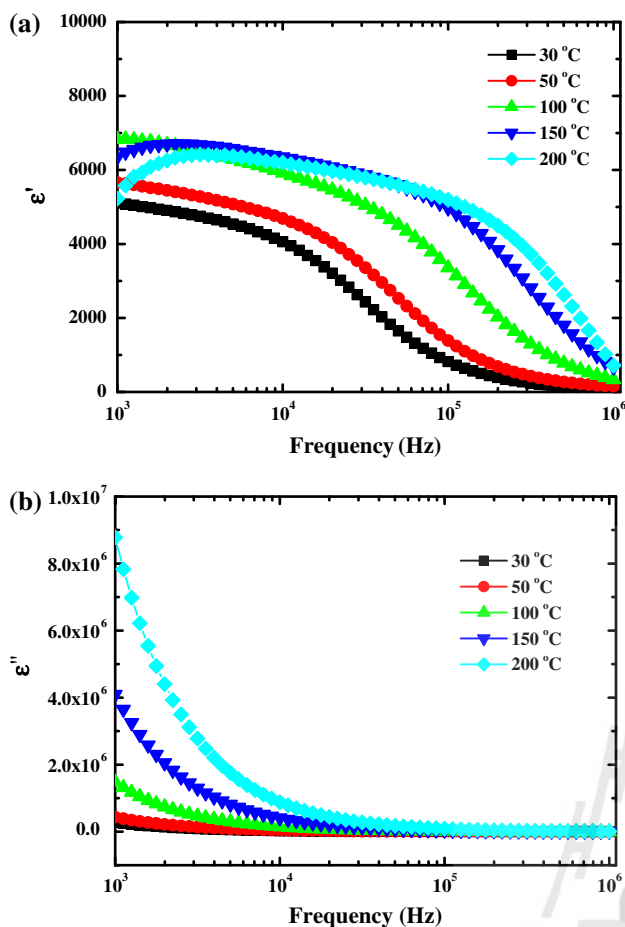


Fig. 7 The frequency dependence of **a** dielectric constant, ϵ' , and **b** dielectric loss, ϵ'' , at temperature ranging between 30 and 200 °C for Y_2NiMnO_6 ceramic

of the samples. It is clear from the plots that Ni in the samples is in 2+ oxidation state as threshold energy and spectral shape match very well with NiO standard. As Ni(II) acetate was used as starting reagent, no oxidation is required and Ni(II) is formed nicely in the compounds even after low temperature heat treatment.

3.2 Dielectric properties

The frequency dependence of dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, ϵ'' , for Y_2NiMnO_6 ceramics from 30 to 200 °C are shown in Fig. 7a, b. It is clearly seen from Fig. 7a that the samples have very high dielectric constant of $\sim 6 \times 10^3$ (at 1 kHz). The dielectric constant at 1 kHz shows a plateau with strong temperature dependence for temperature higher than 100 °C. From the Fig. 7b, at low frequency, the dielectric loss increases significantly with further increasing temperature, ascribed to the contribution of dc conductivity in Y_2NiMnO_6 ceramic probably due to the hopping of electrons between Mn^{3+} and Mn^{4+} . The

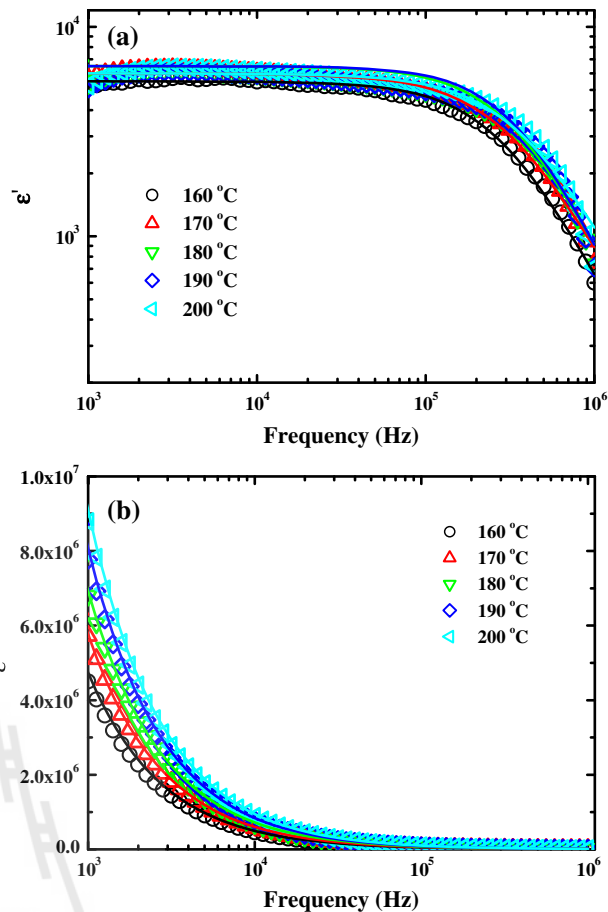


Fig. 8 The frequency dependence of **a** dielectric constant, ϵ' , and **b** dielectric loss, ϵ'' , at high temperature ranging between 160 and 200 °C for Y_2NiMnO_6 ceramics. The *solid lines* are the fits according to Eq. (1)

tendency of dielectric response is similar to the that reported by Tang et al. [8].

The frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss at selected temperatures are depicted in Fig. 8, and these data are fitted with a modified Debye equation:

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]} \quad (1)$$

where ϵ_s and ϵ_∞ are the low and high frequency dielectric constant, ω is the angular frequency, τ is the mean relaxation time, and α is the width parameter leading to a symmetric broadening of the Debye relaxation ($\alpha = 1$ corresponds to the standard Debye relaxation). The fitting results are presented as solid lines in Fig. 8. The extracted value of α is about 0.9, close to that of La_2NiMnO_6 [38].

Using the obtained relaxation time, activation energy, $E\tau$, for Y_2NiMnO_6 ceramics can be determined by the Arrhenius law:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/k_B T) \quad (2)$$

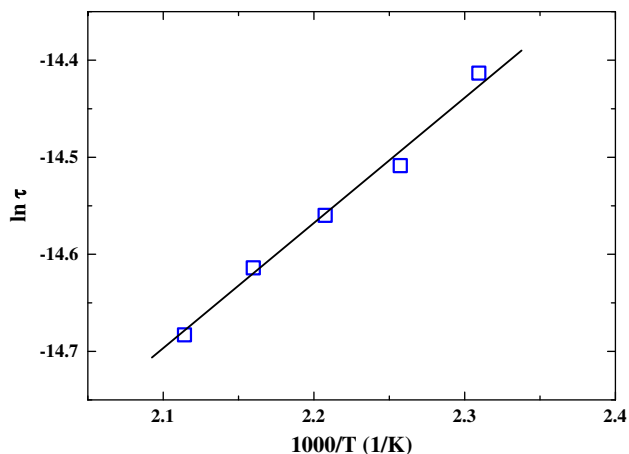


Fig. 9 Arrhenius plot of the relaxation time for the sintered Y_2NiMnO_6 ceramic

where τ_0 is the pre-exponential factor, E_τ is the activation energy, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. From the fitting shown in Fig. 9, the activation energy is obtained as 0.12 eV which is comparable to that of charge ordered La_2MRuO_6 ($M = Mg, Co, Ni$ and Zn) (~ 0.07 – 0.17 eV) [39] and $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (0.9 eV) [40]. This activation energy is close to the energy required to transfer an electron from Ni^{2+} to Mn^{4+} [41]. Therefore, the origin of giant dielectric in Y_2NiMnO_6 ceramic could be intrinsically related to electronic ferroelectricity due to the charge ordering of Ni^{2+} and Mn^{4+} . The dielectric property of the sample is directly related to the polarizability. The polarization fluctuation in Y_2NiMnO_6 ceramic is correlated with the hopping of electrons between Ni and Mn cations.

4 Conclusions

Y_2NiMnO_6 was successfully prepared by the simple thermal decomposition where solution of stoichiometric mixture of metal acetates was directly heated. The method requires shorter time and lower temperature than conventional solid state reaction yet result in products with the same structure and properties. The reduction of time and temperature of synthesis is achieved because the starting reagents are allowed to react in an atomic scale. Based on TGA/DTA, TEM, and XRD data, metal acetates decompose at about 300–350 °C resulting in various intermediates which continue to react to form nanoparticles of Y_2NiMnO_6 at about 800 °C. These nanoparticles later agglomerate and grow into larger particle with more crystallinity at higher temperature. Moreover, oxidation states of metal cations in the compound have been studied by XANES analyses which indicate the presences of Ni^{2+} and Mn^{3+}/Mn^{4+} , consistent with the

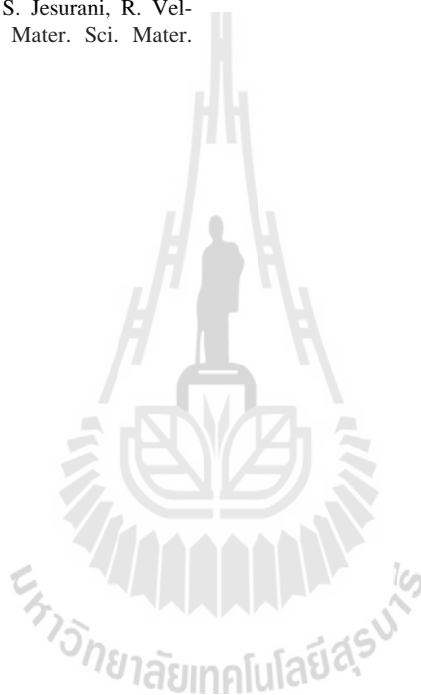
samples prepared by other techniques. In additions, dielectric properties of ceramic sample are investigated. Large dielectric constant of about 6,000–7,000 at 30–120 °C at 1 kHz is observed. According to results from data analyses especially the activation energy of dielectric relaxation which is close to the energy required to transfer electrons between Ni^{2+} and Mn^{4+} , such high dielectric constant is explained based on the electronic ferroelectricity due to charge ordering of Ni^{2+} and Mn^{4+} .

Acknowledgments The authors would like to thank the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand for XANES facilities, the Department of Physics, Ubon Ratchathani University for providing XRD facilities, and The National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for providing facilities for Dielectric properties measurements. This work was supported by Suranaree University of Technology (SUT) and by the Office of the Higher Education Commission under NRU project of Thailand.

References

1. N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2225 (2005)
2. G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1969 (1965)
3. R.I. Dass, J.-Q. Yan, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 064415 (2003)
4. M.H. Tang, J.W. Hou, J. Zhang, G.J. Dong, W. Shu, *Solid State Commun.* **150**, 1453 (2010)
5. M.P. Singh, K.D. Truong, S. Jandl, P. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 162506 (2011)
6. D.J. Singh, C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087601 (2008)
7. H.S. Nair, D. Swain, N. Hariharan, S. Adiga, C. Narayana, S. Elizabeth, *J. Appl. Phys.* **110**, 123919 (2011)
8. M.H. Tang, Y.G. Xiao, B. Jiang, J.W. Hou, J.C. Li, J. He, *Appl. Phys. A* **105**, 679 (2011)
9. S. Kumar, G. Giovannetti, J. van den Brink, S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **82**, 134429 (2010)
10. R.J. Booth, R. Fillman, H. Whitaker, A. Nag, R.M. Tiwari, K.V. Ramanujachary et al., *Mater. Res. Bull.* **44**, 1559 (2009)
11. K.D. Truong, M.P. Singh, S. Jandl, P. Fournier, *J. Phys.: Condens. Mater.* **23**, 052202 (2011)
12. M. Mouallem-Bahout, T. Roisnel, G. Andre, D. Gutierrez, C. Moure, O. Pena, *Solid State Commun.* **129**, 255 (2004)
13. R.B. Macedo Filho, A.P. Ayala, C.W.A. Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013)
14. H.S. Nair, D. Swain, H.N.S. Adiga, C. Narayana, S. Elizabeth, *J. Appl. Phys.* **110**, 123919 (2011)
15. K. D. Chanadrsekhar, A. K. Das, A. Venimadhav, in *Solid State Physics: Proceedings of the 56th DAE Solid State Physics Symposium, India, 2011*, ed. by R. Mittal, A. K. Chauhan, R. Mukhopadhyay, AIP Conf. Proc. **1447**, 1237 (2012)
16. L. Shi, J. Zhao, H. Yang, Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901 (2009)
17. R.P. Maiti, M. Mukherjee, M.K. Mitra, D. Chakravorty, *J. Appl. Phys.* **112**, 044311 (2012)
18. S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, *Appl. Phys. A* **96**, 691 (2009)
19. S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri, *Appl. Phys. A Mater.* **94**, 755 (2009)
20. M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 197 (1993)

21. J. Farjas, J. Camps, P. Roura, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, *Thermochim. Acta* **521**, 84 (2011)
22. J.C. De Jesus, I. Gonzalez, A. Quevedo, T. Puerta, *J. Mol. Catal. A Chem.* **228**, 283 (2005)
23. A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, G.A.M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **34**, 265 (1995)
24. G. Dhir, G.S. Lotey, P. Uniyal, N.K. Verna, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 4386 (2013)
25. F. Davar, A. Hassankhani, M.R. Loghman-Estarki, *Ceram. Int.* **29**, 2933 (2013)
26. Y. Wu, X. Wang, *Mater. Lett.* **15**, 2062 (2011)
27. M. Alagiri, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 728 (2012)
28. M. Wang, R. Zuo, S. Di, L. Liu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 753 (2012)
29. B.I. Lee, R.K. Gupta, C.M. Whang, *Mater. Res. Bull.* **43**, 207 (2008)
30. S.M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3430 (2007)
31. M. Sivakumar, S. Kanagesan, R.S. Babu, S. Jesurani, R. Velmurugan, C. Thirupathi, T. Kalaivani, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 1045 (2012)
32. C. Li, B. Liu, Y. He, C. Lv, H. He, Y. Xu, *J. Alloy Compd.* **590**, 541 (2014)
33. M.A. Gülgün, M.H. Nguyen, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 556 (1999)
34. A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, G.A.M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **34**, 265 (1995)
35. A.K. Arof, *J. Alloy. Compd.* **449**, 288 (2008)
36. S.M. Mini, J.F. Mitchell, D.G. Hinks, A. Alatas, D. Rosenmann, C.W. Kimball et al., *MRS Proc.* **494**, 59 (1997)
37. G. Subiás, J. García, M.G. Proietti, J. Blasco, *Phys. Rev. B* **56**, 8183 (1997)
38. Y.Q. Lin, X.M. Chen, X.Q. Liu, *Solid State Commun.* **149**, 784 (2009)
39. K. Yoshii, N. Ikeda, M. Mizumaki, *Phys. Status Solidi A* **203**, 2812 (2006)
40. Y. Hiramitsu, K. Yoshii, Y. Yoneda, J. Mizuki, A. Nakamura, Y. Shimojo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7171 (2007)
41. R.I. Dass, J.-Q. Yan, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 064415 (2003)



ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ ดร. ธีรนนท์ ศิริตานนท์
ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
สถานที่ทำงาน สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลสุรนารี
อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
โทร 044-224665 Email Address: theeranun@sut.ac.th
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีที่สำเร็จการศึกษา 2551
ปริญญาเอก สาขาวิชา Inorganic Chemistry, Oregon State University, USA ปีที่
สำเร็จการศึกษา 2554

ผลงานวิจัยย้อนหลัง 5 ปี

1. Siritanon*, T., Jiamprasertboon, A., Yong, N. 2015. Structure and optical properties of $Ni_{1-x}Co_xWO_4$ solid solutions. *Materials Letters Article*. 145: 316-320.
2. Jiamprasertboon, A., Okamoto, Y., Hiroi, Z., Siritanon*, T. 2014. Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted $LaCoO_3$ at room temperature. *Ceramics International*. 40:12729-12735.
3. Siritanon*, T., Chathirat, N., Masingboon, C., Yamwong, T., Maensiri, S. 2014. Synthesis, characterization, and dielectric properties of Y_2NiMnO_6 ceramics prepared by a simple thermal decomposition route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 25: 361-1368.
4. Medenbach, O., Siritanon, T., Subramanian, M. A., Shannon, R. D., Fischer, R. X., Rossman, G. R. 2013. Refractive index and optical dispersion of In_2O_3 , $InBO_3$ and gahnite. *Materials Research Bulletin*. 48: 2240-2243.
5. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Compositionally Controlled Rhombohedral to Cubic Phase Transition in $CsTe_{2-x}W_xO_6$ Related to Pyrochlore Structure. *Materials Research Bulletin*. 46(12): 2494-2496.
6. Siritanon, T., Biswas, K., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Synthesis, Magnetic, and Thermoelectric Properties of Rh_2MO_6 (M = Mo, Te, and W) with Rutile-Related Structure. *Materials Research Bulletin*. 46(11): 2016-2020.

7. Siritanon, T., Li, J., Stalick, J. K., Macaluso, R. T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. CsTe₂O_{6-x}: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure. Inorganic Chemistry. 50(17): 8494-8501.
8. Li, J., Siritanon, T., Stalick, J. K., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Structural Studies and Electrical Properties of Cs/Al/Te/O Phases with the Pyrochlore Structure. Inorganic Chemistry. 50(12): 5747-5754.
9. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Single crystal growth and structural determination of CsM_xTe_{1-x}O₆ Pyrochlores. Materials Research Bulletin. 46(6): 820-822 (cover).
10. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Compositionally Controlled Metal-Insulator Transition in Tl_{2-x}In_xTeO₆. Journal of Solid State Chemistry. 184(4): 877-880 (cover).



ชื่อ รองศาสตราจารย์ ดร. รัตติกอร์ ยี่มนิรันธ

ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สถานที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ตำบลสุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
โทร 044-224197 Email Address: rattikorn@sut.ac.th

การศึกษา **Ph.D. in Materials Science and Engineering (Ceramics Science) (1995-2001)**
The Pennsylvania State University, University Park, USA
Thesis: Direct and Converse Measurements of Electrostriction in Low Permittivity Dielectrics
Advisor: Prof. Dr. Robert E. Newnham
Committee Members: Profs. L. Eric Cross, Kenji Uchino, David J. Green and Qiming Zhang

M.S. in Physics (1994-1995)
The University of Tennessee, Knoxville, USA

M.S. in Physics (Solid State Physics) (1991-1993)
Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
Thesis: Effects of Porosity on Electrical Properties of Barium Titanate Ceramics
Advisor: Prof. Dr. Tawee Tunkasiri

B.S. in Physics (Second-Class Honor) (1987-1991)
Khon Kean University, Khon Kean, Thailand
Thesis: Transversely Excited N₂ laser and High Power CO₂ Lasers
Advisor: Asst. Prof. Pipat Chokesuwattanasakula

รางวัล

- Outstanding Young Researcher Award from Chiang Mai University (CMU) (2009)
- Outstanding Mid-Career Researcher Award from Thailand Research Fund (TRF) (2008)
- Outstanding Research Award from the Thailand Research Fund (TRF) (2007)
- Outstanding Young Researcher Award from the Thailand Research Fund (TRF) (2005)
- Thailand Research Fund Research Scholar (2004-2010)
- Distinguished Alumni of the Development and Promotion in Science and Technology Talented Student Program (DPST) (2005)

- Recipient of the Development and Promotion in Science and Technology Talented Student Program (DPST) from Thai Government (1984-2001)
- Outstanding Graduate Student Award from Chiang Mai University, Thailand (1993)
- The Best Graduate Student Poster Award at the 100th Annual American Ceramics Society Meeting, Cincinnati, OH (1998)
- The Chung Soo Yoo Award for the Best Graduate Student Poster Presentation at the 56th Annual Pittsburgh Diffraction Conference, Pittsburgh, PA (1998)
- The Graduate Student Traveling Support Awards for IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP) Annual Meeting (1998-1999)

ผลงานวิจัยย้อนหลัง 5 ปี

1. Amitesh Paul, Christoph Reitingner, Carmine Autieri, Biplab Sanyal, Wolfgang Kreuzpaintner, Jaru Jutimoosik, **Rattikorn Yimnirun**, Francis Bern, Pablo Esquinazi, Panagiotis Korelis and Peter Böni, Exotic exchange bias at epitaxial ferroelectric-ferromagnetic interfaces, *Applied Physics Letters*, Vol 105, 022409, 2014
2. P. Kasian, T. Yamwong, P. Thongbai, S. Rujirawat, S. Rujirawat, **R. Yimnirun**, S. Maensiri, Co-doped titanate nanotubes: Synthesis, characterization, and properties, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 53, 06JG12, 2014
3. K. Noipa, S. Rujirawat, **R. Yimnirun**, V. Promarak, S. Maensiri, Synthesis, structural, optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanorods prepared by a simple direct thermal decomposition route, *Applied Physics A*, 10.1007/s00339-014-8475-3, 2014
4. Natthapong Wongdamnern, Kanokwan Kanchiang, Athipong Ngamjarrojana, Supon Ananta, Yongyut Laosiritaworn, Anek Charoenphakdee, Shashaank Gupta, Shashank Priya, and **Rattikorn Yimnirun**, Crystal-structure dependent domain-switching behavior in BaTiO₃ ceramic, *Smart Materials and Structures*, Vol 23(8), 085022, 2014
5. Atipong Bootchanont, Jaru Jutimoosik, Sujitra Chandarak, Muangjai Unruan, Pinit Kidkhunthod, Wantana Klysubun, Saroj Rujirawat, **Rattikorn Yimnirun**, Ruyan Guo, Amar Bhalla, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local

- structure transformation behavior in perovskite Ba(Ti,Zr)O₃ system, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 616, pp 430-435, 2014
6. Atipong Bootchanont, Narit Triamnak, Saroj Rujirawat, **Rattikorn Yimnirun**, David P. Cann, Ruyan Guo, Amar Bhalla, Local structure and evolution of relaxor behavior in BaTiO₃-Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics, *Ceramics International*, Vol 40(9), pp 14555-14562, 2014
 7. N. Jaitanong, **R. Yimnirun**, H.R. Zeng, G.R. Li, Q.R. Yin, A. Chaipanich, Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites, *Materials Letters*, Vol. 130, pp. 146-149, 2014.
 8. R. Wongmaneeung, J. Padchasri, R. Tipakontitikul, T.H. Loan, P. Jantaratana, **R. Yimnirun**, S. Ananta, Phase formation, dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite-lead magnesium niobate multiferroic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 608, pp. 1-7, 2014.
 9. Tangwatanakul, W., Sirisathikul, C., Muensit, N., Monnor, T., **Yimnirun, R.**, Synchrotron XANES spectra of superparamagnetic iron oxides synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation, *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 481, pp. 36-39, 2014.
 10. Monnor, T., Kanchiang, K., **Yimnirun, R.**, Laosiritaworn, Y., Preisach modeling on temperature dependent mean-field ising-hysteresis, *Ferroelectrics*, Vol. 459, pp. 128-133, 2014.
 11. Jaiban, P., Jiansirisomboon, S., Watcharapasorn, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Diffuse dielectric behavior of (Bi_{0.5}Na_{0.5})Zr_{1-x}Ti_xO₃ lead-free ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 458, pp. 174-180, 2014.
 12. Wongsanmai, S., **Yimnirun, R.**, Laoratanakul, P., Effects of dopants on phase formation and microstructure of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 458, pp. 214-220, 2014.
 13. Sareein, T., Unruan, M., Ngamjarujana, A., Ananta, S., **Yimnirun, R.**, Dielectric relaxation time behavior of B-site hybrid-doped BaTiO₃ ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 458, pp. 56-63, 2014.

14. Rianyai, R., Potong, R., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Effect of barium titanate particle size on electrical properties of 0-3 barium titanate-portland cement composites, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 150, pp. 147-154, 2014.
15. Wongmaneerung, R., Jantaratana, P., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Phase formation, microstructure and magnetic properties of $(1-x)\text{BiFeO}_{3-x}(0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3)$ system, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 2299-2304, 2014.
16. Sratta, Y., Chandarak, S., Unruan, M., Kantha, P., Marungsri, B., **Yimnirun, R.**, Pojprapai, S., Effect of temperature on ferroelectric properties of bismuth ferrite-barium titanate, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 67-72, 2013.
17. Potong, R., Rianyai, R., Ngamjarrojana, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Chaipanich, A., Effect of particle size on dielectric properties and hysteresis behavior of 0-3 barium zirconate titanate-portland cement composites, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 131-137, 2013.
18. Jaiban, P., Jiansirisomboon, S., Watcharapasorn, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Thermal expansion behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 124-130, 2013.
19. Jaitanong, N., Vittayakorn, W.C., Zeng, H.R., Yin, Q.R., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Piezoelectric properties and domain configurations of PZT ceramic with NiO addition, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, pp. 95-101, 2013.
20. Kanchiang, K., **Yimnirun, R.**, Laosiritaworn, Y., The stochastic extraction of critical temperature in uniaxial anisotropic magnetic films: A finite size scaling analysis on harmonic order parameters, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 110-115, 2013.
21. Ketsuwan, P., Prasatkhetragarn, A., Ngamjarrojana, A., Ananta, S., **Yimnirun, R.**, Dielectric aging of Cr-doped PZT ceramics, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, pp. 67-74, 2013.
22. Uthaisar, C., Kantha, P., **Yimnirun, R.**, Pojprapai, S., Effect of sintering temperature of lead-free $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.46}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{(0.96-x)}\text{Sb}_{0.04}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics on piezoelectric properties, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 114-120, 2013.
23. Rianyai, R., Potong, R., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Chaipanich, A., Electromechanical coupling coefficient of 1-3 connectivity barium titanate-portland cement composites, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 148, pp. 138-144, 2013.

24. Phueththonglang, A., Marungsri, B., Oonsivilai, A., Kantha, P., **Yimnirun, R.**, Pojprapai, S., Effect of heat treatment on aging degradation of the piezoelectric properties of lead zirconate titanate, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, pp. 75-82, 2013.
25. Monnor, T., Laosiritaworn, Y., **Yimnirun, R.**, Towards a better understanding of relationship between preisach densities and polarization reversals on hysteresis characteristic, *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013.
26. Triamnak, N., **Yimnirun, R.**, Pokorny, J., Cann, D.P., Relaxor characteristics of the phase transformation in $(1 - X) \text{BaTiO}_{3-x} \text{Bi} (\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}) \text{O}_3$ perovskite ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 96, pp. 3176-3182, 2013.
27. Kanchiang, K., Pramchu, S., **Yimnirun, R.**, Pakawanit, P., Ananta, S., Laosiritaworn, Y., Probing local structure of pyrochlore lead zinc niobate with synchrotron x-ray absorption spectroscopy technique, *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, 2013.
28. Zillner, E., Paul, A., Jutimoosik, J., Chandarak, S., Monnor, T., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Lin, X.Z., Ennaoui, A., Dittrich, T., Lux-Steiner, M., Lattice positions of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles and thin films studied by synchrotron X-ray absorption near edge structure analysis, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, 2013.
29. Wongmaneerung, R., Ngamjarurojana, A., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Thermal expansion and polarization behavior in lead Titanate/Zinc Oxide nanocomposite ceramics, *Key Engineering Materials*, Vol. 547, pp. 107-113, 2013.
30. Bootchanont, A., Jutimoosik, J., Chandarak, S., Unruan, M., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A., Investigation of local structure in $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ system by synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S579-S582, 2013.
31. Prasatkhetragarn, A., Arthan, A., Jantaratana, P., Vittayakorn, N., Yotburut, B., **Yimnirun, R.**, Ferroelectromagnetic characteristic of Na-doped $0.75\text{BiFeO}_3\text{-}0.25\text{BaTiO}_3$ multiferroic ceramics, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S245-S248, 2013.
32. Prasatkhetragarn, A., **Yimnirun, R.**, Phase formation, electrical properties and morphotropic phase boundary of $0.95\text{Pb}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3\text{-}0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S91-S95, 2013.

33. Srisombat, L., Ananta, S., Singhana, B., Lee, T.R., **Yimnirun, R.**, Chemical investigation of $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ - doped barium titanate ceramics, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S591-S594, 2013.
34. Prasatkhetragarn, A., Muangkonkad, P., Aommongkol, P., Jantaratana, P., Vittayakorn, N., **Yimnirun, R.**, Investigation on ferromagnetic and ferroelectric properties of (La, K)-doped BiFeO_3 - BaTiO_3 solid solution, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S249-S252, 2013.
35. Jaiban, P., Jiansirisomboon, S., Watcharapasorn, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., High- and low-field dielectric responses and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S81-S85, 2013.
36. Paul, A., Paul, N., Jutimoosik, J., **Yimnirun, R.**, Rujirawat, S., Höpfner, B., Lauermann, I., Lux-Steiner, M., Mattauch, S., Böni, P., Change in interface magnetism of an exchange-coupled system due to the presence of nonmagnetic spacers, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 87, 2013.
37. Chandarak, S., Unruan, M., Prasatkhetragarn, A., **Yimnirun, R.**, Structural investigation of PZT-PNN and PZT-PZN probed by synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Ferroelectrics*, Vol. 455, pp. 117-122, 2013.
38. Pakawanit, P., Amonpattaratkit, P., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Synthesis and characterization of $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ nanopowders via a rapid vibro-milling technique, *Ferroelectrics Letters Section*, Vol. 40, pp. 85-93, 2013.
39. Ketsuwan, P., Prasatkhetragarn, A., Ngamjarrojana, A., Ananta, S., **Yimnirun, R.** Aging behavior of (Cr,Nb)-doped PZT ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 452, pp. 13-21, 2013.
40. Chandarak, S., Jutimoosik, J., Bootchanont, A., Unruan, M., Jantaratana, P., Priya, S., Srilomsak, S., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Local structure of magnetoelectric BiFeO_3 - BaTiO_3 ceramics probed by synchrotron X-Ray absorption spectroscopy, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 26, pp. 455-461, 2013.
41. Wongsanmai, S., Unruan, M., **Yimnirun, R.**, Dielectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})0.93\text{Li}_{0.07}\text{NbO}_3$ ceramics under compressive stress, *Ferroelectrics Letters Section*, Vol. 40, pp. 71-76, 2013.

42. Rianyo, R., Potong, R., Ngamjarurojana, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Chaipanich, A., Acoustic, dielectric and piezoelectric properties of 1-3 connectivity barium titanate-portland cement composites, *Ferroelectrics*, Vol. 452, pp. 76-83, 2013.
43. Wongmaneerung, R., Jantaratana, P., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Phase formation and magnetic properties of bismuth ferrite-lead titanate multiferroic composites, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 26, pp. 371-379, 2013.
44. Kanchiang, K., Siriprapa, P., **Yimnirun, R.**, Jiansirisomboon, S., Laosiritaworn, Y., X-ray absorption spectroscopy identification of Mn-doped $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 454, pp. 1-6, 2013.
45. Niamsee, K., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Khamman, O., Fabrication and characterization of lead nickel niobate-lead zirconate titanate ceramics by using two-stage sintering technique, *Ferroelectrics*, Vol. 455, pp. 163-168, 2013.
46. Potong, R., Rianyo, R., Ngamjarurojana, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A.S., Chaipanich, A., Acoustic and piezoelectric properties of 0-3 barium zirconate titanate-portland cement composites-effects of BZT content and particle size, *Ferroelectrics*, Vol. 455, pp. 69-76, 2013.
47. Jaitanong, N., Zeng, H.R., Li, G.R., Yin, Q.R., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Investigations on morphology and domain configurations in 0-3 lead magnesium niobate titanate-portland cement composites by SEM and PFM, *Ferroelectrics*, Vol. 455, pp. 111-116, 2013.
48. Pojprapai, S., Luo, Z., **Yimnirun, R.**, Frequency effect on electrical fatigue behaviour of lead zirconate titanate ceramics, *Electronics Letters*, Vol. 48, pp. 1062-1064, 2012.
49. Harnwungmoung, A., Kurosaki, K., Kosuga, A., Ishimaru, M., Plirdpring, T., **Yimnirun, R.**, Jutimoosik, J., Rujirawat, S., Ohishi, Y., Muta, H., Yamanaka, S., Enhancement of thermoelectric properties of CoSb_3 -based skutterudites by double filling of Tl and In, *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, 2012.
50. Unruan, M., Prasatkhetragarn, A., Laosiritaworn, Y., Ananta, S., Ngamjarurojana, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A., Measurement of thermal strain and total polarization estimation of lead zirconate titanate-lead zinc niobate ceramics, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp.5801-5805, 2012.

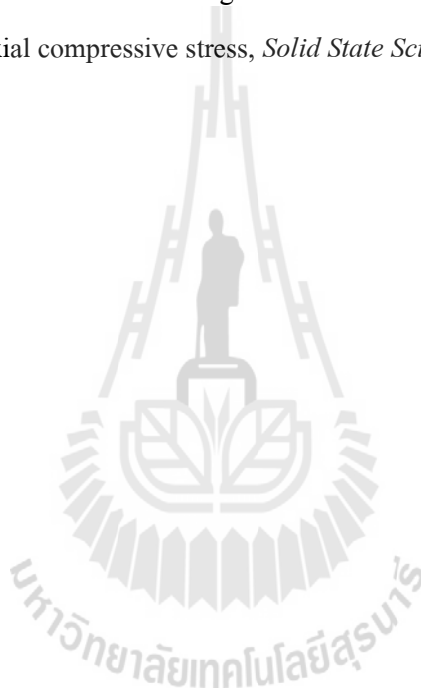
51. Tancharakorn, S., Tanthanuch, W., Kamonsutthipaijit, N., Wongprachanukul, N., Sophon, M., Chaichuay, S., Uthaisar, C., **Yimnirun, R.**, The first microbeam synchrotron X-ray fluorescence beamline at the Siam Photon Laboratory, *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 19, pp. 536-540, 2012.
52. Hunpratub, S., Thongbai, P., Yamwong, T., **Yimnirun, R.**, Maensiri, S., Effects of Mn doping on the dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO₃ Ceramics, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 25, pp. 1619-1622, 2012.
53. Paul, A., Paul, N., Trautmann, C., Mattauch, S., Jutimoosik, J., **Yimnirun, R.**, Rujirawat, S., Höpfner, B., Lauermann, I., Lux-Steiner, M., Böni, P., Direct manipulation of the uncompensated antiferromagnetic spins in exchange coupled system by GeV ion irradiation, *Applied Physics Letters*, Vol. 100, 2012.
54. Prasatkhetrarn, A., Kaowphong, S., **Yimnirun, R.**, Synthesis, structural and electrical properties of double perovskite Sr₂NiMoO₆ ceramics, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 107, pp. 117-121, 2012.
55. Unruan, M., Sareein, T., Chandarak, S., Hunpratub, S., Thongbai, P., Maensiri, S., **Yimnirun, R.**, Aging and stress-dependent dielectric properties of multiferroic bismuth ferrite ceramics, *Materials Letters*, Vol. 70, pp. 185-188, 2012.
56. Wongsanmai, S., Kanchiang, K., Chandarak, S., Laosiritaworn, Y., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Crystal structure and ferroelectric properties of Mn-doped ((K_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Li_{0.065})NbO₃ lead-free ceramics, *Current Applied Physics*, Vol. 12 pp. 418-421, 2012.
57. Sareein, T., Hu, W., Tan, X., **Yimnirun, R.**, The morphotropic phase boundary in the (1 - x)PbZrO_{3-x} [0.3Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-0.7PbTiO₃] perovskite solid solution, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 1774-1779, 2012.
58. Khamman, O., **Yimnirun, R.**, Sirikulrat, N., Ananta, S., Phase formation and transitions in the lead nickel niobate-lead zirconate titanate system, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. S17-S20, 2012.
59. Prasatkhetrarn, A., Yotburut, B., Triamnak, N., **Yimnirun, R.**, Cann, D.P., Synthesis and electrical properties of lead free (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BaTiO₃-Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 827-830, 2012.

60. Sirisathitkul, C., Chokprasombat, K., Harding, P., Chandarak, S., **Yimnirun, R.**, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of self-assembled nanoparticles synthesized from $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Pt}(\text{acac})_2$, *Journal of Nanomaterials*, 2012.
61. Potong, R., Rianyoi, R., Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Ferroelectric hysteresis behavior and dielectric properties of 1-3 lead zirconate titanate-cement composites, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. S267-S270, 2012.
62. Wongsanmai, S., Ananta, S., **Yimnirun, R.**, Effect of Li addition on phase formation behavior and electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead free ceramics, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 147-152, 2012.
63. Chaipanich, A., Potong, R., Rianyoi, R., Jareansuk, L., Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Dielectric and ferroelectric hysteresis properties of 1-3 lead magnesium niobate-lead titanate ceramic/Portland cement composites, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. S255-S258, 2012.
64. Laosiritaworn, Y., Kanchiang, K., **Yimnirun, R.**, Monte Carlo investigation of critical properties of ferroelectric films: The DIFFOUR Hamiltonian framework, *Ferroelectrics*, Vol. 420, pp. 37-43, 2011.
65. Laosiritaworn, Y., Kanchiang, K., **Yimnirun, R.**, Finite size scaling of hysteresis behavior: Monte carlo simulation on DIFFOUR model, *Ferroelectrics*, Vol. 425, pp. 72-81, 2011.
66. Chandarak, S., Pojprapai, S., Srilomsak, S., Jantaratana, P., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Magnetoelectric properties of Cu- and Mn-doped 0.75BiFeO_3 - 0.25BaTiO_3 multiferroic ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 419, pp. 70-75, 2011.
67. Laosiritaworn, W., Wongsanmai, S., **Yimnirun, R.**, Laosiritaworn, Y., Artificial-Neural-Network modeling of the compressive uniaxial stress dependence of ferroelectric hysteresis: An application to soft lead zirconate titanate ceramics, *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 6, pp. 5996-6002, 2011.
68. Chandarak, S., Jutimoosik, J., Pojprapai, S., Srilomsak, S., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Monnor, T., Synchrotron X-ray absorption study of Cu and Mn doped BiFeO_3 - BaTiO_3 multiferroic ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 422, pp. 23-29, 2011.

69. Jarupoom, P., Patterson, E., Gibbons, B., Rujijanagul, G., **Yimnirun, R.**, Cann, D., Lead-free ternary perovskite compounds with large electromechanical strains, *Applied Physics Letters*, Vol. 99, 2011.
70. Murali, S., Prasertpalichat, S., Huang, C.C., Cann, D., **Yimnirun, R.**, Conley, J.F., Conductivity measurement of ZnO nanowires using the powder-solution- composite technique, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 158, pp. G211-G216, 2011.
71. Rianyoi, R., Potong, R., Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of 0-3 barium titanate-Portland cement composites, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 104, pp.661-666, 2011.
72. Thongon, A., Choopun, S., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Laosiritaworn, Y., Monte carlo simulations of powder size reduction during mechanical milling process: An application to MgO, *Ferroelectrics*, Vol. 414, pp. 127-132, 2011.
73. Prasatkhetragarn, A., Saenarpa, R., Yotburut, B., Ketsuwan, P., Sareein, T., Ananta, S., **Yimnirun, R.**, Investigations on morphology and ferroelectric properties of NaNbO₃-PbTiO₃ composite ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 416, pp. 40-46, 2011.
74. Kanchiang, K., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Laosiritaworn, Y., The fourier analysis of ferromagnetic hysteresis properties in two dimensional ising model, *Ferroelectrics*, Vol. 414, pp. 133-139, 2011.
75. Laosiritaworn, W., Wongdamnern, N., **Yimnirun, R.**, Laosiritaworn, Y., Concurrent artificial neural network modeling of single-crystal and bulk-ceramics ferroelectric-hysteresis: An application to barium titanate, *Ferroelectrics*, Vol. 414, pp. 90-96, 2011.
76. Dechakupt, T., Tangsritrakul, J., Ketsuwan, P., **Yimnirun, R.**, Microstructure and electrical properties of niobium doped barium titanate ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 415, pp. 141-148, 2011.
77. Wongsanmai, S., Ananta, S., Unruan, M., **Yimnirun, R.**, Effects of uniaxial stress on dielectric properties of lithium modified potassium sodium niobate ceramics, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, pp. 2862-2864, 2011.

78. Chaipanich, A., Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Effect of carbon addition on the ferroelectric hysteresis properties of lead zirconate-titanate ceramic-cement composites, *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 1181-1184, 2011.
79. Srisombat, L.-O., Ananta, S., Randall Lee, T., **Yimnirun, R.**, Chemical changes of PNN ceramics induced by ion bombardment and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. S82-S85, 2011.
80. Sareein, T., Baipaywad, P., Chaiammad, W., Ngamjarrojana, A., Ananta, S., Tan, X., **Yimnirun, R.**, Dielectric aging behavior in A-site hybrid-doped BaTiO₃ ceramics, *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. S90-S94, 2011.
81. Laoratanakul, P., **Yimnirun, R.**, Wongsaenmai, S., Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics, *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. S161-S166, 2011.
82. Rianyai, R., Potong, R., Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Ngamjarrojana, A., Chaipanich, A., Dielectric and ferroelectric properties of 1-3 barium titanate-Portland cement composites, *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. S48-S51, 2011.
83. Srisombat, L., Wongmaneerung, R., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Surface characterisation of the corundum-route lead magnesium niobate ferroelectric ceramics, *Advanced Materials Research*, Vol. 194-196, pp. 2046-2049, 2011.
84. Wongmaneerung, R., Choopan, S., **Yimnirun, R.**, Ananta, S., Dielectric properties of PbTiO₃/ZnO ceramic nanocomposites obtained by solid-state reaction method, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 3547-3552, 2011.
85. Chandarak, S., Ngamjarrojana, A., Srilomsak, S., Laoratanakul, P., Rujirawat, S., **Yimnirun, R.**, Dielectric properties of BaTiO₃-Modified BiFeO₃ ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 410, pp. 75-81, 2011.
86. Srinoi, S., Kanchiang, K., Laosiritaworn, W., **Yimnirun, R.**, Laosiritaworn, Y., Ferroic hysteresis modeling, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 131, pp. 202-218, 2011.
87. Unruan, M., Prasatkhetragarn, A., **Yimnirun, R.**, Guo, R., Bhalla, A., Estimation of total polarization and thermal expansion behavior in PZT-PCN ceramics, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 131, pp. 140-146, 2011.

88. Jaitanong, N., **Yimnirun, R.**, Chaipanich, A., Effect of compressive stress on the ferroelectric hysteresis behavior in 0-3 PMN-PT/cement composites, *Ferroelectrics Letters Section*, Vol. 38, pp.11-17, 2011.
89. Pattanaboonmee, N., Ramasamy, P., **Yimnirun, R.**, Manyum, P., A comparative study on pure, l-arginine and glycine doped ammonium dihydrogen orthophosphate single crystals grown by slow solvent evaporation and temperature-gradient method, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 314, pp. 196-201, 2011.
90. Putjuso, T., Manyum, P., **Yimnirun, R.**, Yamwong, T., Thongbai, P., Maensiri, S., Giant dielectric behavior of solution-growth CuO ceramics subjected to dc bias voltage and uniaxial compressive stress, *Solid State Sciences*, Vol. 13, pp. 158-162, 2011.



- ชื่อ ดร. เมืองใจ อุ่นเรือน
- ตำแหน่ง นักวิจัยหลักปริญญาเอก สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- สถานที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลสุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
- Email Address: muangjaiunruan@yahoo.com
- การศึกษา 2006 B.S. (Materials Science) (Second-Class Honor), Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
- 2010 Ph.D. (Materials Science), Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
- รางวัล
1. Industrial and Research Projects for Undergraduate Students (IRPUS) scholarship by The Thailand Research Fund (TRF) (2005)
 2. Outstanding Undergraduate Student Award from Faculty of Science, Chiang Mai University (2006)
 3. The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (RGJ) scholarship by The Thailand Research Fund (TRF) (2008-2010)
- ผลงานวิจัยบางส่วน
1. S. Wongsanmai, S. Ananta, **M. Unruan** and R. Yimnirun, "Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lithium Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics" *Physica B* **406**, pp 2862-2864 (2011).
 2. **Muangjai Unruan**, Teerawat Monnor, Orawan Khamman, Wanwilai Chaisan, Supon Ananta, Rewadee Wangmaneeung and Rattikorn Yimnirun, "Dielectric Properties of Complex Perovskite PZBT-PMNT Ceramic Under Compressive Stress" *Modern Physics Letters B* **25(31)**, pp 2391-2398 (2011).
 3. **Muangjai Unruan**, Anurak Prasatkhetragarn, Rattikorn Yimnirun, Ruyan Guo and Amar Bhalla, Estimation of Total Polarizations and Thermal Expansion Behavior in PZT-PCN Ceramics" *Integrated Ferroelectrics*, in press (2011).
 4. **M. Unruan**, S. Sareein, S. Chandarak, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri and R. Yimnirun, "Aging and Stress-Dependent Dielectric Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Ceramics" *Materials Letters*, under Revision (2011).