

ปณณวิษณุ ทิพย์สวัสดิ์ : สมดุลความบกพร่องแบบจุดของความบกพร่องแบบผู้ให้ใน
ซีเรียมออกไซด์ (POINT-DEFECT EQUILIBRIA OF DONORS-TYPE DEFECTS IN
CERIUM (IV) OXIDE). อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริโชค จิงถาวรณ, 81
หน้า.

ซีเรียมออกไซด์/ โพลารอนขนาดเล็ก/ ความบกพร่องแบบจุด/ ผู้ให้/ โลคอลไลเซชัน/ สมบัติการ
ขนส่งอิเล็กตรอน

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการศึกษสมบัติการขนส่งและการโลคอลไลเซชันของ
อิเล็กตรอนในซีเรียมออกไซด์ซึ่งถูกอธิบายด้วยทฤษฎีการกระโดดของโพลารอนโดยซีเรียม
ออกไซด์เจือแทนทาลัมและทั้งสแตนถูกเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ความเข้มข้นระหว่าง
 $0.0005 < x < 0.004$

การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ยืนยันความ
บริสุทธิ์ของสารตัวอย่างโดยปราศจากเฟสเจือปน แลตทิซพารามิเตอร์จากการทดลองและการ
จำลองจากกลไกการชดเชยของความบกพร่องมีแนวโน้มที่สอดคล้องกัน โดยที่กลุ่มตัวอย่างที่ถูก
เจือโดยแทนทาลัมแสดงการหดตัวของแลตทิซพารามิเตอร์ ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ของสาร
ตัวอย่างที่เจือด้วยทั้งสแตนนั้นขยายตัวเมื่อความเข้มข้นการเจือเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงของแลต
ทิซพารามิเตอร์นั้นเกิดจากการมีอยู่ของอะตอมเจือปนและกลไกการชดเชยของความบกพร่อง
อย่างไรก็ตามความคลาดเคลื่อนระหว่างการผลจากการทดลองและผลจากการจำลองนั้นมีความ
เป็นไปได้ที่มาจากความเสียหายไปของความเข้มข้นของ Ce^{3+} ในขั้นตอนการจำลองแลตทิซพารามิ
เตอร์ สมมติฐานนี้ถูกสนับสนุนโดยผลการวิเคราะห์ปริมาณ Ce^{3+} ซึ่งอัตราส่วนความเข้มข้น
ระหว่าง Ce^{3+} และอะตอมผู้ให้แสดงผลที่ต่ำกว่าการคาดการณ์ในแบบจำลองการชดเชยของความ
บกพร่อง สำหรับการหายไปของความเข้มข้นของ Ce^{3+} นั้นมีข้อสมมติฐานว่าเกิดจากการที่บางส่วน
ของอิเล็กตรอนจากไอออนของ Ce^{3+} ถูกชดเชยด้วยความบกพร่องประจุบวกชนิดอื่น
ตัวอย่างเช่น ความบกพร่องของออกซิเจนแบบแทรก

รูปแบบของความบกพร่องที่เกิดในซีเรียมออกไซด์เจือแทนทาลัมและทั้งสแตนแสดงให้เห็น
เห็นว่าโพลารอนขนาดเล็กนั้นจะอยู่ตำแหน่งใกล้เคียงกับอะตอมแทนทาลัมในรูปแบบ
 $(Ce'_{Ce} - Ta_{Ce})^0$ ในขณะที่ในตัวอย่างไม่ทั้งสแตนโพลารอนชนิดเล็กสองอะตอมนั้นจะอยู่ที่ตำแหน่ง
ถัดไปที่ใกล้เคียงกับอะตอมทั้งสแตน $(2Ce'_{Ce} - W_{Ce})^0$ ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นชัดเจนถึงการมีอยู่ของ
โพลารอนขนาดเล็กในซีเรียมออกไซด์ประเภทอื่นและยังเน้นชัดถึงอันตรกิริยาระหว่างโพลารอน
ขนาดเล็กและอะตอมของสารเจือปนแบบผู้ให้ การวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์

เอกสารผู้ให้แสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ในกราฟแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าของสารกลุ่มแทนทาลัมแสดงการมีกลไกการนำไฟฟ้าสองกลไก ที่อุณหภูมิต่ำจะมีกลไกการนำไฟฟ้าของสารเจือปน และที่อุณหภูมิสูงขึ้นหรือมากกว่า 150 K จะมีกลไกการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการกระโดดของโพลาโรนขนาดเล็ก พลังงานกระตุ้นของโพลาโรนขนาดเล็กถูกคำนวณผ่านการคำนวณเชิงเส้น และพล็อตพลังงานกระตุ้นเทียบกับประจุของผู้ให้ (Δq) โดยพลังงานกระตุ้นสูงสุดของโพลาโรนขนาดเล็กเท่ากับ $\sim 66 \pm 20$ มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ยิ่งไปกว่านั้นข้อสันนิษฐานเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโพลาโรนชนิดเล็กและอะตอมผู้ให้นั้นถูกยืนยันเมื่อพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างทั้งอะตอมทั้งสองชนิด ซึ่งพบว่าเมื่อประจุของผู้ให้มีความมากขึ้น ผลจากพลังงานยึดเหนี่ยวจะมีอำนาจเหนือกว่าผลจากพลังงานกระตุ้นของโพลาโรนขนาดเล็ก ข้อสรุปจากผลการทดลองทั้งหมดนั้นให้เหตุผลสอดคล้องกันว่าอันตรกิริยาของคู่อิออนระหว่างโพลาโรนขนาดเล็กและอะตอมเจือปนแบบผู้ให้นั้นมีผลอย่างมีนัยยะสำคัญต่อการเคลื่อนที่ของโพลาโรนขนาดเล็ก



สาขาวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนักศึกษา

[Signature]

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

[Signature]

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

[Signature]

PANNAWIT TIPSAWAT : POINT-DEFECT EQUILIBRIA OF DONORS-
TYPE DEFECTS IN CERIUM (IV) OXIDE. THESIS ADVISOR : ASSOC.
PROF. SIRICHOK JUNGTHAWAN, Ph.D. 81 PP.

CERIUM DIOXIDE/ SMALL POLARON/ POINT-DEFECT/DONORS/
LOCALIZATION/ TRANSPORT PROPERTIES

This work is aiming to understand electron transport and localization of n-type CeO_2 where the small polaron theory mainly contributes to charge transport mechanism. N-type CeO_2 was achieved by donor impurities doping. The donors (Ta and W) doped CeO_2 were prepared by solid-state reaction route with doping concentration limited to dilute regime $0.005 < x < 0.004$.

The purity of obtained ceramic samples was identified using x-ray diffraction while the result showed no observable diffraction of secondary phase. The lattice parameter from x-ray diffraction was compared with the calculated lattice parameter from defect compensation mechanism. The experiment and calculated parameter were in good agreement where Ta doped ceria is distorted as increasing doping concentration and W doped ceria showed expansion trend. This is because the presence of impurities and defect compensation play a role in lattice evolution. However, the deviation of lattice parameter may due to the lack of Ce^{3+} concentration. This is supported by the analysis of Ce^{3+} where both Ta and W doped ceria have ratio between Ce^{3+} and donor impurities lower than expected value from our model. We suggested that the Ce^{3+} ions

are partially compensated with other effective positive defect species such as oxygen interstitial.

The defect formation showed that small polaron localizes at nearest neighbor of Ta as $(\text{Ce}'_{\text{Ce}} - \text{Ta}^{\bullet}_{\text{Ce}})^0$ while two small polarons are sitting near each other at nearest position to W^{6+} ions as $(2\text{Ce}'_{\text{Ce}} - \text{W}^{\bullet\bullet}_{\text{Ce}})^0$. This clarifies the existence of small polaron in n-type CeO_2 and emphasizes the hypothesis of interaction between small polaron and donor impurities. In conductivity analysis, donor doped ceria exhibited thermally activated conductivity. Ta doped ceria's conductivity is linear line with two slopes mean two different thermally activated process where the low and high temperature regimes are impurity conduction and small polaron hopping, respectively. The individually activation energy of small polaron is obtained by the linear fitting of activation energy against effective charge of donor where the upper bound for hopping energy of small polaron is 66 ± 20 meV. Moreover, the binding energy between small polaron and donor impurities is dominant as effective charge increasing. Eventually, all results support the hypothesis that small polaron itinerant is strongly affecting by Coulomb interaction between small polaron and donor impurities.

School of Physics

Academic Year 2018

Student's Signature



Advisor's Signature



Co-advisor's Signature

