

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การระบุโครงสร้างเฉพาะส่วนของสารประกอบออกไซด์เฟอร์โรอิเล็กทริกบางสารโดยการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	
ผู้เขียน	นางสาวกนกวรรณ กรรเชียง	
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษา	รศ. ดร. ขงยุทธ เหล่าศิริถาวร	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	รศ. ดร. รัตติกร ยี่มนิรันธ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ. ดร. สุภาพ ฐพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างเฉพาะส่วนของแมงกานีสเจือในสารบิสมาทแลนทานัมไทเทเนต ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ หรือ BLT) และแมงกานีสเจือในสารโพแทสเซียมโซเดียมลิเทียมไนโอเบต ($((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Li}_{0.065})\text{NbO}_3$ หรือ KNNL) ด้วยการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สำหรับแมงกานีสเจือในสารบิสมาทแลนทานัมไทเทเนต จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการจำลองตำแหน่งของแมงกานีสกับการทดลองพบว่า Mn^{4+} เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Ti^{4+} จากนั้นทำการแปลงฟูเรียร์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของแมงกานีสเปรียบเทียบกับไทเทเนียมพบว่าระยะห่างระหว่าง Mn^{4+} กับ O^{2-} ในแนว ab -axis มีค่าใกล้เคียงกันและลดลงเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าแมงกานีสทำให้สารบิสมาทแลนทานัมไทเทเนตลดความเป็นออร์โทโรมบิก สำหรับแมงกานีสเจือในสารโพแทสเซียมโซเดียมลิเทียมไนโอเบต จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการจำลองตำแหน่งของแมงกานีสกับการทดลองพบว่า Mn^{3+} เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Nb^{5+} จากนั้นทำการคำนวณโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปอันเนื่องมาจากการแทนที่ของแมงกานีสด้วยทฤษฎีเคออสติกฟังก์ชันนอลพบว่าเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่ระยะห่างระหว่าง Mn^{3+} กับ O^{2-} ที่มากที่สุดในแนว c -axis จากนั้นทำการเปรียบเทียบการแปลงฟูเรียร์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของแมงกานีสพบว่าระยะห่างระหว่าง Mn^{3+} กับ O^{2-} ในแนว ab -axis และแนว c -axis มีค่าใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือแมงกานีสเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาโครงสร้างเฉพาะส่วนและพลังงานการเกิดสารเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) ซึ่งเตรียมโดยวิธีสารตั้งต้นออกไซด์ตำแหน่ง B -site ที่ความดันบรรยากาศ ด้วยการวิเคราะห์

สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และการคำนวณทฤษฎีเคมิคัลฟิงชันนอล จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการจำลองตำแหน่งของสังกะสีกับการทดลองพบว่า Zn^{2+} เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Nb^{5+} จากการวิเคราะห์การแปลงฟูเรียร์ของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสังกะสีพบว่าระยะระหว่าง Zn^{2+} กับ Pb^{2+} ในเฟสไฟโรคลอร์มากกว่าเฟสเพอรอฟสไกต์ จากการคำนวณทฤษฎีเคมิคัลฟิงชันนอลจากข้อมูลการกระจายตัวของอะตอมรอบอะตอมของซิงค์ พบว่าพลังงานการเกิดปฏิกิริยาเคมีของโครงสร้างไฟโรคลอร์สูงกว่าโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ซึ่งมีอิทธิพลมาจากการจัดวางของพันธะโคvalent ของอะตอมของ Pb^{2+} และอันตรกิริยาระหว่างพันธะโคvalent ของอะตอมของ Pb^{2+} กับอะตอมของ Zn^{2+} เป็นสาเหตุของความไม่เสถียรในการเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในสารเลดซิงค์ไนโอเบต



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Thesis Title	Identification of Local Structures in Some Ferroelectric Oxide Compounds by X-ray Absorption Spectrum Analysis	
Author	Ms. Kanokwan Kanchiang	
Degree	Doctor of Philosophy (Applied Physics)	
Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Yongyut Laosiritaworn	Advisor
	Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Co-advisor

ABSTRACT

In this thesis, the local structure distortions of Mn-doped $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) ceramics and Mn-doped $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Li}_{0.065})\text{NbO}_3$ (KNNL) ceramics were investigated using x-ray absorption spectroscopy analysis both the x-ray absorption near-edge structure (XANES) and the extended x-ray absorption fine structure (EXAFS). For Mn-doped BLT, Mn *K*-edge XANES spectra were simulated at different locations of Mn in BLT and compared to experimental. The result confirms Mn^{4+} substituting on Ti^{4+} octahedral site. Furthermore, EXAFS Fourier transform was examined and Mn *K*-edge of Mn-doped BLT was compared to Ti *K*-edge of BLT in *r*-space. The result shows radial distances between Mn^{4+} and O^{2-} ions in *ab*-axis are almost the same and decrease with increasing Mn-doping contents. This implies that the doping Mn atom reduces the orthorhombicity. For Mn-doped KNNL, Mn *K*-edge XANES spectra were simulated at different locations of Mn in KNNL and compared to experimental. The result confirms Mn^{3+} substituting on Nb^{5+} octahedral site. From the structural relaxation using the density functional theory (DFT), the oxygen vacancy produces in the longest radial distance between Mn^{3+} and O^{2-} in *c*-axis. From Mn *K*-edge EXAFS Fourier transform comparison in *r*-space, the radial distances between Mn^{3+} and O^{2-} are more the same in both *ab*- and *c*-axis with increasing Mn-doping contents.

Additionally, the local structure configuration and the formation energy of lead zine niobate (PZN), synthesized via *B*-site oxide precursor route in atmospheric pressure, was investigated by employing a combination of the experimental x-ray absorption spectroscopy analysis and the theoretical density functional calculation. The Zn *K*-edge XANES were simulated and compared to experimental, which indicate the PZN ceramic is in pyrochlore phase having Zn^{2+} substituted on Nb^{5+} octahedral site. Afterwards, the EXAFS analysis was performed to extract the bond length information between Zn^{2+} and its neighboring atoms. From the EXAFS fitting, the bond length between Zn^{2+} and Pb^{2+} in the pyrochlore phase was found to be longer than the previously reported bond length in the perovskite phase. Furthermore, with the radial distribution information of neighboring atoms around Zn^{2+} , the formation energies along the precursor-to-pyrochlore and precursor-to-perovskite reaction paths were calculated using the density functional theory (DFT). The calculated results show that the formation energy of the perovskite phase is noticeably higher than that of the pyrochlore phase, which is influenced by the presence of energetic Pb^{2+} lone pair, as the perovskite phase has shorter Zn^{2+} to Pb^{2+} bonding. This therefore suggests the steric hindrance of Pb^{2+} lone pair and the mutual interactions between Pb^{2+} lone pair and Zn^{2+} are main causes of the instability of lead zinc niobate in the perovskite structure.