



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์
ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์
Room Temperature Ferromagnetic in Transition metal dope Tin Oxides
Semiconductors: Toward Spintronic Technology

โดย ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข

กรกฎาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์
ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์
Room Temperature Ferromagnetic in Transition metal dope Tin Oxides
Semiconductors: Toward Spintronic Technology

ผู้วิจัย สังกัด

ดร. ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880056

ชื่อโครงการ : สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์
ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์

ชื่อนักวิจัย : ดร.ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ระยะเวลาโครงการ: 1 ปี

ศัพท์สำคัญ : สารกึ่งตัวนำแม่เหล็กแบบเจือจาง / ออโตคอมบัสชัน / โลหะทรานซิชัน /
ทินออกไซด์ / อนุภาคนาโน

ได้เตรียมผงอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ TM คือ Cr และ Co มี $x \leq 0.015$ เมื่อ TM คือ Fe มี $x \leq 0.30$ โดยเทคนิคออโตคอมบัสชัน อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ ไม่มีโครงสร้างของโลหะออกไซด์อื่นเจือปน มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5 - 20 nm อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบช่องว่างแบบตรง มีพลังงานแถบช่องว่างอยู่ระหว่าง 3.2 eV ถึง 3.8 eV โลหะทรานซิชัน TM ทุกอะตอมเข้าไปแทนที่โลหะ Sn ในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ โดยโลหะ Cr โลหะ Co และโลหะ Fe มีเลขออกซิเดชัน +4, +2 และ +3 ตามลำดับ

ณ อุณหภูมิห้อง อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน และอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซน์ที่ 600 °C มีความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกดี มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.039 μ_B/Cr ขณะที่อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องได้ดีเมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อนุภาคนาโนทินออกไซด์เจือด้วยโลหะ Fe เมื่อปริมาณโลหะ Fe มากกว่า 0.015 atomic% ส่วนมากแสดงสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก เฉพาะ $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ เท่านั้นที่แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C แสดงสมบัติเหล็กดีที่สุด มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.256 μ_B/Fe

ABSTRACT

Project Code: MRG4880056

Project TITLE: Room Temperature Ferromagnetic in Transition metal dope Tin Oxides
Semiconductors: Toward Spintronic Technology

Investigator: TAWEESEK SUDYODASUK, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University

Project Period: 1 year

KEYWORDS : DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR / AUTOCOMBUSTION /
TRANSITION METAL / TIN OXIDE / NANOPARTICLES

The $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles samples (TM = Cr and Co with $x \leq 0.015$ and Fe with $x \leq 0.30$) were prepared by the autocombustion technique. All samples exhibit a single SnO_2 rutile phase without any trace of an impurity phase. The average crystallite size is in range of 5 - 20 nm. They are the direct transition semiconductor with the band gap energy of 3.2 - 3.8 eV. The oxidation state of the doped transition metals in the SnO_2 matrix is +4, +2, and +3 for Cr, Co, and Fe, respectively. The $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles show weak ferromagnetic-like behavior at room temperature. The magnetization of $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles calcined at 600 °C exhibited a saturation magnetization of 0.039 μ_B/Cr . While the $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ sample show good ferromagnetism when calcined at 700 °C. Almost the high level dope Fe ($x > 0.015$) samples show a superparamagnetic characteristic. Only $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticle exhibited ferromagnetism at room temperature. The $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticle calcined at 500 °C has good magnetic properties with high saturation magnetization of 0.256 μ_B/Fe .

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เซมิคอนดักเตอร์เจือสารแม่เหล็ก (Dilute Magnetic Semiconductor, DMS) กำลังได้รับความสนใจศึกษาอย่างมาก ในช่วง 4-5 ปีที่ผ่านมา เนื่องจากวัสดุ DMS สามารถแสดงสมบัติได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และเฟอร์โรแมกเนติกในตัวเดียวกัน ซึ่งจะใช้เป็นองค์ประกอบสำคัญของเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบใหม่ ที่อาศัยสปินของพาหะ (charge carriers spin) ในการควบคุมลอจิก (logic) และพร้อมกันนั้นสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่เกิดจากจัดเรียงตัวของสปิน ภายใต้การกระตุ้นจากสนามแม่เหล็ก สนามไฟฟ้า หรือว่าแสง สำหรับเทคโนโลยีการจัดเก็บข้อมูล เทคโนโลยีที่เรารู้จักกันในนาม “สปินทรอนิกส์ (spintronic)” ซึ่งจะเป็นความหวังใหม่สำหรับการพัฒนาเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีคอมพิวเตอร์ และเทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกัน สำหรับข้อดีของไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์ คือ สามารถถ่ายโอน ประมวลผล และจัดเก็บข้อมูล ได้หลายล้านบิตพร้อมกัน ภายในอุปกรณ์ชิ้นเดียวกัน ทำให้อุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพการทำงานสูง ใช้พลังงานต่ำ ในขณะที่ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน มีส่วนที่ถ่ายโอน ประมวลผล ซึ่งใช้หลักการของการไหลของอิเล็กตรอน และส่วนจัดเก็บข้อมูล เป็นคนละชนิดกัน หรือแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ทำให้มีข้อจำกัดในเรื่องของประสิทธิภาพการทำงาน อีกทั้งตามกฎของมัวร์ (Moore's Law) ที่กล่าวไว้ว่าจำนวนของทรานซิสเตอร์ (ที่ใช้หลักการของการไหลของอิเล็กตรอน) ในคอมพิวเตอร์ชิป จะเพิ่มขึ้นสองเท่า ในทุกๆ 18 เดือน กำลังจะถึงจุดที่ถดถอย เนื่องจากในปัจจุบันเทคโนโลยีการขีดเส้นลวดบาง (photolithography) ก็กำลังจะถึงขีดสุดของเทคโนโลยีนี้ ทำให้ไม่สามารถเพิ่มจำนวนของทรานซิสเตอร์ลงไปในชิปได้ตามกฎของมัวร์ ส่งผลให้ไม่สามารถพัฒนาหรือเพิ่มขีดความสามารถของการประมวลผลของไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้มากไปกว่านี้เท่าไรนัก เป็นผลให้ในปัจจุบันได้มีการหันมาสนใจศึกษา เพื่อหาเทคโนโลยีใหม่ที่สามารถเพิ่มขีดความสามารถของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชิป โดยมุ่งเน้นไปที่ไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์ ที่มีวัสดุ DMS เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งก่อนที่จะสามารถนำเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์มาใช้งานได้จริง จะต้องทำการพัฒนาหรือค้นหาวัด DMS ที่สามารถแสดงสมบัติได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และเฟอร์โรแมกเนติก ที่มีอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature, T_C) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง และจะต้องเข้าใจฟิสิกส์ของสมบัติที่วัสดุ DMS แสดงทั้งหมดให้ได้อีกก่อน วัสดุที่กำลังได้รับความสนใจมีอยู่ 2 กลุ่ม คือ (1) กลุ่มออสตฐานเซมิคอนดักเตอร์แกเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) หรืออินเดียมอาร์เซไนด์ (InAs) และ (2) กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ เช่น ZnO TiO_2 หรือ SnO_2 ซึ่งทั้งสองกลุ่มนี้เป็นสารเซมิคอนดักเตอร์ที่รู้จักกันดี แนวทางที่จะทำให้สารเซมิคอนดักเตอร์ทั้งสองกลุ่มนี้แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ทำได้โดยการแทนที่โลหะหลักในสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ด้วยโลหะทรานซิชันอนุกรมที่ 1 (TM) เช่น Co, Mn, หรือ Fe เป็นต้น โดยแทนที่ในปริมาณที่เจือจาง วัสดุ DMS กลุ่มแรก มีการศึกษาต่อเนื่องมาก่อนหน้ากลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ หลายปี แต่พบว่ามีอุณหภูมิคูรี T_C ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องอยู่มาก อีกทั้งการขึ้นรูปให้อยู่ในรูปของฟิล์มบาง (เพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง) ยังทำได้ยากและต้นทุนสูง รวมทั้งยังมีปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากอาร์เซนิกเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต จึงทำให้มีการหันมาสนใจศึกษาสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์อย่างจริงจัง ซึ่งสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์กลุ่มนี้มีการผลิตจริงแล้วในอุตสาหกรรม ทำให้การพัฒนาเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์มีความเป็นไปได้ง่ายมากขึ้น โดยการอาศัยองค์ความรู้เดิมด้านเทคโนโลยีออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ที่มีอยู่แล้วรวมเข้ากับองค์ความรู้ใหม่เทคโนโลยีสปินทรอนิกส์ที่กำลังได้รับการพัฒนาขึ้นมา อีกทั้งจากการคำนวณทางทฤษฎีและการทดลองจริง แสดงให้เห็นว่าวัสดุ DMS กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ มีอุณหภูมิคูรีสูงกว่าอุณหภูมิห้อง สำหรับวัสดุ DMS กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ที่ได้รับการสนใจศึกษาเป็นกันอย่างมากก่อนหน้านี้ ในช่วง 2 – 3 ปี คือ ระบบ TM-doped ZnO และ TM-doped TiO_2 ซึ่งมีการรายงานทั้งที่พบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องหรือเหนือกว่าอุณหภูมิห้อง แต่ในกลุ่มที่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกก็ยังมีคุณสมบัติสับสนเกิดขึ้น กล่าวคือ สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่พบนั้น อาจไม่ได้เกิดจากวัสดุ DMS ที่เตรียมได้ แต่อาจเนื่องมาสิ่งเจือปนจากการที่โลหะ TM ที่ไม่สามารถเข้าไปแทนที่

โลหะหลักในโครงผลึกได้ โดยที่โลหะ TM อาจอยู่ในรูปอะตอมเดี่ยวหรืออยู่เป็นกลุ่มคลัสเตอร์ (cluster) ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ที่มีการแทนที่ด้วยโลหะ TM ให้มีความบริสุทธิ์ (มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียว) ยังมีข้อจำกัดอยู่ และที่ผ่านมา ระบบ TM-doped SnO_2 ยังมีการศึกษากันอยู่น้อยมาก (น้อยกว่า 5 เรื่อง) ทั้งที่สารประกอบ SnO_2 แสดงสมบัติเซมิคอนดักเตอร์ที่ดี และมีความเป็นไปได้ในเชิงอุตสาหกรรมสูง จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาวิธีการเตรียมและการแสดงสมบัติสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิห้องหรือสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียว (single phase) เพื่อให้ได้องค์ประกอบของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่เหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุหลักในเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์ เทคนิคที่เลือกใช้สำหรับเตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 คือ โซลเจล ข้อดีของเทคนิคโซลเจลที่เลือกใช้ เมื่อเทียบกับเทคนิค solid-state reaction คือ สามารถเตรียมสารประกอบให้มีองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกตามที่ต้องการได้ดีกว่า โดยใช้อุณหภูมิอบผนึก (sintering temperature) ต่ำกว่า ($< 1000^\circ\text{C}$) อีกทั้งขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และมีลักษณะสม่ำเสมอ

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อเตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) โดยเทคนิคโซลเจล ให้ได้โครงสร้างผลึกชนิดเดียว (single phase)
2. เพื่อศึกษาการแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิห้องหรือเหนือกว่าอุณหภูมิห้อง และอธิบายเหตุผลของการแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่เตรียมได้

3. ระเบียบวิธีวิจัย

1. เตรียมสารประกอบเตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.02$) โดยเทคนิคโซลเจล โดยเริ่มต้นจากสารละลายของสารประกอบเกลือคลอไรด์ ไนเตรต หรืออะซิเตตของโลหะ (โซล) แล้วทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแห (เจล) โดยใช้กรดซิตริก (Citric acid) และเอทิลีน ไกลคอล (ethylene glycol) เป็นลิแกนด์ และตัวเชื่อม ตามลำดับ จากนั้นจึงเผาอบผนึกเจลที่เตรียมได้ ที่อุณหภูมิประมาณ 500°C เพื่อกำจัดองค์ประกอบอื่นที่ไม่ต้องการออกไป และเพื่อให้เกิดโครงสร้างผลึกของสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ที่ต้องการ
2. ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.02$) ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder X-ray Diffraction, PXRD) และทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้เทคนิค Rietveld refinement
3. ทำการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.02$) ที่เตรียมได้โดยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM) และศึกษาองค์ประกอบของสารประกอบที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค Energy X-ray dispersive spectroscopy (EDS) ซึ่งสามารถทำได้พร้อมกับทำการศึกษารูปร่างระดับจุลภาค
4. ทำการศึกษสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.02$) ที่เตรียมได้โดย (ก) วัฏจักรฮิสเทรีซิส (Hysteresis loop) ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เครื่อง Vibrating sample magnetometer (VSM) (ข) วัฏสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกโดยใช้เครื่อง Ferromagnetic resonance spectrometer (FMR) และ (ค) ศึกษาสมบัติแม่เหล็กในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 5 – 300 K โดยใช้เครื่อง Superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในระยะเวลา 1 ปี

แผนการดำเนินงาน	เดือนที่											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature survey)												
เตรียมสารประกอบเป้าหมาย												
ศึกษาโครงสร้างผลึก												
ศึกษาโครงสร้างจุลภาค												
วิเคราะห์องค์ประกอบ												
ศึกษาสมบัติแม่เหล็ก												
เขียนรายงานตีพิมพ์												
ตีพิมพ์												

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Room Temperature Ferromagnetism in Transition Metal Doped Tin Oxide Nanoparticles.

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (impact factor 0.910)
สำนักพิมพ์ Elsevier

6. งบประมาณโครงการ

	ปีที่ 1 (บาท)
1. หมวดค่าตอบแทน	
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ (อัตรา 10,000 บาท × 12 เดือน)	120,000
รวม	120,000
2. หมวดค่าวัสดุ	
- ค่าสารเคมีและเครื่องแก้ว	50,000
- ค่าเบ้าเผาสาร (crucible)(อัตรา 1,000 บาท × 10 ชุด)	10,000
- ค่า sample holder สำหรับเครื่อง VSM (อัตรา 8,000 บาท × 1 ชุด)	8,000
- ค่าวัสดุสำนักงาน	2,000
รวม	70,000
3. หมวดค่าใช้สอย	
- ค่าบริการวิเคราะห์สาร	40,000
- ค่าเดินทางไปวิเคราะห์สาร (อัตรา 1,500 บาท × 6 ครั้ง)	9,000
- ค่าจัดทำเอกสาร	1,000
รวม	50,000
รวมงบประมาณโครงการ	240,000

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์
(ภาษาอังกฤษ): Room Temperature Ferromagnetic in Transition Metal Doped Tin Oxide Semiconductors: Toward Spintronic Technology.

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นายทวีศักดิ์ สูดยอดสุข
(ภาษาอังกฤษ): Mr. Taweesak Sudyoadsuk
(ตำแหน่งวิชาการ): อาจารย์ ดร.

ระยะเวลาดำเนินงาน : 1 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 20 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ถ.วาริน-เดชอุดม อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190
โทรศัพท์ (045) 288 400-3 ต่อ 4131
โทรสาร (045) 433 113
โทรศัพท์มือถือ 06-708 7539
e-mail tsudyoadsuk@yahoo.com

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย): นายพงศ์ทิพย์ วิน้อย
(ภาษาอังกฤษ): Mr. Pongtip Winotai
(ตำแหน่งวิชาการ): รศ. ดร.

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
ถ. พระราม 6 เขตราชเทวี กรุงเทพมหานคร 10400
โทรศัพท์ (02) 201 5156
โทรสาร (02) 354 7151
โทรศัพท์มือถือ -
e-mail scpwn@mucc.mahidol.ac.th

ชื่ออธิการบดี

ศ. ดร. ประกอบ วิโรจน์

การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ	MRG48-ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข
เลขที่บัญชี	583-2 45517-0
ธนาคาร	ไทยพาณิชย์ จำกัด (มหาชน)
สาขา	วารินชำราบ
ผู้มีอำนาจส่งจ่าย	1. นายทวีศักดิ์ สุดยอดสุข (หัวหน้าโครงการ) 2. นายวินิจ พรหมอารักษ์ (อาจารย์ภาควิชาเคมี) 3. นางสาวสายสมร ล้ำลอง (อาจารย์ภาควิชาเคมี)

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ได้รับการอุดหนุนทุนวิจัยจาก ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย รหัสโครงการ MRG4880056 ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ. ดร. พงษ์ทิพย์ วิโนทัย ผู้ล่งลับ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ได้ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณนักศึกษาภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี นางสาวกมลวรรณ รินทราณี นางสาวสุรัตดา ศรีสุวรรณ นายวิวัฒน์ ชันติวงศ์ นายศักดิ์ชัย วงศ์เพ็ง และนางสาวมาลี ประจวบสุข ที่ร่วมโครงการวิจัย

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่เอื้อเฟื้อเครื่อง UV-3101PC UV-VIS-NIR spectrophotometer SHIMADZU และเครื่อง vibrating sample magnetometer, VSM 7403, LakeShore ขอขอบคุณศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เอื้อเฟื้อให้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยเครื่อง TEM JEOL JSM 2010

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่เอื้อเฟื้อเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่อำนวยความสะดวกเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนสถานที่สำหรับทำวิจัย

ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880056

ชื่อโครงการ : สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์
ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์

ชื่อนักวิจัย : ดร.ทวีศักดิ์ สุธยอดสุข

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ระยะเวลาโครงการ: 1 ปี

ศัพท์สำคัญ : สารกึ่งตัวนำแม่เหล็กแบบเจือจาง / ออโตคอมบัสชัน / โลหะทรานซิชัน /
ทินออกไซด์ / อนุภาคนาโน

ได้เตรียมผงอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ TM คือ Cr และ Co มี $x \leq 0.015$ เมื่อ TM คือ Fe มี $x \leq 0.30$ โดยเทคนิคออโตคอมบัสชัน อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ ไม่มีโครงสร้างของโลหะออกไซด์อื่นเจือปน มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5 - 20 nm อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบช่องว่างแบบตรง มีพลังงานแถบช่องว่างอยู่ระหว่าง 3.2 eV ถึง 3.8 eV โลหะทรานซิชัน TM ทุกอะตอมเข้าไปแทนที่โลหะ Sn ในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ โดยโลหะ Cr โลหะ Co และโลหะ Fe มีเลขออกซิเดชัน +4, +2 และ +3 ตามลำดับ

ณ อุณหภูมิห้อง อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน และอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซน์ที่ 600 °C มีความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกดี มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.039 μ_B/Cr ขณะที่อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องได้ดีเมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อนุภาคนาโนทินออกไซด์เจือด้วยโลหะ Fe เมื่อปริมาณโลหะ Fe มากกว่า 0.015 atomic% ส่วนมากแสดงสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก เฉพาะ $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ เท่านั้นที่แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C แสดงสมบัติเหล็กดีที่สุดในค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.256 μ_B/Fe

ABSTRACT

Project Code: MRG4880056

Project TITLE: Room Temperature Ferromagnetic in Transition metal dope Tin Oxides
Semiconductors: Toward Spintronic Technology

Investigator: TAWEESAK SUDYOADSUK, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University

Project Period: 1 year

KEYWORDS : DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR / AUTOCOMBUSTION /
TRANSITION METAL / TIN OXIDE / NANOPRTICLES

The $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles samples (TM = Cr and Co with $x \leq 0.015$ and Fe with $x \leq 0.30$) were prepared by the autocombustion technique. All samples exhibit a single SnO_2 rutile phase without any trace of an impurity phase. The average crystallite size is in range of 5 - 20 nm. They are the direct transition semiconductor with the band gap energy of 3.2 - 3.8 eV. The oxidation state of the doped transition metals in the SnO_2 matrix is +4, +2, and +3 for Cr, Co, and Fe, respectively. The $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles show weak ferromagnetic-like behavior at room temperature. The magnetization of $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles calcined at 600 °C exhibited a saturation magnetization of 0.039 μ_B/Cr . While the $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ sample show good ferromagnetism when calcined at 700 °C. Almost the high level dope Fe ($x > 0.015$) samples show a superparamagnetic characteristic. Only $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticle exhibited ferromagnetism at room temperature. The $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticle calcined at 500 °C has good magnetic properties with high saturation magnetization of 0.256 μ_B/Fe .

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
บทคัดย่อ (ไทย).....	iii
บทคัดย่อ (อังกฤษ).....	iv
สารบัญ.....	vi
สารบัญตาราง.....	vii
สารบัญรูป.....	viii
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	xi
1. บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2. การตรวจเอกสาร.....	4
2.1 ทิน (IV) ออกไซด์ (SnO_2).....	4
2.2 วัสดุ DMS.....	5
3 วิธีการทดลอง.....	9
4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	12
4.1 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	12
4.2 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$	22
4.3 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	32
5. สรุปผลการทดลอง.....	46
บรรณานุกรม.....	47
ภาคผนวก.....	51

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	รัศมีไอออนของโลหะทรานซิชันในสนามออกตะฮีดรอล.....	4
2.2	สารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ที่มีโลหะทรานซิชันเจืออยู่.....	7
4.1	ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟคเตอร์คอนเวอร์เจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ	15
4.2	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากภาพ TEM	17
4.3	ค่า E_g ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ.....	19
4.4	ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟคเตอร์คอนเวอร์เจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ	25
4.5	ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟคเตอร์คอนเวอร์เจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.005, 0.010$ and 0.015)	36
4.6	ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟคเตอร์คอนเวอร์เจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.10, 0.20$ and 0.30).....	37

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์	3
4.1	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	12
4.2	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ 700 °C.....	13
4.3	การเปลี่ยนความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	13
4.4	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc) (a) $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ (b) $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ และ (c) $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ แคลไซน์ที่ 700 °C	14
4.5	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการ Scherrer.....	16
4.6	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson–Hall Plot method.....	17
4.7	ภาพ TEM และขนาดอนุภาคของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ 700 °C	17
4.8	สเปกตรากการดูดกลืนแสง Kubelka–Munk ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 600 °C.....	18
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(f(R)h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 600 °C.....	19
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชัน (M) และสนามแม่เหล็ก (H) ณ อุณหภูมิห้อง ของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ รูปเล็ก: ความเป็นไดอะแมกเนติกของ ภาชนะบรรจุตัวอย่างเทฟลอน.....	20
4.11	วงออร์บิทัล d ณ อุณหภูมิห้อง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$	21
4.12	วงออร์บิทัล d ณ อุณหภูมิห้อง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$	21
4.13	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ 600 °C.....	22
4.14	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$	22
4.15	ความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$	23

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เเผที่อุณหภูมิ 700 °C 24
4.17	ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการ Scherrer..... 26
4.18	ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson–Hall Plot method..... 26
4.19	(a) ภาพ TEM และ (b) ขนาดอนุภาคของ $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เเผแคลไซน์ที่ 700 °C 27
4.20	สเปกตรา Kubelka-Munk ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เเผที่ 600 °C 28
4.21	ค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ 28
4.22	วงอิเล็กตรอนอิสระ ณ อุณหภูมิห้อง ของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ 29
4.23	วงอิเล็กตรอนอิสระ ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.910}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C 30
4.24	วงอิเล็กตรอนอิสระ ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C 31
4.25	วงอิเล็กตรอนอิสระ ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C 31
4.26	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.090}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เเผที่อุณหภูมิต่างๆ 32
4.27	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $(0 \leq x \leq 0.015)$ เเผที่ 700 °C 33
4.28	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $(0.10 \leq x \leq 0.30)$ เเผที่ 700 °C 33
4.29	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 34
4.30	ความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 34

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.31	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc) (a) $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ and (c) $\text{Sn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 700 °C 35
4.32	ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้สมการ Scherrer รูปเล็ก: ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x \leq 0.015$ 38
4.33	ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้เทคนิค Williamson–Hall plot รูปเล็ก: ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x \leq 0.015$ 39
4.34	(a) ภาพ TEM และ (b) การกระจายตัวของขนาดอนุภาค $\text{Sn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 °C..... 40
4.35	สเปกตราก Kubelka–Munk ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซต์ที่ 600 °C..... 41
4.36	ค่าพลังงานแถบช่องว่างของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสเปกตราก Kubelka–Munk..... 41
4.37	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ 42
4.38	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ 43
4.39	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ 43
4.40	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เผาแคลไซต์ที่ 500 °C..... 44
4.41	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เผาแคลไซต์ที่ 600 °C..... 44
4.42	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เผาแคลไซต์ที่ 700 °C..... 45

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

a.u.	=	Arbitrary units
D , $\langle D \rangle$	=	Average crystallite size
DMS	=	Diluted magnetic semiconductor
DW–stat	=	Durbin–Watson statistic
EDS	=	Energy dispersive X-ray spectroscopy
E_g	=	Band gap energy
eV	=	Electron volt
FWHM	=	Full width at the half maximum
H_C	=	Coercive field
H	=	Magnetic field
JCPDS	=	the Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	=	Kelvin
M	=	Magnetization
MBE	=	Molecular beam epitaxy
MOCVD	=	Metalorganic chemical vapor deposition
M_R	=	Magnetic remanence
M_S	=	Saturation magnetization
NIR	=	Near Infrared
Oe	=	Oersted
OPA-MBE	=	Oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy
PLD	=	Pulsed laser deposition
R_B	=	Bragg Factor
R_{exp}	=	Expected R value
R_F	=	Crystallographic Factor
R_P	=	Profile Factor
R_{WP}	=	Weighted Profile Factor
SQUID	=	Superconducting quantum interference device

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

T	=	Absolute temperature
T	=	Tesla
T_C	=	Currie temperature
TEM	=	Transmission electron microscopy
Temp.	=	Temperature
TM	=	Transition metals
T_N	=	Néel temperature
UV	=	Ultra violet
VIS	=	Visible
VSM	=	vibrating sample magnetometer
WHP	=	Williamson–Hall Plot
XPS	=	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	=	X-ray diffraction
$y_i (calc)$	=	The net intensity calculated at point i
$y_i (bgnd)$	=	The background intensity calculated at point i
$y_i (obs)$	=	The observed intensity at point i
χ	=	Magnetic susceptibility
μ_B	=	Bohr magnetons

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เซมิคอนดักเตอร์เจือสารแม่เหล็ก (Dilute Magnetic Semiconductor, DMS) กำลังได้รับความสนใจศึกษาอย่างมาก ในช่วง 4-5 ปีที่ผ่านมา [1] เนื่องจากวัสดุ DMS สามารถแสดงสมบัติได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และเฟอร์โรแมกเนติกในตัวเดียวกัน ซึ่งจะใช้เป็นองค์ประกอบสำคัญของเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบใหม่ ที่อาศัยสปินของพาหะ (charge carriers spin) ในการควบคุมลอจิก (logic) และพร้อมกันนั้นสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่เกิดจากจัดเรียงตัวของสปิน ภายใต้การกระตุ้นจากสนามแม่เหล็ก สนามไฟฟ้า หรือว่าแสง สำหรับเทคโนโลยีการจัดเก็บข้อมูล เทคโนโลยีที่เรารู้จักกันในนาม “สปินทรอนิกส์ (spintronic)” ซึ่งจะเป็นความหวังใหม่สำหรับการพัฒนาเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีคอมพิวเตอร์ และเทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกัน สำหรับข้อดีของไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์ คือ สามารถถ่ายโอน ประมวลผล และจัดเก็บข้อมูล ได้หลายล้านบิตพร้อมกัน ภายในอุปกรณ์ชิ้นเดียวกัน ทำให้อุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพการทำงานสูง ใช้พลังงานต่ำ ในขณะที่ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน มีส่วนที่ถ่ายโอน ประมวลผล ซึ่งใช้หลักการของการไหลของอิเล็กตรอน และส่วนจัดเก็บข้อมูล เป็นคนละชนิดกัน หรือแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ทำให้มีข้อจำกัดในเรื่องของประสิทธิภาพการทำงาน อีกทั้งตามกฎหมายของมัวร์ (Moore's Law) [2] ที่กล่าวว่าจำนวนของทรานซิสเตอร์ (ที่ใช้หลักการของการไหลของอิเล็กตรอน) ในคอมพิวเตอร์ชิพจะเพิ่มขึ้นสองเท่า ในทุกๆ 18 เดือน กำลังจะถึงจุดที่อิ่มตัว เนื่องจากในปัจจุบันเทคโนโลยีการขีดเส้นลวดบาง (photolithography) ก็กำลังจะถึงขีดสุดของเทคโนโลยีนี้ ทำให้ไม่สามารถเพิ่มจำนวนของทรานซิสเตอร์ลงไปในชิพได้ตามกฎหมายของมัวร์ ส่งผลให้ไม่สามารถพัฒนาหรือเพิ่มขีดความสามารถของการประมวลผลของไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้มากไปกว่านี้เท่าไรนัก

เป็นผลให้ในปัจจุบันได้มีการหันมาสนใจศึกษา เพื่อหาเทคโนโลยีใหม่ที่สามารถเพิ่มขีดความสามารถของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชิพ โดยมุ่งเน้นไปที่ไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์ ที่มีวัสดุ DMS เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งก่อนที่จะสามารถนำเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปินทรอนิกส์มาใช้งานได้จริง จะต้องทำการพัฒนาหรือค้นหาวัสดุ DMS ที่สามารถแสดงสมบัติได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และเฟอร์โรแมกเนติก ที่มีอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature, T_c) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง และจะต้องเข้าใจฟิสิกส์ของสมบัติที่วัสดุ DMS แสดงทั้งหมดให้ได้ก่อน

วัสดุที่กำลังได้รับความสนใจมีอยู่ 2 กลุ่ม คือ (1) กลุ่มอสังฐานเซมิคอนดักเตอร์แกเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) หรืออินเดียมอาร์เซไนด์ (InAs) และ (2) กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ เช่น ZnO TiO_2 หรือ SnO_2 ซึ่งทั้งสองกลุ่มนี้เป็นสารเซมิคอนดักเตอร์ที่รู้จักกันดี แนวทางที่จะทำให้สารเซมิคอนดักเตอร์ทั้งสองกลุ่มนี้แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ทำได้โดยการแทนที่โลหะหลักในสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ด้วยโลหะทรานซิชันอนุกรมที่ 1 (TM) เช่น Co, Mn, หรือ Fe เป็นต้น โดยแทนที่ในปริมาณที่เจือจาง

วัสดุ DMS กลุ่มแรก มีการศึกษาต่อเนื่องมาก่อนหน้ากลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ หลายปี แต่พบว่ายังมีอุณหภูมิคูรี T_c ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องอยู่มาก อีกทั้งการขึ้นรูปให้อยู่ในรูปของฟิล์มบาง (เพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง) ยังทำได้ยากและต้นทุนสูง รวมทั้งยังมีปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากอาร์เซนิกเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต จึงทำให้มีการหันมาสนใจศึกษาสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์อย่างจริงจัง ซึ่งสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์กลุ่มนี้มีการผลิตจริงแล้วในอุตสาหกรรม ทำให้การพัฒนาเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบสปีนทรอนิกส์มีความเป็นไปได้ง่ายมากขึ้น โดยการอาศัยองค์ความรู้เดิมด้านเทคโนโลยีออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ที่มีอยู่แล้วรวมเข้ากับองค์ความรู้ใหม่เทคโนโลยีสปีนทรอนิกส์ที่กำลังได้รับการพัฒนาขึ้นมา อีกทั้งจากการคำนวณทางทฤษฎีและการทดลองจริง แสดงให้เห็นว่าวัสดุ DMS กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ มีอุณหภูมิคูรีสูงกว่าอุณหภูมิห้อง

สำหรับวัสดุ DMS กลุ่มสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ที่ได้รับการสนใจศึกษาเป็นกันอย่างมากก่อนหน้านี้ ในช่วง 2-3 ปี คือ ระบบ TM-doped ZnO และ TM-doped TiO₂ ซึ่งมีการรายงานทั้งที่พบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องหรือเหนือกว่าอุณหภูมิห้อง แต่ในกลุ่มที่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกก็ยังคงมีความสับสนเกิดขึ้น กล่าวคือ สมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่พบนั้น อาจไม่ได้เกิดจากวัสดุ DMS ที่เตรียมได้ แต่อาจเนื่องมาสิ่งเจือปนจากการที่โลหะ TM ที่ไม่สามารถเข้าไปแทนที่โลหะหลักในโครงผลึกได้ โดยที่โลหะ TM อาจจะอยู่ในรูปอะตอมเดี่ยวหรืออยู่เป็นกลุ่มคลัสเตอร์ (cluster) ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ที่มีการแทนที่ด้วยโลหะ TM ให้มีความบริสุทธิ์ (มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียว) ยังมีข้อจำกัดอยู่ และที่ผ่านมา ระบบ TM-doped SnO₂ ยังมีการศึกษากันอยู่น้อยมาก ทั้งที่สารประกอบ SnO₂ แสดงสมบัติเซมิคอนดักเตอร์ที่ดี และมีความเป็นไปได้ในเชิงอุตสาหกรรมสูง จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาวิธีการเตรียมและการแสดงสมบัติสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิห้องหรือสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO₂ (TM_xSn_{1-x}O₂, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียว (single phase) เพื่อให้ได้องค์ประกอบของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO₂ (TM_xSn_{1-x}O₂, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่เหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุหลักในเทคโนโลยีสปีนทรอนิกส์ เทคนิคที่เลือกใช้สำหรับเตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO₂ คือ โซลเจล ข้อดีของเทคนิคโซลเจลที่เลือกใช้ เมื่อเทียบกับเทคนิค solid-state reaction คือ สามารถเตรียมสารประกอบให้มียอดประกอบและโครงสร้างผลึกตามที่ต้องการได้ดีกว่า โดยใช้อุณหภูมิมอบผง (sintering temperature) ต่ำกว่า (< 1000 °C) อีกทั้งขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีลักษณะสม่ำเสมอ

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) โดยเทคนิคโซลเจล ให้ได้โครงสร้างผลึกชนิดเดียว (single phase)
2. เพื่อศึกษาการแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิห้องหรือเหนือกว่าอุณหภูมิห้อง และอธิบายเหตุผลของการแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.05$) ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 ($\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $x < 0.02$) โดยเทคนิคโซลเจล ให้มีขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตร และโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล
2. ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่เตรียมได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder X-ray Diffraction) และเทคนิค Rietveld refinement
3. ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของสารประกอบที่เตรียมได้โดย Scanning electron microscope (SEM) และ Tunneling electron microscope (TEM) และศึกษาองค์ประกอบที่แน่นอนของสารประกอบที่เตรียมได้โดยเทคนิค Energy X-ray dispersive spectroscopy (EDS)
4. ศึกษาสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบที่เตรียมได้โดย (ก) Vibrating sample magnetometer (VSM) (ข) Ferromagnetic resonance spectrometer (FMR) และ (ค) Superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer
5. เขียนรายงานการวิจัยเพื่อเผยแพร่ในวารสารต่างประเทศ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

หากโครงการวิจัยนี้ดำเนินการสำเร็จตามวัตถุประสงค์

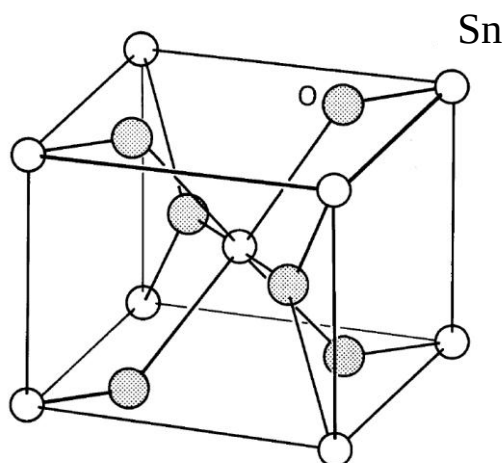
1. จะสามารถเผยแพร่ผลงานในวารสารระดับนานาชาติ ในหัวข้อเรื่อง_ โดยคาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสาร *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. สำนักพิมพ์ Elsevier
 2. ทำให้เกิดความร่วมมือระหว่างบุคลากร และสถาบัน ทั้งภายในประเทศและต่างประเทศ อย่างต่อเนื่องต่อไปในภายภาคหน้า
 3. ทำให้เกิดการพัฒนาศักยภาพของบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
- ทำให้เกิดองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับวัสดุสำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์ ซึ่งจะเป็นเทคโนโลยีที่สำคัญภายในอนาคตอันใกล้

บทที่ 2

การตรวจเอกสาร

2.1 ทิน (IV) ออกไซด์ (SnO_2)

ทิน (IV) ออกไซด์ หรือ สแตนนิกออกไซด์ (Stannic oxide, SnO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะดีบุก เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (*n*-type semiconductor) โดยปกติทินออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy, E_g) กว้างประมาณ 3.8 eV- 4.0 eV [3] โครงสร้างผลึกของ SnO_2 เป็นแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (Rutile tetragonal structure) โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (รูปที่ 2.1) ของ SnO_2 มี Sn^{4+} จัดเรียงตัวแบบ Body centre cubic มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และอยู่ภายใต้สนามออกตะฮีดรอลของไอออน O^{2-} โดยที่ไอออน O^{2-} บรรจุอยู่ที่ตำแหน่งผิวหน้าของหน่วยเซลล์ 4 ไอออน และอยู่ในหน่วยเซลล์ 2 ไอออน มีพารามิเตอร์แลตทิต a และ b เท่ากับ 4.737 Å, c เท่ากับ 3.185 Å และมีมุม $\alpha = \beta = \gamma$ เท่ากับ 90 องศา ปริมาตรหน่วยเซลล์เท่ากับ 71.5 Å³ (ICSD 414145)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile)

ตาราง 2.1 รัศมีไอออนของโลหะทรานซิชันในสนามออกตะฮีดรอล [4]

ไอออน	รัศมี	ไอออน	รัศมี	ไอออน	รัศมี
Mn^{4+} (d^3)	0.53 Å	Fe^{2+} (d^6 -hs)	0.78 Å	Co^{3+} (d^6 -hs)	0.61 Å
Mn^{3+} (d^4 -hs*)	0.65 Å	Fe^{3+} (d^5 -ls)	0.55 Å	Co^{4+} (d^5 -hs)	0.53 Å
Mn^{3+} (d^4 -ls*)	0.58 Å	Fe^{3+} (d^5 -hs)	0.645 Å	Sn^{4+}	0.69 Å
Cr^{4+} (d^2)	0.41 Å	Fe^{4+} (d^4)	0.585 Å	O^{2-}	1.32 Å
Cr^{4+} (d^2)	0.55 Å	Co^{2+} (d^7 -ls)	0.65 Å		
Cr^{3+} (d^3)	0.61 Å	Co^{2+} (d^7 -hs)	0.745 Å	ls คือ low spin	
Fe^{2+} (d^6 -ls)	0.61 Å	Co^{3+} (d^6 -ls)	0.545 Å	hs คือ high spin	

2.2 วัสดุ DMS

การจัดการกระจายตัวของสปิน ภายในสารกึ่งตัวนำ หรือที่เรียกว่า “สปินทรอนิกส์” (Spintronic) [5] เป็นบทบาทใหม่ในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาอยู่ในปัจจุบัน สารประกอบ SnO_2 มีความเป็นไปได้สูงในการใช้ ประจุโฟโตนิก และสปิน ให้ทำงานร่วมกันได้ สารประกอบ SnO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง (3.8 eV ถึง 4.0 eV) อยู่ในช่วงพลังงานของลำแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และเป็นสารเซมิคอนดักเตอร์ ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) การทำให้สารเซมิคอนดักเตอร์ SnO_2 แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก อาจทำได้โดยการเจือ (dope) ด้วยโลหะทรานซิชันอนุกรมที่ 1 (TM)

ปี ค.ศ. 1998 Ohno H. [6] พบว่าฟิล์มบางแกเลียมอาร์เซไนด์เซมิคอนดักเตอร์ (GaAs) ที่เจือด้วยอะตอมแมงกานีส 2 - atomic% ที่เตรียมโดยเทคนิค Molecular Beam Epitaxy (MBE) แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก และมี $T_C \sim 110$ K แต่อย่างไรก็ตามค่า T_C ยังต่ำกว่าอุณหภูมิห้องมาก อีกทั้งการขึ้นรูปให้อยู่ในรูปของฟิล์มบาง (เพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง) ทำได้ยากและมีต้นทุนสูง ทำให้มีการหันมาสนใจศึกษาสารเซมิคอนดักเตอร์ที่อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ZnO , TiO_2 หรือ SnO_2 นอกจากนั้น ในปี ค.ศ.1998 Dietl et al. [7] รายงานผลจากการคำนวณ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ZnO สามารถมีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิห้องได้

ปี ค.ศ. 1999 Fukumura T. และคณะ [8] เป็นกลุ่มแรกที่เตรียมสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ที่มีโลหะ TM เจืออยู่ เตรียมฟิล์มบางของ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x < 0.35$) โดยเทคนิค pulsed-laser deposition (PLD) และศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติแมกนีโตรีซิสแตนซ์ในช่วงอุณหภูมิ 5 - 300 K พบว่าฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีตลอดช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ในขณะที่สมบัติแมกนีโตรีซิสแตนซ์พบเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำๆ โดยทั้งนี้จะเห็นได้ว่ายังไม่มีรายงานเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบนี้

หลังจากนั้นได้มีรายงานการเตรียมสารประกอบของ ZnO ที่มีโลหะ TM ต่างๆ เป็นตัวเติม ตามมาหลายงาน [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] โดยมีการรายงานทั้งที่พบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกในสารประกอบเหล่านี้ ในกลุ่มที่พบรายงานค่า T_C ตั้งแต่ 30 ถึง 550 K ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1

ปี ค.ศ. 2001 Matsumoto Y. และคณะ [16] เป็นกลุ่มแรกที่รายงานการเตรียมและพบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ในฟิล์มบาง Co-doped TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ anatase ซึ่งหลังจากนั้นก็มีอีกหลายงานที่เตรียมสารประกอบระบบเดียวกันนี้ [17, 18, 19] ทั้งที่อยู่ในรูปของฟิล์มบางและในรูปของผงออกไซด์ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 1

ในขณะที่คณะของ Stampe P.A. [18] พบว่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่พบในฟิล์มบาง Co-doped TiO_2 อาจเกิดเนื่องมาจากโลหะโคบอลต์ที่ไม่สามารถเข้าไปแทนที่โลหะไททาเนียมในโครงผลึกได้ โดยที่โลหะโคบอลต์อาจจะอยู่ในรูปอะตอมเดี่ยวหรืออยู่เป็นกลุ่มคลัสเตอร์

แต่ในปี ค.ศ. 2002 Kimura H. และคณะ [20] ได้เตรียมฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ โดยเทคนิค Pulse Laser Deposition (PLD) สารประกอบตัวอย่างเตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction พบว่าสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบฟิล์มบางนี้เป็นแบบพาราแมกเนติก

ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 Ogale S.B. และคณะ [21] เป็นกลุ่มแรกที่รายงานสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 โดยพบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 650 K มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $7.5 \pm 0.5 \mu_B/\text{Co atom}$

ปี ค.ศ. 2004 Coey J.M.D. และคณะ [22] ได้รายงานสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของฟิล์มบาง Fe-doped SnO_2 ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD จากผงออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction เผาที่ 1000°C พบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 610 K และมีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิเท่ากับ $1.8 \mu_B/\text{Fe atom}$

Kim E. C. และคณะ [23] ได้รายงาน การศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดย direct – composition และยังศึกษาลักษณะไอออนของเหล็กที่เข้าไปแทนที่ โดยใช้ Mossbauer spectra พบว่า Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} จึงทำให้สารประกอบ $\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก

ปี ค.ศ. 2004 Punnoose A. และคณะ [24] เตรียมผงออกไซด์ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.15$) โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ย 37 nm และพบว่าสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ที่มีปริมาณการแทนที่ของโลหะโคบอลต์ต่ำๆ ($< 0.15 \text{ atomic\%}$) จะแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยพบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$ มีอุณหภูมิคูรีประมาณ 440 K [25]

นอกจากนั้น Fitzgerald C. B. และคณะ [26] ได้รายงานการแสดงผลเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ ที่เตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction แต่สารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก

ปี ค.ศ. 2005 Hong N. H. และคณะ [27] พบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD บนผลึกเดี่ยว LaAlO_3 มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $6 \mu_B/\text{Cr atom}$ ซึ่งสูงกว่าฟิล์มบางที่เตรียมบนผลึกเดี่ยว SrTiO_3 และ R-cut sapphire ถึง 20 เท่า แสดงให้เห็นว่าการเตรียมสารประกอบมีผลต่อการแสดงผลเฟอร์โรแมกเนติก

Hong N. H. และคณะ ยังพบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ [28] และ $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ [29] ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD บนผลึกเดี่ยว LaAlO_3 , SrTiO_3 และ R-cut sapphire แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $3 \mu_B/\text{V atom}$ และ $2 \mu_B/\text{Ni atom}$ ตามลำดับ

ตาราง 2.3 สารประกอบออกไซด์ชนิดอนติเฟอร์ร้อมีโลหะทรานซิชันเจืออยู่

สารประกอบ	ปริมาณ TM	Substrate	วิธีเตรียม	Growth		T _c (K)	หมายเหตุ	เอกสารอ้างอิง
				temperature (°C)				
ZnO:Co	0.02-0.5	c-Sapphire	PLD	300-700		N/A	สปีนกลาส	[9]
ZnO:Mn	0.01-0.36	c-Sapphire	PLD	610		N/A	พาราแมกเนติก	[10]
ZnO:Ni	0.01-0.25	c-Sapphire	PLD	300-700		N/A	ซูบเปอร์พารา- หรือเฟอร์โรแมกเนติก	[11]
ZnO:V	0.05-0.15	c-Sapphire	PLD	300		>350	0.5 μ_B/V	[12]
ZnO:Mn	0-0.3	c-Sapphire	PLD			>30-45	0.15-0.17 μ_B/Mn	[13]
ZnO:(Fe, Cu)	0-0.1		Solid state reaction	897		550	0.75 μ_B / Fe	[14]
ZnO:Mn	0.01-0.1		Solid state reaction	500-900		>420	0.16 μ_B/Mn	[15]
Anatase TiO ₂ :Co	<0.08	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	677-727		>400	0.32 μ_B/Co	[16]
Anatase TiO ₂ :Co	0-0.15	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	700		650-700	1.4 μ_B/Co	[17]
Anatase TiO ₂ :Co	0.01-0.07	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	750		N/A	Co cluster 1.7 μ_B/Co	[18]
Rutile TiO ₂ :Co	0-0.05	r-Sapphire	PLD	700		N/A	1 μ_B/Co	[19]
SnO ₂ :(Mn, Sb)	0.05-0.34	r-Sapphire	PLD			N/A	พาราแมกเนติก	[20]
SnO ₂ :Co	0.05-0.27	r-Sapphire	PLD			650	7.5 μ_B/Co	[21]
SnO ₂ :Fe	0.05	r-Sapphire	PLD			610	1.8 μ_B/Fe	[22]
SnO ₂ :Co	0.005-0.15		Co-precipitate	600		>300	0.133 μ_B/Co	[24]
N/A คือ ไม่ได้รายงาน								

ปี ค.ศ. 2005 Punnoose A. และคณะ [30] พบว่าอนุภาคนาโนเมตรของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 850 K แต่ขณะที่สารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก นอกจากนี้ การศึกษาพบว่าโลหะเหล็กที่แทนที่ดิบูก มีเลขออกซิเดชันเป็น $+3$ โดยใช้ Mossbauer spectra ในการวิเคราะห์

ปี ค.ศ. 2005 Archer P. I. และคณะ [31] เตรียมคอลลอยด์ของสารประกอบ Ni^{2+} -doped SnO_2 ($\text{Sn}_{0.996}\text{Ni}_{0.004}\text{O}_2$) ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 3 nm จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับยูเรีย (Urea) ที่อุณหภูมิ 95°C พบว่าสารประกอบคอลลอยด์ที่เตรียมได้แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิ $0.8\text{ }\mu\text{B}/\text{Ni}^{2+}$

ดังนั้นในช่วงที่ผ่านมา การศึกษาสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO_2 (TM = Co, Cr, Mn, Fe และ Ni) มีทั้งการศึกษาในรูปของฟิล์มบาง เม็ดเซรามิก ผง อนุภาคนาโนเล็ก รวมทั้งในรูปของคอลลอยด์ แต่พบว่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกในสารประกอบเหล่านี้ยังหลากหลาย คือ มีทั้งที่รายงานการพบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ในสารประกอบชนิดเดียวกัน หรือในสารประกอบชนิดเดียวกัน แต่เตรียมโดยเทคนิคที่ต่างกัน สมบัติแม่เหล็กที่แสดงออกมาก็ต่างกันด้วย แสดงให้เห็นว่าองค์ความรู้ของสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO_2 มีความน่าสนใจที่จะทำการศึกษาเพื่อให้เข้าใจถึงสมบัติต่างๆ ของวัสดุเหล่านี้

บทที่ 3

การทดลอง

เตรียมสาร $TM_xSn_{1-x}O_{2.5}$ (TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $0 \leq x \leq 0.015$) โดยเทคนิคออตโตคอมบัสชัน สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Tin(IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Acros organics, 98%), Cobalt(III) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Fluka, 99%), Chromium(III) nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka, 97%), Ferric(III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka, 99%), citric acid monohydrate ($HOC(COOH)CH_2COOH \cdot H_2O$, Fluka, 99%), ethylene glycol ($HOCH_2CH_2OH$, Fluka, 98%) and dilute nitric acid (1 M HNO_3 , BDH, 69%) โดยเตรียม $TM_xSn_{1-x}O_{2.5}$ ให้มีความเข้มข้นสุทธิเท่ากับ 0.01 โมล เริ่มจากปิเปตสารละลาย $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ความเข้มข้น 0.4 M และสารละลายโลหะทรานซิชันในเตรต ความเข้มข้น 0.02 M ให้ได้อัตราส่วนเท่ากับ x ลงไปในสารละลาย 60% ซิตริกแอซิดโมโนไฮเดรต จากนั้นเติมกรดไนตริกเจือจาง ลงไปในสารละลายผสมเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่ดีขึ้น และเติม 40% เอธิลีนไกลคอล (ปริมาตรรวมสุทธิ 300 ml) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้ magnetic stirrer จนสารละลายเกิดปฏิกิริยาโพลีเอสเทอร์ฟิเคชันกลายเป็นเจล และให้ความร้อนต่อเนื่องที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C จนเกิดการเผาไหม้ นำผงที่เหลือจากการเผาไหม้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ และกำจัดส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ให้หมดไป

ศึกษาการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ $TM_xSn_{1-x}O_{2.5}$ โดยใช้ FTIR 2000 PerkinElmer Spectrometer ใช้ช่วงความถี่ตั้งแต่ 4000 – 400 cm^{-1} scan resolution = 1.0 cm^{-1} และ scan repeat = 16 times โดยเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการอัดเม็ด KBr (Pelleting technique) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่างเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน

ศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของสารประกอบ $TM_xSn_{1-x}O_{2.5}$ ที่บดเป็นผงละเอียดทั้งโดยเครื่อง X'Pert-MDP, PHILLIPS X-ray powder diffractometer โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็น CuK_{α} ($\lambda_{CuK_{\alpha}1} = 1.5406 \text{ \AA}$ และ $\lambda_{CuK_{\alpha}2} = 1.5444 \text{ \AA}$) ที่กำลังไฟฟ้า 1400 วัตต์ กระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 35 mA และ 40 kV ตามลำดับ มีโลหะนิเกิลเป็นฟิเลเตอร์ วัดการเลี้ยวเบนในช่วง $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ step scan = 0.02° counting time = 8 s/step ทำการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค Rietveld refinement [32] โดยใช้โปรแกรม FULLPROF [33]

คำนวณหาขนาดผลึก (D) โดยสมการ Scherrer [34] ตามสมการ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{size}(2\theta)\cos\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึก (nm) k คือ ค่าคงที่ ที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึก ($k = 0.9$ สำหรับผลึกทรงกลม) λ คือค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (nm) $\beta_{size}(2\theta)$ คือ ความกว้างของพีค ณ ตำแหน่งความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) ที่ตำแหน่งการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 2θ (radian) และ θ คือ มุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Bragg angle) (radian)

เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก (Lattice strain) สามารถส่งผลถึงลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้นความกว้างของพีค FWHM เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึกเป็นตามสมการ

$$\beta_{strain} = 4\eta \tan \theta \quad (3.2)$$

เมื่อ β_{strain} คือ ความกว้างของพีค FWHM เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก (radian) η คือ ความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก

เพราะฉะนั้นความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมด เท่ากับ

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (3.3)$$

จากสมการ (3.1) จะได้

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \sin \theta \quad (3.4)$$

เมื่อทำการวาดกราฟระหว่าง $\beta \cos \theta$ กับ $4 \sin \theta$ สามารถหาขนาดผลึกได้จากจุดตัดบนแกน $\beta \cos \theta$ (แกน y) โดยที่ค่าคงที่ k สำหรับ Williamson-Hall analysis มีค่าเท่ากับ 1.0 เนื่องจากลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยังสามารถเกิดจากตัวเครื่อง XRD ได้ เรียกว่า Instrumental Broadening ทำให้ในการวิเคราะห์ขนาดผลึกต้องดำเนินการกำจัดความกว้างของพีค FWHM ที่เกิดจาก Instrumental Broadening ออกก่อน ทำได้โดยการนำค่าความกว้างของพีค FWHM ของสารประกอบมาตรฐานที่มีขนาดผลึกใหญ่ (มากกว่า $0.5 \mu m$) และมีตำแหน่งระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ตรงกันหรือใกล้เคียงกันกับสารประกอบตัวอย่างที่ต้องการจะวิเคราะห์ โดยอาศัยความสัมพันธ์ [35]

$$\beta_r = \sqrt{(\beta_0 - \beta_i)\sqrt{(\beta_0^2 - \beta_i^2)}} \quad (3.5)$$

เมื่อ β_r คือความกว้างของพีค FWHM หลังกำจัด Instrumental Broadening (radian)
 β_0 คือความกว้างของพีค FWHM ก่อนกำจัด Instrumental Broadening (radian)
 β_i คือความกว้างของพีค FWHM ที่เกิดจาก Instrumental Broadening (radian)

ในการทดลองนี้ได้ใช้สารประกอบ Commercial SnO_2 ผ่านการเผาที่ 1000°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เป็นสารประกอบมาตรฐาน สำหรับขนาดผลึกของสารประกอบตัวอย่างที่เตรียมได้ ศึกษาจากการวิเคราะห์ลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Line-broadening analysis) ของระนาบ (110), (101) และ (211) สมการที่ 3.6 ใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [36] คำนวณความกว้างของพีค FWHM สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยโปรแกรม XFIT [37]

ศึกษาการสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2.8}$ โดยศึกษาสเปกตรากการสะท้อนแสง diffuse reflectance ด้วยเครื่อง UV-3101PC UV-VIS-NIR spectrophotometer (SHIMADZU, Japan) ณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น บันทึกสเปกตรากในช่วงความยาวคลื่น 200 nm ถึง 900 nm คำนวณสเปกตรากการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2.8}$ โดยการทำการฟอว์เมชัน Kramers–Kronig

คำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_g) โดยอาศัยสมการ

$$(f(R)h\nu)^2 = \left(\frac{(1-R)^2 h\nu}{(2R)} \right)^2 = h\nu - E_g \quad (3.6)$$

ทำการวาดกราฟระหว่างค่า $(f(R)h\nu)^2$ กับ $h\nu$ แล้วเลือกช่วงของข้อมูลที่ให้กราฟเป็นเส้นตรง ($Y = aX + b$) ดังนั้น ที่ค่า $(f(R)h\nu)^2 = 0$ ทำให้จุดตัดแกน X เท่ากับค่า E_g

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยเครื่อง TEM JEOL JSM 2010 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 200 kV ณ ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เตรียมตัวอย่างโดยการทำให้อยู่ในรูปสารแขวนลอย ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล และทำการหยดลงในแผ่น copper grid แล้วทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยออกไป

ศึกษาสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบ $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2.8}$ โดยการวัดวงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่อง vibrating sample magnetometer, VSM (VSM 7403, LakeShore, USA) ณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งตัวอย่างประมาณ ~ 40 mg ใส่ในที่ใส่ตัวอย่างเทฟลอน วงฮีสเทอรีซิสในรายงานได้หักลบความเป็นไดอะแมกเนติกของที่ใส่ตัวอย่างเทฟลอนออกแล้ว คำนวณค่าเมกเนไทเซชัน M ในหน่วย μ_B/atomic โดยสมการ

$$M (\mu_B/\text{atomic}) = \frac{M (\text{EMU/g}) \times \text{MW} (\text{g/mol})}{N_A \times n \times 9.30 \times 10^{-21} (\text{EMU}/\mu_B)} \quad (3.7)$$

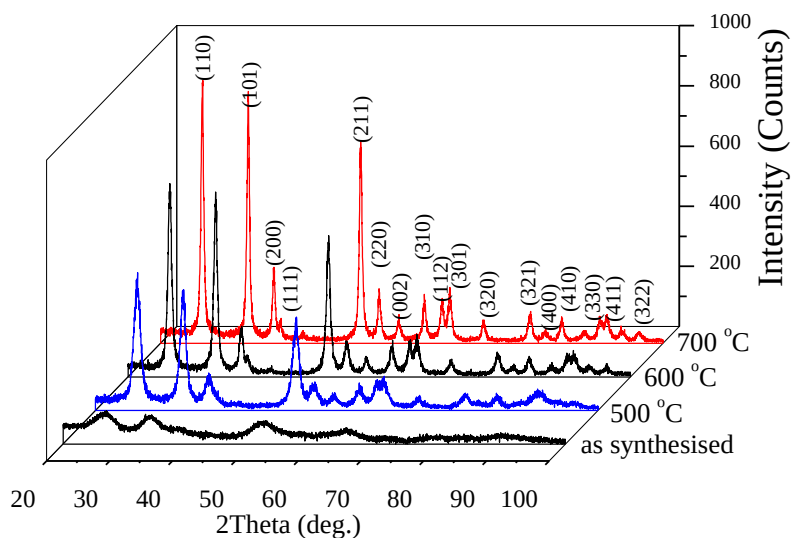
เมื่อ MW คือน้ำหนักอะตอม N_A คือ เลขอะโวกาโด ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) และ n คือ จำนวนเมกเนติกอะตอม

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$

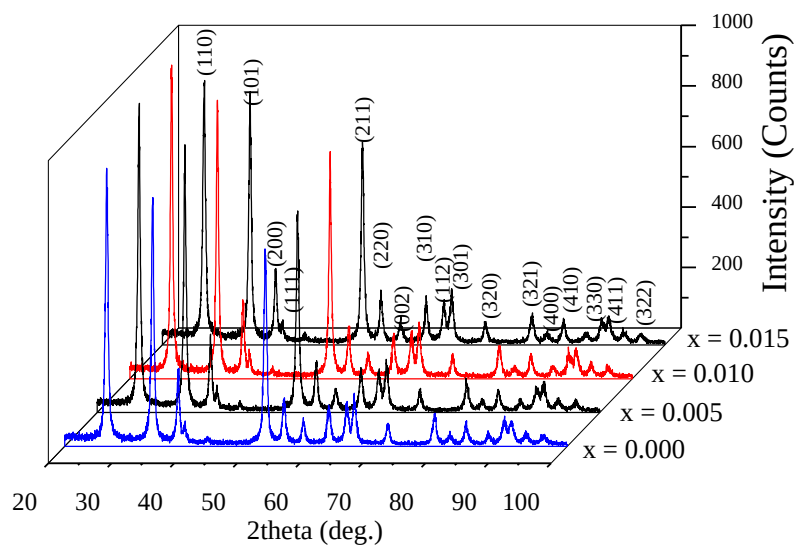
งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x = 0.005, 0.010$ และ 0.015 โดยเทคนิคอโตคอมบัสชั่น โดยเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C ตามลำดับ และได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดโครงสร้างผลึก โดยใช้สารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เป็นตัวอย่างศึกษา รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ (as synthesized) เริ่มมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (ICSD 90-611) แต่สารประกอบตัวอย่าง as synthesized ยังมีส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous phase) ประกอบอยู่ แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเห็นว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ จะมีความเป็นผลึกมากขึ้นจะเห็นจากพีคมีความเข้ม (Intensity) สูงขึ้น



รูปที่ 4.1 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

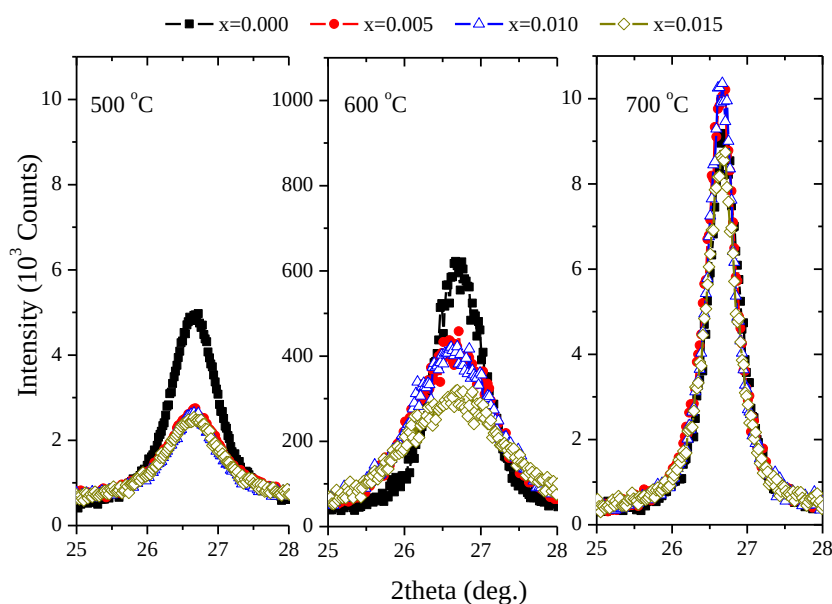
สารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.085}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีความเป็นผลึกมากขึ้นและมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่ชัดเจนยิ่งขึ้น ไม่พบโครงสร้างผลึกชนิดอื่นที่เกิดจากสารประกอบโลหะทรานซิชันออกไซด์เจือปนอยู่ แสดงว่าสารประกอบเป้าหมายที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ ดังจะเห็นได้จากสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.1)

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (ICSD 90-611) โดยไม่พบโครงสร้างผลึกชนิดอื่นที่เกิดจากสารประกอบโลหะทรานซิชันออกไซด์ เช่น Cr_2O_3 (ICSD 25-0078), CrO_3 (ICSD 16-031), หรือ CrO_4 (ICSD 20-2838) เจือปนอยู่ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเป้าหมายที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์

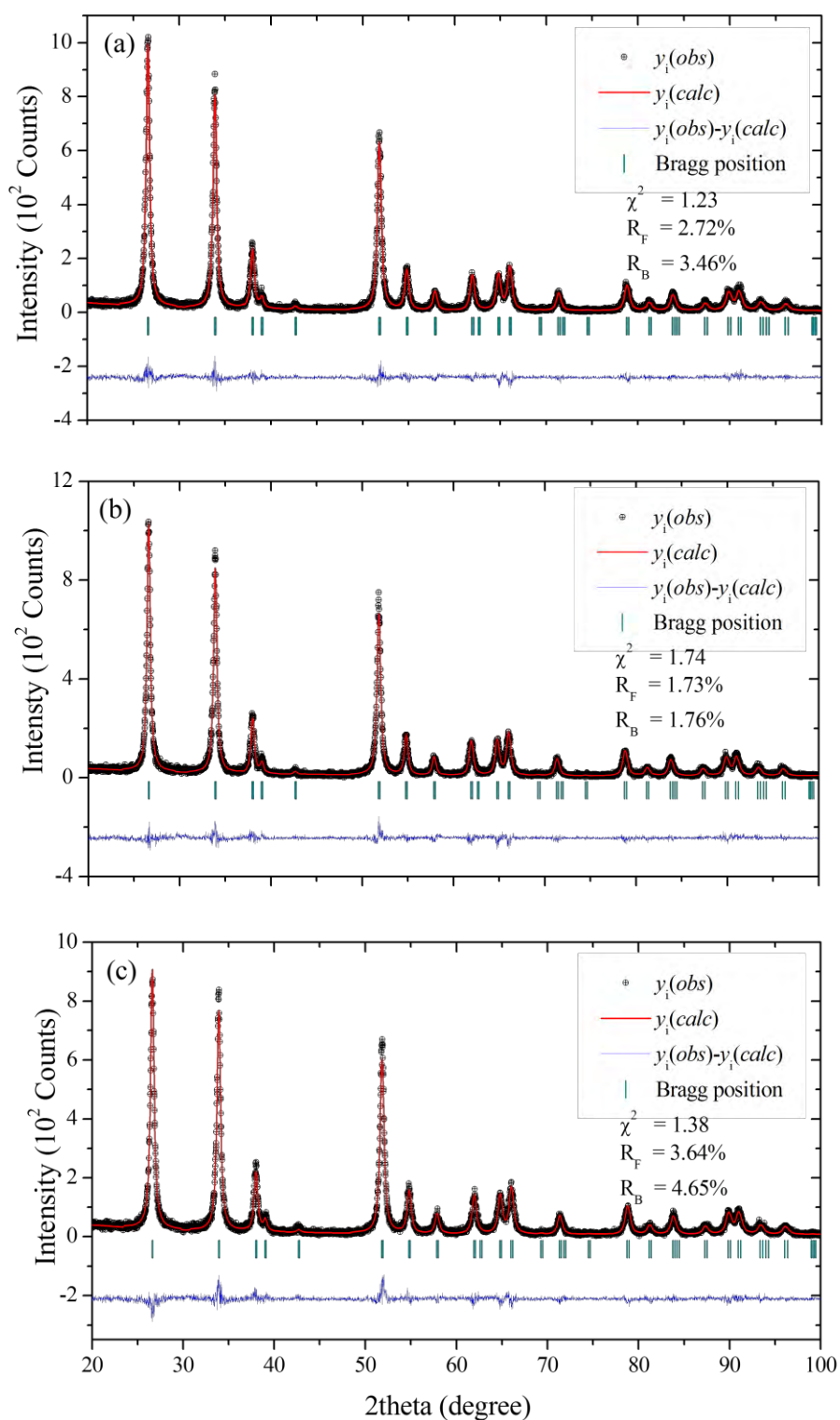


รูปที่ 4.2 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ 700 °C

นอกจากนั้นจากความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่ตำแหน่งระนาบ (110) มีค่าลดลง เมื่อปริมาณโลหะโครเมียมที่แทนที่มีปริมาณเพิ่มขึ้น (ดูรูปที่ 4.3) แสดงให้เห็นว่า Sn^{4+} ถูกแทนที่ด้วย Cr^{3+} จริง เนื่องจากโลหะโครเมียมมีค่าพารามิเตอร์การกระเจิงรังสีเอกซ์ (Scattering factor, |F|) น้อยกว่าโลหะดีบุก ทั้งนี้ค่าพารามิเตอร์การกระเจิงรังสีเอกซ์นี้จะขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ [38]



รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$



รูปที่ 4.4 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc)

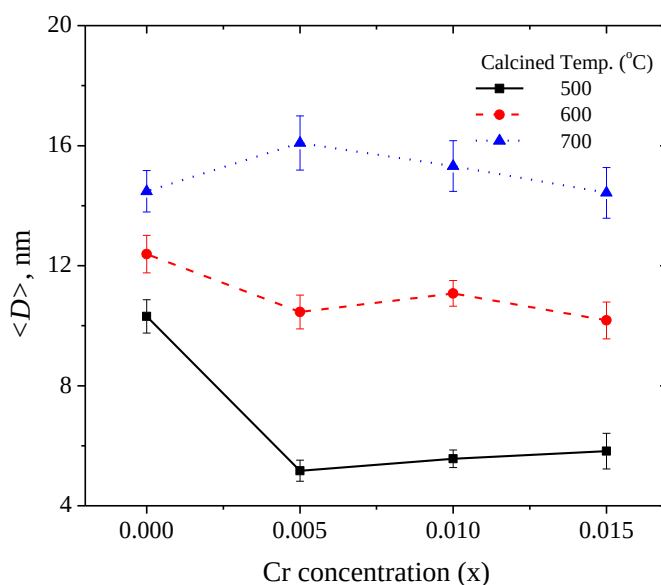
(a) $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ (b) $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ และ (c) $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ แคลไซน์ที่ 700°C

ตาราง 4.1 ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟดเตอร์คอนเวอเจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าแลสใช้หน่วยที่มีต่างๆ Space group: P42/mmm มี Sn/Cr บรรจุที่ตำแหน่ง (0, 0, 0) และ O^{2-} บรรจุที่ตำแหน่ง (x, y, 0) โดยที่ $x = y$

Compound	$\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$		
Calced Temp. (°C)	500	600	700	500	600	700	500	600	700
Parameters									
$a = b$ (Å)	4.7400(8)	4.7388(6)	4.7394(6)	4.7366(3)	4.7350(3)	4.7349(1)	4.7366(2)	4.7359(2)	4.7354(2)
c (Å)	3.1898(6)	3.1891(5)	3.1897(5)	3.1866(2)	3.1854(2)	3.1846(1)	3.1861(2)	3.1857(2)	3.1852(2)
Volume (Å ³)	71.67(1)	71.61(2)	71.65(2)	71.49(1)	71.42(1)	71.40(1)	71.48(1)	71.45(1)	71.42(1)
O^{2-} position (x)	0.304(1)	0.304(1)	0.304(1)	0.304(1)	0.304(1)	0.304(1)	0.305(1)	0.302(1)	0.300(1)
B_{iso} (Å ²)	0.24(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.24(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.24(1)	0.23(1)
R_p (%)	16.2	14.9	15.3	14.1	14.7	8.51	13.2	13.4	14.9
R_{wp} (%)	20.9	19.8	20.0	19.1	20.0	11.1	18.7	18.9	19.6
R_{exp} (%)	18.96	17.97	18.03	17.63	18.12	8.86	17.07	16.98	17.44
R_B (%)	3.57	3.35	3.46	3.08	3.16	1.76	3.05	3.37	4.65
R_F (%)	2.61	2.66	2.72	2.91	3.07	1.73	3.18	3.07	3.64
χ^2	1.21	1.21	1.23	1.21	1.25	1.74	1.33	1.44	1.38
DW-stat	1.79	1.72	1.70	1.78	1.85	1.32	1.88	1.97	1.78

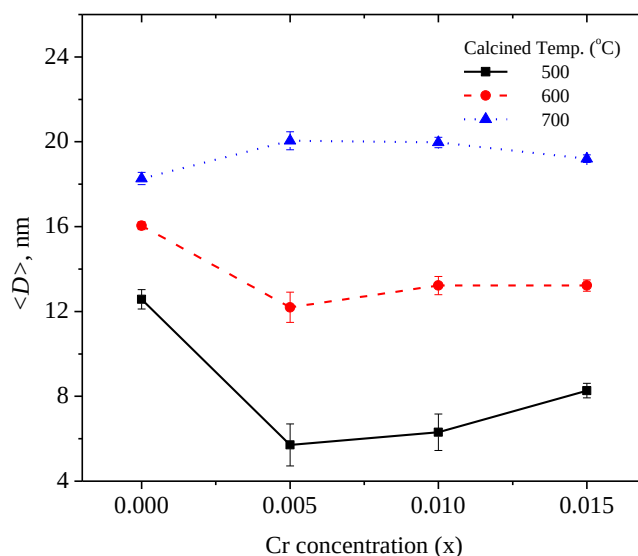
รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองและการทำ Rietveld refinement ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 700°C โดยแบบจำลองโครงสร้างผลึกกรูไทล์ SnO_2 สมมาตร $P42/mnm$ เป็นโครงสร้างผลึกเริ่มต้น การวิเคราะห์โดยเทคนิค Rietveld refinement method พบว่าสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ไม่มีโครงสร้างผลึกอื่นเจือปนอยู่ และสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ มีแนวโน้มที่ค่าปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลง เมื่อมีการแทนที่โลหะดีบุกด้วยโลหะโครเมียม (ดูตาราง 4.1) อาจกล่าวได้ว่า Cr^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Sn^{4+} ได้ ทั้งนี้เนื่องจากรัศมีไอออนของ Cr^{3+} ($0.61 \text{ \AA}$) มีขนาดเล็กกว่ารัศมีไอออนของ Sn^{4+} ($0.69 \text{ \AA}$) และทั้งนี้เห็นว่ค่าความเข้มข้นของโลหะโครเมียม $0.5 \text{ atomic\%}$ มีปริมาตรหน่วยเซลล์สูงกว่าปริมาตรของ SnO_2 บริสุทธิ์ อาจเนื่องมาจากเกิดการหลุดหายไป (vacancy) ของอะตอมออกซิเจนในสารประกอบ

ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการ Scherrer แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อปริมาณโลหะโครเมียมเท่ากันขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของผลึก และที่อุณหภูมิเผาเดียวกันแต่ปริมาณโลหะโครเมียมต่างกันขนาดของผลึกไม่ต่างกันมากนัก ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีอยู่ในช่วง $5 - 16 \text{ nm}$



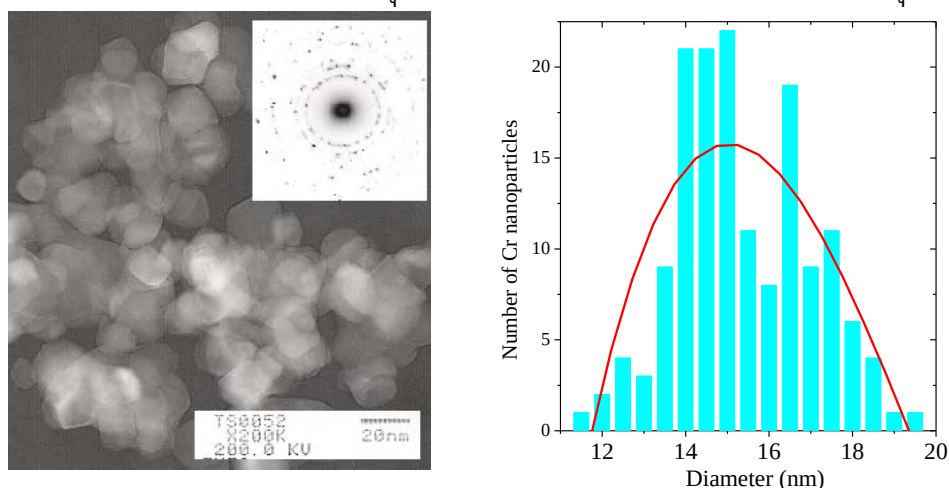
รูปที่ 4.5 ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการ Scherrer

รูปที่ 4.6 แสดงขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson–Hall Plot (WHP) พบว่าแนวโน้มขนาดผลึกสอดคล้องกับขนาดผลึกที่คำนวณได้โดยสมการ Scherrer แต่ขนาดผลึกที่คำนวณโดยเทคนิค WHP มีค่าสูงกว่าสมการ Scherrer มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ที่ $5-20 \text{ nm}$



รูปที่ 4.6 ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson–Hall Plot method

ภาพ TEM และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 700 °C แสดงดังรูปที่ 4.7 อนุภาคนาโนของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ มีลักษณะเกือบเป็นทรงกลมมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 15.62 ± 1.61 nm สอดคล้องกับขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer และเทคนิค Williamson–Hall Plot method ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างจากภาพ TEM อื่นสรุปดังตาราง 4.2

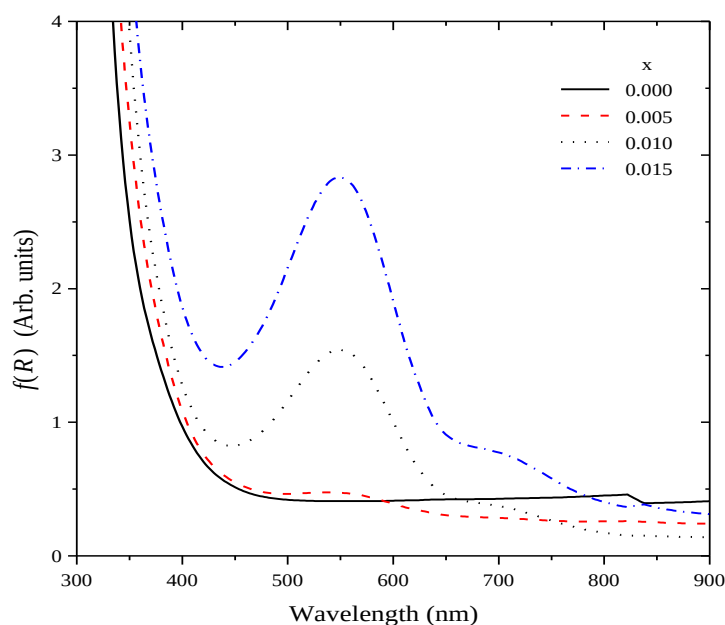


รูปที่ 4.7 ภาพ TEM และขนาดอนุภาคของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ 700 °C

ตาราง 4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากภาพ TEM

Calcined Temp. (°C)	Crystallite sizes, <D> (nm)		
	$\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$
600	5.10 ± 0.57	5.90 ± 0.49	5.36 ± 0.57
700	14.02 ± 1.12	15.97 ± 1.94	15.62 ± 1.61

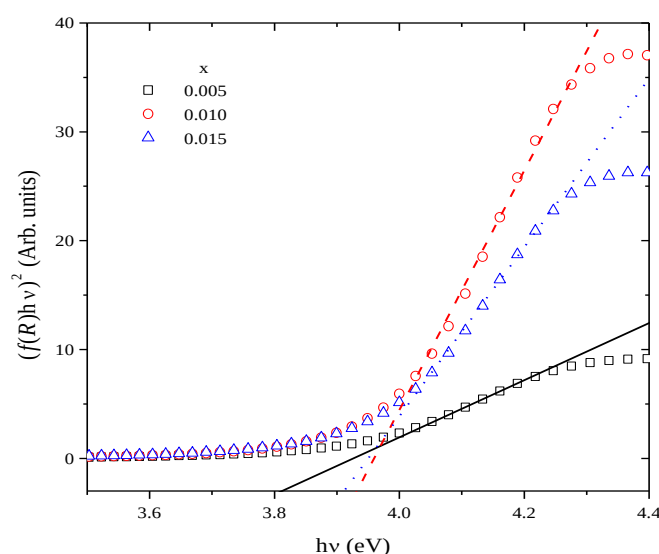
ศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนที่โดยการวัดสเปกตรากการสะท้อนแสง ณ อุณหภูมิห้อง ค่าการสะท้อนแสง R สัมพันธ์โดยตรงกับฟังก์ชัน Kubelka–Munk $f(R)$ ตามสมการ $f(R) = (1-R)^2/2R$ บ่งบอกถึงการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ทั้งนี้สารประกอบ SnO_2 ที่ไม่ได้เจือด้วยโลหะทรานซิชันมีสีขาว ในขณะที่อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีสีขาวอมม่วง และสีเข้มขึ้นเมื่อมีปริมาณโลหะโครเมียมเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับสเปกตรากการดูดกลืนแสง Kubelka–Munk ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ x เท่ากับ 0.005, 0.010 และ 0.015 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าพีคการดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 550 ถึง 700 เกิดจาก $d-d$ transition ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ และ ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ตามลำดับ เนื่องจากมีไอออน Cr^{4+} ($3d^2$) เข้าไปแทนที่ไอออน Sn^{4+} ในสนามผลึกออกตะฮีดรอน สอดคล้องกับงานที่ศึกษาโดย Ren และคณะฯ [39] แสดงให้เห็นว่าเลขออกซิเดชันของ Cr ในตัวอย่างอนุภาคนาโนที่เตรียมได้เป็น +4



รูปที่ 4.8 สเปกตรากการดูดกลืนแสง Kubelka–Munk ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 600 °C

รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(f(R)h\nu)^2$ กับ $h\nu$ จากสเปกตรากการดูดกลืนแสง Kubelka–Munk สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ เมื่อ x เท่ากับ 0.005, 0.010 และ 0.015 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ที่เตรียมได้ทั้งหมดเป็นเซมิคอนดักเตอร์ชนิดแถบพลังงานแบบตรง มีค่า E_g อยู่ในช่วง 3.90 - 4.03 eV โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาเพิ่มขึ้น ค่า E_g มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากผลของขนาดควอนตัมและสอดคล้องกับขนาดผลึกของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ แต่เมื่อเผาสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่ามีค่า E_g ที่ใกล้เคียงกัน สรุปดังตาราง 4.3 เนื่องจากสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน มีขนาดผลึกใกล้เคียง

กัน แสดงให้เห็นว่าการแทนที่โลหะดีบุกด้วยโลหะโครเมียมในปริมาณต่ำๆ (น้อยกว่า 1.5 atomic%) ไม่ส่งผลกระทบต่อแถบพลังงานของ SnO_2



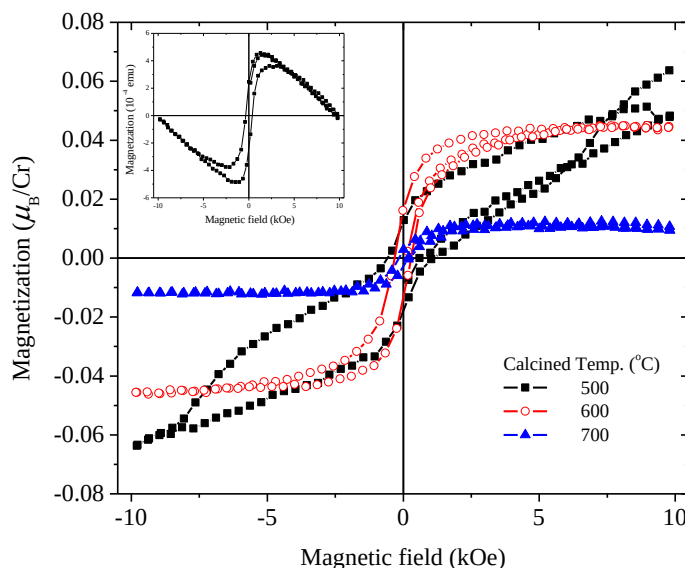
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(f(R)hv)^2$ และ $h\nu$ ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 600 °C

ตาราง 4.3 ค่า E_g ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

Compound	Calcined Temperature (°C)	E_g (eV)
SnO_2	500	3.98
	600	3.99
	700	4.02
$\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$	500	3.93
	600	3.93
	700	3.97
$\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$	500	3.90
	600	3.97
	700	3.95
$\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$	500	3.99
	600	3.96
	700	4.03

พบว่าค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่าของ Bulk SnO_2 ($E_g = 3.6\text{eV}$) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทั้งหมดที่เตรียมมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของขนาดอนุภาคที่ได้รายงานไว้ข้างต้น

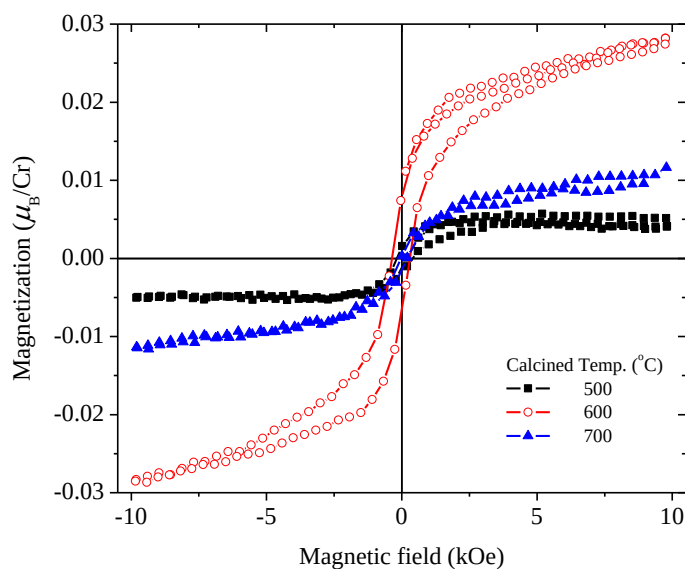
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็ก (M) และสนามแม่เหล็ก (H) ณ อุณหภูมิห้องของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งได้หักลบความเป็นไดอะแมกเนติก (ดังแสดงวงสี่เหลี่ยมในรูปเล็กของรูปที่ 4.10) ของภาชนะบรรจุตัวอย่างตัวอย่างเทพลอนออก พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ขณะที่ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 500 °C แสดงสมบัติคล้ายแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C มีค่าค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (Saturation magnetization, M_S) เท่ากับ 0.039 และ 0.015 μ_B/Cr ตามลำดับ มีค่าเรมานันซ์แม่เหล็ก (remanance magnetizations, M_R) เท่ากับ 0.015 และ 0.003 μ_B/Cr สำหรับตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ แต่ทุกตัวอย่างมีค่า coercive field H_C เท่ากับ 0.3 kOe อาจสรุปได้ว่าความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ ไม่ได้เกิดจากกลุ่มคลัสเตอร์โลหะโครเมียม ซึ่งแสดงสมบัติแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก มี T_N เท่ากับ 35 °C หรือจากออกไซด์ของโครเมียม เช่น CrO_2 ซึ่งแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก มี T_C เท่ากับ 113 °C และ M_S เท่ากับ 2.03 μ_B/Cr [40]



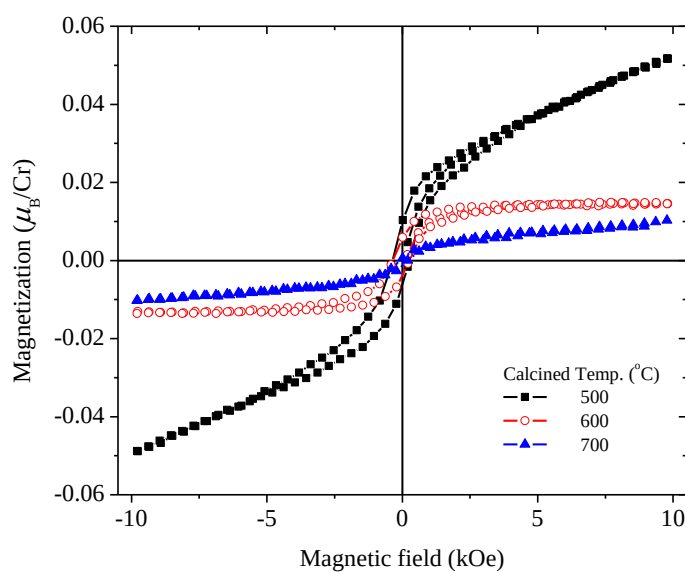
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็ก (M) และสนามแม่เหล็ก (H) ณ อุณหภูมิห้องของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ รูปเล็ก: ความเป็นไดอะแมกเนติกของภาชนะบรรจุตัวอย่างเทพลอน

วงสี่เหลี่ยมของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงดังรูปที่ 4.11 แสดงลักษณะของเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน มีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวเท่ากับ 0.005 และ 0.007 μ_B/Cr สำหรับตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 500 °C และ 700 °C ตามลำดับ ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 600 °C มีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวสูงที่สุดเท่ากับ 0.018 μ_B/Cr ค่าอัตราส่วนเรมานันซ์ (remanance ratio, M_R/M_S) เท่ากับ 0.20 0.39 และ 0.29 สำหรับอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ และทุกตัวอย่างมีค่า coercive field H_C เท่ากับ 0.3 kOe สำหรับรูปที่ 4.12 แสดงวงสี่เหลี่ยมของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่

อุณหภูมิจึง อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน มีค่า M_S เท่ากับ 0.018 0.012 และ 0.005 μ_B/Cr ค่า M_R เท่ากับ 0.009 0.005 และ 0.001 μ_B/Cr ค่า M_R/M_S เท่ากับ 0.50 0.42 และ 0.16 สำหรับตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ณ อุณหภูมิจึง พบว่าอุณหภูมิจึงการเผาแคลไซน์ไม่มีผลโดยตรงต่อสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ซึ่งแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อนทุกตัว ทั้งนี้อาจเนื่องจากผลของตัวเมตริก SnO_2 อาจมีส่วนสำคัญต่อความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกเท่าๆกับกับโลหะทรานซิชันที่เติมลงไป และอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C มีความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกดีที่สุด



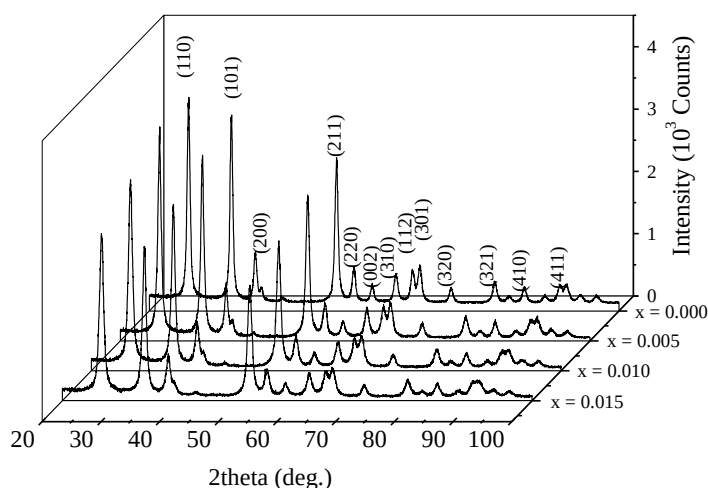
รูปที่ 4.11 วงฮิสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิจึง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Cr}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$



รูปที่ 4.12 วงฮิสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิจึง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$

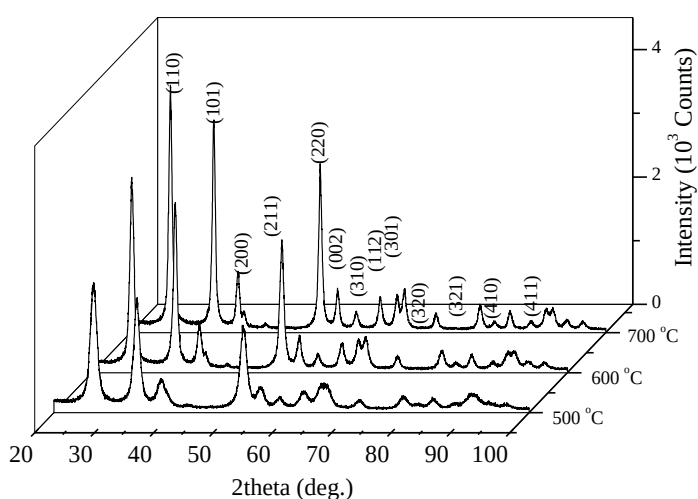
4.2 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$

สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x \leq 0.015$ เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (JCPDS NO. 41-1445) โดยไม่พบโครงสร้างผลึกชนิดอื่นที่เกิดจากสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์เจือปนอยู่ แสดงว่าสารประกอบที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ เมื่อปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่เจือเพิ่มขึ้นพบว่าตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไม่มาก แต่พบว่าความสูงของพีคจะลดลง



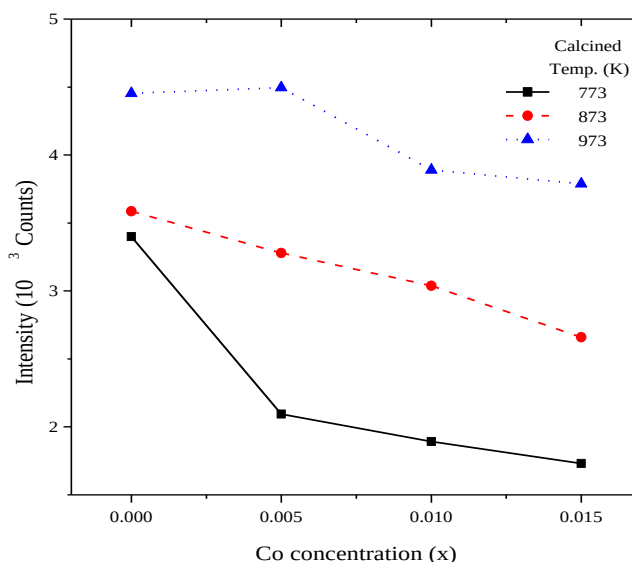
รูปที่ 4.13 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เฝ้าที่ 600 °C

ความเป็นผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นแต่ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ดังแสดงในรูปที่ 4.14



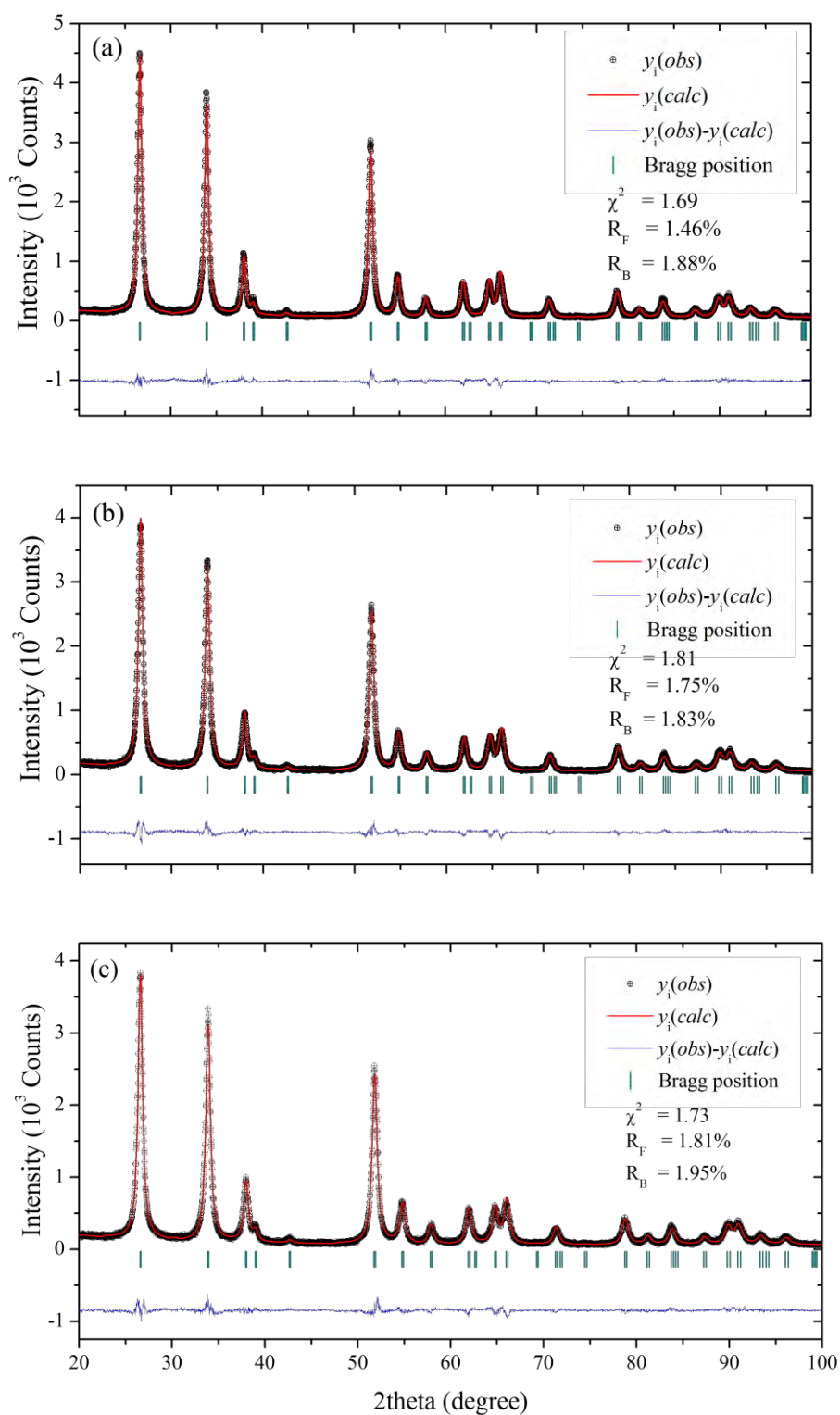
รูปที่ 4.14 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$

เมื่อพิจารณาความสูงของพีค (110) พบว่าเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น ความสูงของพีค (110) จะลดลง (รูปที่ 4.15) แสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของโลหะ Sn ด้วยโลหะ Co เนื่องจากค่าเฟคเตอร์การกระเจิงเชิงอะตอมของ Sn สูงกว่าของโลหะ Co [38]



รูปที่ 4.15 ความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$

รูปที่ 4.16 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลองและจากการทำ Rietveld refinement ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 700 °C โดยใช้ space group P42/mnm และพิตลักษณะสเปกตรากการเลี้ยวเบนโดยใช้ฟังก์ชัน pseudo-Voigt ไม่พบการปนเปื้อนของสารประกอบของโคบอลต์ออกไซด์ ค่าพารามิเตอร์แลตทิตและค่าเฟคเตอร์คอนเวอร์เจนซ์ (Convergence factors) จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของสารประกอบทินออกไซด์ที่มีโลหะโคบอลต์เป็นตัวเติม สรุปดังตาราง 4.4 พบว่าค่าพารามิเตอร์แลตทิตลดลงเมื่อมีปริมาณโลหะโคบอลต์มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของรัศมีไอออน ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0.83 \text{ \AA}$ และ $r(\text{Co}^{2+}) = 0.79 \text{ \AA}$) อาจสรุปได้ว่า Sn^{4+} ถูกแทนที่ด้วย Co^{2+} จริง



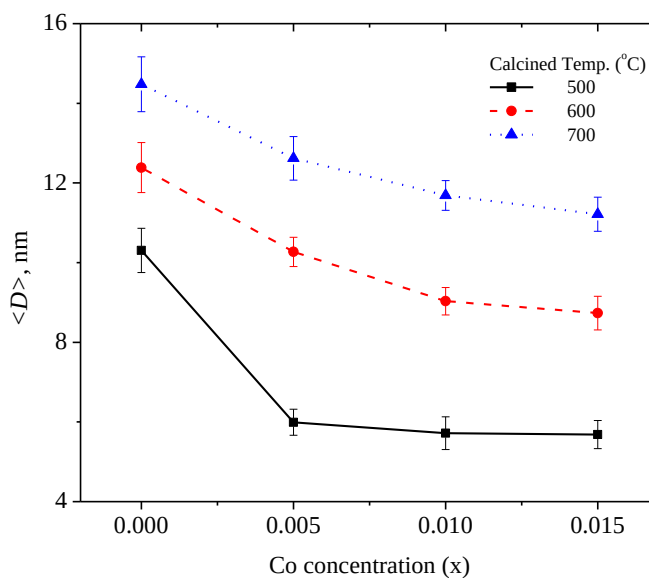
รูปที่ 4.16 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมาที่อุณหภูมิ 700 °C

ตาราง 4.4 ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟดเตอร์คอนเวอเจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ Space group: P42/ MNM มี $\text{Sn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ บรรจุที่ตำแหน่ง (0, 0, 0) และ O^{2-} บรรจุที่ตำแหน่ง (x, y, 0) โดยที่ $x=y$

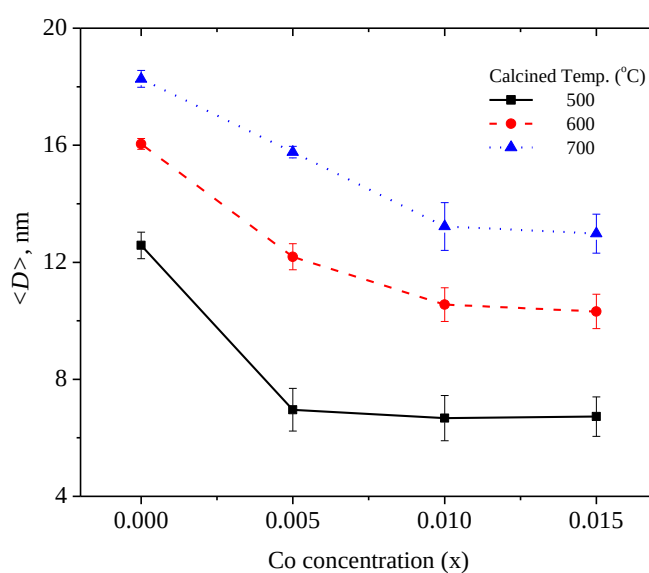
Compounds		$\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$		
Calcined Temp. (°C)		500	600	700	500	600	700	500	600	700
Parameters										
a= b (Å)		4.7388(3)	4.7372(4)	4.7398(4)	4.7374(2)	4.7362(2)	4.7365(2)	4.7366(1)	4.7371(2)	4.7364(2)
c (Å)		3.1895(3)	3.1879(3)	3.1906(3)	3.1868(1)	3.1860(2)	3.1870(2)	3.1858(1)	3.1865(1)	3.1860(1)
Volume (Å ³)		71.63(1)	71.54(1)	71.68(1)	71.52(1)	71.47(1)	71.50(1)	71.47(1)	71.50(1)	71.47(1)
O ²⁻ position (x)		0.305(1)	0.306(1)	0.304(1)	0.302(1)	0.305(1)	0.302(1)	0.305(1)	0.305(1)	0.304(1)
B _{iso} (Å ²)		0.24(1)	0.24(1)	0.24(1)	0.23(1)	0.24(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)
R _p (%)		8.78	9.10	9.59	8.73	9.35	9.89	8.42	8.77	8.79
R _{wp} (%)		10.7	11.0	11.5	10.9	11.3	11.7	10.6	11.0	10.9
R _{exp} (%)		8.23	8.35	8.83	8.32	8.36	8.79	8.10	8.20	8.36
R _B (%)		1.65	1.93	1.88	2.01	2.27	1.83	1.66	1.96	1.95
R _F (%)		1.43	1.51	1.46	1.72	1.85	1.75	1.62	1.79	1.81
χ^2		1.70	1.74	1.69	1.76	1.87	1.81	1.85	1.85	1.73
DW-stat		1.16	1.14	1.17	1.21	1.14	1.16	1.31	1.20	1.30

(ตัวเลขในวงเล็บ คือ ค่า error standard derivative ของเลขจุดทศนิยมตำแหน่งสุดท้าย)

ขนาดผลึกของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการของ Scherrer แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าปริมาณของโลหะโคบอลต์มีผลต่อขนาดของผลึกของสารประกอบออกไซด์ที่เตรียมได้ เมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์เพิ่มขึ้นขนาดผลึกของอนุภาค $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ จะลดลง และพบว่าขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ อยู่ระหว่าง 5 – 15 nm

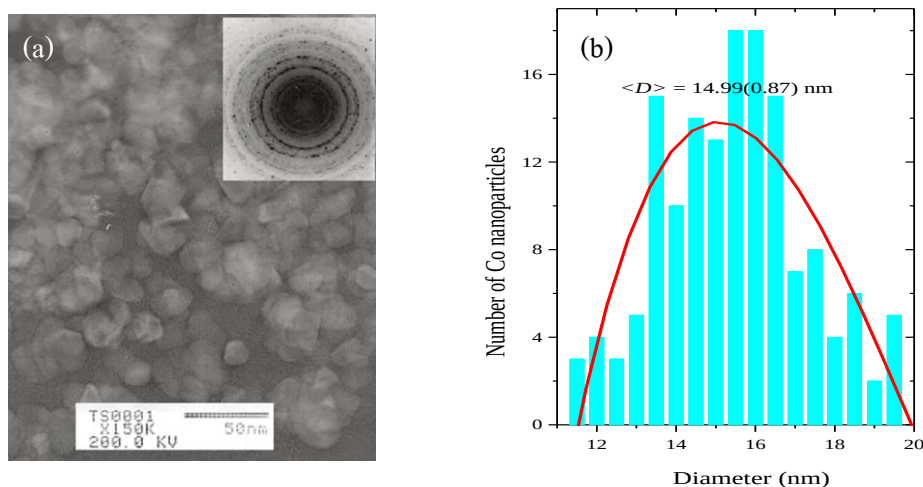


รูปที่ 4.17 ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสมการ Scherrer.



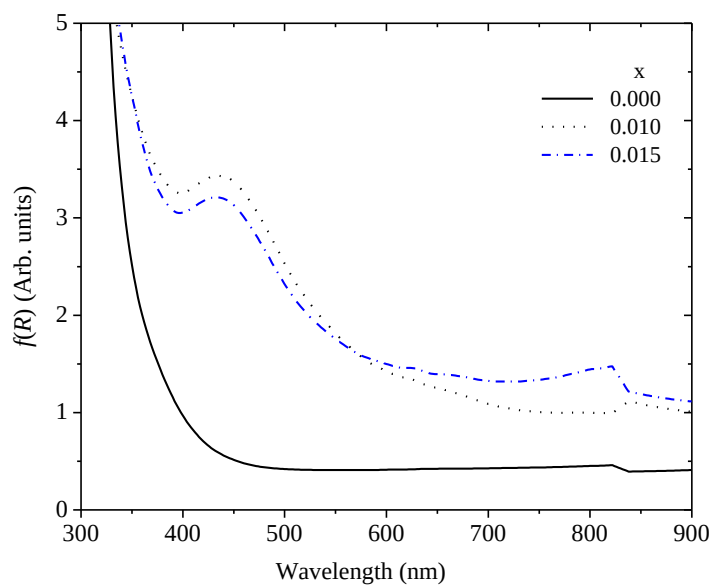
รูปที่ 4.18 ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson–Hall Plot method

รูปที่ 4.18 แสดงขนาดผลึกของอนุภาค $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากวิธี Williamson–Hall Plot (WHP) พบว่าขนาดผลึกของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณโดยสมการ Scherrer แต่ขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้จากเทคนิค WHP จะสูงกว่า โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5 – 18 nm อนุภาคนาโนของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ตัวอย่างภาพ TEM ของตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C แสดงดังรูปที่ 4.19 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 14.99 ± 0.87 nm แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมตัวอย่างให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรได้



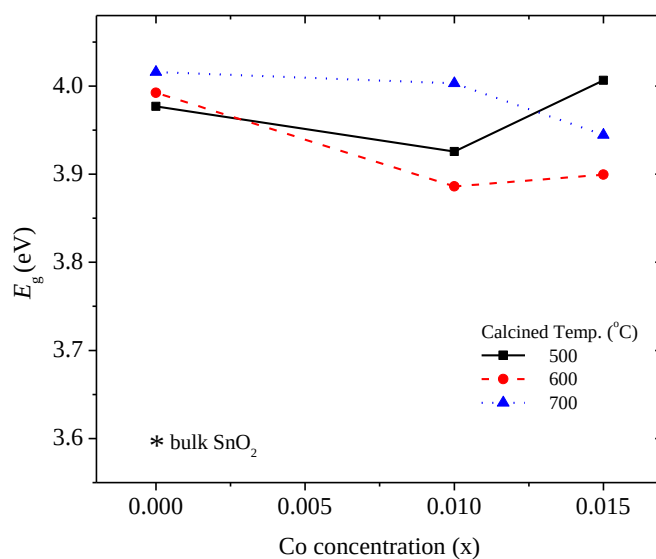
รูปที่ 4.19 (a) ภาพ TEM และ (b) ขนาดอนุภาคของ $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 700 °C

สเปกตรากการสะท้อนแสงของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C แสดงดังรูปที่ 4.20 ตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีสีเหลืองอ่อน สอดคล้องกับสเปกตรากการสะท้อนแสง (รูปที่ 4.20) พบว่ามีขอบของแถบสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่น 630 และ 450 nm เนื่องจากในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของ SnO_2 ไอออน Sn^{4+} จะอยู่ภายใต้สนามผลึกออกเตฮีดรอล แสดงให้เห็นว่าโลหะโคบอลต์อยู่ในรูปของไอออน Co^{2+} ($3d^7$) และมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินสูง ในสนามผลึกออกเตฮีดรอนของลิแกนด์ O^{2-} และแถบสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่น 630 และ 450 nm เกิดจาก การทรานซิชันแบบ $d-d$ ของ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ และ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ตามลำดับ [41] สำหรับแถบสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่น 870 nm เกิดจากเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



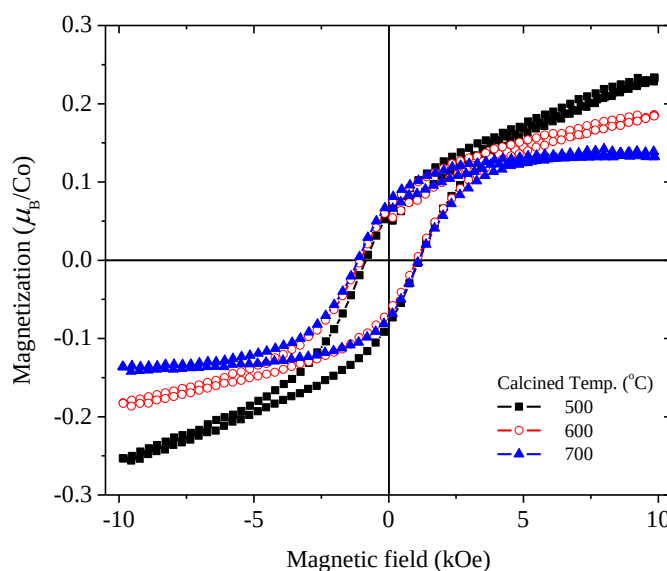
รูปที่ 4.20 สเปกตร้า Kubelka-Munk ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_g) ของตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่ามีค่าพลังงานแถบช่องว่างเฉลี่ยอยู่ระหว่าง $3.89 - 4.01\text{ eV}$ ทั้งนี้ค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก แสดงให้เห็นว่าโลหะโคบอลต์ที่แทนที่โลหะ Sn ไม่มีผลกระทบต่อค่าพลังงานแถบช่องว่าง และค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่างทั้งหมดมีค่ามากกว่าของ Bulk SnO_2 ($E_g\text{ }3.6\text{ eV}$)



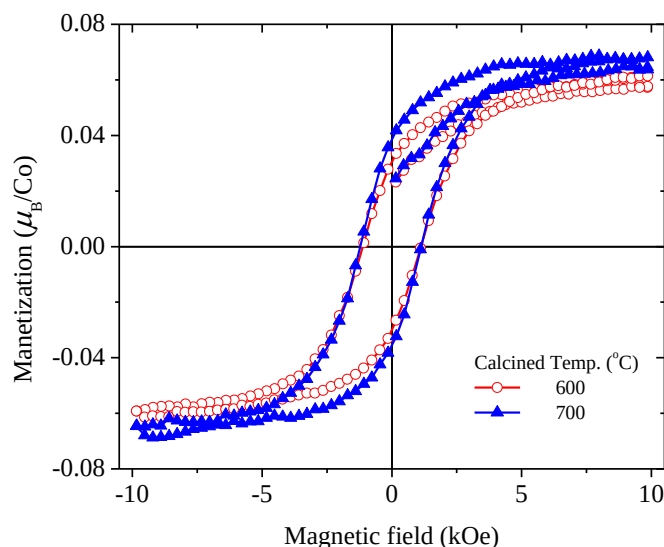
รูปที่ 4.21 ค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$

รูปที่ 4.22 แสดงวงฮิสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C มีค่าอัตราส่วน M_R/M_S เท่ากับ 0.53 และมีค่า coercive field H_C เท่ากับ 0.9 kOe เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นวงฮิสเทอรีซิสจะแสดงลักษณะอิ่มตัว (saturation loop) มีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว M_S ลดลง มีค่าอัตราส่วน M_R/M_S เพิ่มขึ้นเป็น 0.70 และ 0.72 ค่า H_C เพิ่มขึ้นเท่ากับ 1.2 kOe และ 1.3 kOe สำหรับการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดเพิ่มอันตรกิริยาแบบเฟอร์โรแมกเนติกเพิ่มขึ้นได้ ทั้งนี้อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 700°C แสดงลักษณะเป็นเฟอร์โรแมกเนติกดีที่สุด เนื่องจากวงฮิสเทอรีซิสแสดงลักษณะอิ่มตัวมากที่สุด (รูปที่ 4.22) มีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว M_S เท่ากับ $0.11 \mu_B/\text{Co}$ และมีค่าใกล้เคียงกับรายงานของ Punnoose and Hay [25] ซึ่งตัวอย่างเตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม สำหรับตัวอย่างอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 500°C และ 600°C มีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว M_S เท่ากับ 0.09 และ $0.10 \mu_B/\text{Co}$ ตามลำดับ เห็นได้ว่าค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัวของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าน้อยกว่าค่าที่รายงานสำหรับแมกเนไทเซชันที่เกิดจากกลุ่มคลัสเตอร์ของโลหะ Co ($\sim 2.1 \mu_B/\text{Co}$) [42] ทั้งนี้กลไกการเกิดอันตรกิริยาเฟอร์โรแมกเนติกของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้ อาจเกิดจากความบกพร่องของผลึกเนื่องจากการขาดออกซิเจนวาเลนซ์ [22] อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 500°C แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่ไม่ดี มีอัตราส่วน M_R/M_S น้อยเท่ากับ 0.58 ทำให้ตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เผาแคลไซน์ที่ 500°C ไม่ได้วัดวงฮิสเทอรีซิส



รูปที่ 4.22 วงฮิสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$

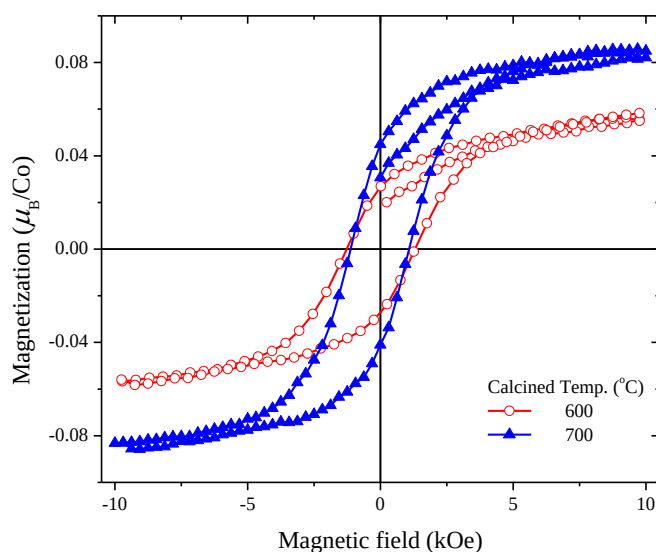
รูปที่ 4.23 แสดงวงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.910}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อ่อนกว่าอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ ค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัว M_S ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแคลไซน์ มีค่าเท่ากับ 0.05 μ_B/Co ขณะที่ค่ารีมานนซ์เมกเนไทเซชัน M_R มีค่าเท่ากับ 0.03 และ 0.04 μ_B/Co ค่า H_C เท่ากับ 1.10 and 1.30 kOe สำหรับตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ



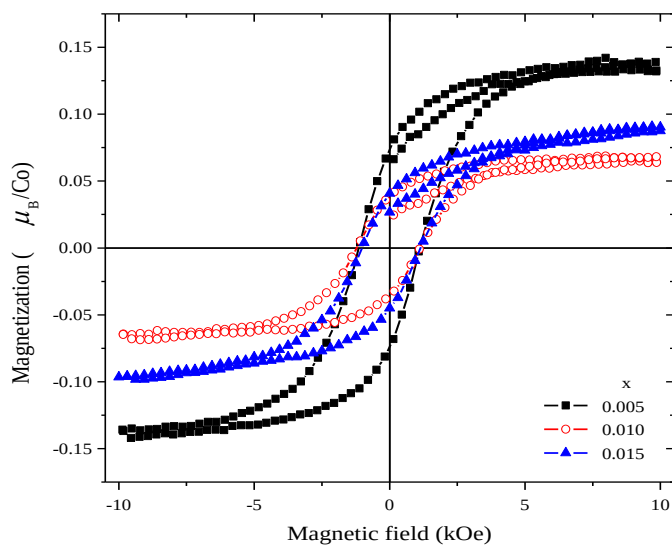
รูปที่ 4.23 วงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.910}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C

วงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C แสดงดังรูปที่ 4.24 ทั้งนี้อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัว M_S เท่ากับ 0.04 และ 0.07 μ_B/Co , ค่ารีมานนซ์เมกเนไทเซชัน M_R เท่ากับ 0.03 และ 0.04 μ_B/Co และค่า H_C เท่ากับ 1.30 และ 1.10 kOe สำหรับตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ วงฮีสเทอรีซิสของตัวอย่างมีลักษณะเป็นของเฟอร์โรแมกเนติกที่ดี พบว่าค่าพารามิเตอร์ H_C , M_R และ M_S ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกดีที่สุด ขณะที่ส่วนใหญ่รายงานว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่ทำให้สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกคือที่ 600 °C [24, 25] ทั้งนี้เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวทำให้เกิดการบกพร่องของออกซิเจนวาเลนซ์มากที่สุด วงฮีสเทอรีซิส ณ

อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C แสดงดังรูปที่ 4.25 อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Co}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงลักษณะของสารเฟอร์โรแมกเนติกที่ดีที่สุด



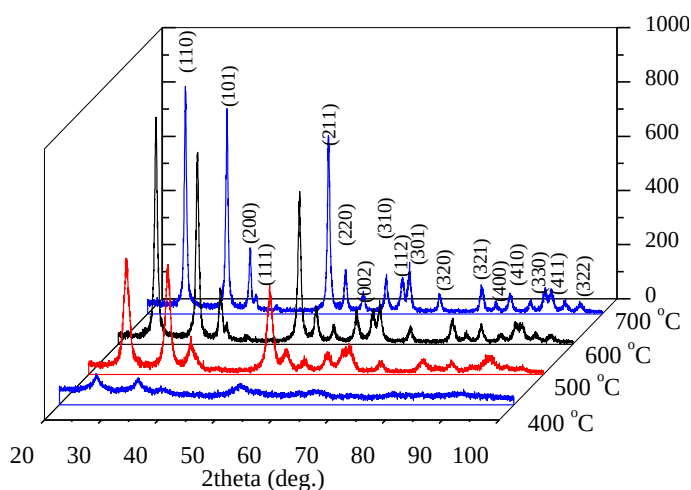
รูปที่ 4.24 วงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C



รูปที่ 4.25 วงฮีสเทอรีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 700°C

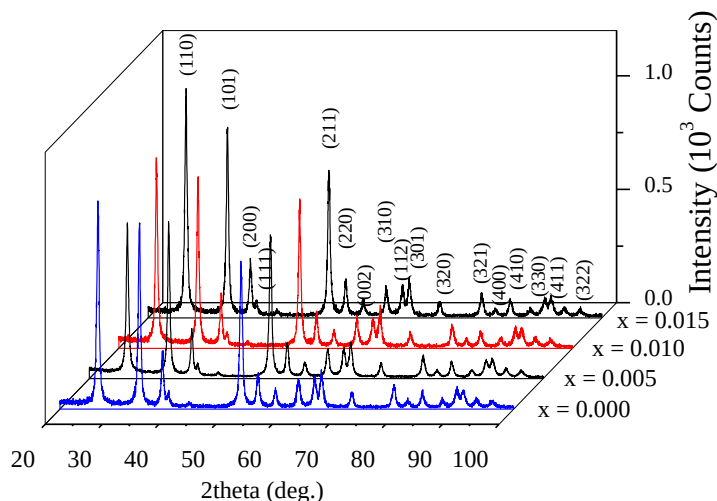
4.3 สารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$

ได้เตรียมสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $(0 \leq x \leq 0.30)$ โดยเทคนิคออดิโคมบัสชัน รูปที่ 4.26 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ พบว่าสารประกอบมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (ICSD-414145) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400 °C ยังพบองค์ประกอบที่เป็นสถานะอสัณฐานอยู่ในสารประกอบตัวอย่าง เมื่อเผาสารประกอบตัวอย่างที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป พบว่าสารประกอบมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์ได้สมบูรณ์ โดยไม่พบโครงสร้างผลึกชนิดอื่นๆ เช่น $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD-96072), Fe_3O_4 (ICSD-96012) หรือ FeO (ICSD-82233) เจือปนอยู่ แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาสูงขึ้น ความเป็นผลึกของสารประกอบตัวอย่างเพิ่มขึ้นด้วย เห็นได้จากสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มฟลักเพิ่มขึ้น

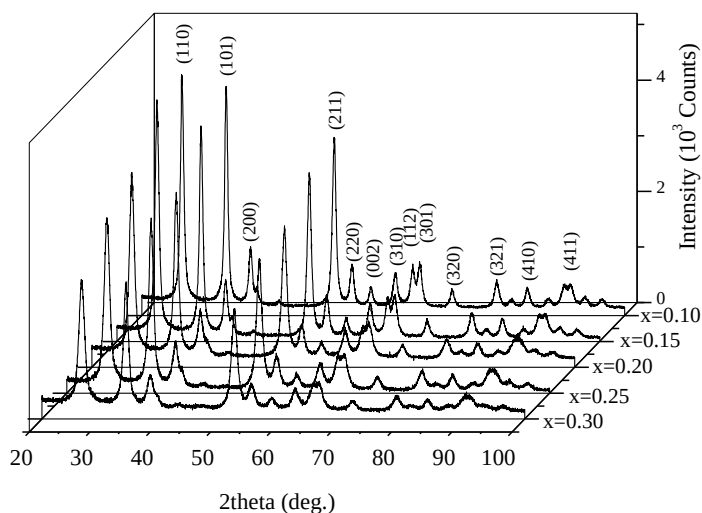


รูปที่ 4.26 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 4.27 และ 4.28 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เมื่อมีปริมาณโลหะ Fe เจือจาง $(0 \leq x \leq 0.015)$ และปริมาณโลหะ Fe สูง $(0.1 \leq x \leq 0.30)$ ตามลำดับ พบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์สมบูรณ์ โดยไม่พบโครงสร้างผลึกชนิดอื่นๆ เช่น $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD-96072), Fe_3O_4 (ICSD-96012) หรือ FeO (ICSD-82233) เจือปนอยู่ ขณะที่การเตรียมสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x = 0.30$ โดยวิธี Solid state reaction พบว่ามี $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ เป็นสิ่งเจือปน [22] แสดงให้เห็นว่าเทคนิคออดิโคมบัสชันสามารถใช้เตรียมสารประกอบ SnO_2 ที่โลหะ Fe เจือในปริมาณสูงได้

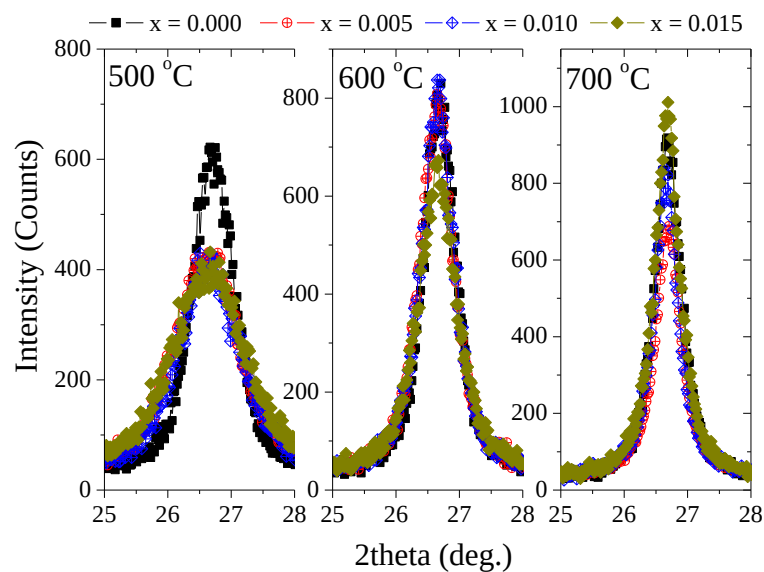


รูปที่ 4.27 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $(0 \leq x \leq 0.015)$ เผาที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

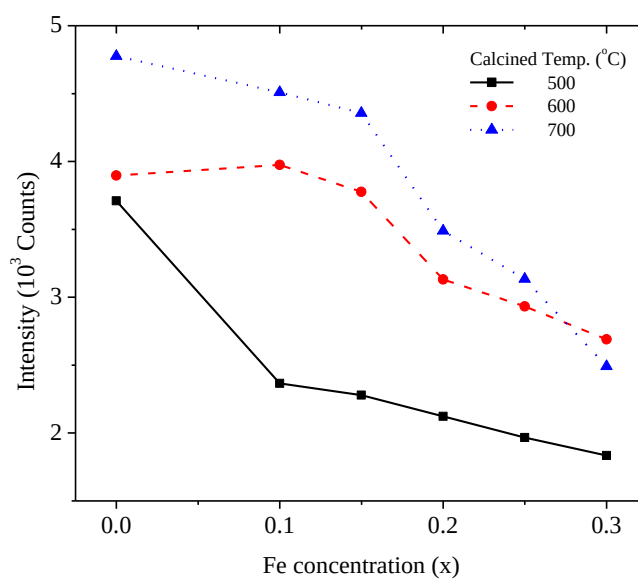


รูปที่ 4.28 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $(0.10 \leq x \leq 0.30)$ เผาที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

พบว่าความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่ตำแหน่งระนาบ (110) (ดูรูปที่ 4.29 และ 4.30) มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณโลหะเหล็กที่แทนที่มีปริมาณเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า Sn^{4+} ถูกแทนที่ด้วย Fe^{3+} จริง เนื่องจากโลหะ Fe มีค่าพารามิเตอร์การกระเจิงรังสีเอกซ์ (Scattering factor, $|F|$) น้อยกว่าโลหะดีบุก ทั้งนี้ค่าพารามิเตอร์การกระเจิงรังสีเอกซ์นี้จะขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ [38]

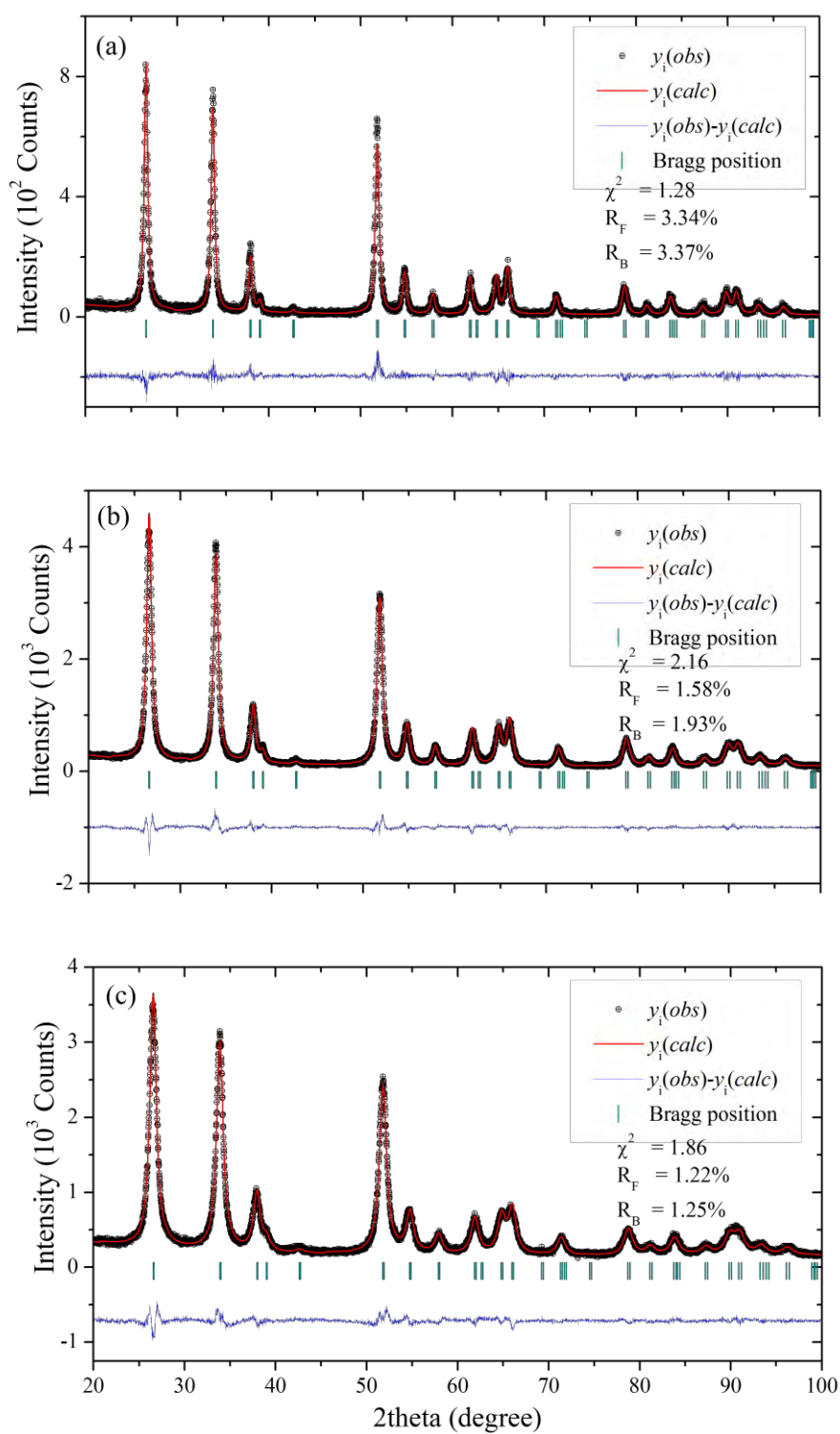


รูปที่ 4.29 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$



รูปที่ 4.30 ความเข้มของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งระนาบ (110) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$

รูปที่ 4.31 แสดงตัวอย่างสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองและการทำ Rietveld refinement ของตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C โดยใช้โมเดล โครงสร้างรูไทล์ SnO_2 Space group $P4/mnm$ เป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการทำ refinement แทนที่ อะตอม Sn ด้วย Fe ตามปริมาณที่เจือ ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จาก Rietveld refinement แสดงดังตาราง 4.5 และ 4.6



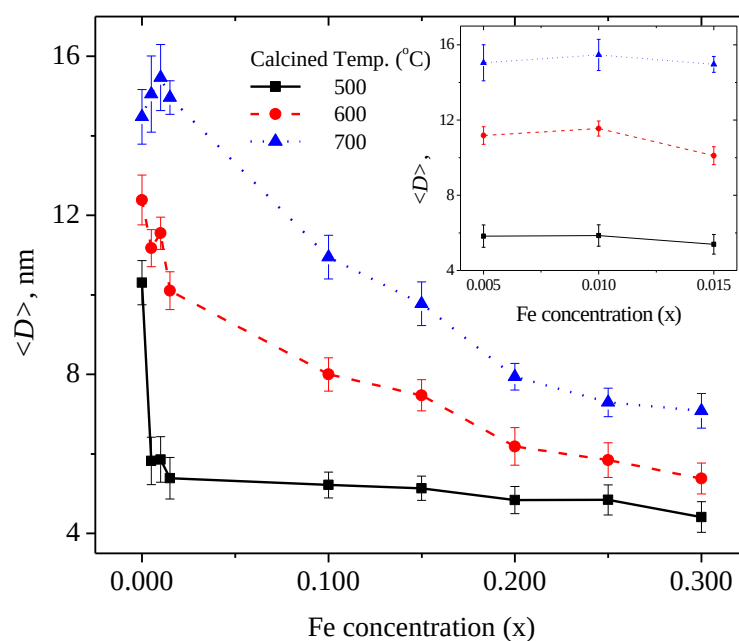
รูปที่ 4.31 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (exp) และจาก Rietveld refinement (calc) (a) $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ and (c) $\text{Sn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 700 °C

ตาราง 4.5 ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและค่าเฟดเตอร์คอนเวอร์เจนซ์จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.005, 0.010$ and 0.015) เปรียบเทียบใช้พื้นที่ของหน่วยปริมาตร Space group: P42/mmm มี Sn/Cr บรรจุที่ตำแหน่ง (0, 0, 0) และ O^{2-} บรรจุที่ตำแหน่ง (x, y, 0) โดยที่ $x=y$

Compound	$\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$			$\text{Sn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$		
Calced Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	500	600	700	500	600	700	500	600	700
Parameters									
$a= b$ ($\text{\AA}$)	4.7409(6)	4.7390(6)	4.7394(6)	4.7373(3)	4.7359(3)	4.7369(3)	4.7379(2)	4.7376(2)	4.7377(2)
c ($\text{\AA}$)	3.1896(4)	3.1892(4)	3.1900(5)	3.1871(2)	3.1854(2)	3.1868(3)	3.1869(2)	3.1867(2)	3.1866(2)
Volume ($\text{\AA}^3$)	71.69(2)	71.63(2)	71.65(2)	71.52(1)	71.45(1)	71.51(1)	71.54(1)	71.52(1)	71.53(1)
O^{2-} position (x)	0.304(1)	0.302(1)	0.303(1)	0.304(1)	0.304(1)	0.300(1)	0.300(1)	0.303(1)	0.303(1)
B_{iso} ($\text{\AA}^2$)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.24(1)	0.24(1)	0.23(1)
$R_p(\%)$	15.2	15.3	14.8	13.9	14.5	15.4	11.6	15.3	13.8
$R_{\text{wp}}(\%)$	20.0	20.1	19.2	19.1	20.0	20.2	13.5	20.4	19.0
$R_{\text{exp}}(\%)$	18.03	18.18	17.93	17.38	17.49	18.04	9.38	18.16	17.18
$R_B(\%)$	3.29	3.47	3.19	3.44	3.61	3.37	5.52	4.62	2.99
$R_F(\%)$	2.59	2.81	2.42	3.13	3.36	3.34	2.84	3.38	2.99
χ^2	1.23	1.22	1.15	1.26	1.36	1.28	2.25	1.39	1.35
DW-stat	1.689	1.74	1.74	1.83	1.77	1.76	1.08	1.86	1.86

จากการวิเคราะห์สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ โดยเทคนิค Rietveld refinement method พบว่าแลตทิซพารามิเตอร์ a b และ c มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อ x น้อยกว่า 0.015 และจะลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณของ Fe ที่เจือมากกว่า 0.015 atomic% มีค่าคงที่ และพบว่าความเป็นเตตระโกนอล (Tetragonality, a/c) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแทนที่โลหะดีบุกด้วยโลหะเหล็ก จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า Fe^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Sn^{4+} เนื่องจากรัศมีไอออนของ Fe^{3+} (0.645 Å) เล็กกว่ารัศมีไอออนของ Sn^{4+} (0.69 Å)

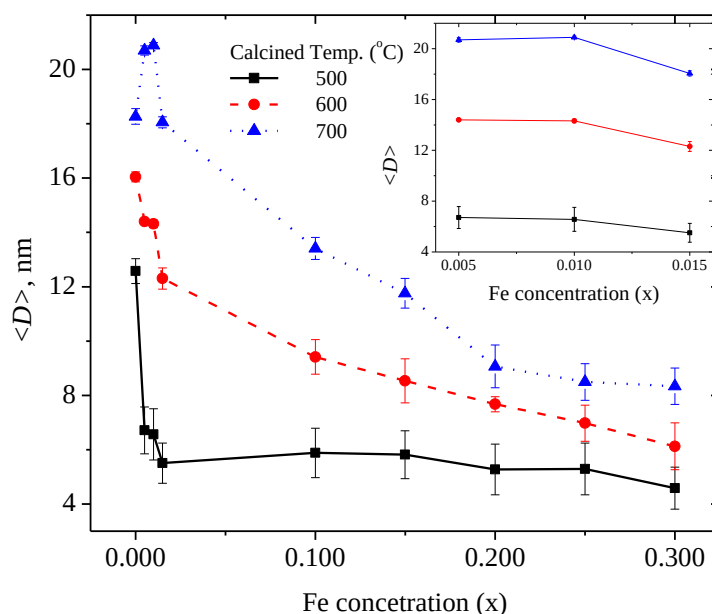
ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้สมการ Scherrer แสดงดังรูปที่ 4.32 พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ มีขนาดใกล้เคียงกันเมื่อปริมาณโลหะ Fe ที่เจือน้อยกว่า 0.015 atomic% ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ จะลดลงเมื่อปริมาณโลหะที่เจือสูงมากขึ้นในช่วง x มากกว่า 0.015 atomic% และเมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของผลึกได้มากขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้สมการ Scherrer มีค่าอยู่ในช่วง 5-15 nm



รูปที่ 4.32 ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้สมการ Scherrer

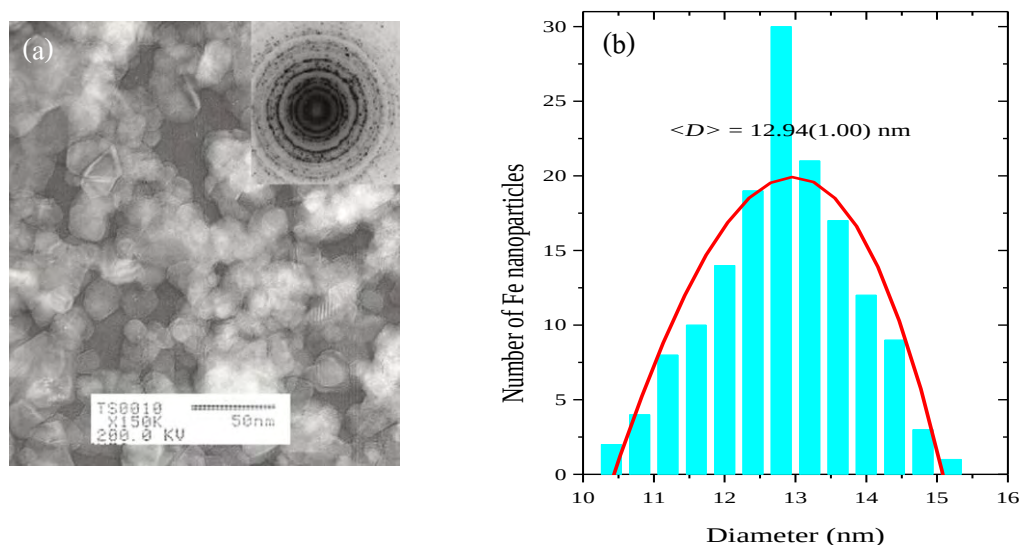
รูปเล็ก: ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x \leq 0.015$

รูปที่ 4.33 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้เทคนิค Williamson-Hall Plot พบว่าตัวอย่างมีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-18 nm ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น แต่จะลดลงเมื่อปริมาณโลหะ Fe ที่เจือเพิ่มขึ้น



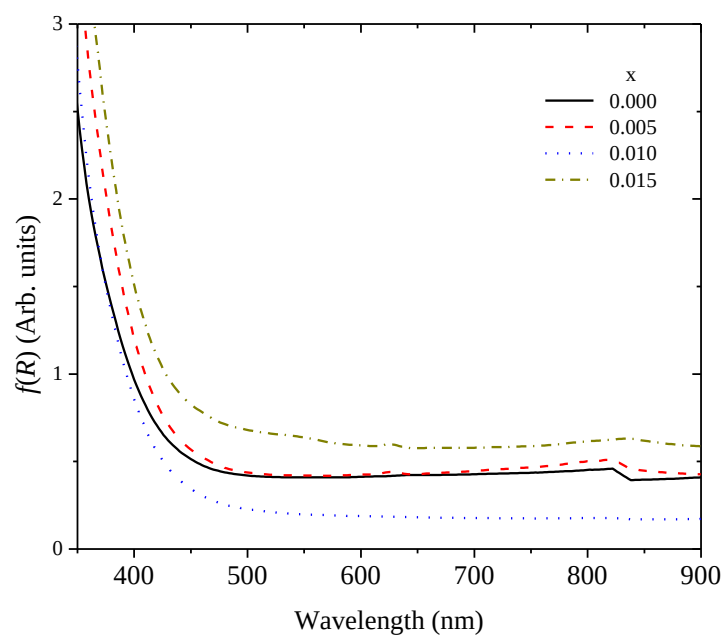
รูปที่ 4.33 ขนาดผลึกเฉลี่ยของสารประกอบ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยใช้เทคนิค Williamson-Hall plot รูปเล็ก: ขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x \leq 0.015$

รูปที่ 4.34 แสดงตัวอย่างภาพ TEM และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C พบว่าอนุภาค $\text{Sn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_{2-\delta}$ มีลักษณะคล้ายทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 12.94 ± 1.00 nm ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากสมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยใช้สมการ Scherrer และเทคนิค Williamson-Hall plot พบว่าขนาดอนุภาคที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างมีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 700 °C มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 15.26 ± 1.97 , 9.50 ± 1.14 และ 8.53 ± 0.84 nm สำหรับ $x = 0.010$, 0.20 และ 0.30 ตามลำดับ

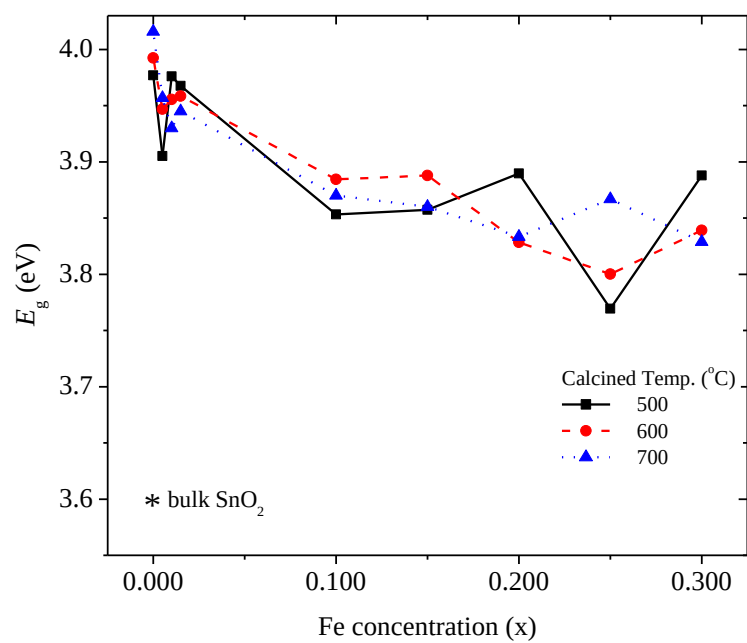


รูปที่ 4.34 (a) ภาพ TEM และ (b) การกระจายตัวของขนาดอนุภาค $\text{Sn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_{2-\delta}$ เพลแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

ศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนที่โดยการวัดสเปกตรากการสะท้อนแสง ณ อุณหภูมิห้อง ค่าการสะท้อนแสง R สัมพันธ์โดยตรงกับฟังก์ชัน Kubelka–Munk $f(R)$ ตามสมการ $f(R) = (1-R)^2/2R$ พงอนุภาคนาโนตัวอย่าง $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีสีเหลืองอ่อน รูปที่ 4.35 แสดงสเปกตราก Kubelka–Munk ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เพลแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสเปกตรากเกิด red shift ของขอบแถบการดูดกลืนแสงเมื่อปริมาณโลหะ Fe เพิ่มขึ้น เกิดจากการเกิดทรานซิชันถ่ายโอนประจุระหว่างออร์บิทัลในออร์บิทัล d ของ Fe^{3+} และแถบตัวนำของ SnO_2 [43] พบอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ direct band gap ค่าพลังงานแถบช่องว่างของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสเปกตราก Kubelka–Munk แสดงดังรูปที่ 4.36 มีค่าเฉลี่ยพลังงานแถบช่องว่างอยู่ระหว่าง 3.77-3.98 eV ซึ่งมากกว่าค่าของ Bulk SnO_2 (3.6 eV) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร และค่าพลังงานแถบช่องว่างของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ลดลงเมื่อปริมาณของโลหะ Fe ที่เจือมีปริมาณมากกว่า 0.10 atomic%

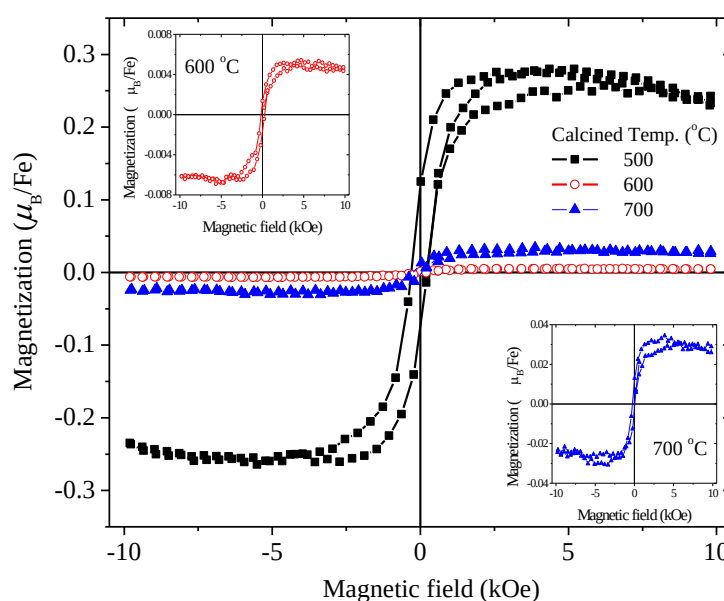


รูปที่ 4.35 สเปกตร้า Kubelka–Munk ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 600 °C



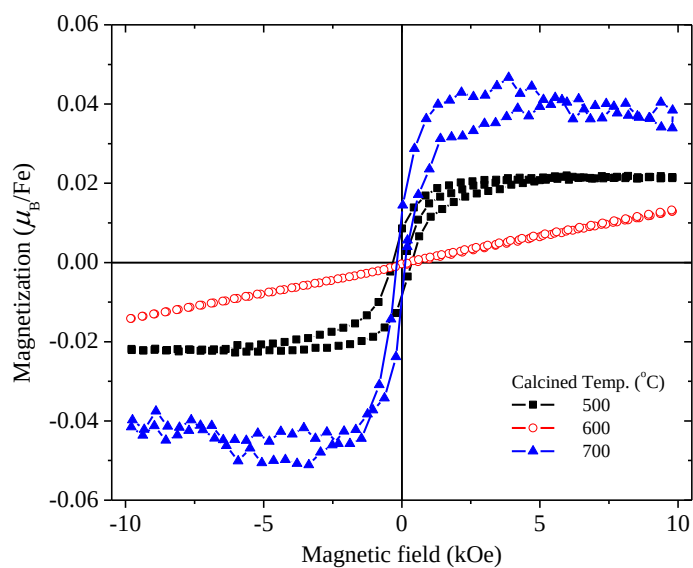
รูปที่ 4.36 ค่าพลังงานแถบช่องว่างของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณจากสเปกตร้า Kubelka–Munk

รูปที่ 4.37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็ก (M) และสนามแม่เหล็ก (H) ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าทุกตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก มีค่าแม่เหล็กไทเซชันอิ่มตัวที่สนามแม่เหล็กต่ำ เท่ากับ 150 Oe เมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ค่าแม่เหล็กไทเซชันอิ่มตัวลดลง แสดงให้เห็นว่าในกรณีของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำจะช่วยให้โลหะ Fe เกิดการจัดเรียงและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมตริกซ์ของ SnO_2 ได้ดีกว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง [22] จากค่า H_c ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ ที่เตรียมได้มีค่าเท่ากับ 150 Oe ซึ่งน้อยกว่าของสารประกอบฮีมาไทต์ Fe_2O_3 ($H_c = 1844$ Oe) มาก แสดงว่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ ไม่ได้เกิดจากสิ่งเจือปนจำพวก Fe_2O_3

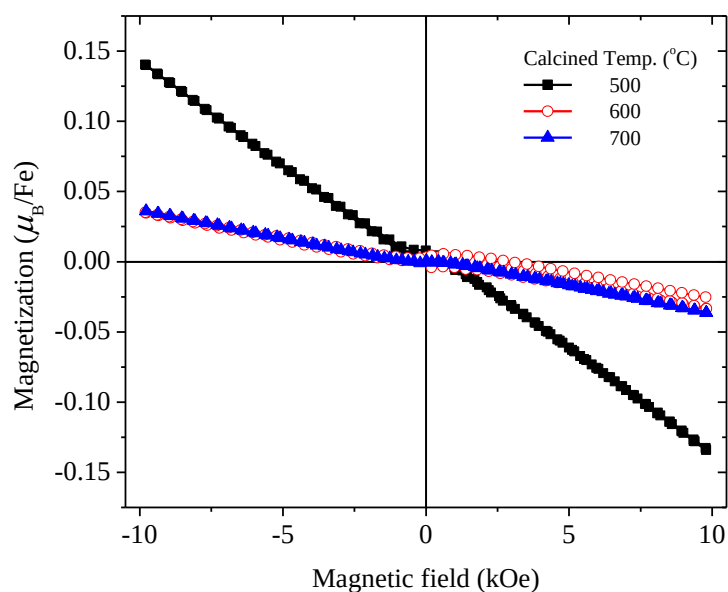


รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$

รูปที่ 4.38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กไทเซชัน (M) และสนามแม่เหล็ก (H) ณ อุณหภูมิห้อง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าทุกตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 °C แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ขณะที่ตัวอย่างเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C แสดงสมบัติพาราแมกเนติก นอกจากนั้นอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก (รูปที่ 4.39)

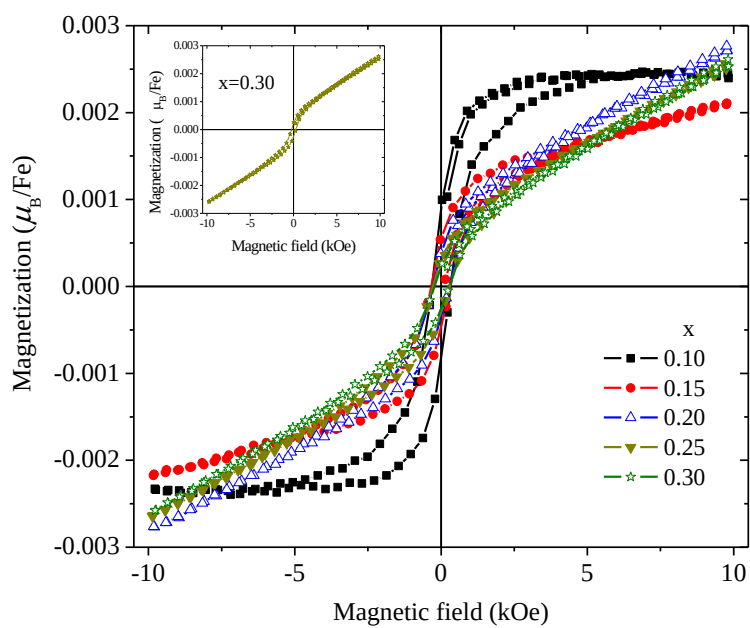


รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.990}\text{Fe}_{0.010}\text{O}_{2-\delta}$

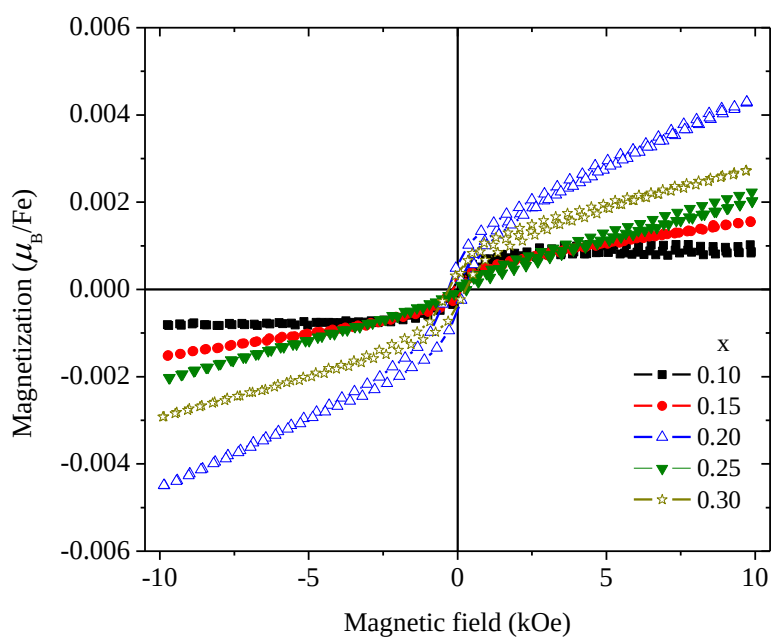


รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{2-\delta}$

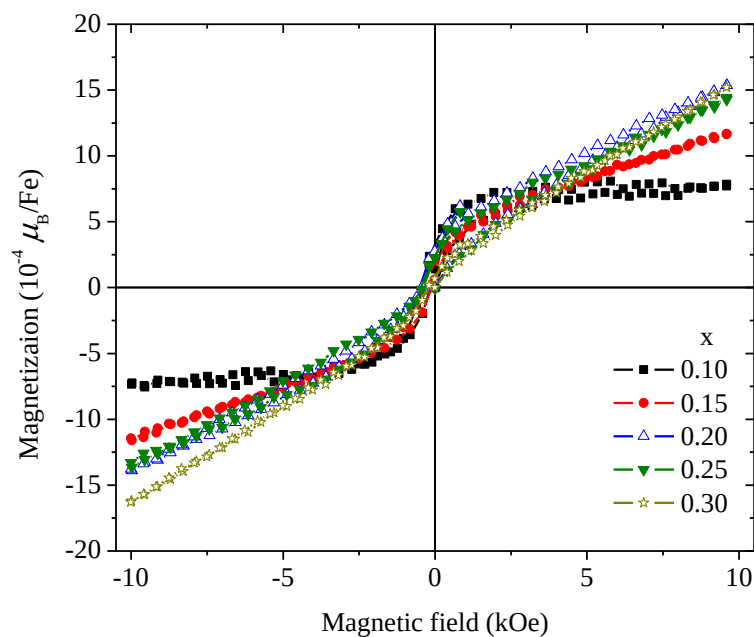
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กและสนามแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ และ 0.30 เฝ้าแคลไซน์ที่ 500°C แสดงดังรูปที่ 4.40 พบว่าเฉพาะตัวอย่าง $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ เท่านั้นที่แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก มีค่าแม่เหล็กอิ่ม M_S ตัวเท่ากับ $0.002 \mu_B/\text{Fe}$ นอกนั้นแสดงสมบัติซูเปอร์พาราแมเนติก



รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เพาแคลไซน์ที่ 500°C



รูปที่ 4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เพาแคลไซน์ที่ 600°C



รูปที่ 4.42 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแม่เหล็กและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เพาแคลไซต์ที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

เมื่อเพาแคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ เท่านั้นที่ยังคงแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ดังจะเห็นได้ในรูปที่ 4.41 และ 4.42 จากความสัมพันธ์ระหว่างแม่เหล็กและสนามแม่เหล็กของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) เพาแคลไซต์ที่ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมผงอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ เมื่อ TM คือ Cr และ Co ($x \leq 0.015$) เมื่อ TM คือ Fe มี $x \leq 0.30$ โดยเทคนิคอโตคอปัสชัน พบว่าอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ ไม่มีโครงสร้างของโลหะทรานซิชันออกไซด์อื่นเจือปน จากวิเคราะห์ขนาดผลึกจากสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยใช้สมการ Scherrer และเทคนิค Williamson–Hall Plot พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยในช่วง 5 - 20 nm อนุภาคนาโนที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายทรงกลม การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น นอกจากนั้นการเจือโลหะ TM ในปริมาณมากขึ้น ขนาดอนุภาคของ $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ จะลดลง พบว่าอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{2-\delta}$ ทุกตัวอย่างแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบช่องว่างแบบตรง มีพลังงานแถบช่องว่างอยู่ระหว่าง 3.2 eV ถึง 3.8 eV จากข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และสเปกตรากการดูดกลืนแสง Kubelka-Munk ยืนยันได้ว่าโลหะทรานซิชัน TM ทุกอะตอมเข้าไปแทนที่โลหะ Sn ในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์ โดยโลหะ Cr โลหะ Co และโลหะ Fe มีเลขออกซิเดชัน +4, +2 และ +3 ตามลำดับ

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเมกเนไทเซชันและสนามแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรเมกเนติกแบบอ่อน และอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่ 600 °C มีความเป็นเฟอร์โรเมกเนติกดี มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.039 μ_B/Cr ขณะที่อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ แสดงสมบัติเฟอร์โรเมกเนติกที่อุณหภูมิห้องได้ดีเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อนุภาคนาโนทินออกไซด์เจือด้วยโลหะ Fe เมื่อปริมาณโลหะ Fe มากกว่า 0.015 atomic% ส่วนมากแสดงสมบัติซูเปอร์พาราเมกเนติก เฉพาะ $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ เท่านั้นที่แสดงสมบัติเฟอร์โรเมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C แสดงสมบัติเหล็กดีที่สุด มีค่าเมกเนไทเซชันอิ่มตัวเท่ากับ 0.256 μ_B/Fe

บรรณานุกรม

1. Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhnrman, R. A., Daughton, J. M., Von Molnar, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y. and Treger D. M. 2001. Spintronics: A Spin based electronics vision for the future. *Science*. 16 : 1488-1495.
2. Pearton, S. J., Abernathy, C. R., Norton, D. P., Hebard, A. F., Park, Y. D., Boatner, L. A. and Budai, J. D. 2003. Advances in wide band gap materials for semiconductor Spintronics. *Materials Science and Engineering*. 40 : 137-168.
3. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the Elements*, 3rd edition, Butterworth, UK.
4. Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. 1979. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*. A32 : 751-767.
5. Sarma, S. D. 2001. Spintronics A new class of device based on the quantum of electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics. *American Scientist*. 89 : 516-523.
6. Ohno, H. 1998. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*. 281 : 951-956.
7. Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. and Ferrand, D. 2000. *Science*. 287 : 1019-1022.
8. Fukumura T., Zhengwu J. T., Ohtomo, A., Koinuma, H. and Kawasaki, M. 1999. An oxide-diluted magnetic semiconductor : Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters*. 75 : 3366-3368.
9. Kim, J.-H., Kim, H., Kim, D., Ihm, Y.-E. and Choo, W.-K. 2002. Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*. 92 : 6066-6071.
10. Tiwari, A., Jin, C., Kvit, A., Kumar, D., Muth, J. F. and Narayan, J. 2002. Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ film. *Solid State Communications*. 121 : 371-374 .
11. Wakano, T., Fujimura, N., Morinaga, Y., Abe, N., Ashida, A., and Ito, T. 2001. Magnetic and magneto-transport properties of ZnO: Ni films. *Physica E*. 10 : 260-264.
12. Saeki, H., Tabata, H. and Kawai, T. 2001. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films. *Solid State Communications*. 120 :439-443.

13. Jung, S. W., An, S.-J., Yi, G.-C., Jung, C. U., Lee, S.-I. and Cho, S. 2002. Ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*. 80 : 4561-4563.
14. Han, S.-J., Song, J. W., Yang, C.-H., Park, S. H., Park, J.-H., Jeong, Y. H. and Rhie, K. W. 2002. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu. *Applied Physics Letters*. 81 : 4212-4214.
15. Sharma, P., Gupta, A., Rao, K. V., Owens, F. J., Sharma, R., Ahuja, R., Guillen, J. M. O., Johansson, B. and Gehring, G. A. 2003. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature materials*. 2 : 673-677.
16. Matsumoto, Y., Murakami, Y. M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koshihara, S.-y. and Koinuma, H. 2001. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. *Science*. 291 : 854-856.
17. Shinde, S. R., Ogale, S. B., Das Sarma, S., Simpson, J. R., Drew, H. D., Lofland, S. E., Lanci, C. B., Buban, J. P., Browning, N. D., Kulkarni, V. N., Higgins, J. Sharma, R. P., Greene, R. L. and Venkatesan, T. 2003. Ferromagnetism in laser deposited anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ films . *Physical Review B*. 67, 1152111-1152116.
18. Stampe, P. A., Kennedy, R. J., Xin, Y. and Parker, J. S. 2003. Investigation of the cobalt distribution in the room temperature ferromagnet $\text{TiO}_2\text{:Co}$. *Journal of Applied Physics*. 93(10) : 7864-7866.
19. Matsumoto, Y., Takahashi, R., Murakami, M., Koida, T., Fan, X.-J., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Koshihara, S. and Koinuma, H. 2001. *Japanese Journal of Applied Physics*. 40 : L1204.
20. Kimura, H., Fukumura, T., Kawasaki, M., Inaba, K., Hasekawa, T. and Koinuma, H. 2002. Rutile-type oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped SnO_2 . *Applied Physics Letters*. 80(1) : 94-96.
21. Ogale, S. B., Choudhary, R. J., Buban, J. P., Lofland, S. E., Shinde, S. R., Kale, S. N., Kulkarni, V. N., Higgins, J., Lanci, C., Simpson, J. R., Browning, N. D., Das Sarma, S., Drew, H. D., Greene, R. L. and Venkatesan, T. 2003. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped SnO_2 . *Physical Review Letters*. 91 : 077205/1-4.
22. Coey, J. M. D., Douvalis, A.P., Fitzgerald, C. B. and Venkatesan, M. 2004. Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films. *Applied Physics Letters*. 85 : 1332-1334.

23. Kim, E. C., Moon, S. H., Woo, S. I., Cho, J. H., Joh, Y. G. and Kim, D. H. 2004. Mössbauer study and magnetic properties of $\text{Ti}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$. Solid state communications. 132 : 477-480.
24. Punnoose, A., Hays, J., Gopal, V. and Shutthanandan, V. 2004. Room-temperature ferromagnetism in chemically synthesized $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ powders. Applied Physics Letters. 85 : 1559-1561.
25. Punnoose, A. and Hays, J. 2005. Possible metamagnetic origin of ferromagnetism in transition-metal-doped SnO_2 . Journal of Applied Physics. 97 : 10D321-1-3.
26. Fitzgerald, C. B., Venkatesan, M., Douvalis, A. P., Huber, S., Coey, J. M. D. and Bakas, T. 2004. SnO_2 doped with Mn, Fe or Co: Room temperature dilute magnetic semiconductors. Journal of Applied Physics. 95 : 7390-7392.
27. Hong, N. H., Sakai, J., Prellier, W. and Hassini, A. 2005. Transparent Cr-doped SnO_2 thin films: ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment. Journal of Physics : condensed matter. 17 : 1697-1702.
28. Hong, N. H. and Sakai, J. 2005. Ferromagnetic V-doped SnO_2 thin films. Physica B. 358 : 265–268.
29. Hong, N. H., Ruyter, A., Prellier, W., Sakai, Joe. and Huong, N. T. 2005. Magnetism in Ni-doped SnO_2 thin films. Journal of Physics : condensed matter. 17 : 6533-6538.
30. Punnoose, A., Hays, J., Thurber, A., Engelhard, M. H., Kukkadapu, R. K., Wang, C., Shutthanandan, V. and Thevuthasan, S. 2005. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO_2 and paramagnetism in SnO by Fe doping. Physical Review B. 72 : 054402/1-14.
31. Archer, P. I., Radovanovic, P. V., Heald, S. M. and Gamelin, D. R. 2005. Low-Temperature Activation and Deactivation of High-Curie-Temperature Ferromagnetism in a New Diluted Magnetic Semiconductor: Ni^{2+} -Doped SnO_2 . Journal American Chemical Society. 127: 14479-14487.
32. Young R. A. 1993 The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford University Press.
33. Rodríguez-Carvajal J. 1993 “Recent advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction”, Physica B: Condensed Matter. 192, 55–69.
34. Scherrer, P. 1918. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloid. teilchen mittels Rontgenstrahlen. Nachrichten aus der Göttingen. 2 : 98-100.
35. Williamson, G. K. and Hall, W. H. 1953. X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram. Acta Metallurgica. 1 : 22-31.

36. Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. and Buchanan, D. N. E. 1974. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific Instrumental*. 45 : 1369-1371.
37. Cheary, R. W. and Coelho, A. A. 1996 .Programs XFIT and FOURYA, deposited in CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England.
38. .Suryanarayana C. and Grant Norton M. 1998 X-ray Diffraction: A Practical Approach. New York: Plenum Press.
39. .Ren F. and et al. 1992 Chromium-based Ceramic Colors, *Ceramic Bullatin*. 71, 759–764.
40. Kittel C. 1996 Introduction to Solid State Physics. 7th edition. New York: Wiley.
41. Bouaine A. and et al. 2007 Structural, Optical, and Magnetic Properties of Co–doped SnO₂ Powders Synthesized by the Coprecipitation Technique. *Journal of Physical Chemistry C*. 111, 2924–2928.
42. Bucher J. P., Douglass D. C., and Bloomfield L. A. 1991 Magnetic Properties of Free Cobalt Clusters. *Physical Review Letters*. 66, 3052–3055.
43. Fang L. M. and et al. 2008 Synthesis and Characteristics of Fe³⁺–doped SnO₂ nanoparticles via sol–gel–calcination or sol–gel–hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*. 454, 261–267.

ภาคผนวก

ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{0.700}\text{Fe}_{0.300}\text{O}_{2-\delta}$ เผาแคลไซต์ที่ 700°C

ตาราง ผ.1 ค่า β_i ของ commercial SnO_2 เผาแคลไซต์ที่ 1000°C 3 ชั่วโมง

Material: Commercial SnO_2		Radiation: $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$	
2theta (degree)	hkl	FWHM (degree)	FWHM (rad) = β_i
26.5866	110	0.2214	3.86×10^{-3}
33.8632	101	0.2155	3.76×10^{-3}
37.9406	200	0.1938	3.38×10^{-3}
51.8138	211	0.1876	3.27×10^{-3}
54.8148	220	0.1776	3.10×10^{-3}

ตาราง ผ.2 ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{0.700}\text{Fe}_{0.300}\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยสมการ Scherrer

Material: $\text{Sn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$				Radiation: $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$		
$2\theta (^\circ)$	hkl	$\beta_o (^\circ)$	$\beta_o (\text{rad})$	$\beta_r = \sqrt{(\beta_o - \beta_i)\sqrt{(\beta_o^2 - \beta_i^2)}}$	$\beta_r \cos \theta$	$\langle D \rangle (\text{nm})$
26.61	110	1.32	2.31×10^{-2}	2.10×10^{-2}	2.04×10^{-2}	6.82
33.94	101	1.17	2.04×10^{-2}	1.82×10^{-2}	1.75×10^{-2}	7.95
38.04	200	1.33	2.32×10^{-2}	2.13×10^{-2}	2.01×10^{-2}	6.89
51.91	211	1.40	2.44×10^{-2}	2.26×10^{-2}	2.03×10^{-2}	6.82
54.85	220	1.39	2.42×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.00×10^{-2}	6.95
						7.09 ± 0.44

ตาราง ผ.3 ขนาดผลึกของ $\text{Sn}_{0.700}\text{Fe}_{0.300}\text{O}_{2-\delta}$ คำนวณโดยเทคนิค Williamson-Hall Plot method

Material: $\text{Sn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$				Radiation: $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$		
$2\theta (^\circ)$	hkl	$\beta_o (^\circ)$	$\beta_o (\text{rad})$	$\beta_r = \sqrt{(\beta_o - \beta_i)\sqrt{(\beta_o^2 - \beta_i^2)}}$	$\beta_r \cos \theta$	$4\sin \theta$
26.61	110	1.32	2.31×10^{-2}	2.10×10^{-2}	2.04×10^{-2}	0.92
33.94	101	1.17	2.04×10^{-2}	1.82×10^{-2}	1.75×10^{-2}	1.17
38.04	200	1.33	2.32×10^{-2}	2.13×10^{-2}	2.01×10^{-2}	1.30
51.91	211	1.40	2.44×10^{-2}	2.26×10^{-2}	2.03×10^{-2}	1.75
54.85	220	1.39	2.42×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.00×10^{-2}	1.84

Plot $\beta_r \cos \theta$ versus $4\sin \theta$

ขนาดผลึกคำนวณโดยสมการ Scherrer และเทคนิค Williamson–Hall Plot

ตาราง ผ.4 ขนาดผลึก D (nm) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$

x	Scherrer's equation			WHP method		
	500 °C	600 °C	700 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0.000	10.31 ± 0.56	12.39 ± 0.63	14.48 ± 0.69	12.58 ± 0.46	16.04 ± 0.18	18.27 ± 0.29
0.005	6.96 ± 0.73	12.19 ± 0.45	15.76 ± 0.20	5.71 ± 0.99	12.20 ± 0.71	20.05 ± 0.43
0.010	6.67 ± 0.77	10.55 ± 0.58	13.22 ± 0.82	6.31 ± 0.86	13.22 ± 0.43	19.97 ± 0.24
0.015	6.73 ± 0.67	10.32 ± 0.59	12.98 ± 0.67	8.21 ± 0.34	13.22 ± 0.26	19.20 ± 0.18

ตาราง ผ.5 ขนาดผลึก D (nm) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$

x	Scherrer's equation			WHP method		
	500 °C	600 °C	700 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0.005	5.99 ± 0.33	10.27 ± 0.37	12.62 ± 0.55	5.17 ± 0.35	10.46 ± 0.56	16.09 ± 0.90
0.010	5.72 ± 0.41	9.03 ± 0.34	11.69 ± 0.37	5.56 ± 0.29	11.08 ± 0.43	15.32 ± 0.84
0.015	5.68 ± 0.36	8.73 ± 0.42	11.22 ± 0.43	5.82 ± 0.59	10.18 ± 0.61	14.43 ± 0.85

ตาราง ผ.6 ขนาดผลึก D (nm) ของ $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$

x	Scherrer's equation			WHP method		
	500 °C	600 °C	700 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0.005	5.83 ± 0.60	11.18 ± 0.47	15.05 ± 0.96	6.71 ± 0.86	14.40 ± 0.08	20.70 ± 0.17
0.010	5.86 ± 0.57	11.55 ± 0.40	15.47 ± 0.83	6.57 ± 0.94	14.32 ± 0.14	20.89 ± 0.10
0.015	5.39 ± 0.52	10.11 ± 0.48	14.96 ± 0.42	5.51 ± 0.74	12.30 ± 0.39	18.05 ± 0.20
0.100	5.22 ± 0.32	8.00 ± 0.42	10.95 ± 0.55	5.88 ± 0.91	9.41 ± 0.64	13.41 ± 0.41
0.150	5.14 ± 0.30	7.47 ± 0.39	9.78 ± 0.55	5.81 ± 0.88	8.53 ± 0.81	11.76 ± 0.55
0.200	4.84 ± 0.34	6.19 ± 0.47	7.94 ± 0.33	5.27 ± 0.93	7.67 ± 0.28	9.06 ± 0.79
0.250	4.85 ± 0.38	5.84 ± 0.44	7.30 ± 0.36	5.29 ± 0.95	6.98 ± 0.66	8.49 ± 0.67
0.300	4.41 ± 0.39	5.38 ± 0.39	7.09 ± 0.44	4.59 ± 0.77	6.13 ± 0.86	8.34 ± 0.67

ผลลัพธ์งานวิจัย

ผลลัพธ์	ทางตรง (หน่วยนับ)
องค์ความรู้	-การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะทรานซิชันเจือสารกึ่งตัวนำทินออกไซด์ โดยเทคนิคออดคอมบัสชัน -สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงแสง และสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโลหะทรานซิชันเจือสารกึ่งตัวนำทินออกไซด์
บทความทางวิชาการ	Wenger LE, Tsoi GM, Suryanarayanan R, and Sudyoardsuk T 2008 Effect of Cr-doping on the magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ Journal of Applied Physics. 103 , 7, 07F723
เอกสารประกอบการประชุม/สัมมนา ในและต่างประเทศ	Taweesak Sudyoardsuk, Malee Prajuabsuk and Pongtip Winotai Tuning the Band gap energy of SnO_2 by Substitution with Fe^{3+} Proceeding at 33 rd Congress on Science and Technology of Thailand Walailak University, Thailand, 18 - 20 October 2007
การผลิตบุคลากร นักศึกษาปริญญาตรี	นายวิวัฒน์ ชันติวงศ์ นายศักดิ์ชัย วงศ์เพ็ง นางสาวกมลวรรณ รินทราณี และนางสาวสุรัตดา ศรีสุวรรณ
นักศึกษาปริญญาโท	นางสาวมาลี ประจวบสุข
เอกสารทางวิชาการ รายงานฉบับสมบูรณ์	เรื่อง สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปินทรอนิกส์
สารนิพนธ์ นักศึกษาปริญญาตรี	เรื่อง การเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของโครเมียมเจือทินออกไซด์ โดยเทคนิคออดคอมบัสชัน โดย นายวิวัฒน์ ชันติวงศ์ และนายศักดิ์ชัย วงศ์เพ็ง เรื่อง การเตรียมผลึกขนาดนาโนเมตรของเหล็กเจือทิน(IV) ออกไซด์ โดยเทคนิคออดคอมบัสชัน โดย นางสาวกมลวรรณ รินทราณี และนางสาวสุรัตดา ศรีสุวรรณ
วิทยานิพนธ์ นักศึกษาปริญญาโท	เรื่อง การศึกษาสมบัติของสารประกอบอนุภาคนาโนทินออกไซด์ ที่มีโลหะทรานซิชันเป็น ตัวเติม เตรียมโดยเทคนิคออดคอมบัสชัน โดย นางสาวมาลี ประจวบสุข

ภาคผนวก

1. Wenger LE, Tsoi GM, Suryanarayanan R, and Sudyoardsuk T 2008 Effect of Cr-doping on the magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ Journal of Applied Physics. **103**, 7, 07F723
2. Taweesak Sudyoardsuk, Malee Prajuabsuk and Pongtip Winotai Tuning the Band gap energy of SnO_2 by Substitution with Fe^{3+} Proceeding at 33rd Congress on Science and Technology of Thailand Walailak University, Thailand, 18 - 20 October 2007

Effect of Cr-doping on the magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$

L. E. Wenger,^{1,a)} G. M. Tsoi,¹ R. Suryanarayanan,² and T. Sudyoasuk³

¹Department of Physics, The University of Alabama at Birmingham, Birmingham, Alabama 35294, USA

²Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, CNRS, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

³Department of Chemistry, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

(Presented on 8 November 2007; received 12 September 2007; accepted 4 December 2007; published online 18 March 2008)

The magnetic and electrical properties of electron-doped manganite $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ polycrystalline samples ($y=0.02, 0.04$, and 0.06) prepared by a sol-gel technique have been investigated between 5 and 325 K in magnetic fields ranging from 0 to 5 T. Both the M - T and M - H data indicate that these Cr-doped manganites exhibit multiple ferromagnetic phases in which the relative amounts of each phase and temperatures of their appearance change with Cr content. The temperature dependence of the zero-field resistivity indicates that a transition occurs below 150 K from an insulating (semiconducting) behavior to a behavior exhibiting a temperature-independent plateau with the magnitude of a semimetal. In addition a large field-induced behavior is found in both the magnetoresistance and magnetization at temperatures correlated to the ferromagnetic semimetallic phase being induced, which results in a large magnetoresistance at the lowest temperatures. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.2838625](https://doi.org/10.1063/1.2838625)]

I. INTRODUCTION

Recently, substituting the manganese sites in mixed manganites of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with various other 3- d metallic cations^{1,2} has been shown to suppress the charge ordering (CO) in various electron-doped manganites and to exhibit interesting properties including insulator-to-metal (I/M) transitions and large magnetoresistance effects. Cr substitution³⁻⁵ is particularly interesting as Cr^{3+} is isoelectronic with Mn^{4+} and is a non-Jahn-Teller ion. In addition, the magnetic interaction $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ is known to favor ferromagnetism through the superexchange mechanism. To date, most studies have focused on the effect of Cr-doping on the properties of the $x=0.5$ manganites (commensurate CO insulators) which typically result in the appearance of a ferromagnetic metal (FMM) state at low temperatures in zero magnetic field with the gradual suppression of the CO state with increasing Cr content. Similar behavior⁶ was observed on a Ca-rich manganite system, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$), in which the complete suppression of the CO state occurred above 10% Cr along with the appearance of a reentrant I/M transition in the 90–120 K temperature range. Also colossal magnetoresistance (CMR) effects were induced by the application of strong magnetic fields for samples with 7% Cr or greater. Hence, similar studies investigating the effect of Cr substitutions on the structural, magnetic, and electrical transport properties of the Ca-rich $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system can be enlightening for comparison. With this in mind, this paper reports on dc magnetization and magnetoresistance measurements on polycrystalline samples of $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.02 \leq y \leq 0.06$).

II. EXPERIMENT

Polycrystalline samples of nominal $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ composition with $y=0.02, 0.04$, and 0.06 were prepared by a sol-gel technique. Stoichiometric amounts of $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), CaCO_3 (99.5%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%), and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%) were dissolved in a dilute HNO_3 solution with citric acid and ethylene glycol used as the chelating agents. The mixed solution was then heated until a dark-brown-colored resin material was formed. The resin was subsequently fired at 727 and 1127 K in air to decompose the organic residue. The resultant powder was then ground, pelletized, and sintered at 1527 K for 12 h.

Room-temperature powder x-ray diffraction patterns for these samples were indexed to the GdFeO_3 -perovskite structure with the space group $Pbnm$ and did not show the presence of any impurity phases or precipitates of unreacted oxides. The cell volume of these samples decreased with increasing Cr substitution which can be attributed to the smaller ionic radius of the Cr^{3+} ion than that of the Mn^{3+} ion. The dc magnetization (M) measurements as a function of temperature ($5 \leq T \leq 325$ K) and magnetic field ($0 \leq H \leq 5$ T) were performed using a commercial Quantum Design superconducting quantum interference device magnetometer model MPMS-5S. The dc electrical resistivity ρ as a function of T and H was measured by a standard four-probe method with silver paint used to make electrical contacts to the ceramic samples.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The temperature dependences of the magnetization M/H for the smallest Cr-doped ($y=0.02$) sample are presented in

^{a)}Electronic mail: wenger@uab.edu.

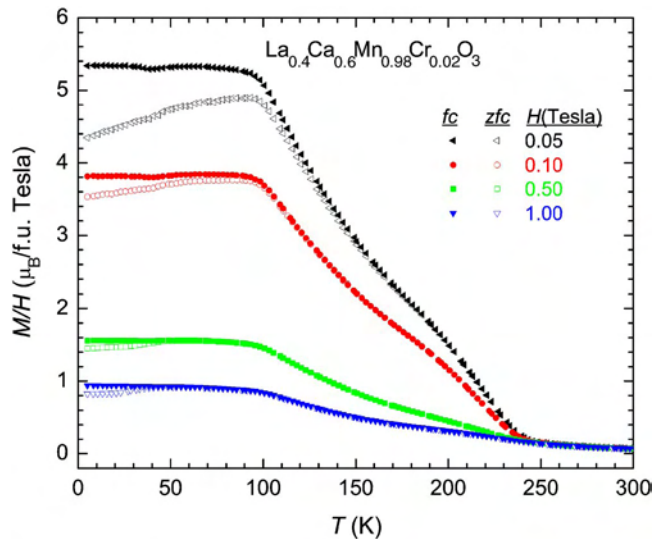


FIG. 1. (Color online) The dc magnetic susceptibility M/H of $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ as a function of temperature T . Both the field-cooled (fc) and zero-field-cooled (zfc) data are shown for different magnetic field strengths H .

Fig. 1 for various magnetic fields. From the 0.05 T data, three fairly distinct features can be identified as being the onset of different magnetic regimes or phases: (i) the magnetization increases rather rapidly at 240 K followed by (ii) the appearance of a second increase in the magnetization below 150 K. The magnetization eventually flattens out into a nearly temperature-independent magnetization below 100 K, and (iii) then a barely perceptible “bump” appears in the field-cooled magnetization around 40 K. Irreversibility between the field-cooled and zero-field-cooled data is observable below 150 K which progressively diminishes and whose onset occurs at lower temperatures with increasing magnetic field strengths until it is only visible below 40 K at the highest applied field. While the magnetic response at 240 K has the characteristic temperature behavior associated with ferromagnetic ordering, it is uncertain whether the second magnetization increase occurring below 150 K results from a ferromagnetic ordering of a separate microscopic magnetic phase or from the 240 K phase experiencing a different type of ferromagnetic ordered structure. The nature of these two magnetic phases will become even more evident after examining the M - H and ρ - T results described in the subsequent paragraph. The magnetic state or phase associated with the 40 K is less certain, but it is reasonable to surmise that it is also associated with another ferromagnetic ordered region or ferromagnetic frozen cluster state. Lastly the paramagnetic-to-CO transition observed at 260 K in the parent $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{MnO}_3$ compound is completely suppressed with just a 2% Cr substitution, or at least the characteristic sharp magnetization peak accompanying the CO transition is overwhelmed by the more “ferromagnetic” response measured in this sample at 240 K.

The magnetization as a function of magnetic field (M - H) for the $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ sample exhibits a spontaneous magnetization (a sharp “S-shaped” magnetization curve) below 240 K on top of a paramagnetic background response (magnetization increasing linear with the field)

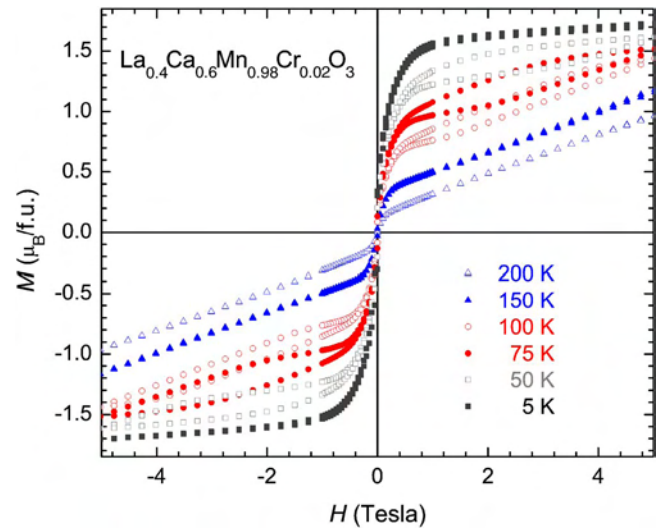


FIG. 2. (Color online) Field dependence of the magnetization M of $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ at various temperatures.

similar to the 200 K curve shown in Fig. 2. The magnitude of the spontaneous magnetization (value extrapolated back to zero field) increases with decreasing temperature, while the slope of the paramagnetic background remains fairly constant. Below 150 K, however, the spontaneous magnetization increases more rapidly and a small hysteresis begins to develop between the increasing and decreasing field data at the largest field values. This hysteresis continues to open up with decreasing temperature as seen in the 100 and 50 K data of Fig. 2 with the hysteresis for $H \leq 0.5$ T being much smaller and not readily observable within the resolution of this figure. In fact, the hysteresis at higher field strengths appears to result from the magnetization exhibiting a field-induced increase for increasing fields above 0.5 T as the magnetization increases faster than just in a linear fashion. This hysteresis and field-induced behavior gradually diminish for temperatures below 50 K, and eventually the M - H curve at 5 K becomes more characteristic of a bulklike ferromagnetic material exhibiting a saturation magnetization. However, the measured saturated moment of $1.8\mu_B/\text{f.u.}$ is about 50% of the expected value of $3.4\mu_B/\text{f.u.}$ which could indicate that ferrimagnetic phases rather ferromagnetic phases may be present. Thus, the temperature and field dependences of the magnetization for the $y=0.02$ sample suggest that a ferromagnetic ordered phase or region occurs at 240 K which coexists with a paramagnetic phase. This paramagnetic phase then orders below 150 K into another ferromagnetic phase which is characterized by an upturn (increase) in the temperature-dependent magnetization below 150 K, irreversibility between the field-cooled and zero-field-cooled magnetization data, and a field-induced magnetization with increasing magnetic fields. While these magnetic behaviors below 150 K are characteristics of a ferromagnetic cluster glass phase, the lack of any field dependence in the temperature (around 100 K) where the magnetization becomes temperature independent is not typical of a glass freezing temperature.

Fortunately the electrical resistivity as a function of the temperature and magnetic field for the

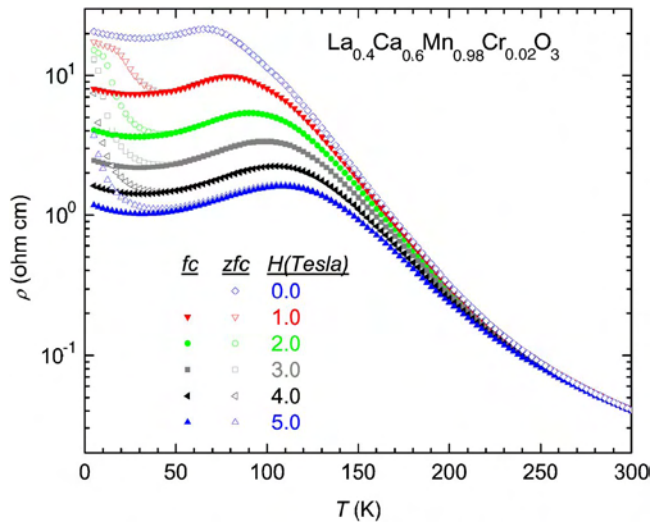


FIG. 3. (Color online) The dc electrical resistivity ρ of $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ as a function of temperature T . Both the fc and zfc data are shown for different magnetic field strengths H .

$\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ sample provides some additional clues as to the nature of these ferromagnetic phases and transitions, as shown in Fig. 3. The zero-field resistivity initially follows a semiconductorlike temperature dependence starting at room temperature with no visible change in slope around 240 K, then begins to deviate from this semiconductorlike temperature-dependent behavior below 150 K, and eventually forms a plateau-like structure below 70 K. In comparison the resistivity of the undoped material is semiconductorlike over the entire temperature region and shows essentially no magnetic field dependence.⁷ However, this characteristic temperature behavior with a plateau for the $y=0.02$ sample is very reminiscent of the resistivity measured for a $\text{Pr}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ sample at 7 T,⁶ which was interpreted as resulting from a insulator-to-metallic (I/M) transition induced by the applied magnetic field. Moreover, since the present resistivity measurement is in zero applied field, the magnetic field needed to induce such a transition more likely arises from the internal field associated with the ferromagnetic order that occurs at 150 K. Upon the application of a finite magnetic field, a small negative magnetoresistance begins to appear around 240 K which increases in magnitude with decreasing temperature until a much larger negative magnetoresistance is observed below 150 K that is strongly field dependent. With increasing magnetic field strengths, the plateau-like structure forms at higher temperatures as expected since the combined internal and applied fields should induce the I/M (more accurately semimetal) transition to occur at even higher temperatures. Also the field-induced magnetization observed in the M - H curves below 150 K provides additional experimental evidence for the field-induced PMI/FMM transition at 150 K and the resulting large negative

magnetoresistance ratio ($R_0/R_{5\text{ T}} \approx 20$) at 5 K. It must be noted, however, that neither the crossover to the plateau-like structure in the zero-field resistivity nor the field-induced behavior in the magnetoresistance is as sharp as the behavior observed in many other Cr-doped manganites exhibiting an I/M transition.⁵ Finally at temperatures below 40 K, the magnetoresistance shows a hysteretic behavior between the zero-field-cooled and field-cooled measurements which may also be related to the 40 K bump observed in the temperature-dependent magnetization data at low fields.

With increasing Cr concentration ($y \leq 0.06$), the relative magnitude of the spontaneous magnetizations associated with the 240 and 150 K ferromagnetic phases and the corresponding characteristic temperature of their appearance decrease. Likewise the M - H curves for the $y=0.04$ and 0.06 samples (not shown) are very similar to those of the $y=0.02$ sample including field-induced characteristics at temperatures below 150 K.

Also the zero-field electrical resistance for these Cr-doped samples follows a similar semiconductorlike temperature dependent behavior with the deviation to the plateau-like structure occurring at progressively lower temperatures with increasing Cr concentration.

In summary, polycrystalline samples of $\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0.02-0.06$) have been synthesized and their magnetic and electrical properties investigated. Even with just 2% Cr, the charge ordering transition in the undoped parent composition is completely suppressed as a ferromagnetic ordering accompanied by a negative magnetoresistance occurs at 240 K. At 150 K, a second ferromagnetic phase appears with the electrical and magnetic characteristics of an insulator-to-semimetal transition that can be further induced (enhanced) by an applied magnetic field. Similar phases appear in the other Cr-doped samples ($y \leq 0.06$) although at different temperatures and relative amounts depending on the Cr concentration. The addition of Cr also results in the appearance of a magnetoresistance below the insulator-to-semimetal transition temperature with magnetoresistance ratios ranging from 10^1 to 10^3 at 5 K.

¹R.-W. Li, J.-R. Sun, Z.-H. Wang, and B.-G. Shen, *J. Appl. Phys.* **88**, 5924 (2000).

²C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, G. André, and F. Bourée, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 11 (1999).

³A. Barnabé, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).

⁴R. Mahendiran, B. Raveau, M. Hervieu, C. Michel, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **64**, 064424 (2001).

⁵B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **130**, 162 (1997).

⁶A. Barnabé, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **1**, 145 (1998).

⁷X. G. Li, R. K. Zheng, G. Li, H. D. Zhou, R. X. Huang, J. Q. Xie, and Z. D. Wang, *Europhys. Lett.* **69**, 670 (2002).

การปรับเปลี่ยนพลังงานแถบช่องว่างของทินออกไซด์โดยการแทนที่ด้วย Fe³⁺

TUNING THE BAND GAP ENERGY OF SnO₂ BY SUBSTITUTION WITH Fe³⁺

ทวีศักดิ์ สดุดยอดสุข¹, มาลี ประจวบสุข¹ และ พงศทิพย์ วิโนทัย²

Taweesak Sudyoadsuk¹, Malee Prajuabsuk¹ and Pongtip Winotai²

¹Advanced Organic Materials & Devices Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

²Department of Chemistry, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

บทคัดย่อ: ได้เตรียมอนุภาคนาโน Sn_{1-x}Fe_xO_{2-δ} (x = 0, 0.01, 0.1, 0.2, และ 0.3) โดยเทคนิคออโตคอมบัสชัน และศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานแถบช่องว่างโดยเทคนิคออปติคัลสเปกโทรสโกปี พบว่าพลังงานแถบช่องว่างของอนุภาคนาโน Sn_{1-x}Fe_xO_{2-δ} มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของตัวเติม Fe เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนกันระหว่าง d กับ s และ p อีเล็กตรอน

Abstract: The nanoparticles Sn_{1-x}Fe_xO_{2-δ} (x = 0, 0.01, 0.1, 0.2, and 0.3) samples have been prepared by the auto-combustion technique. The optical spectroscopy has been used to measure the band gap of the samples. The bandgap show a progressive decrease as concentration of Fe increased. The decrease in band gap is attributed to the sp-d exchange interaction.

Introduction: Tin oxide, SnO₂, is a very interesting oxide semiconductor with a wide band gap of ~ 3.6 eV for bulk. Its high optical transparency, electrical conductivity, and chemical sensitivity make it a very attractive material for solar cell, catalysis, and gas sensor applications. The preparation of these materials in the nanoscale size range is more interesting due to the increased surface-to-volume ratio which might affect the structural and physical properties. Doping with transition metal elements has been proposed to introduce magnetic functionality in semiconductor. Recently, diluted magnetic semiconductors (DMS) have been studied extensively due to their potential application to spintronic and optoelectronic devices [1]. Although there have been very few reports on SnO₂-based DMSs compared to other oxide-based DMSs, many properties have been observed, such as a giant magnetic moment, and large coercivity [2]. Moreover, the origin of magnetism still remains a question [3]. The theoretical study has explained that the strong exchange interaction between d electron of the magnetic transition metal and the s and p electrons of the matrix is a most distinctive feature of DMS [4]. The sp-d exchange interaction effects on the band gap of the semiconductor. In this study, we have investigated the optical band gap variation in the nanoparticles Sn_{1-x}Fe_xO_{2-δ} (x = 0, 0.01, 0.1, 0.2, and 0.3) samples, prepared by auto-combustion technique.

Methodology: Stoichiometric amounts of SnCl₄ · 5H₂O and Fe(NO₃)₃ · 6H₂O were mixed in a HNO₃ solution with citric acid and ethylene glycol. The mixed solution was heated until a resin material was formed. The obtained resin was then calcined at 700 °C in order to obtain oxide nanoparticles. Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out with a X-pert Panalytical diffractometer using CuK_α (1.5418 Å) radiation. Further analysis by the Rietveld method using the FULLPROF program was carried out [5]. The average crystallite sizes were calculated from XRD profile breadth based on Double-Voigt (DV) algorithm using BREADTH program [6]. TEM observation was performed with JEOL JEM 2010

transmission electron microscope. The diffuse reflectance UV-Vis spectrum was recorded by Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer

Results, Discussion and Conclusion: The XRD pattern of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.01, 0.1, \text{ and } 0.2$) and Rietveld refinement diffractograms of $\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ are shown in Figure 1. These patterns are indexed to the tetragonal rutile-type structure with the space group $P42/mnm$. No trace of iron metal, oxides or any binary tin-iron phases were observed in any of the doped samples. The XRD intensities showed significant changes as Fe doping. Since the Sn atom has the atomic scattering factor larger than that Fe atom. The decreasing in XRD intensities implies that the Sn sites were substituted by Fe. All the samples have very broad XRD peaks due to their nanocrystalline behavior. The diameters of the nanoparticles were estimated from the breadth of (110) and (211) diffraction peaks. The analysis gives the average crystallite size of 11.2 ± 0.1 , 9.6 ± 0.6 , 8.1 ± 0.5 , 7.7 ± 0.5 and 6.3 ± 0.3 nm for $x = 0, 0.01, 0.1, 0.2$ and 0.3 , respectively. The particle size decreased with Fe doping, in excellent agreement with TEM studies, as show in Figure 2(a). However, the particles size estimated from TEM is slightly larger than that obtained from XRD breadth. TEM image of $\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ sample showed nearly rectangular-like nanoparticles (Figure 2(b)).

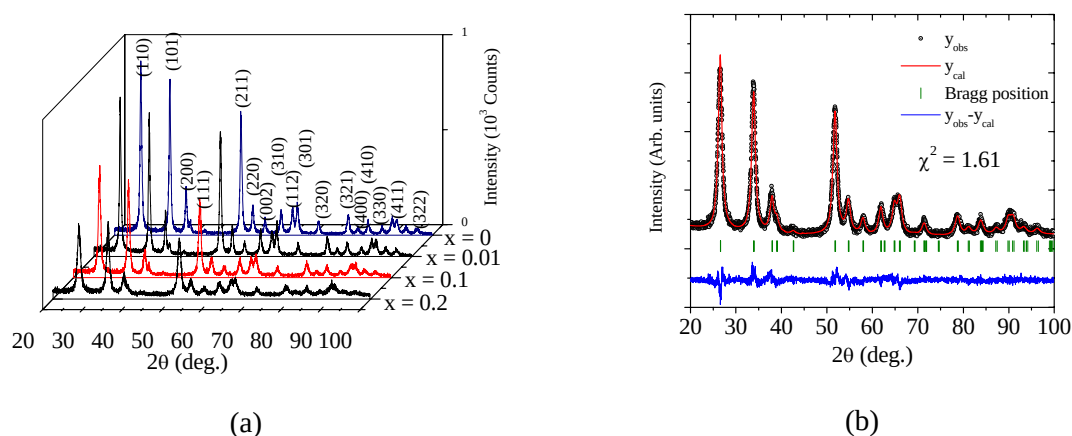


Figure 1. (a) XRD patterns of $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.01, 0.1, \text{ and } 0.2$) (b) Rietveld refinement XRD diffractogram of $\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$

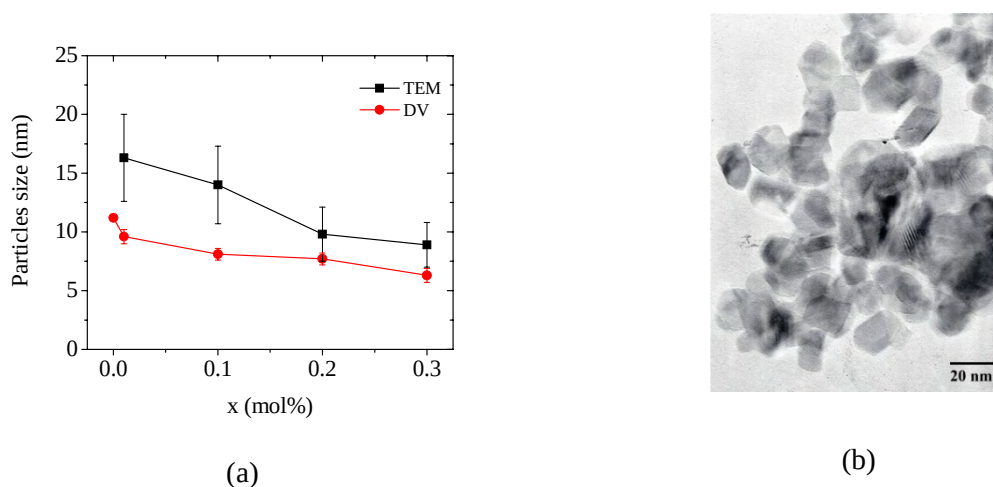


Figure 2. (a) Particles size of $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ as function of x calculated from DV algorithm and determined from TEM (b) TEM image of $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$

The diffuse reflectance spectra for nanoparticles samples are shown in Figure 3(a). The shoulders at 450 nm is ascribable to d-d transition of Fe(III) ion in octahedral field. The diffuse reflectance, R is related to the Kubelka-Munk function $F(R)$ by the relation $F(R) = (1-R^2)/2R$. The band gap energies were then calculated from plotting of $F(R)^2$ vs. energy. The linear part of the curve was extrapolated to intercept an abscissa axis to get direct band gap energy. The variation of the band gap with x is given in Figure 3(b). It was found that, the band gap energy decrease with increasing Fe concentration. The decrease in band gap is attributed to the sp-d exchange interaction [4].

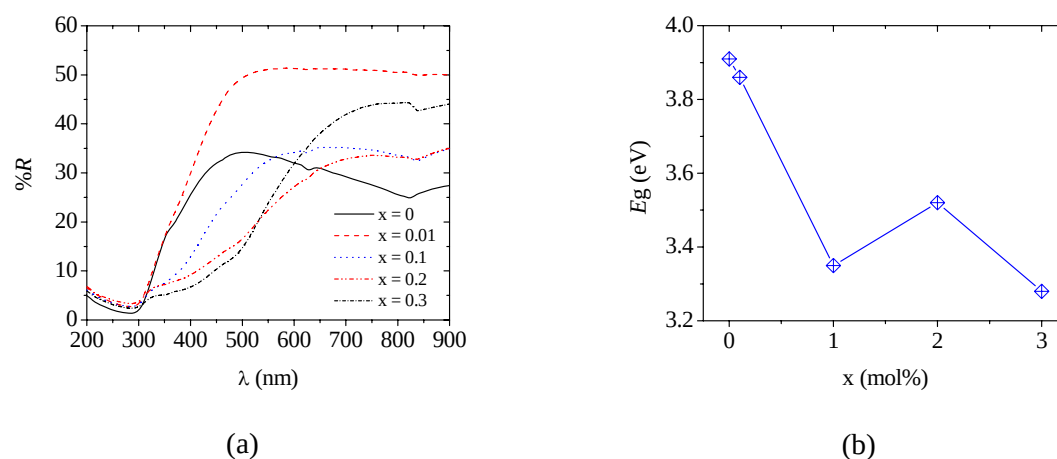


Figure 3. (a) Diffuse reflectance spectra of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ (b) Shift of band gap energy (E_g) with concentration x .

The present studies show that the band gap energy of nanoparticles Fe^{3+} doped SnO_2 , prepared by auto-combustion method, is progressive decrease with the dopant concentration. The bandgap is decreasing by about 0.6 eV for 3% Fe doping.

References:

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, 2000, **287**, 1019.
2. T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Hoinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* 2004, **223**, 62.
3. J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Vaenkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1332.
4. S. Venkataprasad Bhat and F. L. Deepak, *Solid State Comm.*, 2005, **135**, 345.
5. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55.
6. D. Balzar and H. Ledbetter, *Advances in X-ray Analysis*, 1997, **39**, 457.

Keywords: nanoparticles, tin oxide, SnO_2 , band gap

Acknowledgements: TS acknowledge the Thai Royal Fund (TRF) for Grant No. MRG480056. We would like to thank the Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kean University for providing UV-Vis spectrophotometer, and the Science and Technology Service Center, Chiang Mai University for providing TEM facilities.