

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ :	TRG5880097
ชื่อโครงการ :	การวิเคราะห์โครงสร้างเฉพาะส่วนของสารประกอบเลตซิงค์ใน โอเบตด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และการคำนวณ ทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนอล
ชื่อนักวิจัยและสถาบัน :	ดร.กนกวรรณ กรรเชียง มหาวิทยาลัยแม่โจ้
อีเมล :	kanokwan_physics@hotmail.com
ระยะเวลาโครงการ :	2 ปี (1 กรกฎาคม 2558 – 30 มิถุนายน 2560)

บทคัดย่อ :

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาการจัดเรียงโครงสร้างระดับอะตอมและพลังงานการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกของตะกั่วที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ได้แก่ $x\text{PbZr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_3-(1-x)\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ และ 0.3) หรือ PZT-PZN, $0.07\text{BaTiO}_3-0.93\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ หรือ 0.07BT-0.93PZN และ AuNPs $0.07\text{BaTiO}_3-0.93\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ หรือ AuNPs 0.07BT-0.93PZN ด้วยการคำนวณทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนอล (DFT) และการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) ทั้งสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์บริเวณใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (XANES) และสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์บริเวณเหนือขอบพลังงานการดูดกลืน (EXAFS)

ในการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสจากไพโรคลอว์เป็นเพอร์รอฟสไกต์ของสารประกอบ PZT - PZN เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ จากการคำนวณทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนอลของแบบจำลองโครงสร้างเมื่อ Zn เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง B-site ในโครงสร้างไพโรคลอว์และโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ PZT - PZN และนำไปคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รอบอะตอม Zn K-edge จากนั้นทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รอบอะตอม Zn K-edge ที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง พบว่าอะตอม Zn ในโครงสร้างไพโรคลอว์ของ PZN เปลี่ยนเป็นโครงสร้าง

เพอร์รอฟสไกต์เมื่อปริมาณ PZT เพิ่มขึ้น และอะตอม Zn เข้าไปแทนที่โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ PZT เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบ 0.1PZT - 0.9PZN ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 850 °C ทำให้เกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ได้ 100%

ในการศึกษาการจัดเรียงโครงสร้างระดับอะตอมและพลังงานการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ 0.07BT - 0.93PZN ซึ่งมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ จากการคำนวณทฤษฎีเด้นซิติ์ฟังก์ชันนอลของแบบจำลองโครงสร้างเมื่อ Ba และ Ti เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ PZN และนำไปคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รอบอะตอม Zn K-edge จากนั้นทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รอบอะตอม Zn K-edge ที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง พบว่าในโครงสร้างของ PZN ซึ่งมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ Pb^{2+} ในตำแหน่ง A-site ส่วน Zn^{2+} อยู่ในตำแหน่ง B-site ในขณะที่โครงสร้างใกล้เคียง Ti^{4+} เข้าไปแทนที่ Nb^{5+} ในตำแหน่ง B-site ส่วน Pb^{2+} อยู่ในตำแหน่ง A-site การแทนที่ BT ในโครงสร้างของ PZN ทำให้ความยาวพันธะระหว่าง Zn^{2+} กับ Pb^{2+} ของ 0.07BT - 0.93PZN มีค่ามากกว่าโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ PZN ดังนั้นการแทนที่ด้วยอะตอมที่ไม่มีพันธะโดดเดี่ยว Ba^{2+} ในตำแหน่งของ Pb^{2+} และการแทนที่อะตอมที่มีรัศมีไอออนน้อย Ti^{4+} ในตำแหน่งของ Zn^{2+} และ Nb^{5+} ทำให้ความยาวพันธะระหว่าง Pb^{2+} กับ Zn^{2+} เพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้สามารถลดอันตรกิริยาระหว่างพันธะโดดเดี่ยวของ Pb^{2+} กับ Zn^{2+} พลังงานการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ 0.07BT - 0.93PZN ที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์จึงมีค่าลดลง

ในการศึกษาการจัดเรียงโครงสร้างระดับอะตอมและสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ AuNPs 0.07BT - 0.93PZN ซึ่งมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รอบอะตอม Au M5-edge ของสารมาตรฐาน Au และสารประกอบ AuNPs 0.93PZN - 0.07BT พบว่า AuNPs ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของ 0.07BT - 0.93PZN ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารประกอบสูงขึ้นและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำลง เนื่องจากการเชื่อมโยงกันของเฟสของสารประกอบและเฟสของโลหะ

จากการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของสารประกอบซึ่งมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ สามารถใช้เป็นแนวทางในการปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบเลดซิงไนโอเบตให้มีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการได้ในที่สุด

คำหลัก : โครงสร้างเฉพาะส่วน, เลดซิงค์ไนโอเบต, สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์, ทฤษฎีเด้นซิติ์ฟังก์ชันนอล

Abstract

Project Code:	TRG5880097
Project Title:	X-ray Absorption Spectroscopy and Density Functional Calculation Investigation of Lead Zinc Niobate - Based Compounds Structure
Investigator:	Dr. Kanokwan Kanchiang, Maejo University
E-mail Address:	kanokwan_physics@hotmail.com
Project Period:	2 years (July 1, 2015 – June 30, 2017)

Abstract:

In this research project, local structural configuration and formation energy of ferroelectric lead-based compounds in perovskite phase i.e. $x\text{PbZr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_3$ - $(1-x)\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ and 0.3) or PZT-PZN, 0.07BaTiO_3 - $0.93\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ or 0.07BT - 0.93PZN and AuNPs 0.07BaTiO_3 - $0.93\text{PbZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ or AuNPs 0.07BT - 0.93PZN were investigated using density functional theory (DFT) calculation and x-ray absorption spectroscopy (XAS) analysis both the x-ray absorption near-edge structure (XANES) and the extended x-ray absorption fine structure (EXAFS).

In the study of pyrochlore phase to perovskite phase formation behavior of PZT - PZN compounds in various chemical compositions and calcination temperatures, the structural models of Zn substitution on *B*-site in PZT - PZN both pyrochlore phase and perovskite phase were calculated using density functional theory, and used to simulated Zn *K*-edge XANES spectra. The comparison between simulated and measured Zn *K*-edge XANES spectra shows Zn atom in PZN pyrochlore phase was formed to perovskite phase with increasing PZT compositions, while Zn atom was substituted in PZT perovskite phase with increasing calcination temperatures. The result indicates

0.1PZT - 0.9PZN compound at calcination temperature 850°C is optimized condition of 100% yield of perovskite phase.

In the study of structural configuration and formation energy of perovskite 0.07BT - 0.93PZN compound, the structural models of Ba and Ti substitution in PZN perovskite phase were calculated using density functional theory, and used to simulated Zn *K*-edge XANES spectra. The comparison between simulated and measured Zn *K*-edge XANES spectra shows Ba^{2+} was replacing Pb^{2+} in *A*-site with Zn^{2+} in *B*-site of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, while in the neighboring structure, Ti^{4+} was replacing Nb^{5+} in *B*-site with Pb^{2+} in *A*-site. With the substitution of BT in PZN structure, the bond length between Zn^{2+} and Pb^{2+} of 0.07BT - 0.93PZN was longer than that of the typical perovskite phase of PZN. Therefore, The substitution of spherical shape Ba^{2+} cation in Pb^{2+} cation on *A*-site and the substitution of smaller ionic radius Ti^{4+} cation in Zn^{2+} cation on *B*-site can be increased the bond length between Pb^{2+} and Zn^{2+} , the steric hindrance of Pb^{2+} lone pair and the mutual interaction between Pb^{2+} lone pair and Zn^{2+} cation. The formation energy of 0.07BT - 0.93PZN with perovskite was then decreased.

In the study of structural configuration and electrical properties of perovskite AuNPs 0.07BT - 0.93PZN compounds, the comparison of Au *M5*-edge XANES spectra between Au standard and AuNPs 0.07BT - 0.93PZN compounds shows AuNPs are not substituted into 0.07BT - 0.93PZN structure. The dielectric constants and dielectric loss of AuNPs 0.07BT - 0.93PZN compounds higher and lower than that of 0.07BT - 0.93PZN compounds without AuNPs, respectively, which can be described by assuming the connectivity series between the ceramics and the metal phases.

The fundamental understanding of local structure configuration and electrical properties relationship can be used alongside with appropriate synthesis techniques as a guideline to prepare perovskite lead zinc niobate ceramics with exceptional electrical properties.

Keywords: Local structure, Lead zine niobate, X-ray absorption spectroscopy, Density functional theory