



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ สมบัติทางแม่เหล็กและการนำไฟฟ้าของอนุภาค
ผงนาโนเจอร์รวมในออกไซด์แม่เหล็กสารกึ่งตัวนำ CeO_2

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุมาลินทร์ พ่อคำ

มิถุนายน 2562

สัญญาเลขที่ TRG6080019

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ สมบัติทางแม่เหล็กและการนำไฟฟ้าของอนุภาค
ผงนาโนเจอร์รวมในออกไซด์แม่เหล็กสารกึ่งตัวนำ CeO_2

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุมาลินทร์ พ่อคำ
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี

สนับสนุนโดยสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) และ
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)
และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG6080019
ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์ สมบัติทางแม่เหล็กและการนำไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจอร์รวมในออกไซด์แม่เหล็กสารกึ่งตัวนำ CeO_2
ชื่อนักวิจัย: ผู้ศาสตราจารย์ ดร.สุมาลินทร์ พอค้า มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี
E-mail Address: sumalinphokha@gmail.com
ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

สารออกไซด์เจือแม่เหล็ก CeO_2 สามารถแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง (room temperature ferromagnetism, RT-FM) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้องได้ จากผลของทั้งการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างและการเจือด้วยไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า Ce^{4+} จะทำให้เกิดไอออนของ Ce^{3+} เนื่องจากการปรับประจุของระบบในโครงสร้างต้องอยู่ในสภาวะสมดุล ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคผงนาโน CeO_2 ด้วยการเจือ Co ร่วมกับ Sr ($\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$), Ca ($\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$) และ Ba ($\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$) เมื่อ $x = 0, 0.03$ และ 0.05 สังเคราะห์ด้วยวิธีโพลิเมอร์ไพโรไลซิส (polymer pyrolysis) ผ่านการเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดโครงสร้างของ CeO_2 ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก ลักษณะทางจุลภาค สมบัติทางแสง สถานะประจุ สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS, XAS, VSM และ dielectric พบว่าอนุภาคผงที่เตรียมได้เกิดเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของ CeO_2 ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของฟลูออไรด์ และขนาดอนุภาคลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือที่อยู่ในช่วง 8-20 nm จากเทคนิค UV-Vis พบว่าอนุภาคผงนาโนที่สังเคราะห์ได้แสดงพฤติกรรม redshift โดยมีสาเหตุมาจากการเจือของ Co, Sr และ Ca ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น เนื่องจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาผลจากเทคนิค XPS และ XANES พบว่ามีประจุของ Ce^{4+} , Ce^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และช่องว่างของออกซิเจน ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในอนุภาคผงนาโน CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้ แสดงให้เห็นว่าช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นนั้นมีส่วนสำคัญในการเกิดการควบคู่กันแบบเฟอร์โร จากเทคนิค Raman และ EXAFS เป็นการยืนยันว่า Co^{2+} ไม่ได้เข้าไปแทนที่ Ce ในโครงสร้าง ส่งผลทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนที่น้อยลง และค่าโมเมนต์แม่เหล็กของการเจือมีค่าลดลงสอดคล้องกับปริมาณร้อยละที่ลดลงของ Ce^{3+}

คำหลัก : เจือรวม CeO_2 , อนุภาคผงนาโน, สมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร

ABSTRACT

Project Code: TRG6080019
Project Title: Synthesis, magnetic and conduction properties of co-doped CeO₂ nanoparticles-based oxide dilute magnetic semiconductors
Investigator: Assistant Professor Dr. sumalin Phokha
Udon Thani Rajabhat University
E-mail Address: sumalinphokha@gmail.com
Project Period: 2 year

Oxide-based diluted magnetic semiconductors (O-DMSs) have been found to exhibit RT-FM and above RT. When a lower valent cation replaces a higher valence of Ce⁴⁺ site, it creates Ce³⁺ and oxygen vacancy form account of the local charge balance. It was of great interest to study the magnetic properties of co-doping CeO₂ nanoparticles Co²⁺ with Sr²⁺ (Ce_{0.95-x}Co_{0.05}Sr_xO₂), Ca²⁺ (Ce_{0.95-x}Co_{0.05}Ca_xO₂) and Ba²⁺ (Ce_{0.95-x}Co_{0.05}Ba_xO₂) when x = 0, 0.03 and 0.05. These co-doping CeO₂ nanoparticles were synthesized by polymer pyrolysis method with calcination at temperatures of 500, 600 and 700 °C for 3 h. The structure, morphology, optical properties, valence states, magnetic and conduction properties of the samples were characterized using XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XAS, XPS, VSM and dielectric measurements. The results exhibited peaks corresponding to a single phase of face-centered cubic CeO₂ structure in all samples. The crystallite sizes decreased in the range of 8-20 nm. UV-Vis spectra showed a redshift behavior of the band gap energy due to Co, Sr and Ca substitution. The presence of Ce³⁺, Ce⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ ions and oxygen vacancy in all CeO₂ was determined from XPS and XANES measurements. Oxygen vacancies have been proposed to play an important role in the ferromagnetic origin for CeO₂. From Raman and EXAFS measurements, this was suggested that Co²⁺ was not completely substituted into CeO₂ lattice and decreasing of oxygen vacancies has been observed. Decreased magnetization value in doped CeO₂ was suggested according to the lower percentage of Ce³⁺ concentration.

Keywords : co-doped CeO₂, Nanoparticles, Ferromagnetic

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	3
ABSTRACT	4
สารบัญ	5
Executive Summary	7
บทที่ 1 บทนำ	10
1. หลักการและเหตุผล	10
2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	11
3. วัตถุประสงค์	27
4. ขอบเขตการวิจัย	27
5. ประโยชน์ที่จะได้รับ	27
บทที่ 2 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	28
1. ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XRD	28
2. ผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค Raman	34
3. ผลการศึกษาลักษณะอนุภาคและโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค TEM	38
4. ผลการศึกษสมบัติทางแสงของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค UV-Vis	44
5. ผลการศึกษสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XANES	49
6. ผลการศึกษาโครงสร้างโดยรอบของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค EXAFS	52
7. ผลการศึกษสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XPS	54
8. ผลการศึกษสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค VSM	57
9. ผลการศึกษาลักษณะและสมบัติไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค SEM และ dielectric	63

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	67
เอกสารอ้างอิง	68
Output ที่ได้จากโครงการ	71
ภาคผนวก	72

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide, CeO_2) เป็นสารประกอบในกลุ่มสารออกไซด์กึ่งตัวนำเจือแม่เหล็ก (Oxide-based diluted magnetic semiconductors, O-DMSs) ที่สามารถแสดงสมบัติกึ่งตัวนำและเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง (room temperature ferromagnetism, RT-FM) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้องและยังมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) สูงกว่าอุณหภูมิห้องได้ในวัสดุเดียวกัน ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบใหม่ ที่อาศัยการไหลของประจุอิเล็กตรอนและการเรียงตัวของสปินภายใต้การกระตุ้นจากสนามแม่เหล็ก สนามไฟฟ้าหรือแสง สามารถถ่ายโอน ประมวลผล และจัดเก็บข้อมูลได้พร้อมกันภายในอุปกรณ์ชิ้นเดียวกัน ทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูง และใช้พลังงานต่ำ ซึ่งวัสดุ O-DMSs ที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เช่น ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Cu_2O , In_2O_3 และ CeO_2 โดยเฉพาะ CeO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบ face centered cubic และมีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรด์ (fluoride structure) โดยมี $a = 5.4111 \text{ \AA}$ สามารถยัดเกาะกับตัวรองรับของซิลิกอนได้ดี ทำให้เหมาะสำหรับใช้ร่วมกับอุปกรณ์แบบสปินทรอนิกส์ที่มีพื้นฐานเป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์จากซิลิกอนได้ง่ายมากขึ้น [1-8]

จากการศึกษาพบว่าสมบัติ RT-FM ในวัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์ เกิดจากช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่มีผลต่อกลไกของการเกิดแม่เหล็กใน CeO_2 เรียกว่าอันตรกิริยาแบบ face centered exchange (FCE) ในขณะที่วัสดุผงของ CeO_2 ที่เจือด้วยไอออนที่มีค่าประจุต่ำกว่า Ce^{4+} ในปริมาณน้อยๆ จะทำให้เกิดประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง CeO_2 ที่มากขึ้นได้ เช่น Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} หรือ Gd^{3+} เป็นต้น ให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetization, M) เพิ่มขึ้นจาก CeO_2 บริสุทธิ์ถึงสองเท่า นอกจากนี้พบว่าค่า M ที่เพิ่มขึ้นนี้เกิดจากผลของทั้งจากช่องว่างของออกซิเจนและไอออนของแม่เหล็ก Fe^{3+} , Co^{2+} หรือ Ni^{2+} เช่น วัสดุอนุภาคนาโนของ 8 at.%Mn เจือ CeO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธี solvothermal ให้ค่า M เท่ากับ 4.48 emu/g [10] ซึ่งมีค่าสูงกว่า CeO_2 บริสุทธิ์หลายเท่า (0.0085 emu/g) [9] ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโพลิเมอร์ไฟโรไลซิส นอกจากนี้ยังพบว่าค่า M จะมีค่าสูงขึ้นได้จากการเจือร่วมในตำแหน่งของ Ce^{4+} เช่น 5 at.% Co^{2+} และ Er^{3+} ให้ค่าสูงเป็น 0.081 emu/g [12] ซึ่งสูงกว่า 5 at.% Sm^{2+} และ Sr^{2+} ถึง 6 เท่า [11] โดยประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนที่มากขึ้นนี้ ทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ FCE ที่มากขึ้นได้จะส่งผลต่อค่า M ที่สูงขึ้นด้วย ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณร้อยละของประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนที่พอเหมาะสำหรับการเกิดอันตรกิริยาทางแม่เหล็ก และอาจขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันด้วย อย่างไรก็ตามมีรายงานการพบสมบัติ RT-FM ในวัสดุผงกลุ่ม CeO_2 อาจเกิดจากการมีอยู่ของโลหะเดี่ยว หรือสารประกอบเจือปนแม่เหล็กกลุ่ม Fe , FeO , Fe_2O_3 , CoO หรือ NiO เนื่องจากการแทนที่ในโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์

ดังนั้น ในการวิจัยนี้จะศึกษาวิธีการสังเคราะห์ สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติไฟฟ้าของอนุภาคนาโน CeO_2 และเจือร่วมของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$ เมื่อ A คือ Sr, Ca และ Ba โดยวิธีโพลิเมอร์ไฟโรไลซิส เพื่อเป็นองค์ความรู้ในการพัฒนาออกไซด์เจือแม่เหล็กกลุ่ม CeO_2 สำหรับประยุกต์ใช้ทางด้านสปินทรอนิกส์ในขั้นต่อไป

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคผงนาโนเจอร์รวมของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$ เมื่อ A คือ Sr, Ca และ Ba โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส
- 2.2 เพื่อหาลักษณะทางโครงสร้าง ลักษณะทางจุลภาค และสถานะประจุของอนุภาคผงนาโนเจอร์รวม โดยเทคนิค XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS และ XAS
- 2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจอร์รวมโดยเทคนิค VSM และ dielectric
- 2.4 เพื่อศึกษาผลของการเจือด้วย Co, Sr, Ca และ Ba ต่อสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจอร์รวม

3. ระเบียบวิธี

ในโครงการนี้จะทำการวิจัย 2 ปี โดยแบ่งการวิจัยออกเป็น 2 ช่วง ได้แก่

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์อนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เริ่มจากการละลายสารตั้งต้นในน้ำปราศจากไอออน (De-ionized water, DI) ปริมาณ 15 มิลลิลิตร โดยใช้สัดส่วนจำนวนโมลของสารตั้งต้น $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Kanto), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Kanto) และ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich) ที่แตกต่างกันคือ 1.) Ce เป็น 1.00 และ 2.) Co:Sr:Ce เป็น 0.05:0.03:0.92 และ 0.05:0.05:0.90 (ใช้ความเข้มข้นของแต่ละสัดส่วนคือ 0.006 โมล) จนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมสารละลาย Acrylic acid ปริมาณ 35 มิลลิลิตร กวนต่อเนื่องนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายแห้ง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำสารตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ลักษณะทางจุลภาค สถานะประจุ สมบัติทางแม่เหล็ก และการนำไฟฟ้า โดยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS, XAS, VSM และ dielectric

3.2 การสังเคราะห์อนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์อนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ เริ่มจากการละลายสารตั้งต้นในน้ำปราศจากไอออน (De-ionized water, DI) ปริมาณ 15 มิลลิลิตร โดยใช้สัดส่วนจำนวนโมลของสารตั้งต้น $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Kanto), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Kanto), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto) และ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Sigma) ที่แตกต่างกันคือ 1.) Co:Ca:Ce เป็น 0.05:0.03:0.92 และ 0.05:0.05:0.90 และ 2.) Co:Ba:Ce เป็น 0.05:0.03:0.92 และ 0.05:0.05:0.90 (ใช้ความเข้มข้นของแต่ละสัดส่วนคือ 0.006 โมล) จนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมสารละลาย Acrylic acid ปริมาณ 35 มิลลิลิตร กวนต่อเนื่องนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายแห้ง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำสาร

ตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ลักษณะทางจุลภาค สถานะประจุ สมบัติทางแม่เหล็ก และการนำไฟฟ้า โดยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS, XAS และ VSM

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

	กิจกรรม	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
		เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่
		1-6	7-12	13-18	19-24
1	สังเคราะห์อนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$	←→			
2	ศึกษาสมบัติต่างๆ ของ CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ โดยเทคนิค XRD, Raman, TEM และ UV-Vis		←→		
3	รายงานความก้าวหน้าในรอบ 6 เดือน	←→			
4	ศึกษาสมบัติต่างๆ ของ CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ โดยเทคนิค XPS, XAS, VSM และ dielectric		←→		
5	ศึกษาสมบัติต่างๆ ของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยเทคนิค XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS, XAS และ VSM			←→	
6	รายงานความก้าวหน้าในรอบ 18 เดือน				←→
7	เขียนผลงานเพื่อส่งตีพิมพ์และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์				←→

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : ...Characterizations and magnetic properties of $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ co-doped $\text{CeO}_2:\text{Co}^{2+}$ nanoparticles.....

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : ...Ceramics International.....

ค่า impact factor :2.758.....

บทที่ 1

บทนำ

1. หลักการและเหตุผล

ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide, CeO_2) เป็นสารประกอบในกลุ่มสารออกไซด์กึ่งตัวนำเจือแม่เหล็ก (Oxide-based diluted magnetic semiconductors, O-DMSs) ที่สามารถแสดงสมบัติกึ่งตัวนำและเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง (room temperature ferromagnetism, RT-FM) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้องและยังมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) สูงกว่าอุณหภูมิห้องได้ในวัสดุเดียวกัน ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบใหม่ ที่อาศัยการไหลของประจุอิเล็กตรอนและการเรียงตัวของสปินภายใต้การกระตุ้นจากสนามแม่เหล็ก สนามไฟฟ้าหรือแสง สามารถถ่ายโอน ประมวลผล และจัดเก็บข้อมูลได้พร้อมกันภายในอุปกรณ์ขึ้นเดียวกัน ทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูง และใช้พลังงานต่ำ ซึ่งวัสดุ O-DMSs ที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เช่น ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Cu_2O , In_2O_3 และ CeO_2 โดยเฉพาะ CeO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบ face centered cubic และมีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรด์ (fluoride structure) โดยมี $a = 5.4111 \text{ \AA}$ สามารถยึดเกาะกับตัวรองรับของซิลิกอนได้ดี ทำให้เหมาะสำหรับใช้ร่วมกับอุปกรณ์แบบสปินทรอนิกส์ที่มีพื้นฐานเป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์จากซิลิกอนได้ง่ายมากขึ้น [1-8]

จากการศึกษาพบว่าสมบัติ RT-FM ในวัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์ เกิดจากช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ที่มีผลต่อกลไกของการเกิดแม่เหล็กใน CeO_2 เรียกว่าอันตรกิริยาแบบ face centered exchange (FCE) ในขณะที่วัสดุผงของ CeO_2 ที่เจือด้วยไอออนที่มีค่าประจุน้อยกว่า Ce^{4+} ในปริมาณน้อยๆ จะทำให้เกิดประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง CeO_2 ที่มากขึ้นได้ เช่น Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} หรือ Gd^{3+} เป็นต้น ให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetization, M) เพิ่มขึ้นจาก CeO_2 บริสุทธิ์ถึงสองเท่า นอกจากนี้พบว่าค่า M ที่เพิ่มขึ้นนี้เกิดจากผลของทั้งจากช่องว่างของออกซิเจนและไอออนของแม่เหล็ก Fe^{3+} , Co^{2+} หรือ Ni^{2+} (Wen et al., 2007) เช่น วัสดุอนุภาคนาโนของ 8 at.%Mn เจือ CeO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธี solvothermal ให้ค่า M เท่ากับ 4.48 emu/g [10] ซึ่งมีค่าสูงกว่า CeO_2 บริสุทธิ์หลายเท่า (0.0085 emu/g) [9] ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส นอกจากนี้ยังพบว่าค่า M จะมีค่าสูงขึ้นได้จากการเจือร่วมในตำแหน่งของ Ce^{4+} เช่น 5 at.% Co^{2+} และ Er^{3+} ให้ค่าสูงเป็น 0.081 emu/g [12] ซึ่งสูงกว่า 5 at.% Sm^{2+} และ Sr^{2+} ถึง 6 เท่า [11] โดยประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนที่มากขึ้นนี้ ทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ FCE ที่มากขึ้นได้จะส่งผลต่อค่า M ที่สูงขึ้นด้วย ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณร้อยละของประจุ Ce^{3+} และช่องว่างของออกซิเจนที่เหมาะสมสำหรับการเกิดอันตรกิริยาทางแม่เหล็ก และอาจขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันด้วย อย่างไรก็ตามมีรายงานการพบสมบัติ RT-FM ในวัสดุผง

กลุ่ม CeO_2 อาจเกิดจากการมีอยู่ของโลหะเดี่ยว หรือสารประกอบเจือปนแม่เหล็กกลุ่ม Fe, FeO, Fe_2O_3 , CoO หรือ NiO เนื่องจากการแทนที่ในโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์

ดังนั้น ในการวิจัยนี้จะศึกษาวิธีการสังเคราะห์ สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติไฟฟ้าของอนุภาคนาโน CeO_2 และเจือร่วมของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$ เมื่อ A คือ Sr, Ca และ Ba โดยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส เพื่อเป็นองค์ความรู้ในการพัฒนาออกไซด์เจือแม่เหล็กกลุ่ม CeO_2 สำหรับประยุกต์ใช้ทางด้านสปินทรอนิกส์ในขั้นต่อไป

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับออกไซด์กึ่งตัวนำเจือแม่เหล็ก

ออกไซด์กึ่งตัวนำเจือแม่เหล็ก (Oxide-based diluted magnetic semiconductors, O-DMSs) เช่น ZnO , TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , และ $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันและอาจถือได้ว่าออกไซด์เจือแม่เหล็กเป็นการค้นพบทางด้านแม่เหล็กที่น่าตื่นเต้นและมีความสำคัญอย่างยิ่งยวดแห่งศตวรรษที่ 21 ทั้งนี้เนื่องจากออกไซด์เจือแม่เหล็กเหล่านี้นอกจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและมีความโปร่งแสงแล้วยังแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง หรือแม้แต่สูงกว่าอุณหภูมิห้องได้ ตารางที่ 1 แสดงรายงานการศึกษาออกไซด์เจือแม่เหล็กในวัสดุบางกลุ่ม พร้อมระบุค่า T_C และค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อแคตไอออนของสารเจือ การมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในวัสดุเดียวทำให้ออกไซด์เจือแม่เหล็กมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์แมกนีโต-อิเล็กทรอนิกส์ (magneto-electronic device) และเทคโนโลยีสมัยใหม่ ซึ่งอาศัยการใช้ทั้งการพาประจุอิเล็กตรอน (electron charge) และการสปินของอิเล็กตรอน (electron spin) ได้ในเวลาเดียวกัน [13] โดยอุปกรณ์ที่ใช้หลักการอย่างนี้เป็นที่รู้จักในชื่ออุปกรณ์แบบสปินทรอนิกส์ (spintronic device) เป็นเทคโนโลยีซึ่งใช้ปรากฏการณ์ของ giant magnetoresistance (GMR) ในหัวอ่านสำหรับฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ (hard disk drives, HDD) และ magnetic random access memories (MRAM) โดยการใช้ปรากฏการณ์ magnetic tunneling junction (MTJ) ดังภาพที่ 1

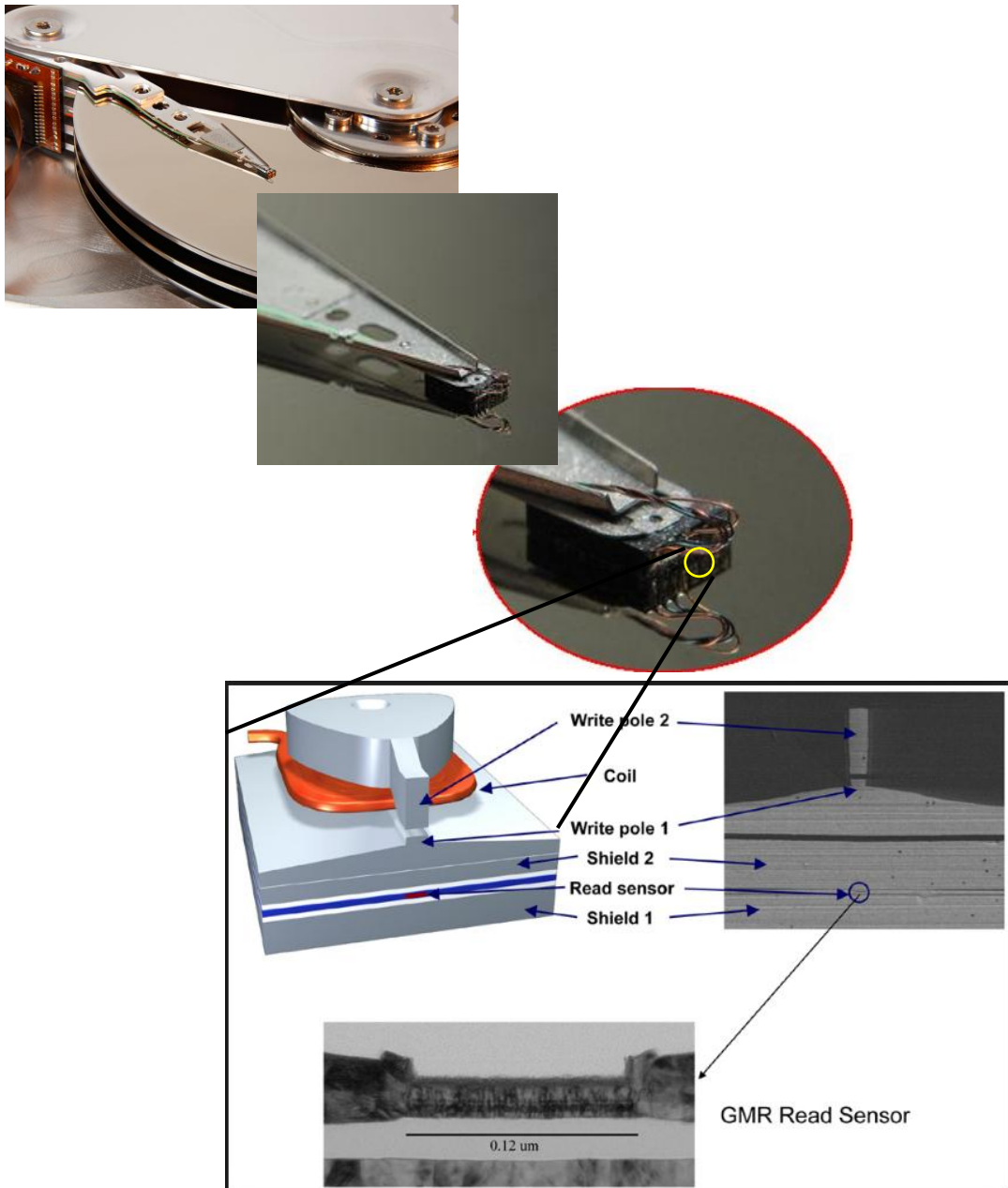
ความต้านทานเชิงสนามแม่เหล็กขนาดใหญ่หรือ GMR เกิดจากการนำเอาชั้นฉนวนมาคั่นตรงกลางระหว่างชั้นแม่เหล็ก เมื่อชั้นแม่เหล็กทั้งสองถูกทำให้แมกนีไทเซชัน (magnetization) ในทิศทางเดียวกัน จะได้ค่าความต้านทานที่ต่ำทำให้กระแสไฟฟ้าไหลได้มาก แต่ถ้ามีทิศตรงกันข้าม ค่าความต้านทานจะสูงกระแสไฟฟ้าก็จะน้อยตาม ซึ่งทิศทางของกระแสแบ่งได้ 2 ทิศทาง คือ 1. Parallel current GMR เป็นการให้กระแสที่อิเล็กตรอนมีสปินทิศทางเดียวกันกับชั้นแม่เหล็กทั้งสอง มักถูกประยุกต์ใช้ในหัวอ่านแม่เหล็กในอุตสาหกรรมผลิตฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ (HDD) โดยประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี Spin valve เพื่ออ่านข้อมูลในรูปแบบของการใช้สนามแม่เหล็กลอยเหนือผิวงาน และ 2. Perpendicular current GMR เป็นการให้กระแสที่อิเล็กตรอนมีสปินทิศทางตั้งฉากกับชั้นแม่เหล็กทั้งสอง เพื่อความเข้าใจที่ง่ายขึ้นจึงกำหนดให้ชั้นแม่เหล็ก 1 ชั้น มีการทำให้ spin polarized และอีกชั้น

เป็น detector ซึ่งหลักการนี้เป็นพื้นฐานของ Tunneling magnetoresistance (TMR) ดังภาพที่ 2 และ 3

หน่วยความจำชนิด MRAM ประกอบด้วย 1. Magnetic tunneling junction (MTJ) เป็นปรากฏการณ์ที่มีบทบาทสำคัญในการพัฒนาหน่วยความจำชนิด MRAM สำหรับอ่านข้อมูลที่ถูกเก็บใน MRAM ในระบบดิจิทัล “0” เมื่อชั้นแม่เหล็กทั้งสองมีทิศทางเดียวกัน และ “1” เมื่อทิศทางตรงข้าม ทำได้โดยการปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านหน่วยความจำแบบ MTJ ซึ่งข้อดีของหน่วยความจำแบบนี้ สามารถรักษาสถานะของหน่วยความจำไว้ได้ตลอดเวลา โดยที่ชั้นบางของสารแม่เหล็กทั้งสองชั้นไม่ต้องการไฟฟ้าเลี้ยงเพื่อที่จะรักษาสถานะของค่าความเป็นแม่เหล็ก อาศัยหลักการคือ กระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านชั้นบางที่เป็นสารแม่เหล็กได้ดี ถ้า spin ของอิเล็กตรอนมีทิศทางเดียวกับทิศทางของความเป็นแม่เหล็ก และถ้าค่าความเป็นแม่เหล็กของชั้นบางชั้นนี้มีทิศทางเดียวกันกับทิศทางของค่าความเป็นแม่เหล็กของชั้นบางสารแม่เหล็กชั้นถัดไป ซึ่งถูกยึดไว้ไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง กระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านทั้งสองชั้นนี้ได้มาก ความต้านทานจึงต่ำจะหมายถึงบิต “1” แต่ถ้าทิศทางของค่าความเป็นแม่เหล็กของทั้งสองตรงกันข้ามกระแสไฟฟ้าจะไหลได้น้อย จะได้ค่าความต้านทานสูง หมายถึงบิต “0” และ 2. Spin transfer torque (STT) เป็นปรากฏการณ์ที่สำคัญโดยอาศัยการถ่ายโอนแรงบิดที่เกิดจากกระแสไฟฟ้าไหลผ่านชั้นบางมี spin ของอิเล็กตรอนในทิศตรงกันข้ามกับทิศของค่าความเป็นแม่เหล็ก จะก่อให้เกิดแรงบิด (torque) ระหว่างอิเล็กตรอนกับสารแม่เหล็กชั้น ถ้ากระแสไฟฟ้ามีปริมาณมากพอที่จะสามารถก่อให้เกิดแรงบิดมากพอที่จะสามารถเปลี่ยนทิศทางของค่าความเป็นแม่เหล็กของชั้นบางได้ โดยการเกิดแรงบิดนี้ทำให้เกิดกระแสกลับทิศ (flip) ของทิศทางของค่าความเป็นแม่เหล็กของชั้นบางที่เป็นอิสระ ซึ่งปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการเขียนบิตข้อมูลขึ้นหรือการเขียนซ้ำได้ ดังภาพที่ 4 และ 5

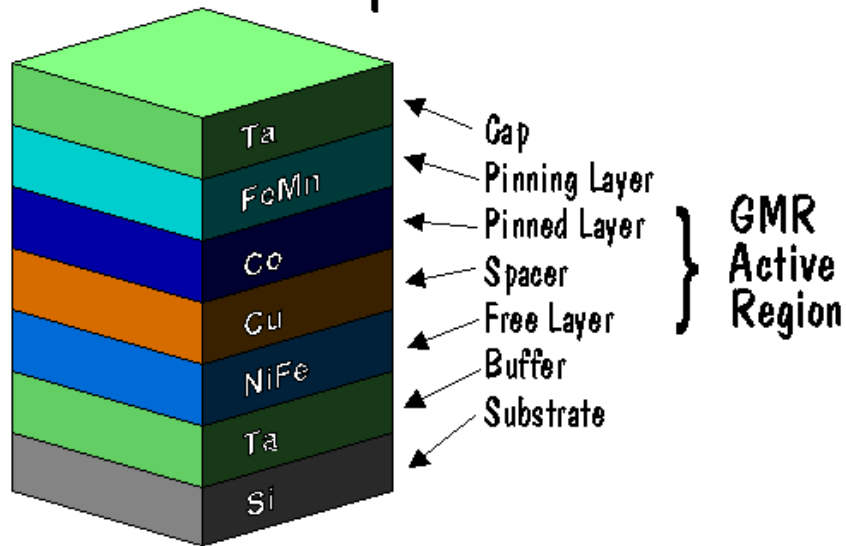
ตารางที่ 1 รายงานการศึกษาฟิล์มบางออกไซด์เจือแม่เหล็กในวัสดุบางกลุ่ม พร้อมระบุค่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) และค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อไอออนบวกของสารเจือ

วัสดุ	ช่องแถบพลังงาน, E_g (eV)	สารเจือ	ค่าโมเมนต์ แม่เหล็ก (μ_B)	อุณหภูมิคูรี (K)
TiO ₂	3.2	V – 5%	4.2	>400
		Co – 1-2%	0.3	>300
		Co – 7%	1.4	>650
		Fe – 2%	2.4	300
SnO ₂	3.5	Fe – 5%	1.8	610
		Co – 5%	7.5	650
ZnO		V – 15%	0.5	>350
		Mn – 2.2%	0.16	>300
		Fe – 5%	0.75	550
		Cu – 1%	-	-
		Co – 10%	2.0	280-300
		Ni – 0.9%	0.06	>300
Cu ₂ O	2.0	Co – 5%	0.2	>300
		Al – 0.5%	-	-
		Mn – 0.3%	0.6	>300
In ₂ O ₃	3.7	Fe – 5%	1.4	>600
		Cr – 2%	1.5	900
(In _{1-x} Sn _x) ₂ O ₃	3.5	Mn – 5%	0.8	>400
CeO ₂	3.4	Co – 3%	6.0	~800
(La,Sr)TiO ₃	-	Co – 2%	3.0	>400

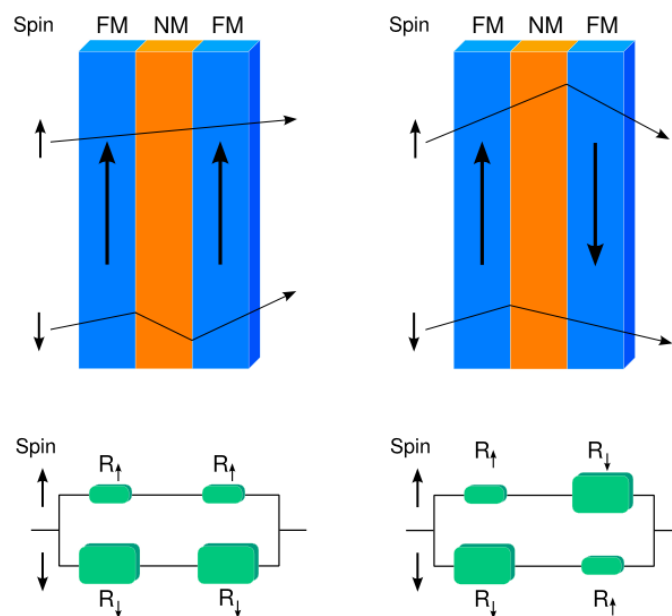


ภาพที่ 1 ภาพขยายของหัวอ่านของฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ที่ใช้ปรากฏการณ์ GMR [14]

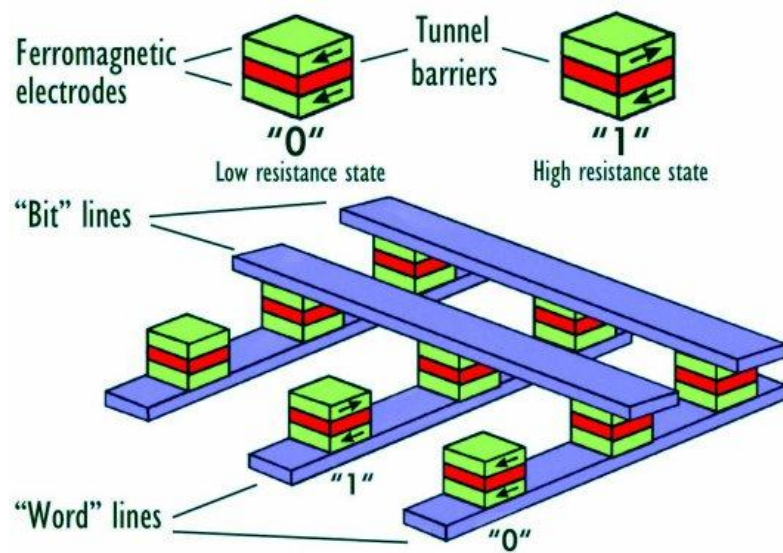
Spin-valve structure.



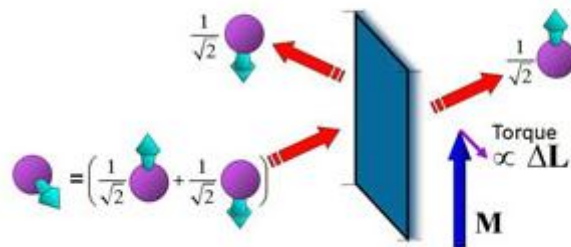
ภาพที่ 2 ส่วนประกอบอย่างง่ายของเซนเซอร์สปินวาล์ว [15]



ภาพที่ 3 การกระเจิงของอิเล็กตรอนสปินขึ้นและสปินลงในชั้นแม่เหล็กที่มีทิศทางแมกนีโตเซชันชี้ขึ้นหรือลง [16]



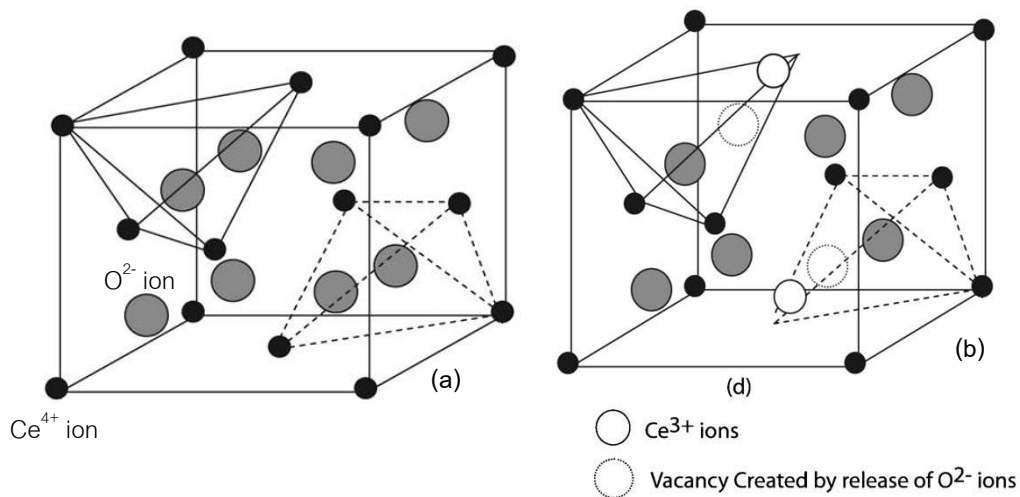
ภาพที่ 4 ความต้านทานของ MTJ [17]



ภาพที่ 5 ทิศทางการเกิดแรงบิดของสปินอิเล็กตรอน [18]

2.3 อนุภาคนาโน CeO₂

ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide) หรือ ซีเรีย (ceria) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีในรูป CeO₂ เป็นโลหะออกไซด์ของธาตุหายาก (rare earth) ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ ($a = 5.411 \text{ \AA}$) โดยในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบด้วยไอออนของ Ce⁴⁺ อยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ FCC (face centered cubic lattice sites) ขณะที่ไอออนของ O²⁻ จะอยู่ที่ช่องระหว่างไอออนแบบ tetrahedral sites ทั้งแปดช่อง ส่วนช่องระหว่างไอออนแบบ octahedral sites 4 ช่องที่เหลืออยู่จะยังคงว่างอยู่ โดยแต่ละตัวจับพันธะ 4 พันธะกับ Ce⁴⁺ ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วย Ce⁴⁺ 4 ไอออนและ O²⁻ 8 ไอออน แสดงดังรูป 6(a) ซึ่งการที่มีโครงสร้างผลึกแบบนี้ทำให้สามารถยึดเกาะกับตัวรองรับของซิลิกอนได้ดี ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ร่วมกับอุปกรณ์แบบสปีนทรอนิกส์ที่มีพื้นฐานเป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์จากซิลิกอน มีเนื่องจาก CeO₂ มีสมบัติเฉพาะหลายอย่างที่น่าสนใจ เช่น มีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (wide band gap) ประมาณ 3.4 eV มีสมบัติโปร่งแสงสามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วง UV มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ($\epsilon = 26$) มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูง ดังนั้น จึงได้มีการศึกษา CeO₂ เพื่อนำมาใช้ในด้านต่างๆ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเผาไหม้ต่างๆ โดยเฉพาะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (three-way catalysts, TWC) โดยใช้เป็นตัวควบคุมการแพร่ของเสียของเชื้อเพลิงในโรงงาน พลังงานของฟิช และเครื่องจักร โดยทั่วไปใช้ในการกำจัดเขม่าจากไอเสียรถยนต์ ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์จากน้ำเสีย (catalytic wet oxidation) เนื่องจากอะตอมของ Ce สามารถมีได้ 2 สถานะคือ 3+ และ 4+ การแปลงระหว่างประจุทั้งสองจึงเกิดขึ้นได้ง่าย ในสถานะปกติ CeO₂ จะมีอะตอมลงในตำแหน่งต่างๆ ของโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อมีการเปลี่ยนเป็น 3+ ทำให้มีตำแหน่งว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 6(b) และตำแหน่งเหล่านี้มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน (oxygen storage capacity, OSC) ได้สูง ทำให้ CeO₂ สามารถดึงออกซิเจนเข้าหรือจ่ายออกซิเจนออกได้ง่าย [9-11]



ภาพที่ 6 โครงสร้างแบบ FCC ของ CeO_2 [19]

(a) เมื่อตำแหน่งต่างๆ ของอะตอมในโครงสร้างอย่างสมบูรณ์

(b) เมื่อตำแหน่งของออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง

2.4 การศึกษาสมบัติแม่เหล็กกลุ่ม CeO_2

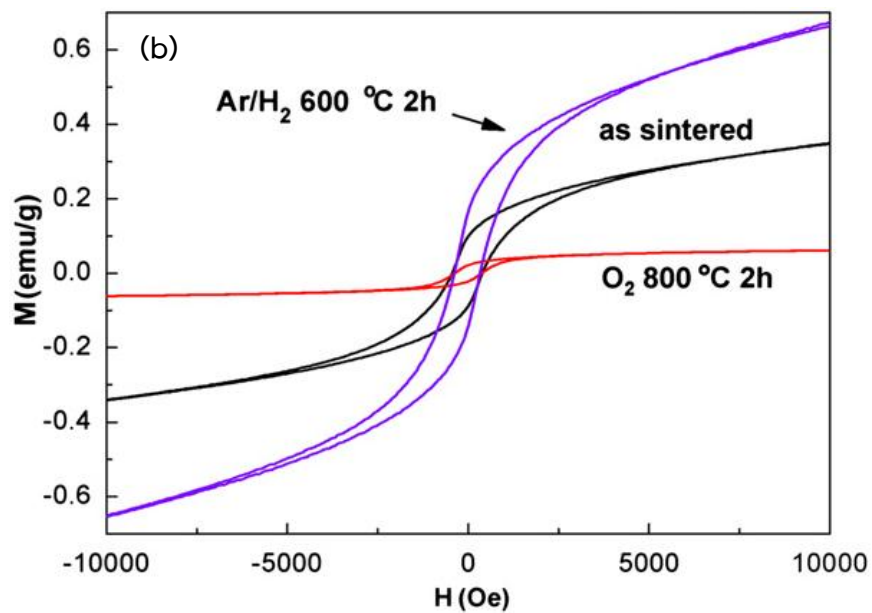
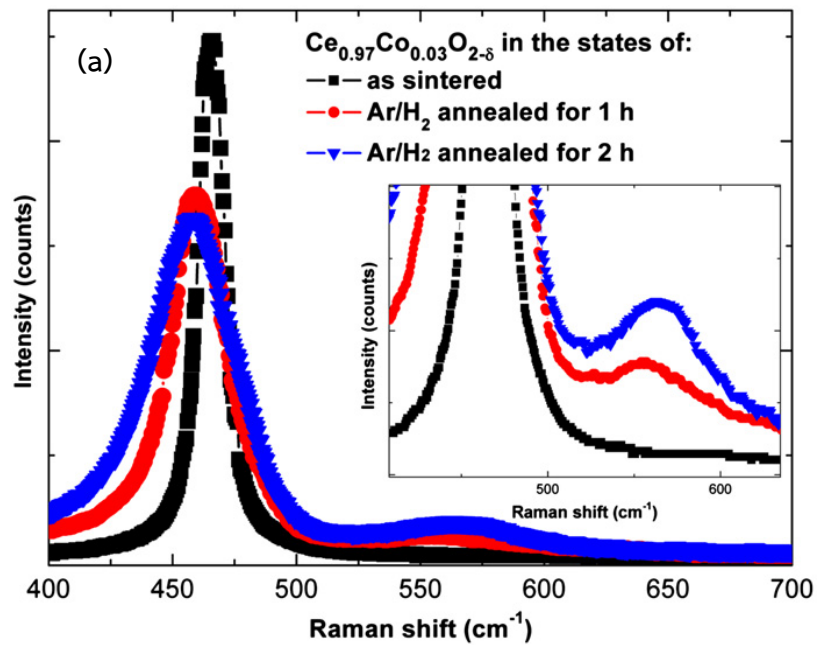
จากการรายงานการประพฤติตัวเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องของสารประกอบออกไซด์ DMS ซึ่งมีสาเหตุจากการมีช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง และสารออกไซด์ CeO_2 เป็นหนึ่งใน DMS ที่แสดงสมบัติแม่เหล็กดังกล่าวแม้ว่าไม่ได้เจืออะตอมอื่นก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถของอะตอมของ Ce ที่สามารถมีได้ 2 ประจุคือ 3+ และ 4+ การแปลงระหว่างประจุทั้งสองเกิดขึ้นได้ง่ายในสถานะปกติ จะทำให้ CeO_2 มีอะตอมลงในตำแหน่งต่างๆ ของโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ ($\text{CeO}_{2-\delta}$, $0 < \delta < 0.5$) ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงสมบัติแม่เหล็กกลุ่ม CeO_2 ที่เจือด้วยธาตุทรานซิชัน และธาตุหายาก

1. สมบัติแม่เหล็กกลุ่มธาตุทรานซิชันเจือ CeO_2

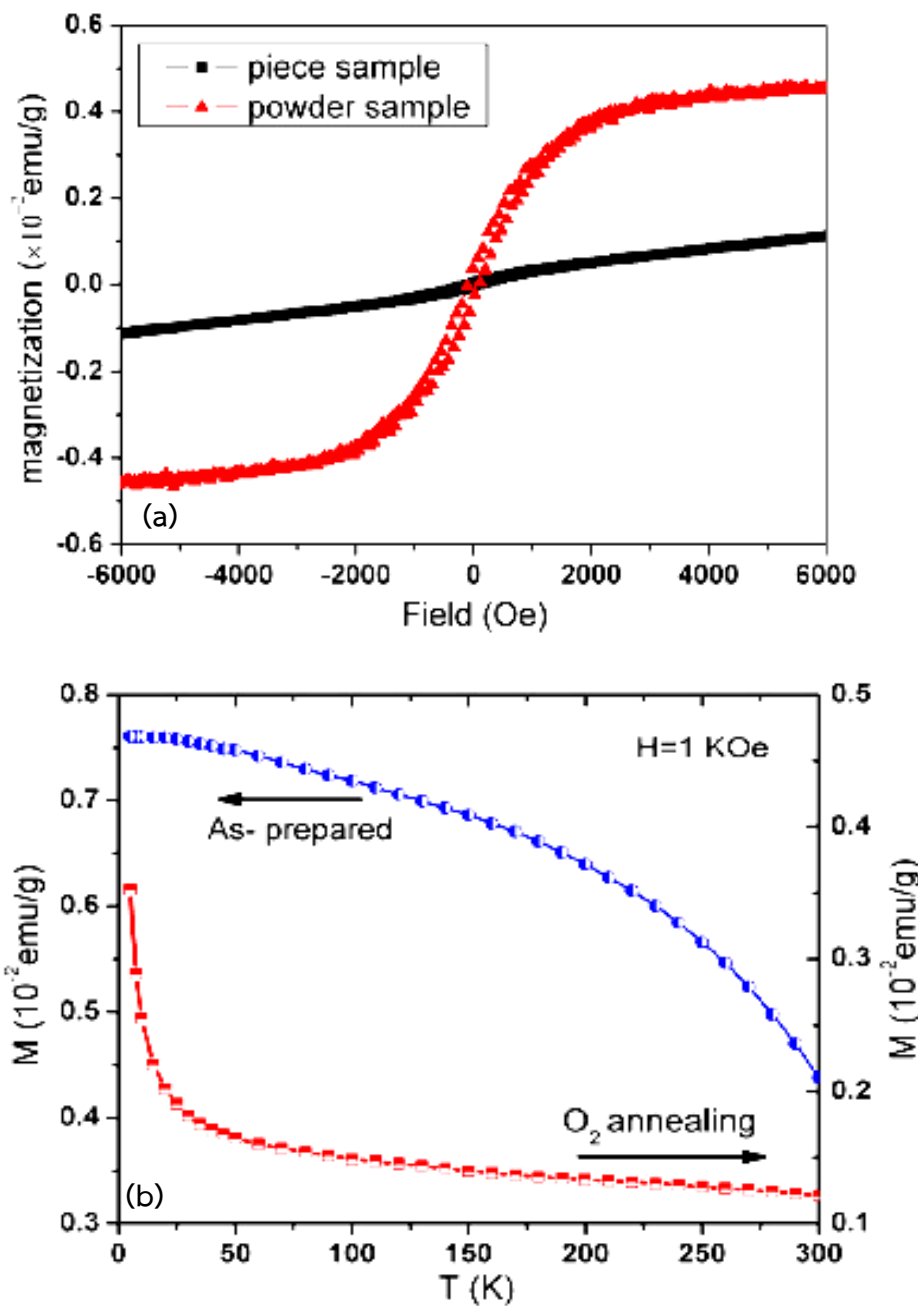
การเจือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง เมื่อเจือด้วยประจุที่มีสถานะต่ำกว่า จะส่งผลทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนเพื่อปรับสถานะให้เป็นกลาง การเกิดช่องว่าง ๆ นี้สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิค Raman ของการเจือ Co ในอนุภาคนาโน CeO_2 [20] แสดงดังภาพที่ 7(a) พบว่าเกิดสเปกตรัมของ CeO_2 และช่องว่างของออกซิเจนที่ตำแหน่ง 450 cm^{-1} และ 570 cm^{-1} ตามลำดับ และพบความเข้มที่สูงขึ้นของตำแหน่งที่เป็นช่องว่างของออกซิเจนเมื่อมีการแอนนัลใน Ar/H_2 เป็นเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง จากผลดังกล่าวทำให้สารประกอบ Co เจือในอนุภาคนาโน CeO_2 แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่ขึ้นกับปริมาณของช่องว่างของออกซิเจนซึ่งมีค่า M_s ที่สูงที่สุดเท่ากับ 0.6 emu/g เมื่อแอนนัลใน Ar/H_2 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขณะที่แอนนัลใน O_2 ทำให้ค่า M_s ลดลงต่ำที่สุด ดังภาพที่ 7(b) การลดลงนี้มีสาเหตุจากการเติมเต็ม O_2 ใน

โครงสร้าง ทำให้ลดปริมาณช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง จะเห็นว่า ช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างมีบทบาทที่สำคัญอย่างมากสำหรับการเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนทางแม่เหล็กแบบ FCE นอกจากนี้ยังมีการรายงานบทบาทของช่องว่างของออกซิเจนที่มีผลโดยตรงกับสมบัติ RT-FM ในวัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์และ Co เจือในอนุภาคนาโน CeO_2 [21] โดยศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแม่เหล็กนี้ไทเซชันของวัสดุ CeO_2 บริสุทธิ์ แบบชิ้นงาน (bulk) และแบบผง (powder) แสดงดังภาพที่ 8(a) โดยศึกษาในช่วง $-6000 \text{ Oe} \geq H_c \geq 6000 \text{ Oe}$ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าวัสดุแบบชิ้นงานไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งสอดคล้องกับวัสดุแบบชิ้นงานของ TiO_2 , HfO_2 และ In_2O_3 บริสุทธิ์ ขณะที่วัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร โดยมีค่าแม่เหล็กไทเซชันประมาณ 0.0045 emu/g จะเห็นว่าวัสดุ CeO_2 บริสุทธิ์ แบบชิ้นงานและแบบผงซึ่งเตรียมจากสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน กลับแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่แตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 8(a) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง CeO_2 โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ซึ่งคาดว่าปริมาณช่องว่างของออกซิเจนอาจจะเกิดในระหว่างกระบวนการบด ซึ่งผลอันนี้แสดงให้เห็นว่าช่องว่างของออกซิเจน มีส่วนสำคัญในการเกิดการควบคู่กันแบบแม่เหล็กเฟอร์โร ส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร

เพื่อความเข้าใจที่ง่ายขึ้นของการแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ในวัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์ จากข้อสมมติฐานข้างต้นที่ว่าอาจเกิดจากกลไกของช่องว่างของออกซิเจนนั้น ได้นำวัสดุแบบชิ้นงานมาบดเป็นผงแล้วนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในออกซิเจนที่ความดันเท่ากับ 700 ทอร์ แสดงดังภาพที่ 8(b) ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าแม่เหล็กไทเซชันของวัสดุผง CeO_2 บริสุทธิ์ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนโดยใช้เทคนิค SQUID ผลที่ได้พบว่าหลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อน วัสดุผงแสดงสมบัติทางแม่เหล็กที่ต่างกัน คือแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบพารา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการแอลนัลภายใต้บรรยากาศออกซิเจนนั้นเป็นการเติมเต็มออกซิเจนในช่องว่าง จึงทำให้เกิดการทำลายสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร และแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบพาราขึ้นมา และจากหลักการคำนวณแบบ full potential linearized calculation เพื่อศึกษาอิทธิพลของช่องว่างของออกซิเจนต่อสมบัติทางแม่เหล็กของ CeO_2 การคำนวณนี้แสดงให้เห็นว่าช่องว่างของออกซิเจนสามารถตั้ง d และ f ออร์บิทัลให้เข้าใกล้ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) ทำให้เกิดการแยกออกของระดับชั้นพลังงานเพื่อเกิดการแลกเปลี่ยนกันได้ ซึ่งผลจากการทดลองและตามทฤษฎีสนับสนุนว่าช่องว่างของออกซิเจนก่อให้เกิดสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในวัสดุผงของ CeO_2 บริสุทธิ์ถึงแม้ไม่ได้เจือด้วยธาตุทรานซิชัน



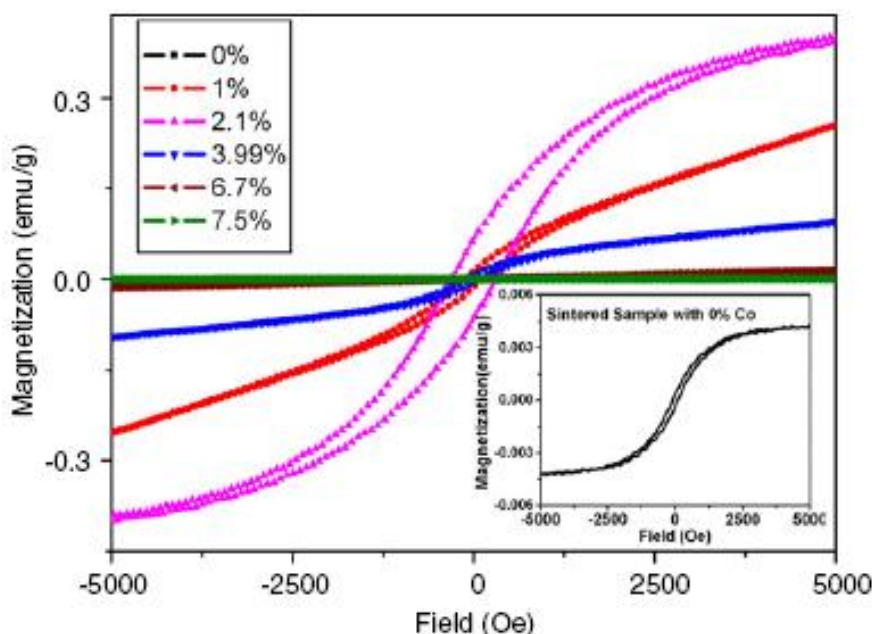
ภาพที่ 7 (a) แสดงช่องว่างของออกซิเจนจากสเปกตรัมรามานของ Co เจือใน CeO_2
 (b) แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของ Co เจือใน CeO_2 ($\text{Ce}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$) [20]



ภาพที่ 8 (a) การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้อง ของวัสดุ CeO_2 บริสุทธิ์ แบบชิ้นงานและแบบผง ซึ่งผ่านการเผาฟลักที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

(b) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าแมกนีไทเซชันของวัสดุผง CeO_2 บริสุทธิ์ ก่อน และหลังการแอนนีสที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในออกซิเจน [21]

ภาพที่ 9 เป็นการศึกษาสมบัติทางเฟอร์โรแมกเนติกของวัสดุผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ โดยศึกษาในช่วง $-5000 \text{ Oe} \geq H_c \geq 5000 \text{ Oe}$ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าในวัสดุผสมของ CeO_2 บริสุทธิ์แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรโดยมีค่าแมกนีไตเซชันน้อยๆ ซึ่งเกิดจากช่องว่างของออกซิเจน ในขณะที่วัสดุผสมของ CeO_2 ที่เจือด้วย Co ปริมาณน้อยๆ ให้ค่าแมกนีไตเซชันและฮิสเตอร์รีซิสลูปที่สูงกว่า เมื่อปริมาณการเจือ Co เพิ่มขึ้นค่าแมกนีไตเซชันจะสูงขึ้นด้วย แต่เป็นที่น่าแปลกใจอย่างยิ่งเมื่อปริมาณการเจือสูงกว่า $x = 0.04$ ค่าแมกนีไตเซชันกลับลดลง และวัสดุแสดงพฤติกรรมทั้งเฟอร์โรแมกเนติกและพาราแมกเนติก สำหรับการเจือ Co ด้วยปริมาณ $x = 0.01$ จะแสดงสมบัติทางพาราแมกเนติก ในขณะที่เมื่อเจือ Co ด้วยปริมาณ $x = 0.021$ จะให้ค่าแมกนีไตเซชันสูงที่สุด ($\sim 0.47 \text{ emu/g}$) และเมื่อคำนวณจากค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อแคตไอออนของ Co สำหรับวัสดุผสมของ CeO_2 ที่เจือด้วย Co ปริมาณ $x = 0.021$ ประมาณได้เท่ากับ $0.05 \text{ } \mu\text{B/Co}$ ซึ่งเพิ่มขึ้นจากที่พบใน CeO_2 บริสุทธิ์ ถึงร้อยละ 60 และค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่เพิ่มขึ้นนี้เกิดจากผลของทั้งช่องว่างของออกซิเจนและการเจือด้วย Co ซึ่งเรียกว่าการคู่ควบแบบ FCE นั่นเอง การเจือไอออนบวกของ Co เข้าไปในตำแหน่งของ CeO_2 เป็นสาเหตุทำให้เกิดไอออนของ Co^{2+} และไอออน Co^{3+} ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนตามธรรมชาติ เพื่อที่จะปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ดังนั้นช่องว่างของออกซิเจนใน CeO_2 จะทำหน้าที่เหมือนกับอิเล็กตรอนจาก F-centre อิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างของออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัลแล้วจะเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน (overlaps) ของชั้นออร์บิทัล d ในไอออนของ Co^{2+} ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีของออร์บิทัลของออกซิเจนที่ถูกเก็บในช่องว่าง จะค่าประมาณ $a_0 \epsilon$ เมื่อ a_0 เป็นรัศมีของบอร์ และ ϵ เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ CeO_2 (~ 26) โดยสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางเดียวกันกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน Co โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ (Hund's rule) และหลักการของเพาลี (Pauli exclusion principle) จึงเกิดการควบคู่กันแบบแม่เหล็กเฟอร์โร ส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร และเมื่อมีการเจือ Co ในปริมาณที่มากขึ้นเรื่อยๆ ให้ค่าแมกนีไตเซชันมีค่าลดลง กล่าวคือเมื่อเจือในปริมาณที่มากขึ้นทำให้มีปริมาณคู่อิออนของ Co^{2+} มากขึ้นด้วยส่งผลให้ระยะทางระหว่างไอออน Co^{2+} ลดน้อยลง ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนกันของอิเล็กตรอนระหว่างคู่อิออนของ Co^{2+} โดยผ่านทางไอออนของ O เรียกอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบนี้ว่า super-exchange ทำให้สารตัวอย่างแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร ส่งผลทำให้สมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรลดลง



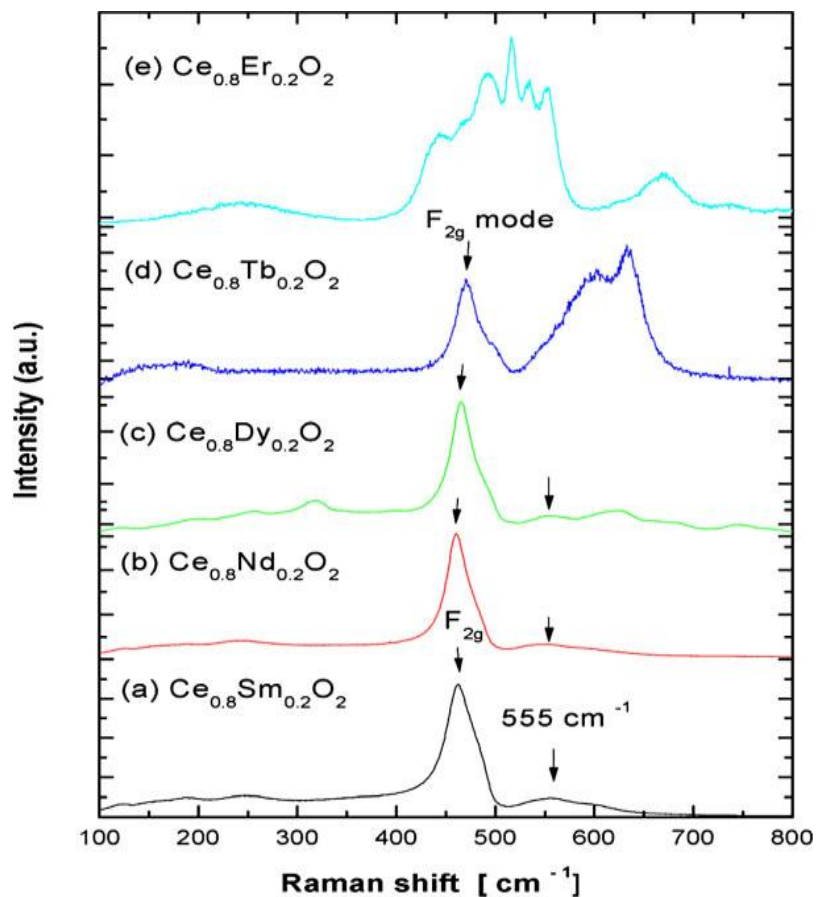
ภาพที่ 9 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2.8}$ ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง (ภาพแทรกแสดงการเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันของวัสดุ CeO_2 บริสุทธิ์) [21]

2. สมบัติแม่เหล็กกลุ่มธาตุหายากเจือ CeO_2

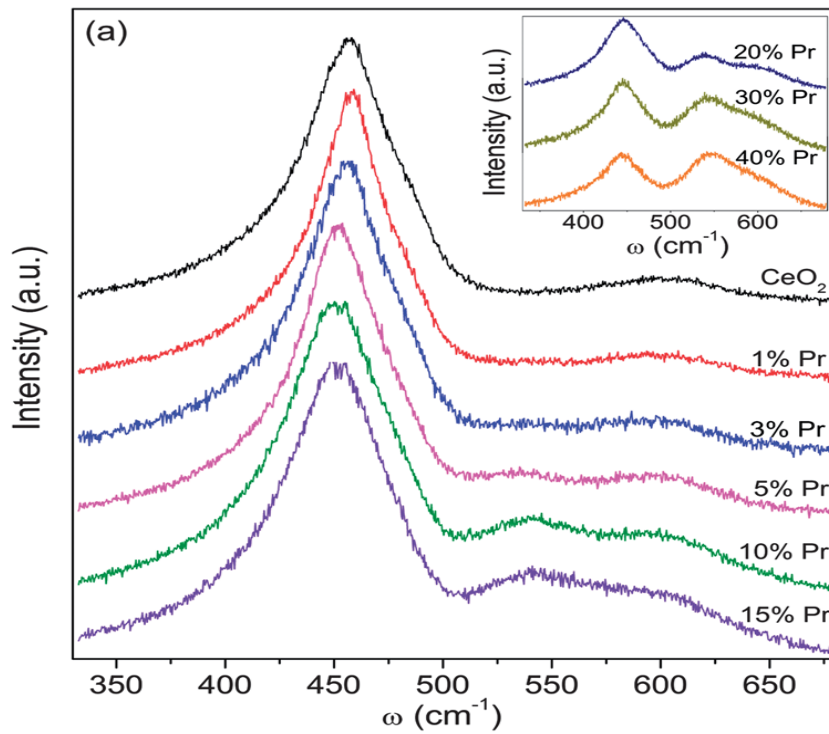
ภาพที่ 10 แสดงการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างของการเจือธาตุหายากต่างๆ เช่น Sm, Nd, Dy, Tb และ Er ในอนุภาคนาโน CeO_2 [22] จากเทคนิค Raman พบว่าเกิดสเปกตรัมของ CeO_2 และช่องว่างของออกซิเจนที่ตำแหน่ง 450 cm^{-1} และ 570 cm^{-1} ตามลำดับ การแสดงพฤติกรรมของช่องว่างของออกซิเจนนี้มีลักษณะเดียวกันกับการเจือด้วย Pr [23] ดังภาพที่ 11 ซึ่งส่งผลต่อแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรดังกล่าว ดังภาพที่ 12 และภาพที่ 13 จากภาพที่ 12 จะเห็นว่าแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรเฉพาะเจือด้วย Sm และ Nd เท่านั้น ในปริมาณการเจือที่เท่ากัน ($x = 0.20$) พบว่าที่อุณหภูมิเคลวิน 800 °C การเจือด้วย Nd แสดงค่า M_s ที่มากกว่าด้วยค่าประมาณ 0.06 emu/g ขณะที่เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิเคลวินที่ 1500 °C พบว่า M_s ของการเจือทั้ง Sm และ Nd มีค่าลดลง และจากภาพที่ 13 แสดงค่า M_s ที่ลดลงเมื่อเจือด้วย Pr จะเห็นว่าทั้งชนิดของธาตุที่ใช้เจือใน CeO_2 และปริมาณการเจือ มีอิทธิพลต่อการเกิดช่องว่างของออกซิเจน ที่ส่งผลต่อการเกิดอัตรากิริยาทางแม่เหล็กของอนุภาคกลุ่ม CeO_2

จากภาพที่ 14 แสดงภาพจำลองการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (V_O) ของอนุภาคนาโน Pr เจือ CeO_2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.40$) ซึ่งเป็นโครงสร้างใน 1 มิติ โดยสมมติให้เริ่มแรกก่อนเจือ Pr ในโครงสร้างนี้ มีไอออนของ Ce^{4+} , Ce^{3+} , O^{2-} และ V_O เมื่อมีการเจือ Pr ด้วยปริมาณน้อยๆ

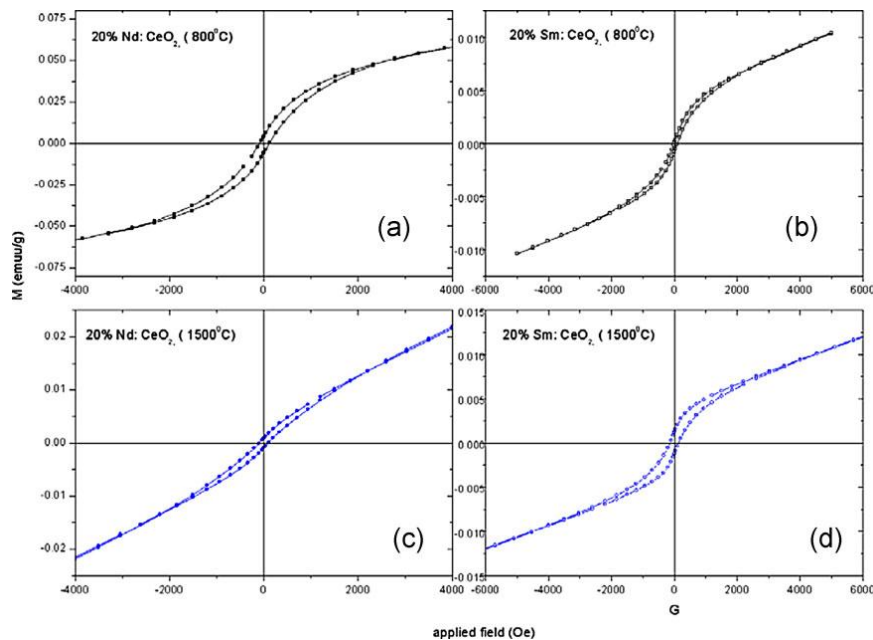
ทำให้มี V_O เกิดขึ้นในโครงสร้างเพิ่มขึ้น และมีไอออนของ Ce^{4+} , Ce^{3+} , O^{2-} , Pr^{4+} และ Pr^{3+} และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือในปริมาณที่มากขึ้น เป็นการส่งเสริมให้เกิด V_O , Ce^{4+} , Ce^{3+} , O^{2-} , Pr^{4+} และ Pr^{3+} ในโครงสร้างเพิ่มขึ้น ซึ่งในลักษณะนี้จะส่งผลทำให้มีสปินรวมเป็นศูนย์เนื่องจากไอออน Pr^{3+} และ Pr^{4+} ทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ superexchange ระหว่างคู่ของ $Pr^{3+}-O^{2-}-Pr^{3+}$ และ $Pr^{4+}-O^{2-}-Pr^{4+}$ ส่งผลทำให้เกิดความเป็นแม่เหล็กแบบพารา จึงเป็นสาเหตุทำให้ค่า M_5 มีค่าลดลง สำหรับการเจือ Pr ในอนุภาคนาโน CeO_2



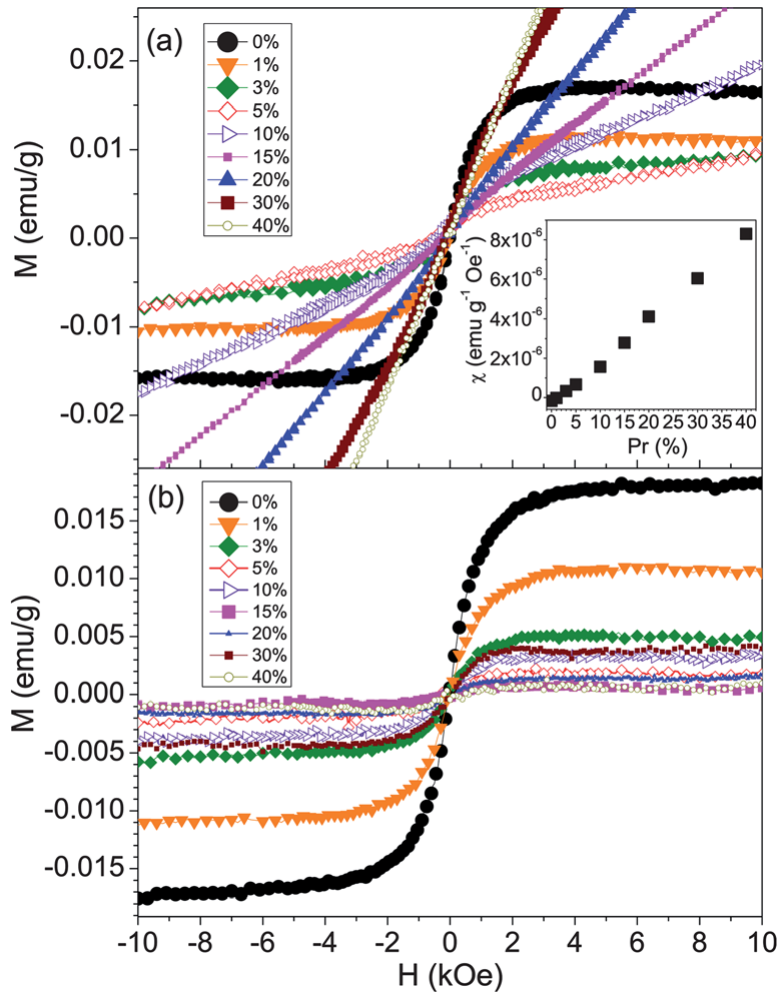
ภาพที่ 10 แสดงช่องว่างของออกซิเจนจากสเปกตรัมรามานของ Sm, Nd, Dy, Tb และ Er เจือในอนุภาคนาโน CeO_2 ในปริมาณการเจือที่เท่ากัน ($x = 0.20$) [22]



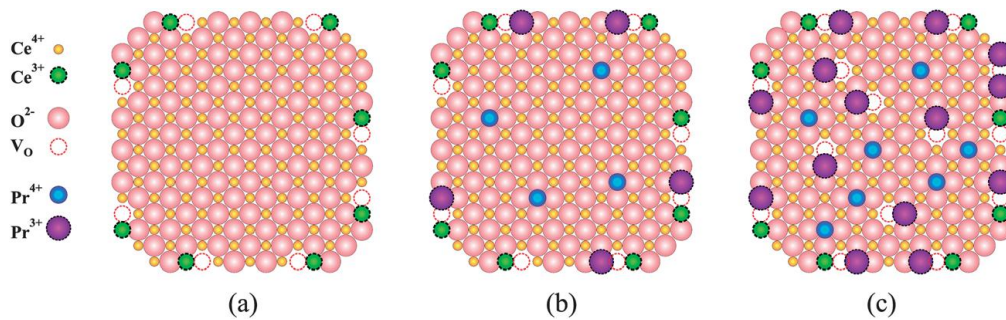
ภาพที่ 11 แสดงช่องว่างของออกซิเจนจากสเปกตรัมรามานของ Pr เจือในอนุภาคนาโน CeO_2 ในปริมาณการเจือ $0 \leq x \leq 0.40$ [23]



ภาพที่ 12 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้อง (a) และ (b) อนุภาคนาโน Sm และ Nd เจือ CeO_2 เมื่อ $x = 0.20$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C (c) และ (d) อนุภาคนาโน Sm และ Nd เจือ CeO_2 เมื่อ $x = 0.20$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1500°C [22]



ภาพที่ 13 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน Pr เจือ CeO_2 (a) ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM (b) ที่ได้จากการลบความชันของกราฟในส่วนที่เป็นแม่เหล็กแบบพารา [23]



ภาพที่ 14 ภาพจำลองการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (V_O) ของอนุภาคนาโน Pr เจือ CeO_2 [23] (a) ก่อนเจือ Pr (b) หลังเจือ Pr ด้วยปริมาณน้อยๆ (c) หลังเจือ Pr ด้วยปริมาณมากขึ้น

3. วัตถุประสงค์

- 3.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคผงนาโนเจือร่วมของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$ เมื่อ A คือ Sr, Ca และ Ba โดยวิธีโพลีเมอร์ไฟโรไลซิส
- 3.2 เพื่อหาลักษณะทางโครงสร้าง ลักษณะทางจุลภาค และสถานะประจุของอนุภาคผงนาโนเจือร่วมโดยเทคนิค XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS และ XAS
- 3.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจือร่วมโดยเทคนิค VSM และ dielectric
- 3.4 เพื่อศึกษาผลของการเจือด้วย Co, Sr, Ca และ Ba ต่อสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจือร่วม

4. ขอบเขตการวิจัย

- 4.1 สังเคราะห์อนุภาคผงนาโนเจือร่วมของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$ เมื่อ A คือ Sr, Ca, Ba และ $x = 0, 0.03$ และ 0.05 โดยวิธีโพลีเมอร์ไฟโรไลซิส
- 4.1 หาลักษณะเฉพาะของอนุภาคผงนาโนเจือร่วมโดยเทคนิค XRD, Raman, TEM, UV-Vis, XPS, XAS, VSM และ dielectric
- 4.2 ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจือร่วมโดยเทคนิค VSM และ dielectric
- 4.3 ศึกษาผลของการเจือด้วย Co, Sr, Ca และ Ba ต่อสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโนเจือร่วม

5. ประโยชน์ที่จะได้รับ

เป้าหมายของโครงการ คือ สามารถสังเคราะห์และทราบลักษณะเฉพาะของอนุภาคผงนาโนเจือร่วม CeO_2 ด้วย Co, Sr, Ca และ Ba ที่มีสมบัติที่ดีต่อสมบัติแม่เหล็กและสมบัติไฟฟ้าได้ และสามารถตีพิมพ์ผลงานให้เป็นประโยชน์ในวารสารชั้นนำระดับชาติและนานาชาติได้ เช่น Ceramics International เป็นต้น

บทที่ 2

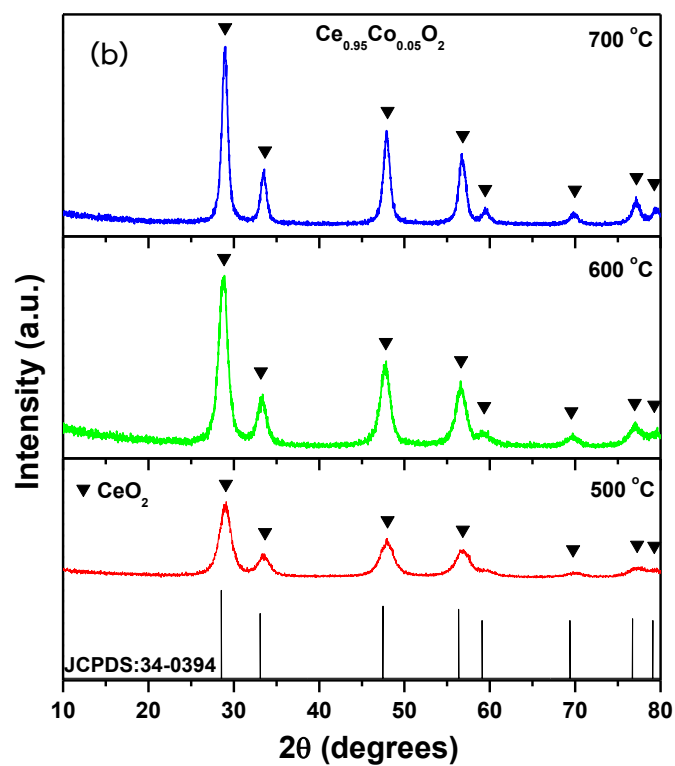
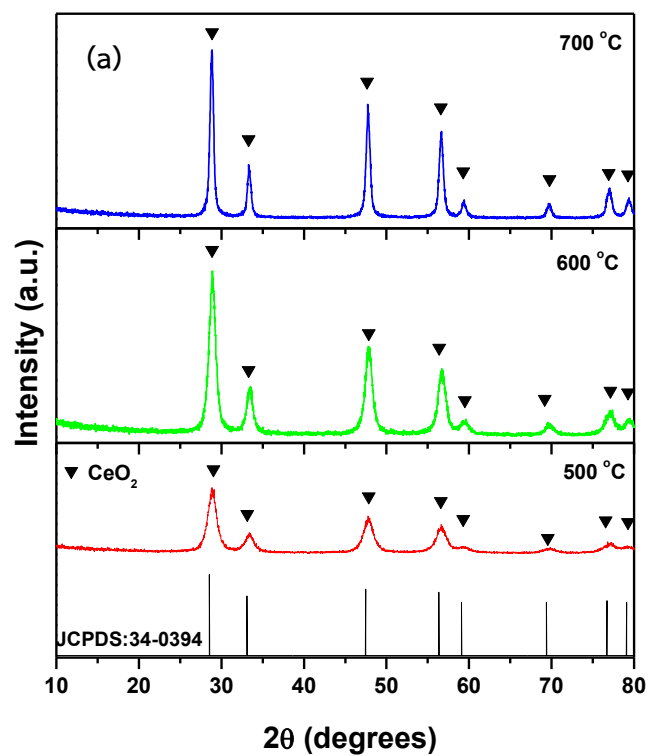
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$,

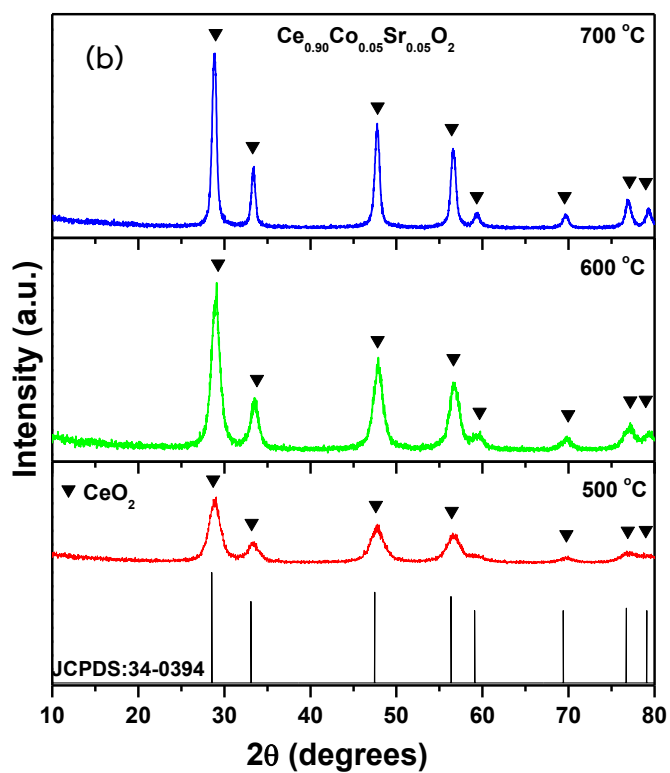
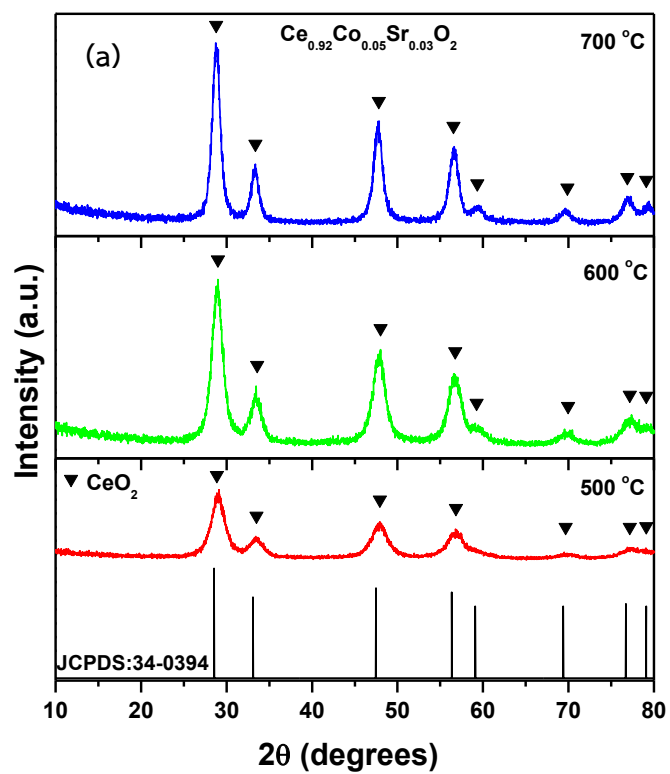
$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XRD

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากเทคนิค XRD ของอนุภาคผงนาโนกลุ่ม CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 15-18 พบว่าอนุภาคผงนาโนทุกกลุ่มที่เตรียมได้เกิดเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของ CeO_2 ที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ CeO_2 ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของฟลูออไรต์ (JCPDS ไฟล์เลขที่ 34-0394) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ซึ่งยืนยันว่ามีการแทนที่ของ Co^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Ba^{2+} ในตำแหน่งของ Ce^{4+} อย่างสมบูรณ์ในโครงสร้าง โดยพบว่าความกว้างของกราฟมีลักษณะที่แคบลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จาก 500 ถึง 700 °C สำหรับทุกเงื่อนไขการเจือ ซึ่งแสดงถึงขนาดผลึกจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ จึงคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size, D) ของทุกกลุ่มที่เตรียมได้โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherer equation) ซึ่งสรุปดังตารางที่ 1 จากการคำนวณพบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีขนาดผลึก 5.3 ถึง 19.7 nm สำหรับทุกเงื่อนไขการเจือ และเมื่อพิจารณาผลของการเจือในแต่ละอุณหภูมิพบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อเจือด้วย Co^{2+} , $\text{Co}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ และ $\text{Co}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ ในปริมาณที่สูงขึ้น เช่นมีขนาดผลึก 19.7 ถึง 12.3 nm, 19.7 ถึง 11.1 nm, 19.7 ถึง 14.5 nm และ 19.7 ถึง 10.5 nm ตามลำดับ แสดงถึงการเจือมีผลต่อการยับยั้งการโตของผลึกได้

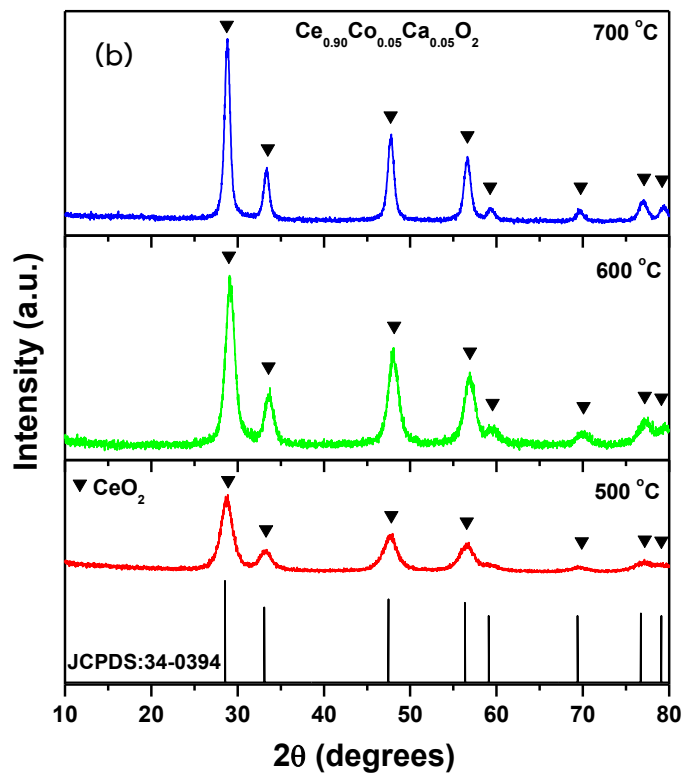
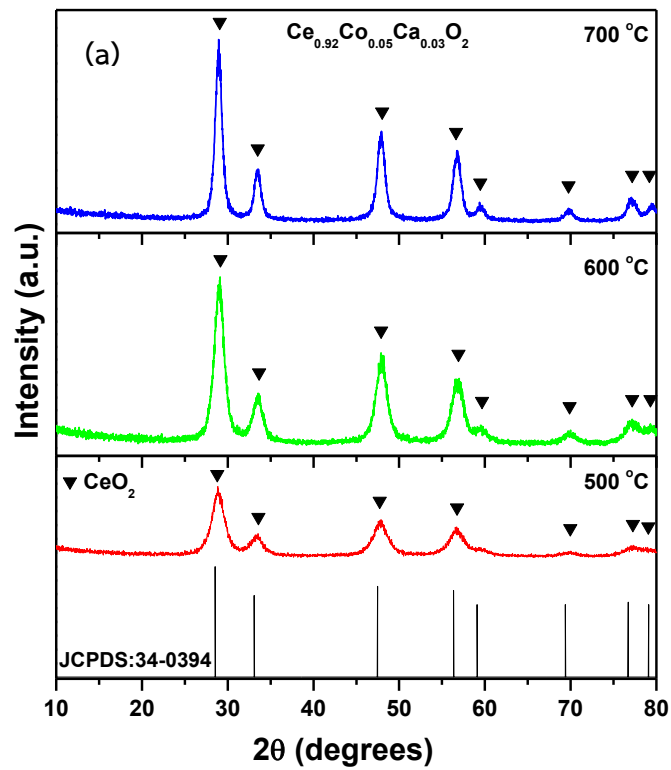
สำหรับผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter, a) พบว่าค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 0.5348 – 0.5402 nm แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงค่าคงที่แลตทิซของ CeO_2 (0.5411 nm) (JCPDS ไฟล์เลขที่ 34-0394) และเมื่อเจือด้วย Co พบว่าค่าคงที่แลตทิซมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับ $x = 0$ เมื่อเจือด้วย Sr และ Ca เพิ่มขึ้น พบว่าค่าคงที่แลตทิซมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ $x = 0$ ซึ่งคาดว่าสาเหตุมาจากการแทนที่ของไอออน Co^{2+} (0.065 nm), Sr^{2+} (0.126 nm), Ca^{2+} (0.112 nm) และ Ba^{2+} (0.135 nm) [24] ที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่าและใหญ่กว่าไอออน Ce^{4+} (0.097 nm) จึงเป็นสาเหตุทำให้ตำแหน่งของโครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวได้ ส่งผลทำให้เกิดการหดตัวและยืดตัวของแลตทิซได้ สอดคล้องกับงานวิจัยที่เจือด้วย Ni^{2+} (0.069 nm) [25] หรือ Co^{2+} ใน Ce^{4+} มีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเจือ Ni หรือ Co ด้วยปริมาณที่มากขึ้น



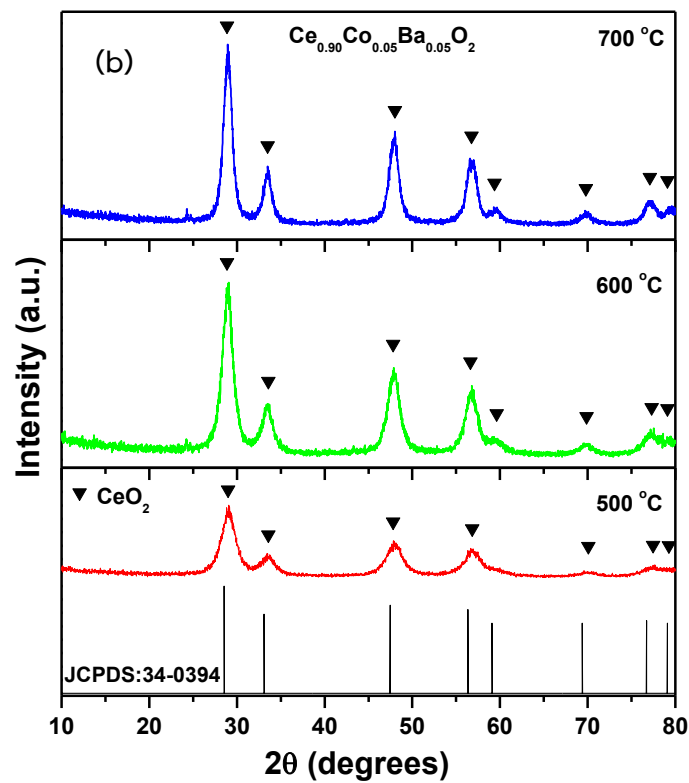
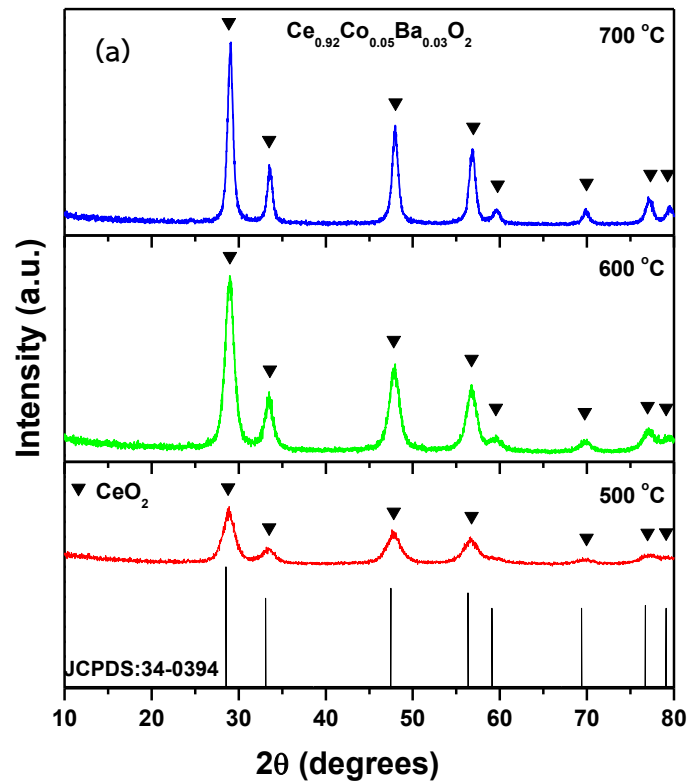
ภาพที่ 15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน (a) CeO_2 และ (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

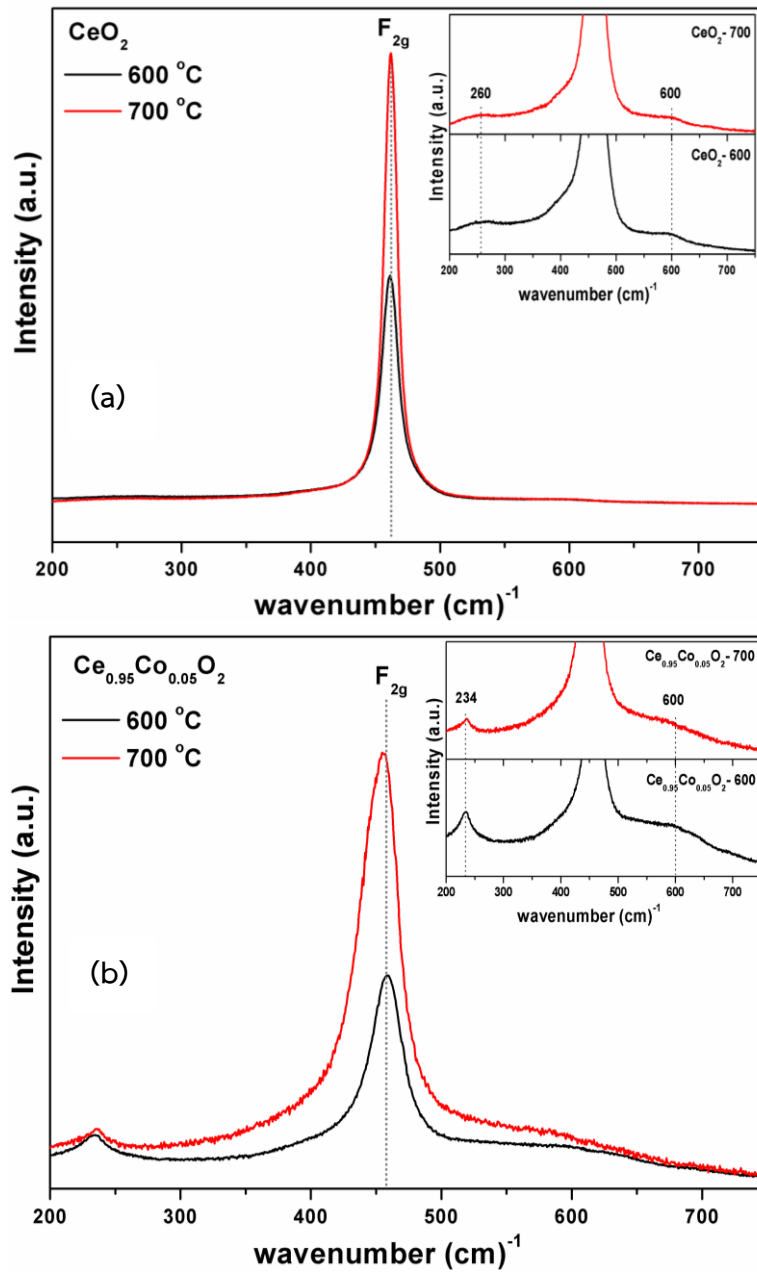
ตารางที่ 2 แสดงค่าขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซ (a) ที่ได้จากการคำนวณ

สารตัวอย่าง		ขนาดผลึก (D) (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (a) (nm)
CeO ₂	500 °C	10.8	0.5383
	600 °C	11.9	0.5371
	700 °C	19.7	0.5383
Ce _{0.95} Co _{0.05} O ₂	500 °C	5.8	0.5361
	600 °C	8.8	0.5375
	700 °C	12.3	0.5366
Ce _{0.92} Co _{0.05} Sr _{0.03} O ₂	500 °C	5.3	0.5362
	600 °C	7.9	0.5400
	700 °C	11.1	0.5387
Ce _{0.90} Co _{0.05} Sr _{0.05} O ₂	500 °C	7.3	0.5386
	600 °C	9.3	0.5374
	700 °C	18.2	0.5380
Ce _{0.92} Co _{0.05} Ca _{0.03} O ₂	500 °C	6.1	0.5390
	600 °C	9.8	0.5367
	700 °C	11.2	0.5364
Ce _{0.90} Co _{0.05} Ca _{0.05} O ₂	500 °C	6.0	0.5402
	600 °C	11.3	0.5348
	700 °C	14.5	0.5386
Ce _{0.90} Co _{0.05} Ba _{0.03} O ₂	500 °C	6.0	0.5377
	600 °C	9.0	0.5367
	700 °C	10.1	0.5351
Ce _{0.90} Co _{0.05} Ba _{0.05} O ₂	500 °C	4.0	0.5367
	600 °C	7.8	0.5362
	700 °C	10.5	0.5380

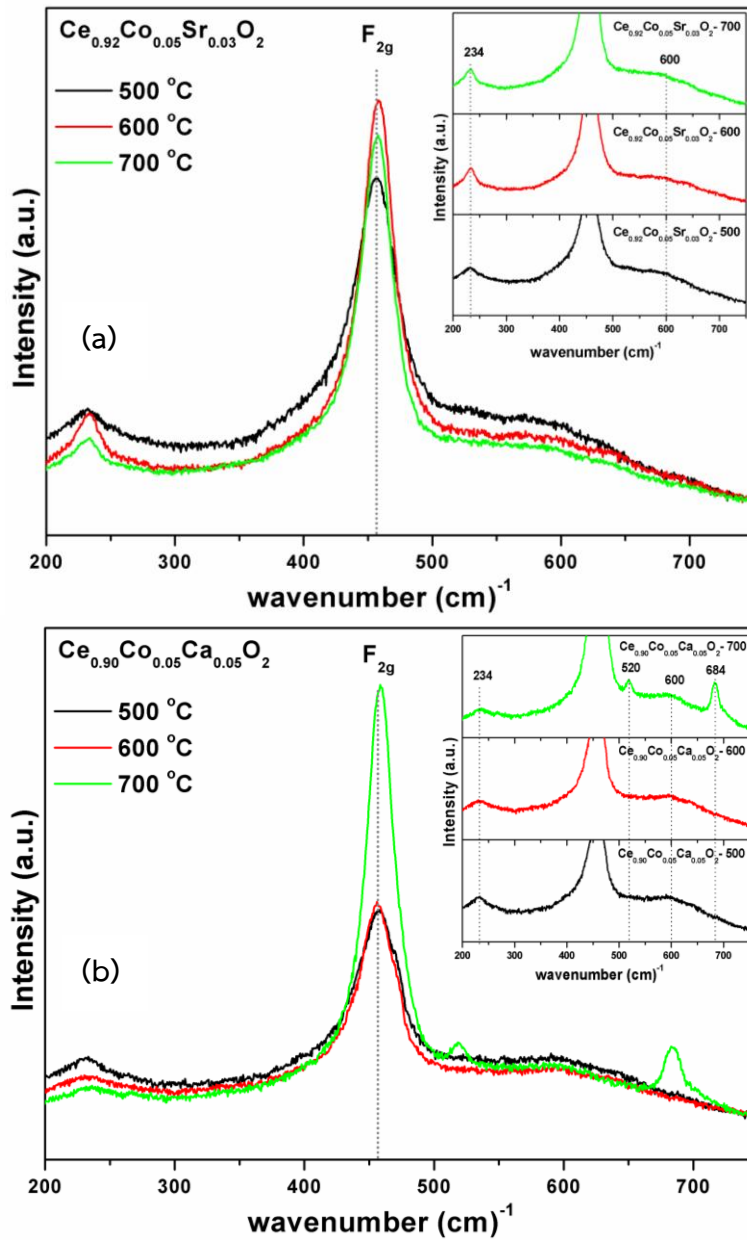
2. ผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$,

$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค Raman

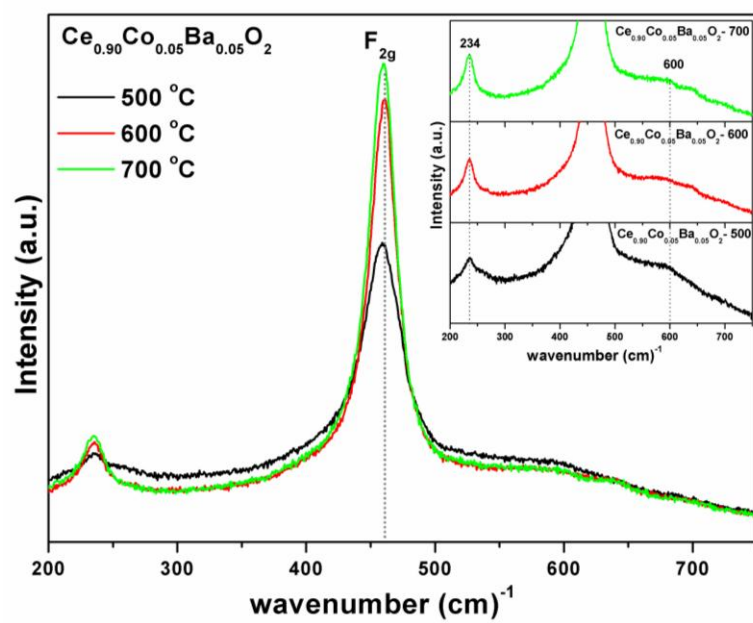
ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของอนุภาคผงนาโนกลุ่ม CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคการกระเจิงรามาน (Raman scattering) แสดงดังภาพที่ 19-21 พบว่า จากสเปกตรัมรามานที่ได้จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดรูปแบบของการสั่นที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันมาก คือเกิดพีคที่ตำแหน่งเดียวอยู่ระหว่าง 460 - 465 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของพันธะ Ce-O8 (โหมด F_{2g}) [26, 27] และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นสำหรับอนุภาคทุกการเจือ พบว่าพีคของ F_{2g} จะมีลักษณะที่แคบลง เนื่องจากผลึกหรือขนาดอนุภาคมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาขนาดของผลึก (d_g) หรือขนาดอนุภาคได้จากความสัมพันธ์กับความกว้างตามงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ CeO_2 [26, 27] นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง 260 cm^{-1} (ดังภาพแทรก) สำหรับ CeO_2 ซึ่งเกิดจากความไม่เป็นระเบียบ (disorder) ในโครงสร้าง CeO_2 อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ดังที่ตำแหน่ง 600 cm^{-1} (ดังภาพแทรก) จะเห็นว่าโหมดการสั่นนี้ไวต่อการเปลี่ยนแปลงในซับแลตทิซของออกซิเจน (oxygen sublattice) อันเป็นผลมาจากอุณหภูมิ แคลไซน์และขนาดของเกรน (grain size- induced non-stoichiometry) ขณะที่ตำแหน่ง 234, 520 และ 684 cm^{-1} (ดังภาพแทรก) ถูกพบว่าเป็นตำแหน่งการสั่นของสารเจือปนของกลุ่ม Co [28, 29] เมื่อทำการเจือ แสดงว่า Co^{2+} ไม่ได้เข้าไปแทนที่ของตำแหน่ง Ce หรืออาจจะเข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างตำแหน่งของ Ce โดยการพบสารเจือปนของกลุ่ม Co นี้ไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD อาจเป็นเพราะว่าเทคนิค Raman มีความไวที่พื้นผิวของอนุภาคได้มากกว่า



ภาพที่ 19 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของอนุภาคผงนาโน (a) CeO_2 และ (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 20 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

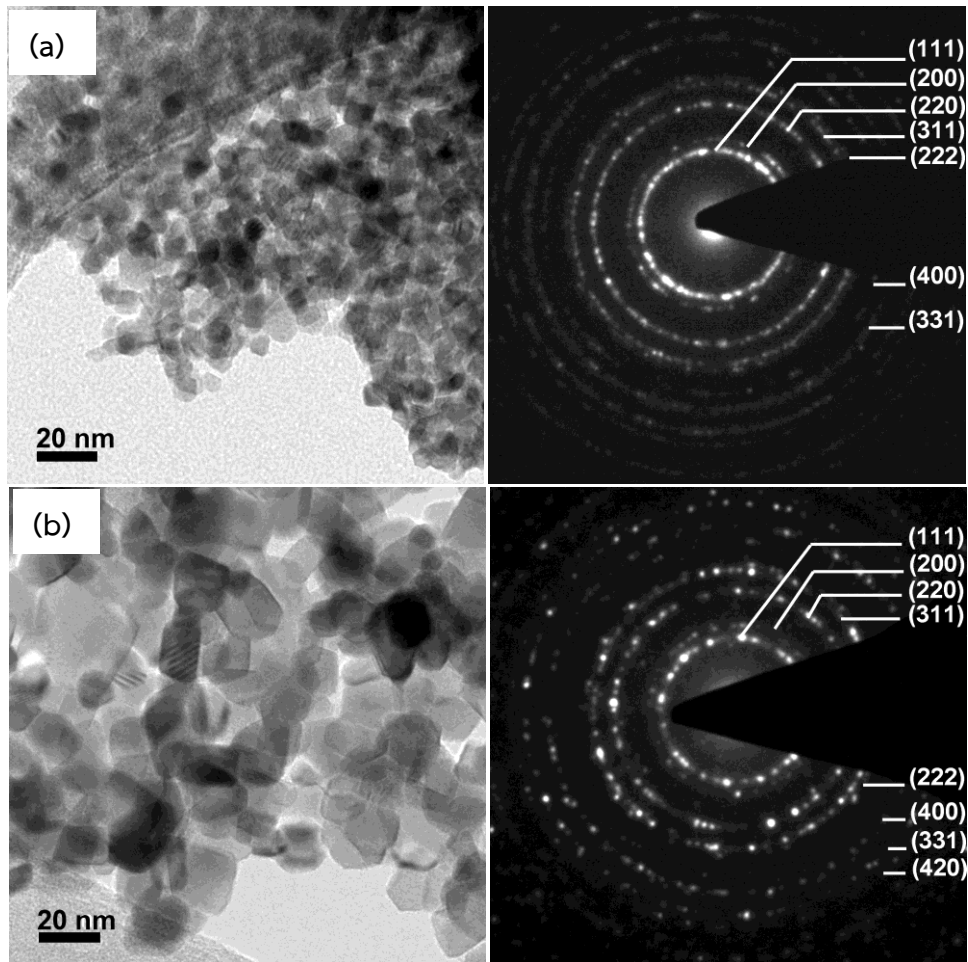


ภาพที่ 21 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

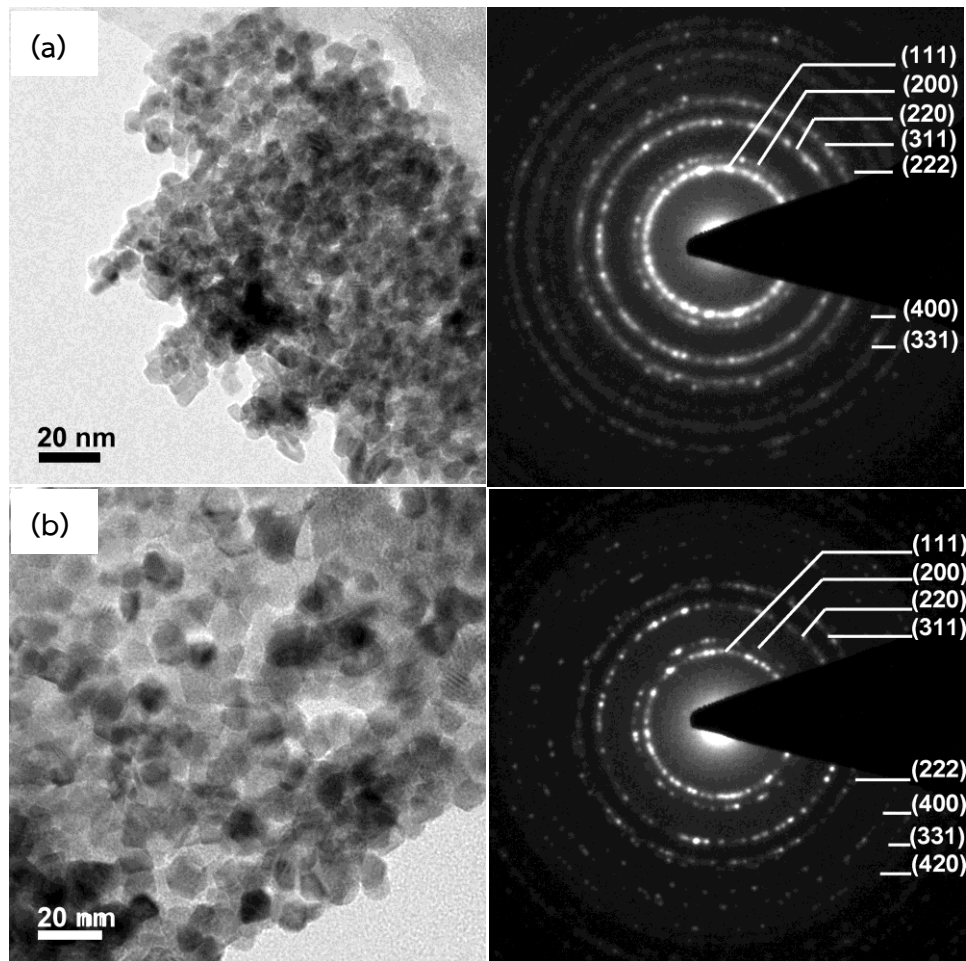
3. ผลการศึกษาลักษณะอนุภาคและโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงนาโน CeO_2 ,

$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค TEM

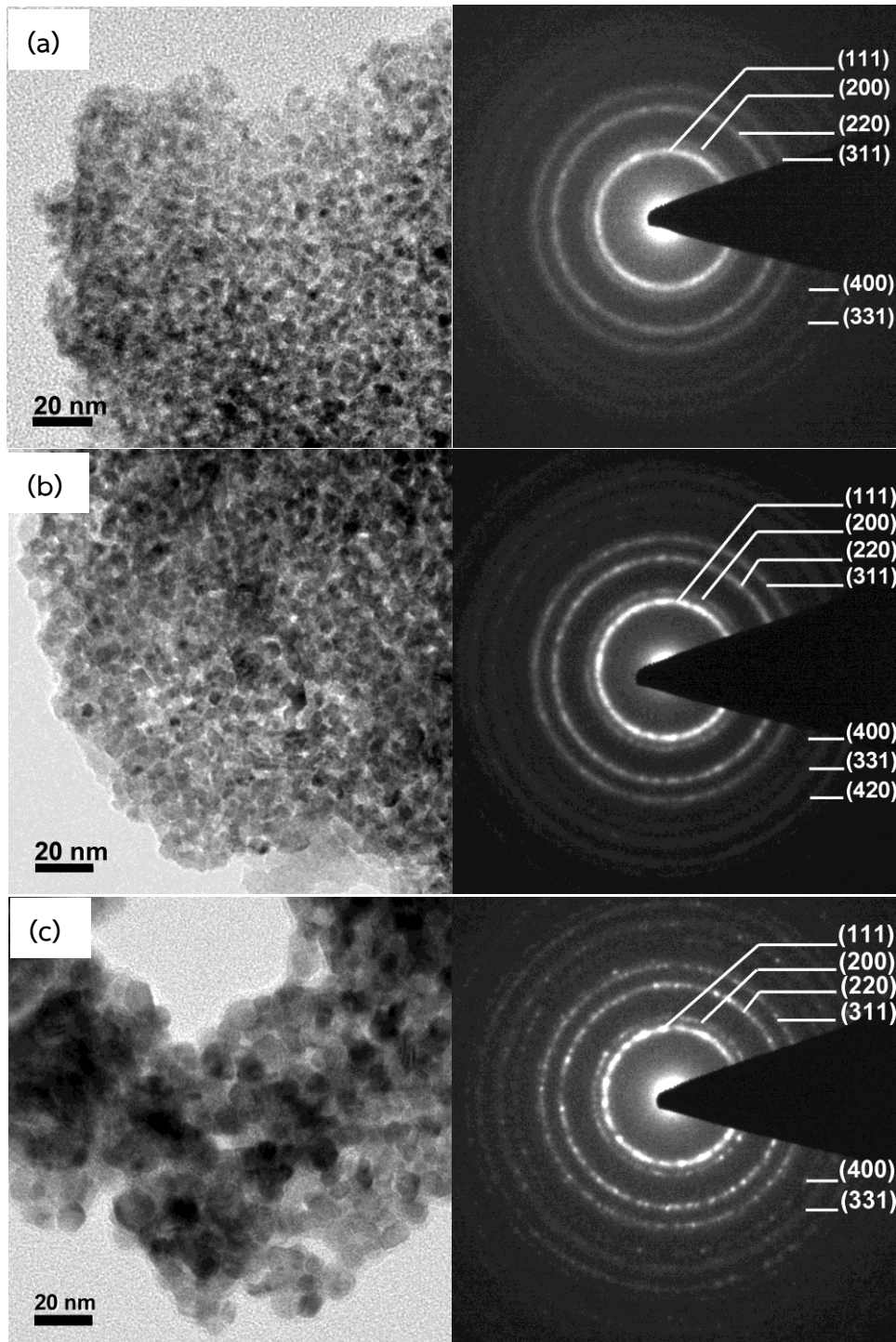
ในการศึกษาลักษณะและโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงนาโนกลุ่ม CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค TEM แสดงดังภาพที่ 22-26 ซึ่งแสดงภาพถ่ายที่ได้และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (selected-area electron diffractions, SAED) จากภาพถ่ายพบว่าลักษณะของอนุภาคผงนาโนที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีลักษณะคล้ายคลึงกันคือมีลักษณะเป็นผงค่อนข้างละเอียด โดยมีการยึดเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยอนุภาคเหล่านี้มีขนาดประมาณ 10-20 nm มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ และเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ได้มีลักษณะเป็นวงแหวนชัดเจนซึ่งบ่งบอกได้ว่าเป็นอนุภาคผงนาโน CeO_2 ทุกกลุ่ม ในบริเวณที่ศึกษามีโครงสร้างเป็นแบบพหุผลึก (polycrystal) ซึ่งสอดคล้องกันกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD



ภาพที่ 22 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน CeO_2 ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

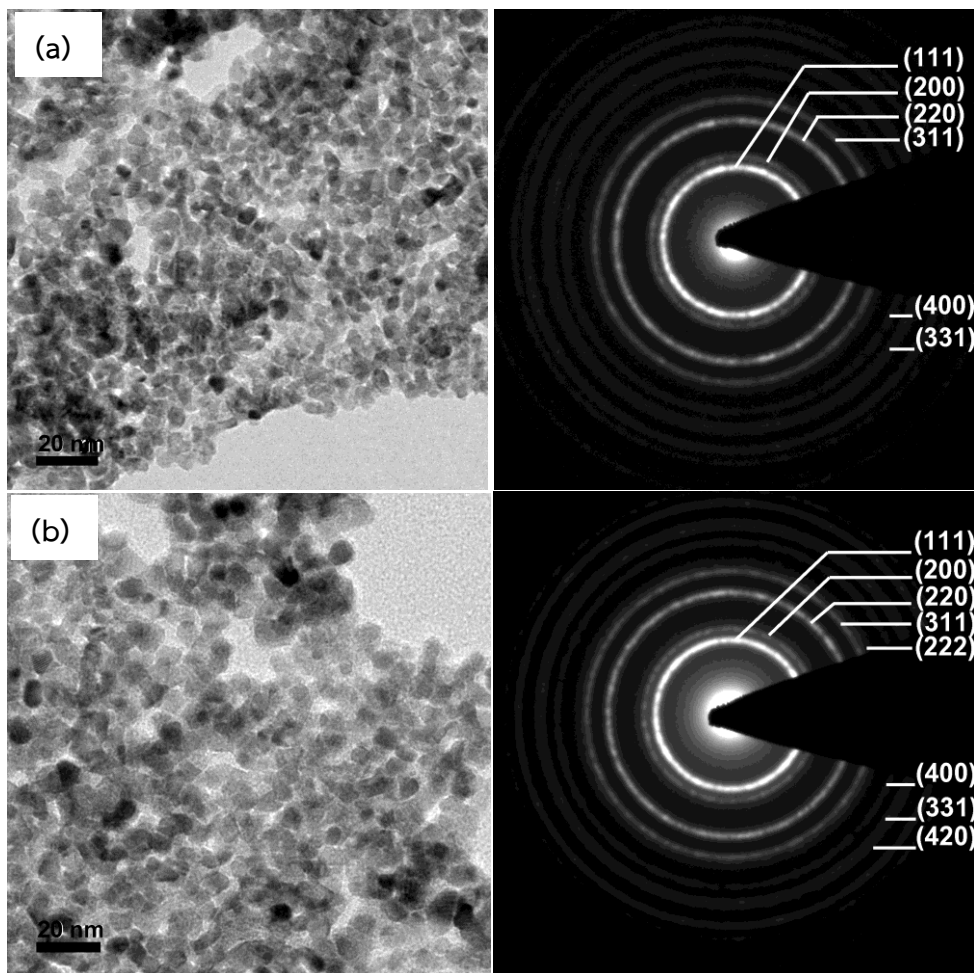


ภาพที่ 23 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

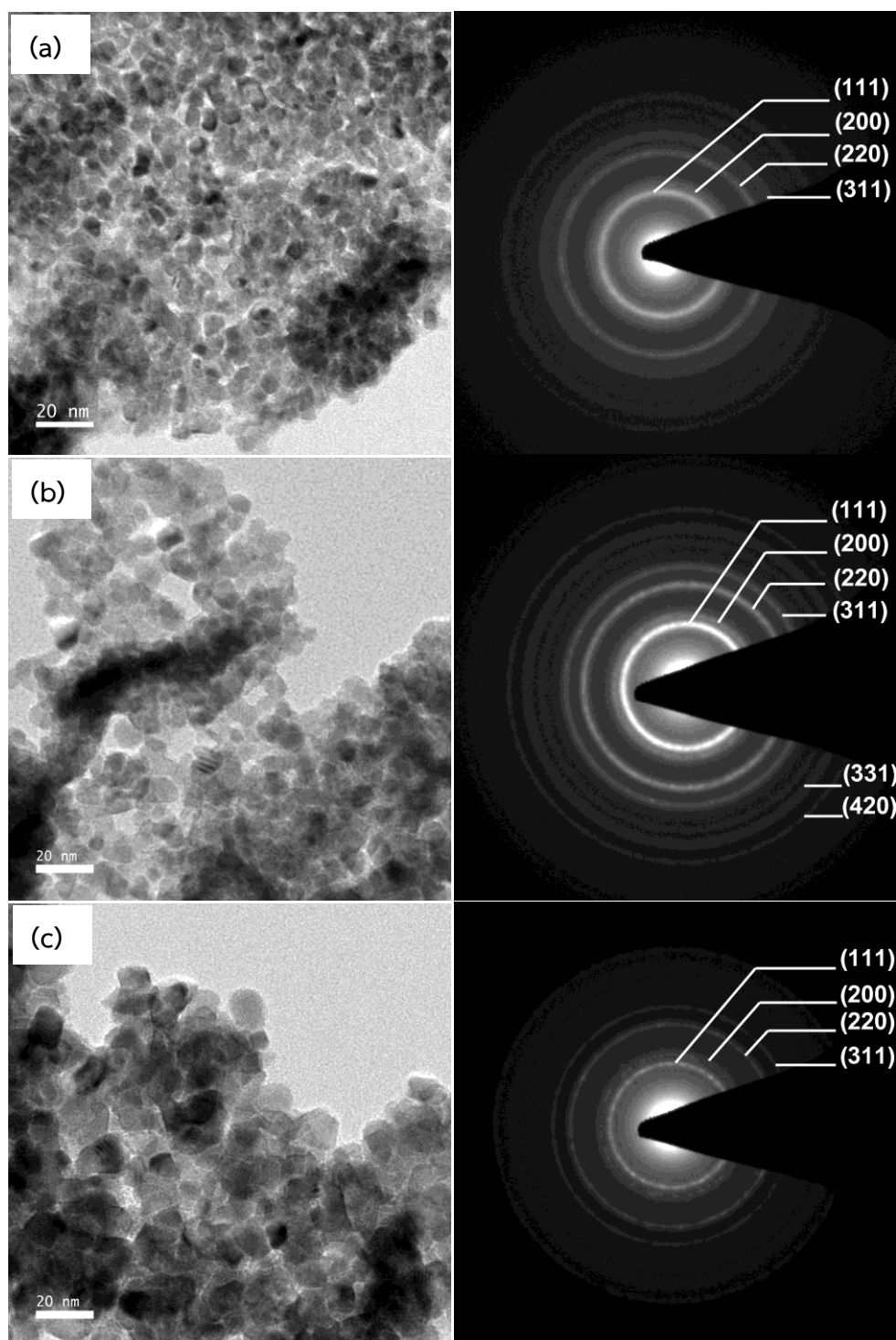


ภาพที่ 24 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน

$\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 500 (b) 600 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 25 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 500 และ (b) 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

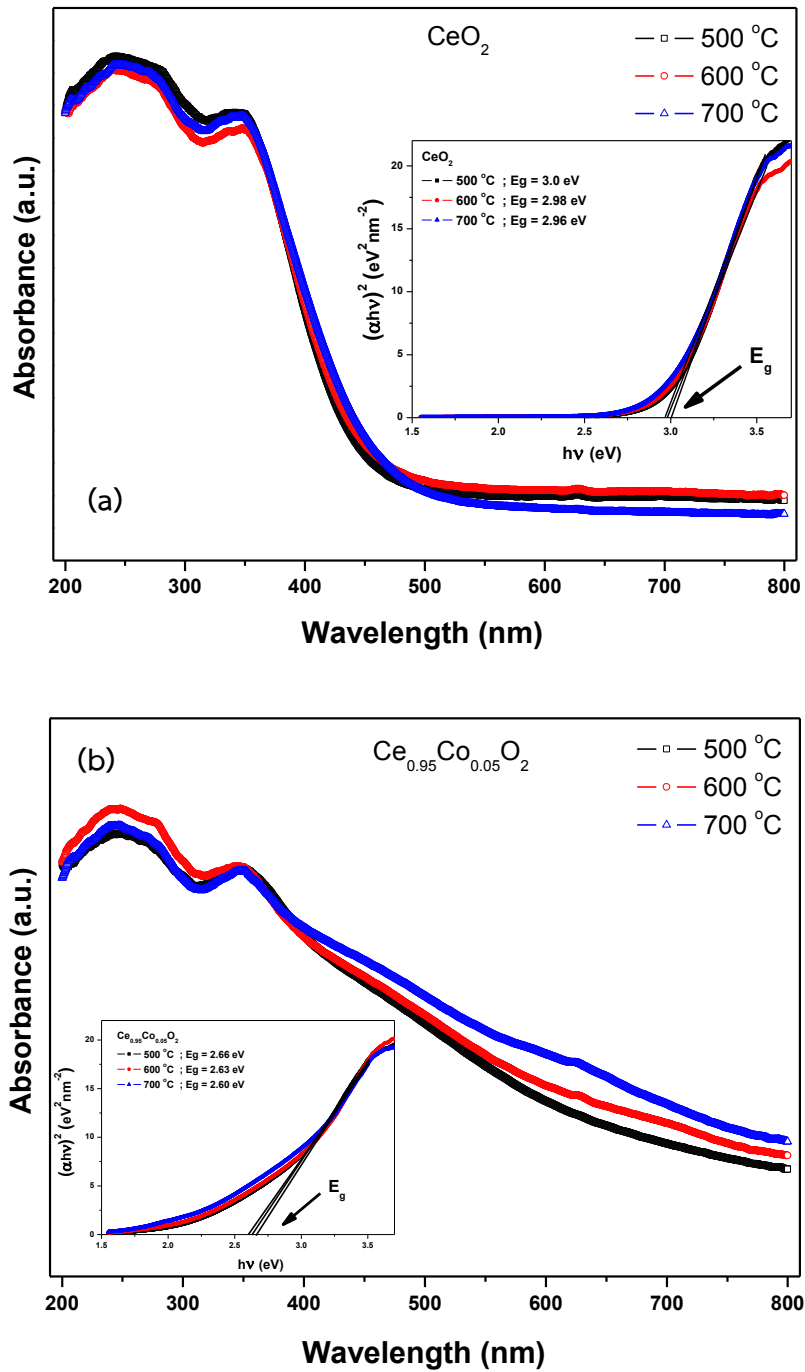


ภาพที่ 26 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 500, (b) 600 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

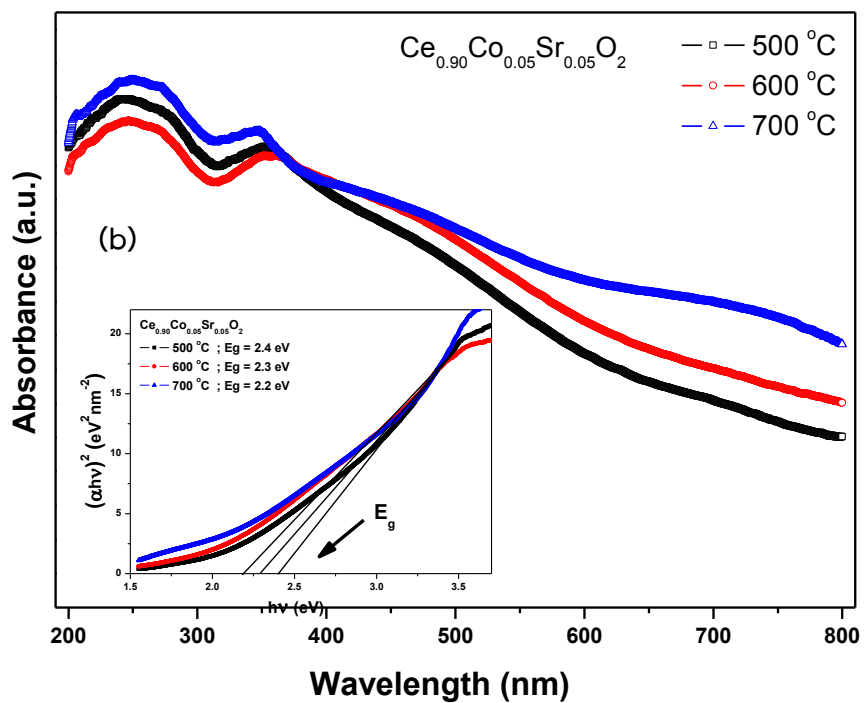
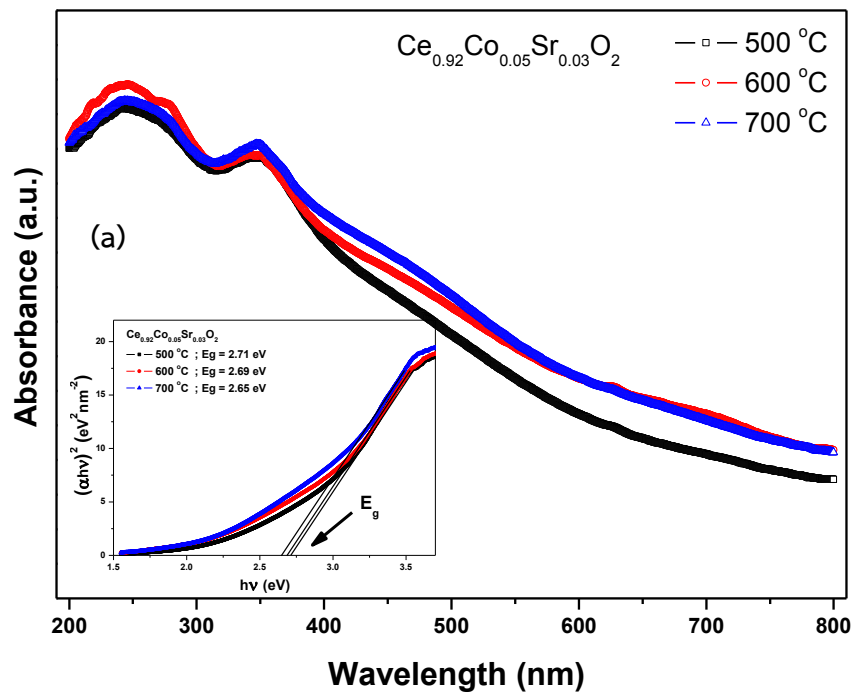
4. ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$,

$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค UV-Vis

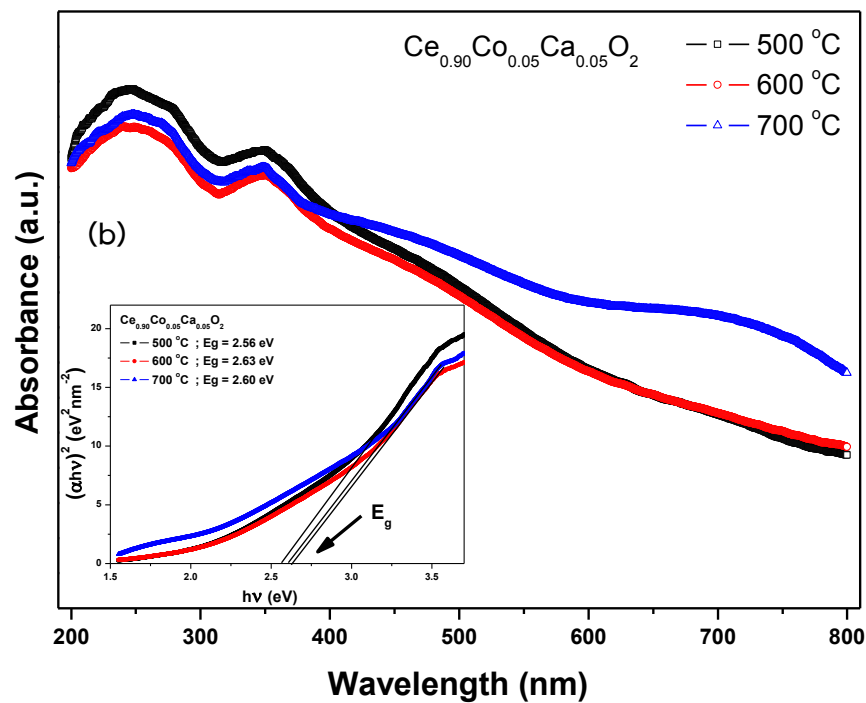
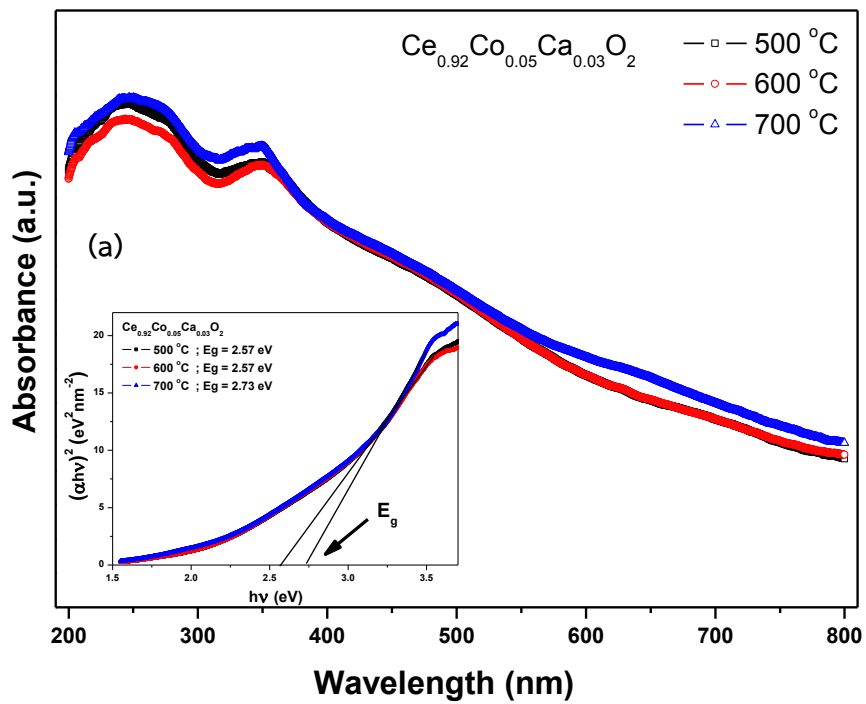
เทคนิค UV-Vis ใช้ในการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของอนุภาคผงนาโนกลุ่ม CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ แสดงดังภาพที่ 27-30 จากการพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกันทุกอนุกรมเคมีเคลไซน์ โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่าน UV คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 260 nm (4.77 eV) และ 350 nm (3.54 eV) ซึ่งเมื่อเจือด้วย Co, Sr และ Ca พบว่าการดูดกลืนแสงในย่าน Vis ของอนุภาคผงนาโนทุกกลุ่มที่มีการเจือเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) จากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) และเมื่อพิจารณาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (direct band gap, E_g) ของอนุภาคผงนาโนทุกกลุ่ม โดยใช้สมการ direct transition ดังแนบในภาพที่ 27-30 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่า E_g มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและลดลงตามปริมาณการเจือที่สูงขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 2.22-3.00 eV การที่ค่า E_g มีค่าที่ลดลงและเพิ่มมากขึ้นนั้น จะเกี่ยวข้องกับการแสดงพฤติกรรมที่เรียกว่า redshift และ blueshift ตามลำดับ โดยมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงประจุไอออนของ Ce จาก Ce^{4+} เป็น Ce^{3+} และเกิดช่องว่างของออกซิเจนในปริมาณที่มากขึ้นและลดลงเมื่ออนุภาคมีขนาดที่ลดลงและเพิ่มมากขึ้น ตามลำดับ



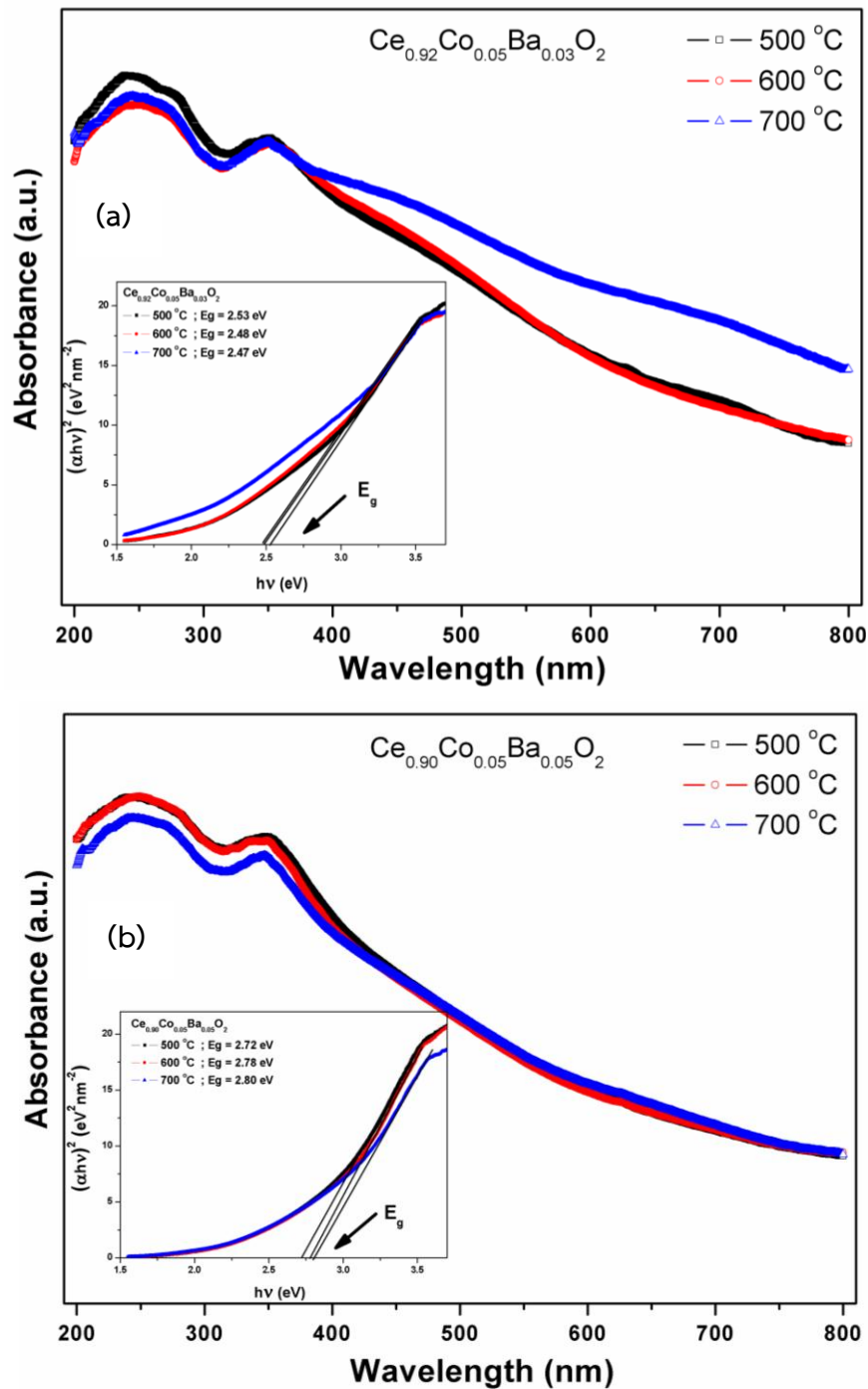
ภาพที่ 27 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-Vis ของอนุภาคผงนาโน (a) CeO_2 และ (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 28 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-Vis ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 29 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-Vis ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



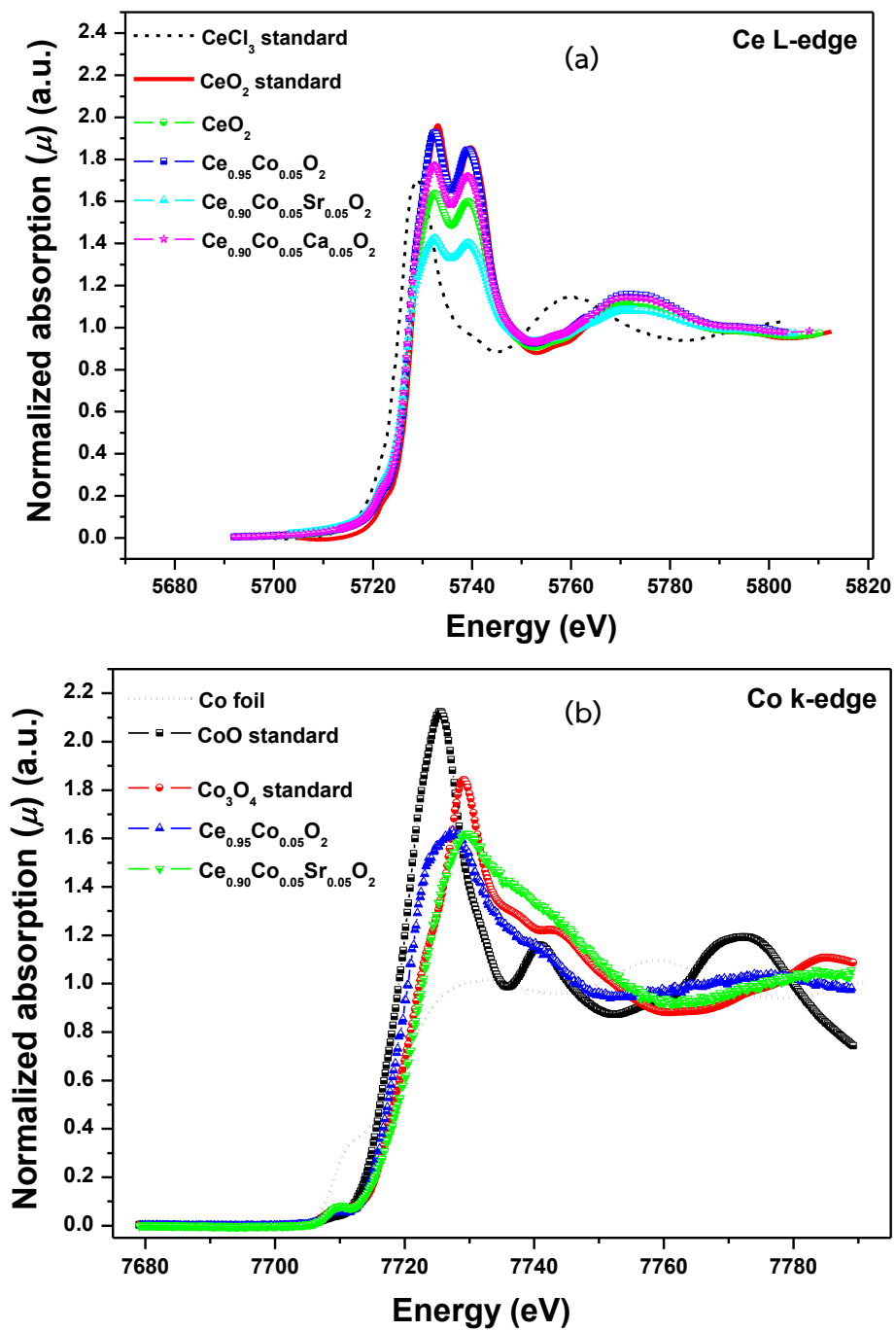
ภาพที่ 30 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-Vis ของอนุภาคผงนาโน (a) $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.03}\text{O}_2$ และ (b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5. ผลการศึกษาสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$,

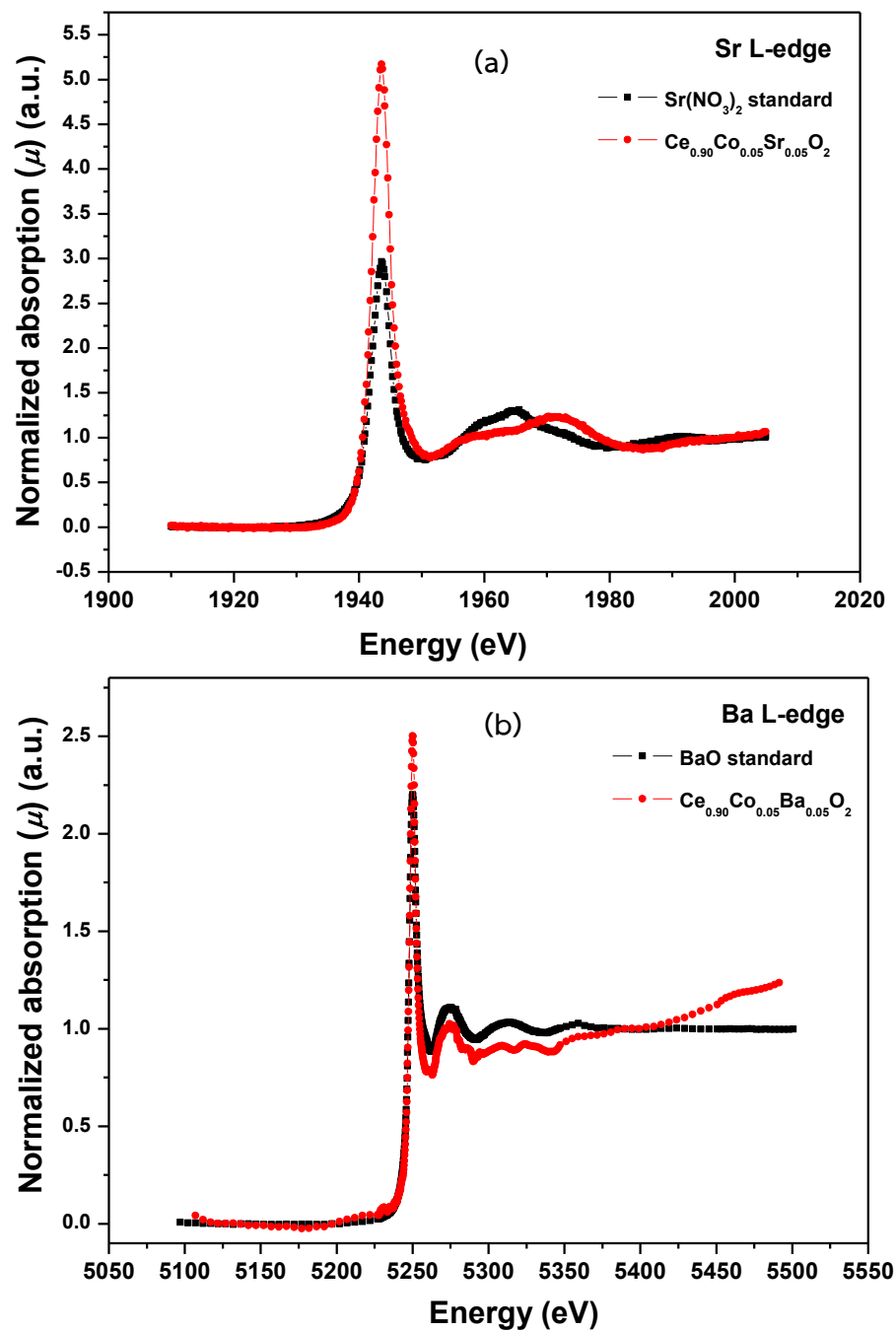
$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XANES

เทคนิค XANES เป็นเทคนิคที่นำมาใช้เพื่อศึกษาสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C โดยพิจารณาจากค่าพลังงานโฟตอนที่เกิดฟลักซ์ขึ้นในสเปกตรัม XANES ใน transmission mode และ fluorescence mode เนื่องจากอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสถานะออกซิเดชันที่ต่างกัน จะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันประมาณ 1-15 eV ภาพที่ 31(a) แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Ce L-edge ของสารมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ได้ของ CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ภาพที่ 31(b) แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Co K-edge ของสารมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ได้ของ $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ ภาพที่ 32(a) แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Sr L-edge ของสารมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ได้ของ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ และภาพที่ 32(b) แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Ba L-edge ของสารมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ได้ของ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากภาพที่ 31(a) พบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Ce L-edge ของสารที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างของสเปกตรัมคล้ายกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน CeO_2 โดยเกิดค่าฟลักซ์สูงสุดที่ตำแหน่ง 5732 eV ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น Ce^{4+} และเกิดฟลักซ์ที่ขอบการดูดกลืนในลักษณะไม่เด่นชัดที่ตำแหน่ง 5720 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของสเปกตรัมของสารมาตรฐาน CeCl_3 มีเลขออกซิเดชันเป็น Ce^{3+} ดังนั้นจะเห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีเลขออกซิเดชันเป็นทั้ง Ce^{4+} และ Ce^{3+} จากภาพที่ 31(b) พบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Co K edge ของสารที่สังเคราะห์ได้ในช่วง pre-edge หรือพิจารณาช่วงก่อนเกิด edge ไปประมาณ 10-15 eV มีฟลักซ์เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจาก 1s ไปที่ชั้น 3d หรือ 3d/4p โดยความเข้มของฟลักซ์จะขึ้นอยู่กับระดับการผสมกันของสถานะ 3d กับ 4p ซึ่ง $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ เกิดฟลักซ์ขึ้นตรงกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน CoO ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น Co^{2+} แสดงให้เห็นว่าสารสังเคราะห์ $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ มีเลขออกซิเดชันเป็นทั้ง Co^{2+} ในขณะที่ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ เกิดฟลักซ์ขึ้นที่ตรงกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน Co_3O_4 เพียงอย่างเดียว ทำให้มีเลขออกซิเดชันเป็น $\text{Co}^{2+,3+}$ สำหรับการวิเคราะห์ต่อไปจะต้องทำการพิเคราะห์ปริมาณหรือสัดส่วนของการมีเลขออกซิเดชันเป็นทั้ง Co^{2+} และ Co^{3+} ในสารสังเคราะห์ทั้ง $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ จากภาพที่ 32 พบว่าสเปกตรัม XANES ของสารสังเคราะห์ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ มีรูปร่างของสเปกตรัมคล้ายและเกิดฟลักซ์ตรงกับตำแหน่งของสเปกตรัมของสารมาตรฐาน $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ และ BaO ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น Sr^{2+} และ Ba^{2+} ตามลำดับ



ภาพที่ 31 สเปกตรัม XANES ที่ (a) Ce L-edge และ (b) Co K-edge ของสารมาตรฐาน CeCl₃ (Ce³⁺), CeO₂ (Ce⁴⁺), Co foil (Co⁰⁺), CoO (Co²⁺), Co₃O₄ (Co²⁺, Co³⁺) และ CeO₂, Ce_{0.90}Co_{0.05}Sr_{0.05}O₂ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 32 สเปกตรัม XANES ที่ (a) Sr L-edge (b) Ba L-edge ของสารมาตรฐาน $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sr^{2+}), BaO (Ba^{2+}) และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

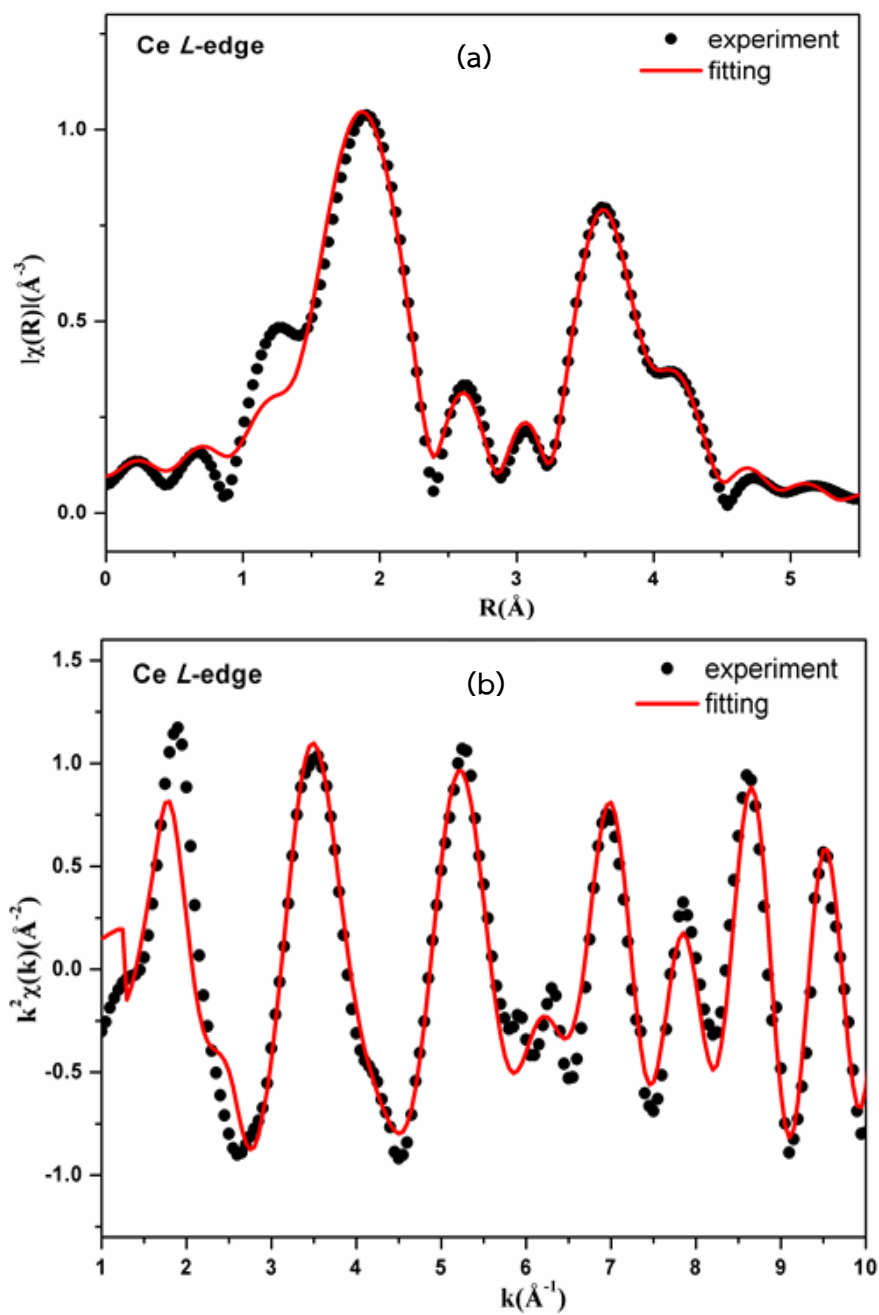
6. ผลการศึกษาโครงสร้างโดยรอบของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ และ

$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค EXAFS

เทคนิค EXAFS เป็นเทคนิคที่นำมาใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างโดยรอบ (local structure) ของอะตอมที่สนใจของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยศึกษาโครงสร้างโดยรอบของอะตอม Ce เช่น ความยาวพันธะ Ce-O ลักษณะการจัดเรียงตัว หรือชนิดของอะตอมรอบข้าง ภาพที่ 33 แสดงผลการศึกษาของสเปกตรัม EXAFS r-space (ด้านบน) และ k-space (ด้านล่าง) และแสดงค่าของการ refinement ดังตารางที่ 3 พบว่าการเจือด้วย Co แบบต่างๆ มีค่าต่างกันทั้งใน k-space และ r-space และไม่เหมือนกับโครงสร้างโดยรอบของ Ce แสดงว่า Co ไม่ได้เข้าไปแทนในตำแหน่งของ Ce โดยอาจอยู่ใน phase อื่น หรือเข้าไปอยู่ใน interstitial ในระบบผลึก CeO_2 และเมื่อเทียบโครงสร้างโดยรอบของ Ce, Ca, Sr, Co พบว่าโครงสร้างโดยรอบของ Ca และ Sr ใกล้เคียงกับ Ce แสดงถึงความเป็นไปได้ที่ Ca และ Sr เข้าไปแทนที่ Ce ในโครงสร้าง ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค Raman

ตารางที่ 3 ตารางแสดงค่าการทำรีไฟน์เมนต์ (refinement) ของ Ce L-edge

Parameter	CeO_2	$\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$
R-factor (%)	2.03	1.70	4.36	3.26
ΔR (Å)				
Ce $\rightarrow$ O1	-0.03(1)	-0.034(4)	-0.037(6)	-0.029(7)
Ce $\rightarrow$ Ce1	0.01(1)	0.005(5)	0.009(7)	0.014(8)
Ce $\rightarrow$ O2	-0.09(4)	-0.12(3)	-0.09(3)	-0.09(3)
σ^2 (Å ²)				
Ce $\rightarrow$ O1	0.006(2)	0.0037(8)	0.005(1)	0.006(1)
Ce $\rightarrow$ Ce1	0.004(1)	0.0036(6)	0.0040(7)	0.0047(9)
Ce $\rightarrow$ O2	0.013(7)	0.021(8)	0.019(9)	0.017(8)
Ce $\rightarrow$ others	0.008(10)	0.010(9)	0.006(9)	0.006(9)

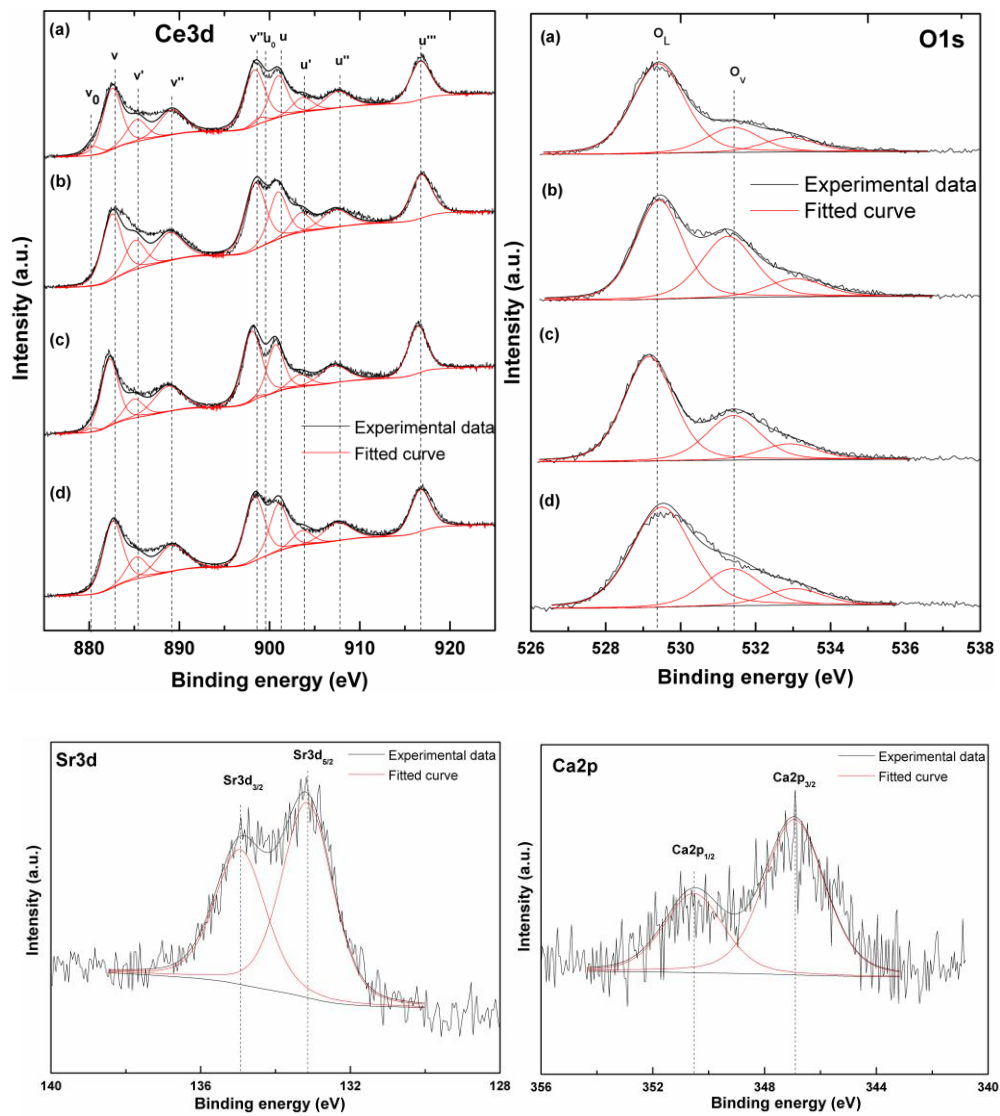


ภาพที่ 33 สเปกตรัม EXAFS จากการแปลงแบบฟูเรียร์ในปริภูมิ (a) R-space (b) k^2 -space ของอะตอม Ce และการเปรียบเทียบข้อมูล EXAFS จากการทดลองและการคำนวณของ CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

7. ผลการศึกษาสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ และ

$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค XPS

เทคนิค XPS เป็นเทคนิคที่นำมาใช้เพื่อศึกษาสถานะประจุของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการศึกษาสถานะประจุของ Ce และ O ของอนุภาคนาโนทุกกลุ่ม แสดงดังภาพที่ 34 จากการพิจารณาพบว่า สเปกตรัมของรังสีเอกซ์เป็นลักษณะของทั้ง $\text{Ce}3d_{5/2}$ และ $\text{Ce}3d_{3/2}$ [11, 25, 27] ซึ่งเป็นประจุของ Ce^{4+} และ Ce^{3+} โดยแสดงที่ตำแหน่งต่างๆ ดังตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าประจุของ Ce มีอยู่ทั้งสองประจุ คือ Ce^{4+} และ Ce^{3+} ในอนุภาคนาโนทุกกลุ่ม เมื่อพิจารณาประจุของ O พบว่า เป็นลักษณะของ O_L (~ 529 eV) และ O_H (532.9 - 533.1 eV) ขณะที่ตำแหน่ง ~ 531 eV [11, 25, 27] เป็นลักษณะของช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ในอนุภาคนาโนทุกกลุ่ม และพิจารณาที่ตำแหน่ง ~ 133.1 , 134.9 eV และ ~ 346.9 , 350.5 eV [30] ซึ่งเป็นตำแหน่งของประจุ Sr^{2+} และ Ca^{2+} ตามลำดับ โดยตารางที่ 4 ได้แสดงผลของการฟิตพื้นที่ได้กราฟเพื่อหาสัดส่วนของ Ce^{4+} และ Ce^{3+} ซึ่งพบว่าปริมาณร้อยละของ Ce^{3+} ของ CeO_2 มีปริมาณมากที่สุด และลดลงเมื่อทำการเจือ อาจมีสาเหตุมาจากการไม่ได้เข้าไปแทนที่ของ Co^{2+} , Sr^{2+} หรือ Ca^{2+} ในตำแหน่งของ Ce^{4+} จึงทำให้ไม่เกิดประจุ Ce^{3+} ในโครงสร้าง ซึ่งผลนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค Raman และ EXAFS



ภาพที่ 34 สเปกตรัม XPS ของ (a) CeO_2 (b) $Ce_{0.95}Co_{0.05}O_2$ (c) $Ce_{0.90}Co_{0.05}Sr_{0.05}O_2$ และ (d) $Ce_{0.90}Co_{0.05}Ca_{0.05}O_2$ สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 4 ตารางแสดงค่าการฟิตจากเทคนิค XPS ของ (a) CeO_2 (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$
(c) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ (d) $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$

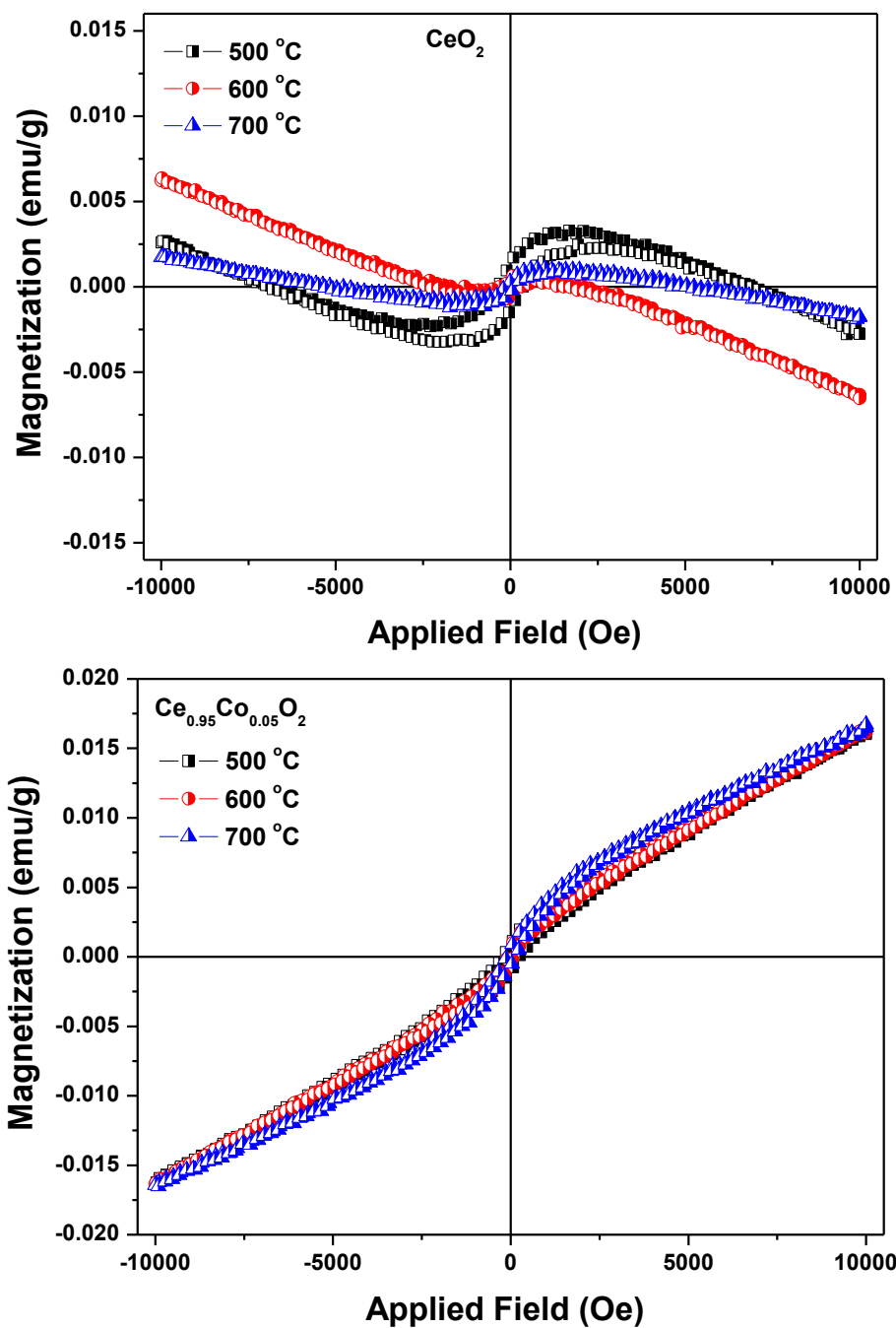
Parameter	Samples			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Peak Position (eV)				
Ce^{4+} : $v/v''/v'''$	882.5/889.1/ 898.3	882.5/888.8/898.4	882.2/888.7/898.0	882.6/889.1/898.3
: $u/u''/u'''$	900.9/ 907.5/ 916.7	900.9/907.3/916.8	900.6/907.1/916.4	901/907.5/916.7
Ce^{3+} : v_0/v'	880.4/ 885.3	880.4/885.1	880.3/884.9	880.2/885.2
: u_0/u'	898.8/ 903.7	898.8/903.5	898.7/903.4	898.7/903.6
Sr^{2+}	-	-	133.1/134.9	-
Ca^{2+}	-	-	-	346.9/350.5
Oxygen in lattice (O_L)	529.4	529.4	529.2	529.5
Oxygen vacancy (O_V)	531.4	531.3	531.4	531.4
Oxygen hydroxyl (O_H)	532.9	533.1	532.9	533.0
Relative area				
Ce^{4+} : $v/v''/v'''$	17319/9589/17999	22434/12884/23888	13110/8125/15310	217324/12677/2123
: $u/u''/u'''$	11546/6393/12000	14956/8590/15925	8740/5417/10207	14488/8451/14154
Ce^{3+} : v_0/v'	2133/6737	188/10214	528/4157	39/7383
: u_0/u'	1422/4491	126/6809	352/2771	26/4922
Sr^{2+}	-	-	1253/877	-
Ca^{2+}	-	-	-	1317/658
O_L	12823	12775	10270	14994
O_V	3653	8958	4738	5272
O_H	2124	2879	1803	2334
Percentage of Ce^{4+} (%)	83.5	85.0	88.6	95.6
Percentage of Ce^{3+} (%)	16.5	15.0	11.4	4.4

8. ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$,

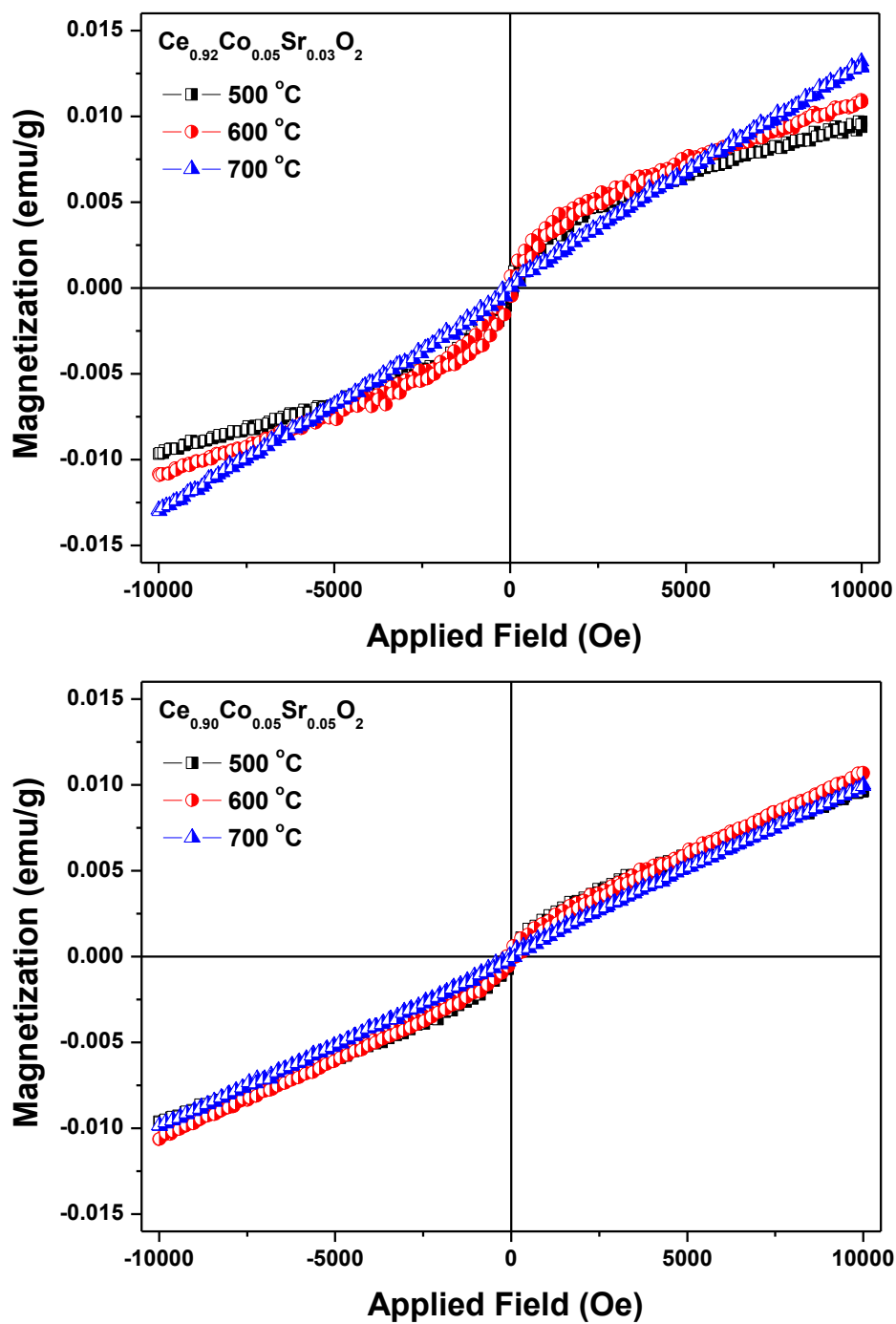
$\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค VSM

จากภาพที่ 35-38 เป็นการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคผงนาโน CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_x\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเทคนิค VSM ในช่วง ± 10 kOe พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ของ CeO_2 แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กทั้งแบบไดอะและเฟอร์โร โดยพบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 °C มีค่าแมกนีไทเซชัน (magnetization, M) สูงที่สุด ในขณะที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่า M กลับมีค่าลดลง โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 °C มีค่า M ต่ำที่สุด โดยผลของสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบไดอะเนื่องจากประจุไอออนของ Ce^{4+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น f^0 ซึ่งอิเล็กตรอนมีการจับคู่กันทั้งหมด เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่สารจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในลักษณะที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กรวม (net magnetic moment) ในทิศตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป จึงแสดงผลของแม่เหล็กแบบไดอะออกมา ในขณะที่ผลของความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร เนื่องจากมีประจุไอออนของ Ce^{3+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น f^1 ซึ่งมีอิเล็กตรอนคงเหลือจากการจับคู่กัน ทำให้ยังคงมีโมเมนต์แม่เหล็กรวมเหลืออยู่ จึงแสดงความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรออกมา ซึ่งเกิดอันตรกิริยาแบบ F-centre exchange (FCE) ระหว่างคู่ของ $\text{Ce}^{3+} - \nabla - \text{Ce}^{3+}$ เมื่อ ∇ แทนช่องว่างของออกซิเจน

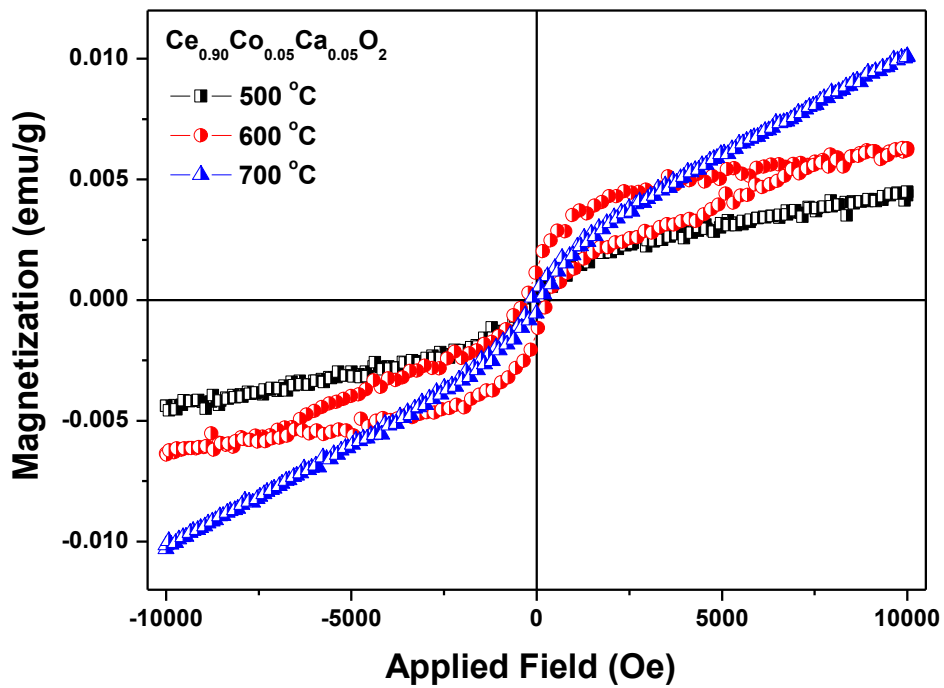
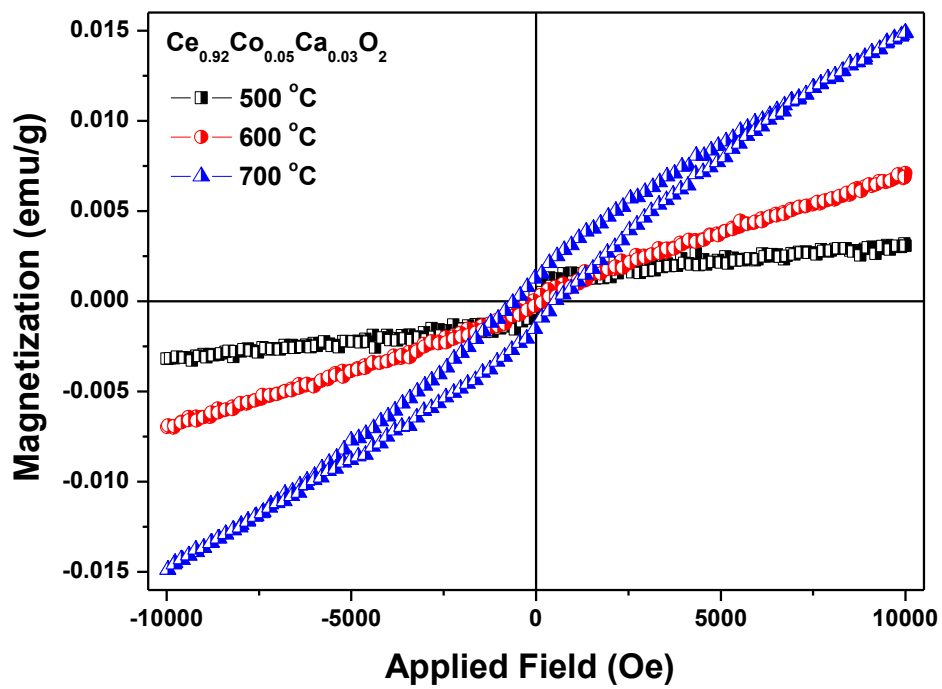
เมื่อเจือด้วย Co ($\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$) เพียงตัวเดียว พบว่าแสดงความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในทุกอุณหภูมิการแคลไซน์ โดยมีค่า M เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ ผลอาจเนื่องมาจากเฟสปลอมปนของ Co ที่มีอยู่ในโครงสร้าง CeO_2 (ดังผลที่ได้จากเทคนิค Raman และ EXAFS) ซึ่งอาจจะเกิดจากอะตอมแม่เหล็กของ Co^{2+} ($3d^7$ จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ high-spin, $(\uparrow\uparrow\uparrow, S = 3)$ และ Co^{3+} ($3d^6$ จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ high-spin, $(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow, S = 4)$ โดยทั้งสองประจุนี้พบในเทคนิค XANES แต่เมื่อเจือร่วมด้วย Sr, Ca และ Ba ตามภาพที่ 25-27 พบว่ายังคงแสดงความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในทุกอุณหภูมิการแคลไซน์ แต่ค่า M กลับลดลง เมื่อเทียบกับเจือด้วย Co เพียงตัวเดียว อาจเนื่องมาจากปริมาณร้อยละของ Ce^{3+} ลดลงเมื่อเจือร่วม Sr^{2+} และ Ca^{2+} โดยพบว่าในแต่ละค่า x จะมีค่า M เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ สำหรับค่าแมกนีไทเซชันและค่าสนามแม่เหล็กหักล้าง (H_c) ได้รวบรวมค่าดังตารางที่ 5



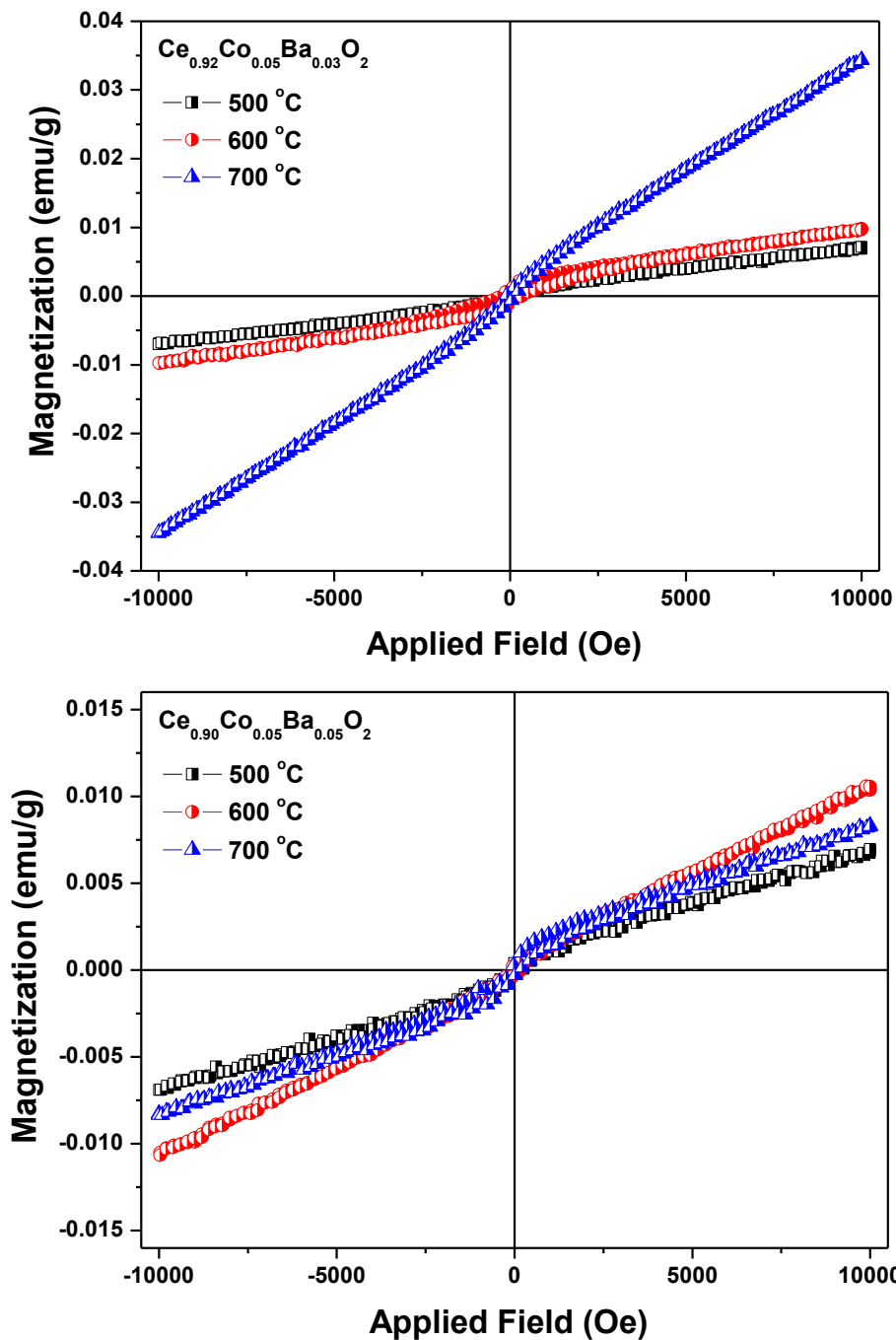
ภาพที่ 35 การเปลี่ยนแปลงของค่า M เมื่อให้สนามแม่เหล็ก H ในช่วง ± 10 kOe ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของอนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 36 การเปลี่ยนแปลงของค่า M เมื่อให้สนามแม่เหล็ก H ในช่วง ± 10 kOe ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 37 การเปลี่ยนแปลงของค่า M เมื่อให้สนามแม่เหล็ก H ในช่วง ± 10 kOe ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 38 การเปลี่ยนแปลงของค่า M เมื่อให้สนามแม่เหล็ก H ในช่วง ± 10 kOe ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของอนุภาคผงนาโน $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.03}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_2$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

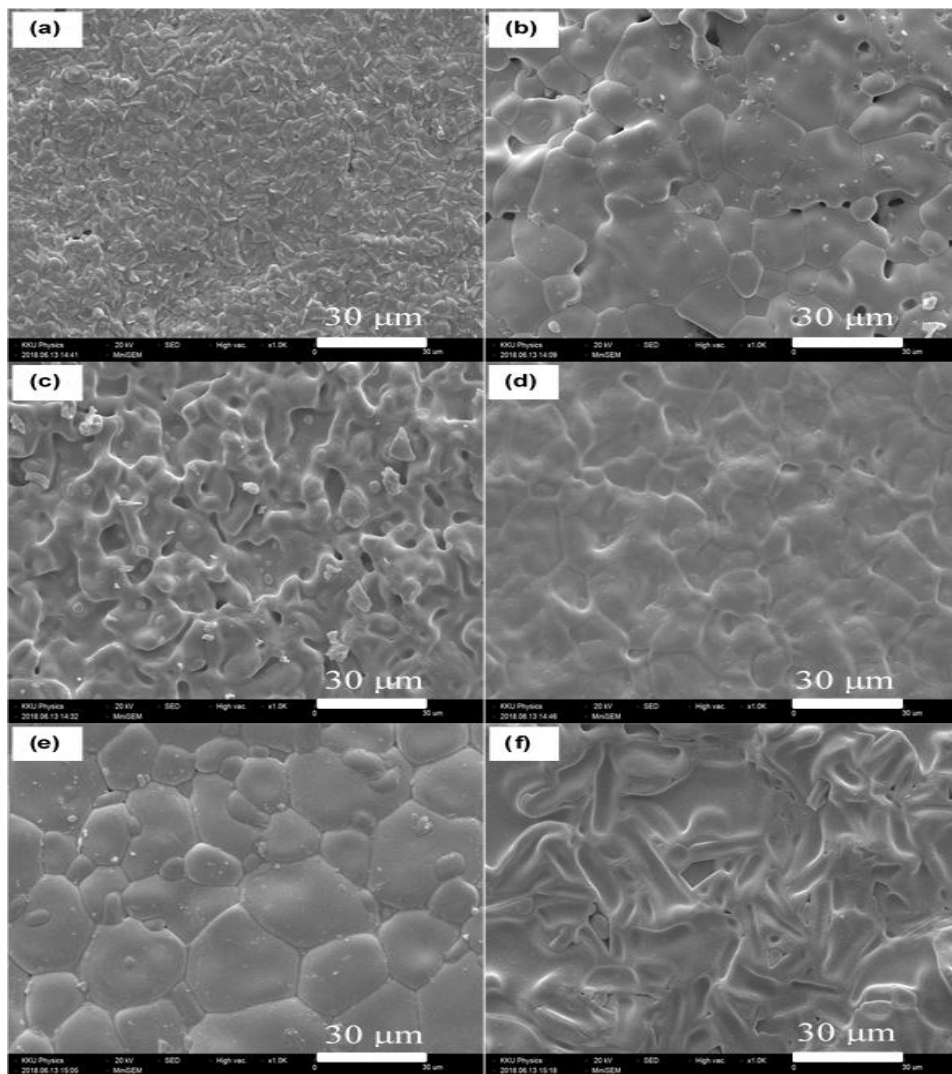
ตารางที่ 5 ตารางแสดงค่าแมกนีไทเซชัน (M) และค่าสนามแม่เหล็กหักล้าง (H_C) ของอนุภาคผงนาโน

CeO ₂ , Ce _{0.95-x} Co _{0.05} Sr _x O ₂ , Ce _{0.95-x} Co _{0.05} Ca _x O ₂ และ Ce _{0.95-x} Co _{0.05} Ba _x O ₂			
สารตัวอย่าง		M (emu/g) at 10 kOe	H _C (Oe)
CeO ₂	500 °C	-	360
	600 °C	-	250
	700 °C	-	130
Ce _{0.95} Co _{0.05} O ₂	500 °C	0.015	272
	600 °C	0.016	80
	700 °C	0.017	120
Ce _{0.92} Co _{0.05} Sr _{0.03} O ₂	500 °C	0.01	128
	600 °C	0.011	128
	700 °C	0.013	53
Ce _{0.90} Co _{0.05} Sr _{0.05} O ₂	500 °C	0.01	110
	600 °C	0.011	110
	700 °C	0.01	110
Ce _{0.92} Co _{0.05} Ca _{0.03} O ₂	500 °C	0.003	230
	600 °C	0.007	250
	700 °C	0.015	515
Ce _{0.90} Co _{0.05} Ca _{0.05} O ₂	500 °C	0.004	140
	600 °C	0.006	310
	700 °C	0.01	140
Ce _{0.92} Co _{0.05} Ba _{0.03} O ₂	500 °C	0.006	130
	600 °C	0.01	260
	700 °C	0.03	120
Ce _{0.90} Co _{0.05} Ba _{0.05} O ₂	500 °C	0.007	90
	600 °C	0.01	95
	700 °C	0.008	100

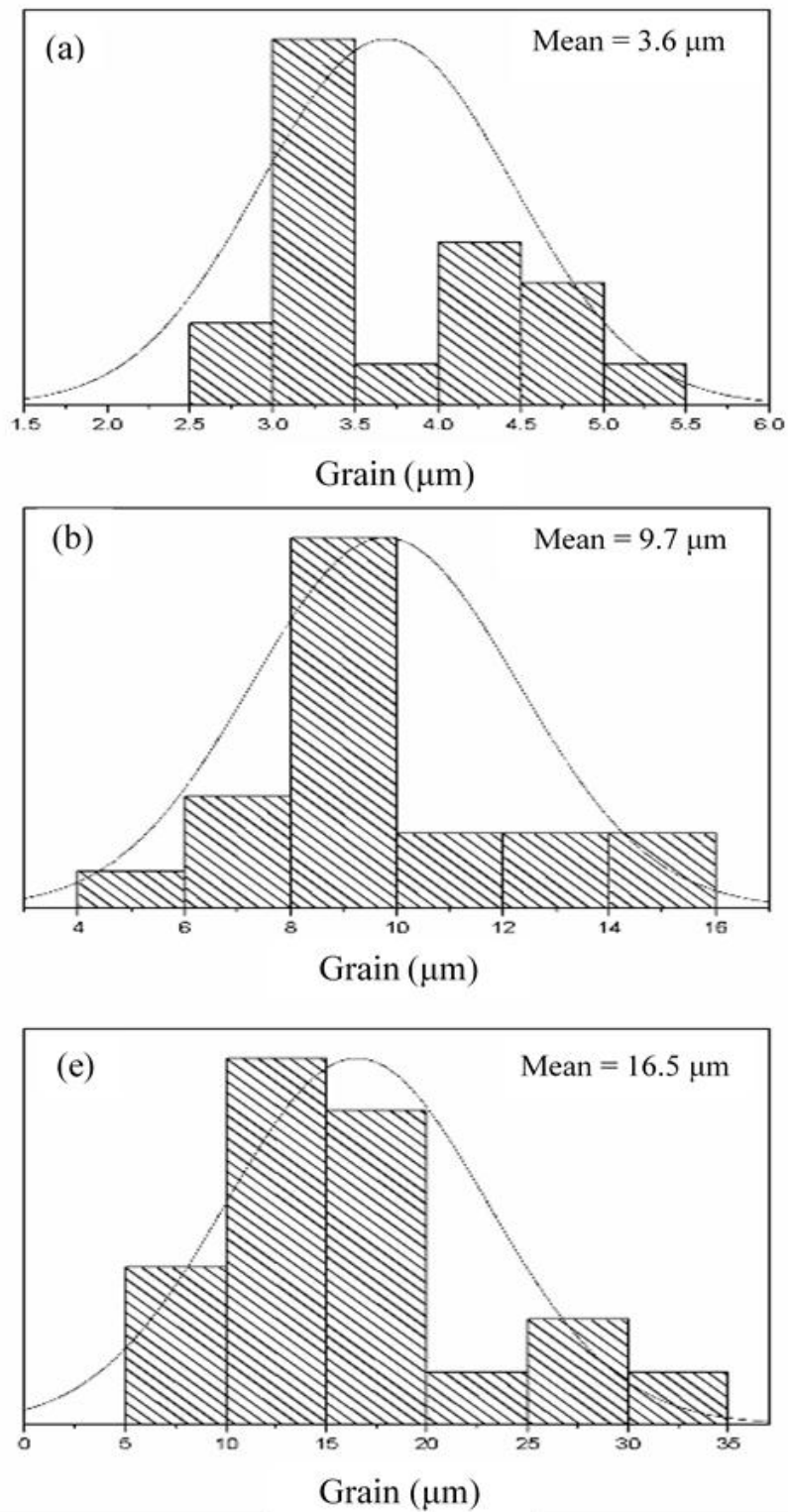
9. ผลการศึกษาลักษณะและสมบัติไฟฟ้าของอนุภาคผงนาโน CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ โดยใช้เทคนิค SEM และ dielectric

จากการศึกษาลักษณะของ CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$ และ 0.1 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิค SEM แสดงดังภาพที่ 39 พบว่า CeO_2 มีขนาดเกรนที่เล็กที่สุด ขณะที่มีการเจือด้วย Co และ Sr ที่ปริมาณ $x = 0$ และ $x = 0.07$ พบว่ามีเกรนขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งมีลักษณะเกรนไม่สม่ำเสมอ แต่ที่ $x = 0$ นั้นจะมีรูพรุนมาก และเมื่อเจือปริมาณ $x = 0.03, 0.05$ และ 0.10 พบว่าอนุภาคเริ่มมีการหลอมละลาย สาเหตุอาจเกิดจากการระเหยของสารปลอมปนในตัวอย่างระหว่างการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ $3.6, 9.7$ และ $16.5\ \mu\text{m}$ ดังภาพที่ 40

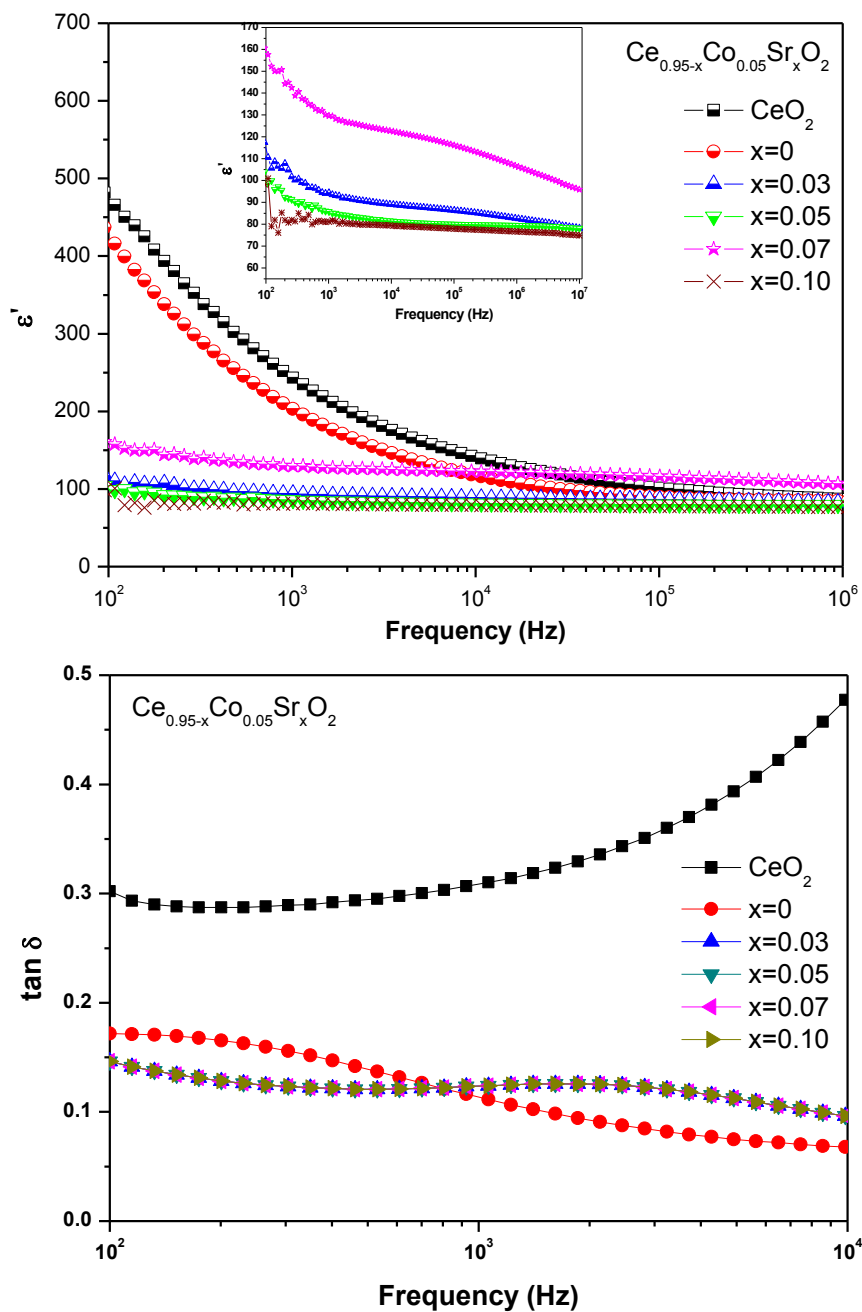
จากภาพที่ 41 เป็นการศึกษาสมบัติไฟฟ้าด้วยการวัดค่าไดอิเล็กทริกของ CeO_2 และ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$ และ 0.1 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ $100\ \text{Hz}$ ถึง $10\ \text{MHz}$ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่ความถี่ต่ำ และลดลงอย่างฉับพลันที่ความถี่ที่สูงขึ้น เกิดจากการตอบสนองของ Interfacial polarization โดยพบว่า CeO_2 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด และมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเจือด้วย Co และ Sr โดยมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง $100 - 480$ สาเหตุที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงเกิดจากโครงสร้างทางจุลภาคภายในของวัสดุ สองส่วนที่ตอบสนองทางไฟฟ้าได้แก่ ส่วนของการนำไฟฟ้าภายในเกรน (Conductive grain) และส่วนของชั้นฉนวนระหว่างเกรน (insulating barrier-layer) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ขอบเกรน “grain boundary” ซึ่งทำหน้าที่กั้นการนำไฟฟ้าระหว่างเกรน ซึ่งสอดคล้องกับค่าขนาดเกรนที่พบว่ามีเกรนขนาดเล็ก ทำให้ขอบเกรนหนาแน่น และเมื่อพิจารณาในภาพที่ 41 พบว่ามีค่าแทนเจนต์การสูญเสีย ($\tan\delta$) อยู่ในช่วง $0 - 0.5$ ในช่วงความถี่ 10^2 ถึง 10^4



ภาพที่ 39 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) CeO_2 , (b) $x = 0$, (c) $x = 0.03$, (d) $x = 0.05$, (e) $x = 0.07$ และ (f) $x = 0.1$



ภาพที่ 40 กราฟการกระจายตัวของขนาดเกรนของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) CeO_2 , (b) $x = 0.0$ และ (c) $x = 0.07$



ภาพที่ 41 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่ (บน) และการเปลี่ยนแปลงค่าแทนเจนต์การสูญเสียกับความถี่ (ล่าง) ของ $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 MHz

บทที่ 3

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคผงนาโน CeO_2 และ CeO_2 ที่เจือด้วย Co, Sr, Ca และ Ba ($\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{A}_x\text{O}_2$, A = Sr, Ca, Ba) ในปริมาณโมลที่เท่ากันคือ $x = 0, 0.03, 0.05$ ด้วยวิธีโพลิเมอร์ไฟโรไลซิสและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD และ Raman พบการเกิดโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ขณะที่เทคนิค Raman ได้พบการเกิดเฟสปลอมปนของ Co ในโครงสร้าง CeO_2 ร่วมด้วยเมื่อทำการเจือด้วย Co นอกจากนี้ยังพบตำแหน่งของการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง CeO_2 จากสารกลุ่ม CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 4.0 nm ถึง 19.7 nm เมื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคนาโน CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งก่อนเจือและหลังเจือด้วย Co, Sr, Ca และ Ba เป็นอนุภาคขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรและเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน จากผลของเทคนิค XANES และ XPS มีความสอดคล้องกันคือพบสถานะประจุของ Ce^{3+} , Ce^{4+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} และช่องว่างออกซิเจน แต่จากการพิทาสต์ส่วนร้อยละของ Ce^{3+} พบว่ามีปริมาณที่ลดลงเมื่อทำการเจือ นั้นแสดงว่า Co อาจจะไม่ได้เข้าไปแทนในตำแหน่งของ Ce จริง จึงทำให้ไม่เกิดประจุของ Ce^{3+} ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการแทนที่ของประจุที่น้อยกว่า (Co^{2+} แทนที่ Ce^{4+}) และเป็นการยืนยันของสถานะ Co จากเทคนิค EXAFS พบว่า Co ไม่ได้เข้าไปแทนในตำแหน่งของ Ce จริง ขณะที่การเจือด้วย Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Ba^{2+} นี้สามารถเข้าไปแทนที่ของ Ce ได้ อย่างไรก็ตามการเกิดประจุของ Ce^{3+} ในอนุภาคนาโน CeO_2 ส่งผลทำให้แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาที่เรียกว่า FCE ระหว่าง Ce^{3+} และช่องว่างออกซิเจน แต่ผลจากการพบการเกิดเฟสปลอมปนของ Co ซึ่งแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรได้ทั้ง 2 ประจุคือ Co^{2+} และ Co^{3+} ส่งผลต่อค่าแม่เหล็กที่มีค่ามากที่สุดเมื่อเจือด้วย Co เพียงอย่างเดียว จากนั้นค่าแม่เหล็กมีค่าลดลงเมื่อเจือร่วมกับ Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Ba^{2+} อาจเป็นเพราะว่าปริมาณร้อยละของ Ce^{3+} มีค่าลดลงได้ และจากสมบัติไฟฟ้าของกลุ่ม $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) พบว่า CeO_2 สามารถเก็บประจุได้มากที่สุด ซึ่งให้ค่าไดอิเล็กตริกที่สูงที่สุด และมีค่าลดลงเมื่อเจือเพิ่มขึ้น

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค dielectric ในการตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เตรียมได้เพียงแค่เทคนิคเดียว ดังนั้นควรมีการศึกษาเทคนิคอื่นๆ เพิ่มเติม เพื่อยืนยันผลของพฤติกรรมทางไฟฟ้าที่แท้จริง และควรมีการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพให้สูงตามที่ต้องการ เพื่อสามารถนำอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้งานได้จริงในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, Ferromagnetism in Co doped CeO_2 ; observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 142511.
- [2] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Q.Y. Wen, Y.X. Li, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism of Co-doped CeO_2 thin films on Si(111) substrates, *Chinese Physics Letters* 24 (2007) 218–221.
- [3] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V.H. Etgens, D.H. Mosca, Room temperature ferromagnetism of Co doped $\text{CeO}_{2.8}$ diluted magnetic oxide: effect of oxygen and anisotropy, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 062510.
- [4] Q.Y. Wen, H.W. Zhang, Y.Q. Song, Q.H. Yang, H. Zhu, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO_2 powders, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 246205.
- [5] A. Thurber, K.M. Reddy, V. Shutthanandan, M.H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, A. Punnoose, Ferromagnetism in chemically synthesized CeO_2 nanoparticles by Ni doping, *Physical Review B* 76 (2007) 165206.
- [6] C. Xia, C. Hua, P. Chen, B.Wan, X. He, Y. Tian, Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO_2 nanorods, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 794–798.
- [7] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Y.L. Liu, Y.X. Li, L.R. Shah, J.Q. Xiao, Annealing effects on the ferromagnetism of $\text{Ce}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{2.8}$ compounds, *Physica B* 405 (2010) 2530–2533.
- [8] P.C.A. Brito, D.A.A. Santos, J.G.S. Duque, M.A. Macêdo, Structural and magnetic study of Fe-doped CeO_2 , *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 1821–1825.
- [9] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Characterization of Sm-doped CeO_2 nanoparticles and their magnetic properties, *Physica B* 485 (2016) 14–20.
- [10] F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, A.A. Al-Ghamdi, Y. Losovyj, L.M. Bronstein, W.E. Mahmoud, A novel recipe to improve the magnetic properties of Mn doped CeO_2 as a room temperature ferromagnetic diluted metal oxide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 360 (2014) 73–79.

- [11] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Modification of Ce valence states by Sm/Sr co-doping of CeO₂ nanoparticles for improved magneto-electrochemical properties, *Materials and Design* 108 (2016) 27–33.
- [12] R.N. Bharathi, S. Sankar, Effects of transition metal element (Co, Fe, Ni) codoping on structural, optical and magnetic properties of CeO₂:Er nanoparticles, *Superlattices and Microstructures* 123 (2018) 37-51.
- [13] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 15 (2003) R1583-R1601.
- [14] Wikipedia, Hard disk drive, Retrieved July 5, 2018, from https://en.wikipedia.org/wiki/Hard_disk_drive
- [15] Condensed Matter Physics Group, Giant Magnetoresistance, U.K.
- [16] Wikipedia, Giant magnetoresistance, Retrieved July 5, 2018, from https://en.wikipedia.org/wiki/Giant_magnetoresistance
- [17] Westfloridacomponents, Magneto resistive random access technology (MRAM) for better memory storage, U.S.A.
- [18] Center for Nanoscale Science and Technology, National Institute of Standards And Technology, U.S.A.
- [19] S. Deshpande, S. Patil, S-VNT. Kuchibhatla, S. Seal, Size dependency variation In lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 133113.
- [20] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Y.L. Liu, Y.X. Li, L.R. Shah, J.Q. Xiao, Annealing effects on the ferromagnetism of Ce_{0.97}Co_{0.03}O_{2-δ} compounds, *Physica B* 405 (2010) 2530-2533.
- [21] Q.Y. Wen, H.W. Zhang, Y.Q. Song, Q.H. Yang, H. Zhu, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 246205.
- [22] M.C. Dimri, H. Khanduri, H. Kooskora, J. Subbi, I. Heinmaa, A. Mere, J. Krustok, R. Stern, Ferromagnetism in rare earth doped cerium oxide bulk samples, *Physica Status Solidi A* 209 (2012) 353–358.
- [23] N. Paunovic', Z.D. Mitrovic', R. Scurtu, S. Aškrabic', M. Prekajski, B. Matovic', Z.V. Popovic', Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals, *Nanoscale* 4 (2012) 5469–5476.

- [24] Samar Layek, H.C. Verma, Ashish Garg, Enhancement in magnetic properties of Ba-doped BiFeO₃ ceramics by mechanical activation, *Journal of Alloys and Compounds* 651 (2015) 294-301.
- [25] S. Phokha, S. Hunpratub, N. Chanlek, S. Sonsupap, S. Maensiri, Synthesis, characterization and electrochemical performance of carbon/Ni-doped CeO₂ composites, *Journal of Alloys and Compounds* 750 (2018) 788-797.
- [26] P. C. A. Brito, D. A. A. Santos, J. G. S. Duque, M. A. M. Macedo, Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂, *Physica B* 405(7), 1821-1825 (2010).
- [27] X. Ma, P. Lu, P. Wu, Structural, optical and magnetic properties of CeO₂ nanowires with nonmagnetic Mg²⁺ doping, *Journal of Alloys and Compounds* 734 (2018) 22-28.
- [28] L.E. Go´mez, J.F. Mu´nera, B.M. Sollier, E.E. Mir´o, A.V. Boix, Raman in situ characterization of the species present in Co/CeO₂ and Co/ZrO₂ catalysts during the COPrO_x reaction, *International journal of hydrogen energy* 41 (2016) 4993-5002
- [29] B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedronshaped nanocrystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (2017) 837–841.
- [30] M. Yan, T. Mori, J. Zou, F. Ye, D.R. Ou, J. Drennan, TEM and XPS analysis of Ca_xCe_{1-x}O_{2-y} (x = 0.05–0.5) as electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Acta Materialia* 57 (2009) 722–731.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. **Phokha, S.**, Limwichean, S., Horprathum, M., Patthanasettakul, V., Chananonnawathorn, C., Eiamchai, P., Chanlek, N. and Maensiri, S. Effect of annealing temperature on the structural and magnetic properties of CeO_2 thin films, Vacuum, Manuscript submitted. อยู่ในฐานข้อมูล ISI/Scopus, IF2016/Q2 = 2.067

2. **Phokha, S.**, Hunpratub, S., Chirawatkul, P., Chanlek, N., Kidkhunthod, P. and Maensiri, S. Characterization and magnetic properties of $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ co-doped $\text{CeO}_2:\text{Co}^{2+}$ nanoparticles, Ceramics International, Manuscript. อยู่ในฐานข้อมูล ISI/Scopus, IF2016/Q1 = 2.758

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (ดังเอกสารที่แนบ)

- เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)

จากผลการดำเนินงานโครงการ “การสังเคราะห์ สมบัติทางแม่เหล็กและการนำไฟฟ้าของ อนุภาคผงนาโนเจือร่วมในออกไซด์แม่เหล็กสารกึ่งตัวนำ CeO_2 ” โดยสังเคราะห์อนุภาคนาโนของกลุ่ม CeO_2 และ CeO_2 เจือร่วม Co, Sr, Ca, Ba ($\text{Ce}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}(\text{Sr,Ca,Ba})_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0, 0.03, 0.05$) ได้เป็นผลสำเร็จ ด้วยวิธีโพลีเมอร์ไพโรไลซิส เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งโครงการนี้สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ (Journal paper) ซึ่งคาดว่าจะได้รับการนำไปอ้างอิง (citation) จากองค์ความรู้นี้เป็นจำนวนมาก และนำไปพัฒนาการเรียนการสอนตั้งแต่ระดับปริญญาตรีขึ้นไปสำหรับกลุ่มนักศึกษาและนักวิจัยสาขาฟิสิกส์, วัสดุศาสตร์และสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ซึ่งสามารถนำความรู้นี้เพื่อไปเป็นแนวทางในการวิจัยในระดับปริญญาตรี และระดับที่สูงขึ้นได้ เพื่อให้เข้าใจถึงหลักการอธิบายกลไกของอันตรกิริยาทางแม่เหล็กในกลุ่ม CeO_2 ที่เตรียมได้

Manuscript Details

Manuscript number	VAC_2018_2525
Title	Effect of annealing temperature on the structural and magnetic properties of CeO ₂ thin films
Article type	Full Length Article

Abstract

CeO₂ thin films were deposited on Si(100) substrates by the RF magnetron sputtering technique and subsequently annealed between 400°C and 800°C in Ar for 2 h to generate a higher concentration of oxygen vacancies. All samples were characterized by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), Raman, FESEM, XPS and VSM. All samples showed X-ray diffraction peaks corresponding to the cubic fluorite structure with no evidence of any impurity phases. The cubic structure was further confirmed by observation of the Ce-O8 (F_{2g}) vibrational unit stretching mode associated with the CeO₂ structure and evidence for defect/oxygen vacancies was found from the Raman results. The morphology of all films showed aggregated nanoparticles amongst a columnar structure with average sizes increasing when annealed at higher temperatures. The presence of Ce⁴⁺ and Ce³⁺/oxygen vacancies in all samples was confirmed by XPS. All CeO₂ thin film samples showed weak ferromagnetic behavior with a maximum magnetization (M) value of 27.3 emu/cm³ for a sample annealed at 700°C, approximately 7 times better than that of the as-grown material before annealing. The relationship between higher M values and higher concentrations of oxygen vacancies mediating an exchange mechanism via ferromagnetic coupling has been investigated.

Keywords	CeO ₂ ; Thin film; Magnetron sputtering, Ferromagnetic
Corresponding Author	Sumalin Phokha
Corresponding Author's Institution	Udon Thani Rajabhat University
Order of Authors	Sumalin Phokha, Saksorn Limwichean, Mati Horprathum, Viyapol Patthanasettakul, Chanunthorn Chananonwathorn, Pitak Eiamchai, narong chanlek, Santi Maensiri
Suggested reviewers	Yongqin Chang, Ravi G., Zorana Dohcevic-Mitrovic, Fanming Meng, Haiping Wang

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

Cover letter.doc [Cover Letter]

Highlights.doc [Highlights]

Manuscript.docx [Manuscript File]

Figures.docx [Figure]

Table.docx [Table]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

Effect of annealing temperature on the structural and magnetic properties of CeO₂ thin films

Sumalin Phokha^{1*}, Saksorn Limwichean², Mati Horprathum², Viyapol Patthanasettakul²,
Chanunthorn Chananonnawathorn², Pitak Eiamchai², Narong Chanlek³ and Santi Maensiri⁴

¹Department of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University,

Udon Thani, 41000 Thailand

²National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology

Development Agency, Pathum Thani 12120, Thailand

³Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang

District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

⁴School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology,

Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand

*Corresponding author: Asst. Prof. Dr. Sumalin Phokha

Tel.: +66-87429-1453; Fax: +66-4234-1614 to 5

Email address: sumalinphokha@gmail.com

ABSTRACT

CeO₂ thin films were deposited on Si(100) substrates by the RF magnetron sputtering technique and subsequently annealed between 400°C and 800°C in Ar for 2 h to generate a higher concentration of oxygen vacancies. All samples were characterized by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), Raman, FESEM, XPS and VSM. All samples showed X-ray diffraction peaks corresponding to the cubic fluorite structure with no evidence of any impurity phases. The cubic structure was further confirmed by observation of the Ce-O8 (F_{2g}) vibrational unit stretching mode associated with the CeO₂ structure and evidence for defect/oxygen vacancies was found from the Raman results. The morphology of all films showed aggregated nanoparticles amongst a columnar structure with average sizes increasing when annealed at higher temperatures. The presence of Ce⁴⁺ and Ce³⁺/oxygen vacancies in all samples was confirmed by XPS. All CeO₂ thin film samples showed weak ferromagnetic behavior with a maximum magnetization (M) value of 27.3 emu/cm³ for a sample annealed at 700°C, approximately 7 times better than that of the as-grown material before annealing. The relationship between higher M values and higher concentrations of oxygen vacancies mediating an exchange mechanism via ferromagnetic coupling has been investigated.

Keyword: CeO₂; Thin film; Magnetron sputtering, Ferromagnetic

1. Introduction

Nanocrystalline CeO₂ has been extensively studied due to its novel magnetic, optical, catalytic, electrical and electrochemical properties [1-10]. One of the key factors behind this novelty is the creation of oxygen vacancies (V_O) in the CeO₂ structure whereby Ce ions change their valence state from Ce⁴⁺ to Ce³⁺. The Ce³⁺ states play important roles, for example by exhibiting room temperature ferromagnetic (RT-FM) behavior with magnetic coupling to 4f¹ states or by reducing the effective band gap by creating deep levels in the band gap or improving the materials capacitive behavior via the reversible redox reaction Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺. However, it is observed that achieving the highest values for various parameters requires an optimal Ce³⁺/V_O concentration in the CeO₂ [9]. CeO₂ based materials and other oxide-based diluted magnetic semiconductors (O-DMSs) can display RT-FM behavior with a Curie temperature (T_C) above RT and exhibit semiconducting behavior in a single sample, giving them the potential for application in the rapidly developing area of spintronic technology. Importantly, CeO₂ has the advantage that it exhibits a cubic structure with a lattice parameter ($a = 0.54113$ nm) close to that of Si, offering the possibility that CeO₂ devices might be integrated with conventional silicon-based electronic circuits [1-8].

The observed RT-FM behavior in CeO₂ materials depends not only on doping but also on other factors such as the microstructure of the material, including its mode of crystallization and the presence of defects or vacancies. For example, single phase 3 at% Co-doped CeO₂ thin films deposited on LaAlO₃ (001) and Si(111) substrates by a PLD technique were reported by Tiwari et al. [1] and Song et al. [2] and were found to exhibit RT-FM with a large magnetization (M) between 5.8 and 6.1 μ_B/Co and a very high $T_C \sim 740\text{--}875$ K, whereas pure CeO₂ thin films exhibit diamagnetic behavior. Further, substitution at Ce⁴⁺ sites by co-doping to produce materials such as Ce_{0.80}Gd_{0.2-x}Pr_xO_{1.9} [11], Ce_{0.80}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9} [12], Ce_{0.85}Gd_{0.1}Mg_{0.05}O_{1.9} [13], Ce_{0.78}Sm_{0.2}Sr_{0.02}O_{1.88} [14], Ce_{0.80}Sm_{0.10}Nd_{0.10}O_{1.9} [15] and

$\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ [9] can improve their properties. Additionally, the sample preparation conditions employed, such as high temperature heating in vacuum or gaseous atmospheres or ion-bombarding the surface can lead to the generation of oxygen vacancies. Wen et al. [4] observed variations in the RT-FM of 1at% Co-doped CeO_2 powder annealed in O_2 and $\text{H}_2(10\%)/\text{Ar}(90\%)$ atmospheres. They found that the FM signal from samples showed little hysteresis after O_2 annealing but that $\text{H}_2(10\%)/\text{Ar}(90\%)$ annealed samples exhibited enhanced FM with an M of about 0.4 emu/g. Song et al. [16] also observed RT-FM following an Ar^+ sputtering process applied to Co-doped CeO_2 ($\text{Ce}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$) films for different times (0, 1, 5, and 10 min). These results showed clear evidence that the defect/ V_{O} concentration played an important role in providing an additional mechanism for mediating magnetic coupling based on F-center exchange (FCE). Therefore, there is considerable interest in developing materials exhibiting RT-FM with a T_C above RT and in understanding the origins of the physical properties of these O-DMS materials.

It is of great interest to study CeO_2 thin films following annealing in Ar atmospheres to create more oxygen vacancies in the lattice and assessing their promise for spintronic device applications. Therefore, this work seeks to improve the RT-FM of CeO_2 thin films deposited on Si(100) substrates by RF magnetron sputtering. The structure, morphology and valence states of the thin films were characterized using XRD, Raman, FESEM and XPS. VSM measurements were made on all samples to determine their magnetic properties.

2. Materials and methods

2.1 Preparation of CeO_2 thin films

In this study, CeO_2 thin films were prepared by RF magnetron sputtering using high purity CeO_2 (99.9%) as the target and depositing onto Si(100) substrates. Single substrates were loaded into the chamber after which a base pressure of 7.8×10^{-6} mbar was established

before admitting Ar^+ at a flow rate of 1 sccm which established a working pressure of 5 mTorr. The RF sputtering power was 200 W and the deposition time was 60 min. Following growth each sample was annealed at a temperature of 400°C, 500°C, 600°C, 700°C or 800°C for 2h in an Ar atmosphere to enhance the concentration of oxygen vacancies in the CeO_2 thin films.

2.2 Sample characterization

The phases and morphology of all samples were characterized using GIXRD (Rigaku, Cu K_α radiation), Raman (Renishaw's inVia Raman) and FESEM (Hitachi, SU8030). The Ce valence states were determined using XPS (PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI, Japan) at the SUT-NANOTEC-SLRI Joint Research Facility, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. The magnetic properties of all samples were measured at RT using a VSM (Versa Lab, Quantum Design).

3. Results and discussion

3.1 XRD analysis

Fig. 1 shows the XRD patterns obtained from CeO_2 thin films of as-grown material (Fig. 1(a)) and annealed films at temperatures between 400°C and 800°C in 100°C steps as shown in Figs. 1(b)-(f), respectively. The broad diffraction peaks originating from single phase face-centered cubic (FCC) CeO_2 (JCPDS 34-0394) are identified by ▼ symbols and were observed in all films. These peak positions are shown as vertical lines on the horizontal axis at the bottom of the figure and match peaks originating from the (111), (200), (220) and (311) planes. Only the two peaks from the (200) and (311) planes obtained were evident in the as-grown CeO_2 film however following annealing peaks from the (111) and (220) planes were also seen, indicating an improved crystallinity of the CeO_2 films following thermal treatment.

Additionally, the peak originating from (200) planes in the annealed CeO₂ films show a higher intensity compared to the (111) plane for each sample, except annealed CeO₂ films at 600°C. This may be due to a preferred orientation effect with (200) planes in the film tending to align with the corresponding plane in the substrate surface. Moreover, the widths of peaks decreased with increasing annealing temperatures, resulting from a larger crystallite size (D) at higher annealing temperature compared to those of the as-grown film. The D of all CeO₂ films were calculated from X-ray line broadening of the (200) peak using Scherrer's equation [17] or $D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$ where λ is the wavelength of the x-ray radiation, θ is the diffraction angle and β is the full width at half maximum (FWHM). It was found that the D values increased from about 8 nm to about 20 nm with increasing annealing temperatures up to 800°C as listed in Table 1. The CeO₂ lattice constants (a) reduced significantly after annealing at all temperatures with a weak trend to further reduce as annealing temperatures were increased from 400°C to 800°C (as listed in Table 1), suggesting that Ce³⁺ ions and V_O are formed in the structure following annealing with oxygen atoms being displaced from the annealed film thus causing a reduction in the average Ce–O bond length and consequently in the overall lattice parameter also, as has been observed in our previous work on Cr-doped CeO₂ particles [18].

3.2. Raman analysis

To confirm the CeO₂ structures formed in the deposited CeO₂ films, Raman spectra were measured as shown in Fig 2. All films had strong peaks at about 460 cm⁻¹ (F_{2g} mode of the Ce-O8 vibrational unit [19]) and about 525 cm⁻¹ (Si substrate). It can also be seen that the F_{2g} mode shows intensities increasing with annealing temperature compared to that of the as-grown film, suggesting the formation of CeO₂ films of high crystallinity, as was suggested by the XRD results. Moreover, weak peaks in the range of 600-700 cm⁻¹ were present in all films

and were assigned to V_O [9, 19]. Many previous Raman studies have confirmed that the intensities of these oxygen vacancy related peaks are very sensitive to oxygen lattice vibrations resulting from thermal, doping, or grain size effects [20-22]. The particle sizes present in the CeO_2 films can also be estimated from Raman line broadening of the F_{2g} peak using the equation: $\Gamma(cm^{-1}) = 10 + \left(\frac{124.7}{D_R}\right)$ [21, 23] where $\Gamma(cm^{-1})$ is the full width at half maximum of the Raman active mode peak and D_R is the average particle size within the CeO_2 films. It was found to be in the range of 3 to 90 nm, increasing with increasing annealing temperature and these values are reported in Table 1.

3.3. FESEM analysis

Fig 3 and 4 show cross section and plan view images respectively of the CeO_2 film samples obtained using FESEM. The cross section images, which were obtained following cleavage of the Si (100) substrates along $\langle 110 \rangle$ directions, show that the thicknesses of the thin films decreases from 326 nm to 294 nm as the films are annealed at temperatures increasing to 800°C, as shown in Table 1. This suggests the as-grown CeO_2 films may contain many pores between the various crystallites which are nucleated during deposition of the films. In all films both before and after annealing there appear to be columnar structures interspersed with the rounded particles which are in clear evidence at the surface of all films. At higher temperatures there is evidence that small grains may have merged with others to form larger particles, thus increasing the density and reducing the film thickness. It can be clearly seen from Fig. 4 that the surfaces of all films showed particles with circular shapes with evidence of agglomeration at the surfaces of the films.

3.4. XPS analysis

The valence states of the Ce and O ions in all samples were determined by collecting XPS spectra as shown in Fig. 5 and 6, respectively. From Fig. 5, the Ce⁴⁺ states are identified by emissions from the core levels Ce 3d_{5/2} (shown as v, v^{II} and v^{III}) and Ce 3d_{3/2} (shown as u, u^{II} and u^{III}) core levels [24, 25]. Those in the Ce³⁺ state involved different final states of the Ce 3d_{5/2} (shown by v₀ and v') and Ce 3d_{3/2} (shown as u₀ and u') transitions [10, 24, 25]. The peaks at ~529 eV and ~532 eV in Fig. 6 were assigned to oxygen in the crystal lattice (as identified by O_L) and oxygen vacancies (as identified by O_V) [10, 25, 26], respectively. This also agrees with the Raman results which suggested the existence of oxygen vacancy. To obtain the percentages of Ce in each of the valence states the areas beneath the sets of peaks associated with each state were determined by fitting Gaussians following the equations of Ref. [27-29] and summed to determine relative fractions. It is clear from Table 1 that the percentages of Ce in the Ce³⁺ state increases from 18.5% to 23.2% following annealing in an Ar atmosphere. The anomalous data for an annealing temperature of 600°C suggests there may have been a problem with the preparation of this sample. In summary, the results show that sample preparation conditions strongly effect the concentration of Ce³⁺/V_O in the films studied and these results agree with those reported previously for CeO₂ nanoparticles, with Ce³⁺ values of 7.8 and 12.4% for before and after annealed CeO₂ in Ar [30], respectively, and 27.8% after calcination of CeO₂ films at a temperature of 400°C for 5h [29].

3.5. Magnetic properties analysis

Fig. 7 shows the magnetic field dependence of the specific magnetization (M-H curve) for CeO₂ films measured at RT between magnetic fields (H) of -10 and 10 kOe. It is observed that all thin films displayed FM behavior at RT having the highest M_s at 10 kOe of 27.3 emu/cm³ for the samples that had been annealed at 700°C. All values for the measured

magnetic parameters are summarized in Table 1. From the results, measured M_s values in these films are not simple functions of the annealing temperature or the film thickness. Changes in the M_s values correlate somewhat with the measured concentration of Ce^{3+} however this is not evident in the 800°C sample. However, all the annealed CeO_2 films showed higher M_s values compared to that of the as-grown film, suggesting that Ce^{3+} levels are enhanced in the annealed films although only marginally at an annealing temperature of 600°C. The increased magnetization shown in the annealed CeO_2 films is because of increased exchange interactions between Ce^{3+} ions in the $4f^1$ state ($\uparrow$, $S = 1$) and V_O according to the FCE mechanism [31-34]. At the highest Ce^{3+} concentration measured at 800°C a decrease in the M_s value is observed which may be due to the Ce^{3+} ions becoming more closely spaced, which would increase super-exchange interactions between neighboring Ce^{3+} ions thus giving rise to antiferromagnetic behavior. This observation agrees with previous reports of Sm^{3+} and Sr^{2+} doping of a CeO_2 host [9]. The M_s value of 27.3 emu/cm³ measured in this work is higher than that previously reported in the literature. i.e., ~7-21 emu/cm³ [35].

4. Conclusions

CeO_2 thin films have been successfully deposited by RF magnetron sputtering onto Si(100) substrates. Structural and morphological characterization showed the formation of face-centered cubic CeO_2 with average crystallite sizes in the range of 8 to 20 nm. The layer thicknesses decreased from 326 nm to 294 nm with increasing annealing temperatures up to 800°C. The films showed that the presence of oxygen vacancies resulted in RT-FM behavior and an increase in the M_s value from 3.60 to 27.3 emu/cm³ occurred when higher concentrations of oxygen vacancies were created as confirmed by Raman, XPS and VSM. The highest M_s value of 27.3 emu/cm³ was obtained for the CeO_2 thin film annealed at 700°C, suggesting this material could be used in spintronic devices.

Acknowledgements

This work was supported financially by the Thailand Research Fund and Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) (TRF-SLRI, Grant No. RAP59K0018). The authors would like to thank the Optical Thin-Film Technology Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency for use of their RF magnetron sputtering technique facility and the SUT-NANOTEC-SLRI Joint Research Facility, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand for use of their XPS facility.

References

- [1] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, Ferromagnetism in Co doped CeO_2 ; observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 142511.
- [2] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Q.Y. Wen, Y.X. Li, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism of Co-doped CeO_2 thin films on Si(111) substrates, *Chin. Phys. Lett.* 24 (2007) 218–221.
- [3] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V.H. Etgens, D.H. Mosca, Room temperature ferromagnetism of Co doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ diluted magnetic oxide: effect of oxygen and anisotropy, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 062510.
- [4] Q.Y. Wen, H.W. Zhang, Y.Q. Song, Q.H. Yang, H. Zhu, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO_2 powders, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 246205.
- [5] A. Thurber, K.M. Reddy, V. Shutthanandan, M.H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, A. Punnoose, Ferromagnetism in chemically synthesized CeO_2 nanoparticles by Ni doping, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 165206.
- [6] C. Xia, C. Hua, P. Chen, B. Wan, X. He, Y. Tian, Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO_2 nanorods, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 794–798.
- [7] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Y.L. Liu, Y.X. Li, L.R. Shah, J.Q. Xiao, Annealing effects on the ferromagnetism of $\text{Ce}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$ compounds, *Physica B* 405 (2010) 2530–2533.
- [8] P.C.A. Brito, D.A.A. Santos, J.G.S. Duque, M.A. Macêdo, Structural and magnetic study of Fe-doped CeO_2 , *Phys. B: Phys. Condens. Matter* 405 (2010) 1821–1825.

- [9] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Modification of Ce valence states by Sm/Sr co-doping of CeO₂ nanoparticles for improved magneto-electrochemical properties, *Mater. Des.* 108 (2016) 27-33.
- [10] S. Phokha, S. Hunpratub, N. Chanlek, S. Sonsupap, S. Maensiri, Synthesis, characterization and electrochemical performance of carbon/Ni-doped CeO₂ composites, *J. Alloy. Compd.* 750 (2018) 788-797.
- [11] S. Lubke, H.D. Wiemhofer, Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping, *Solid State Ionics* 117 (1999) 229–243.
- [12] N. Kim, B.H. Kim, D. Lee, Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia doped ceria electrolyte, *J. Power Sources* 90 (2000) 139–143.
- [13] F.Y. Wang, S. Chen, Q. Wang, S. Yu, S. Cheng, Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Catal. Today* 97 (2004) 189–194.
- [14] Y. Tsung-Her, C. Chen-Chia, Ionic conductivity investigation in samarium and Strontium co-doped ceria system, *Phys. Scr. T* 129 (2007) 303–307.
- [15] W. Liu, B. Li, H. Liu, W. Pan, Electrical conductivity of textured Sm³⁺ and Nd³⁺ Co-doped CeO₂ thin-film electrolyte, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3334–3337.
- [16] Y.-Q. Song, H.-W. Zhang, Q.-Y. Wen, L. Peng, J.Q. Xiao, Direct evidence of oxygen vacancy mediated ferromagnetism of Co doped CeO₂ thin films on Al₂O₃(0001) substrates, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 255210.
- [17] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, third ed., Printice Hall, New Jersey, 2001.
- [18] S. Phokha, D. Prabhakaran, A. Boothroyd, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, Ferromagnetic induced in Cr-doped CeO₂ particles, *Microelectron. Eng.* 126 (2014) 93–98.

- [19] H. Wang, H. Zhang, H. Zhang, J. Bai, J. Ren, S. Wang, (001) CeO₂ films epitaxially grown on SrTiO₃ (001) substrates by pulsed laser deposition using a metallic Ce target, *Vacuum* 87 (2013) 81–83.
- [20] J. Zdravković, B. Simović, A. Golubović, D. Poleti, I. Veljković, M. Šćepanović, G. Branković, Comparative study of CeO₂ nanopowders obtained by the hydrothermal method from various precursors, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1970–1979.
- [21] I. Kosacki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, Ph. Colomban, Raman spectroscopy of nanocrystalline ceria and zirconia thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 85(11) (2002) 2646–2650.
- [22] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, P. Colomban, Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films. *Solid State Ionics* 149 (2002) 99–105.
- [23] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, Structure and magnetic properties of monodisperse Fe³⁺-doped CeO₂ nanospheres, *Nano-Micro Lett.* 5(4) (2013) 223–233.
- [24] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, Raman study of CeO₂: second-order scattering, lattice dynamics and particle-size effects. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 178–185.
- [25] A. Zarkov, A. Stanulis, L. Mikoliunaite, A. Katelnikovas, V. Jasulaitiene, R. Ramanauskas, S. Tautkus, A. Kareiva, Chemical solution deposition of pure and Gd-doped ceria thin films: structural, morphological and optical properties, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4280–4287.
- [26] K. Wang, Y. Chang, L. Lv, Y. Long, Effect of annealing temperature on oxygen vacancy concentrations of nanocrystalline CeO₂ film, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 164–168.

- [27] N. Paunovic, Z.D. Mitrovic, R. Scurtu, S. Askrabic, M. Prekajski, B. Matovic, Z.V. Popovic, Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals, *Nanoscale* 4 (2012) 5469-5476.
- [28] Y. Zhu, N. Jain, M.K. Hudait, D. Maurya, R. Varghese, S. Priya, X-ray photoelectron spectroscopy analysis and band offset determination of CeO₂ deposited on epitaxial (100), (110), and (111)Ge, *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (2014), 011217, 1-11.
- [29] F. Meng, C. Zhang, Z. Fan, J. Gong, A. Li, Z. Ding, H. Tang, M. Zhang, G. Wu, Hydrothermal synthesis of hexagonal CeO₂ nanosheets and their room temperature ferromagnetism, *J. Alloy. Compd.* 647 (2015) 1013-1021.
- [30] V. Fernandes, P. Schio, A.J.A. De Oliveira, W.A. Ortiz, P. Fichtner, L. Amaral, I.L. Graff, J. Varalda, N. Mattoso, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 216004.
- [31] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, P. Chirawatkul, Y. Poo-arporn, S. Maensiri, Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂ nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 425.
- [32] R. Murugan, G. Vijayaprasath, M. Thangaraj, T. Mahalingam, S. Rajendran, M. Arivanandhan, A. Loganathan, Y. Hayakawa, G. Ravi, Defect assisted room temperature ferromagnetism on rf sputtered Mn doped CeO₂ thin films, *Ceram. Int.* 43 (2017) 399-406.
- [33] R. Murugan, G. Vijayaprasath, T. Mahalingam, G. Ravi, Room temperature ferromagnetism of Ni doped cerium oxide single crystalline thin Films deposited by using rf magnetron sputtering, *Mater. Lett.* 162 (2016) 71–74.
- [34] S. Phokha, J. Klinkaewnarong, S. Hunpratub, K. Boonserm, E. Swatsitang, S. Maensiri, Ferromagnetism in Fe-doped MgO nanoparticles, *J Mater Sci: Mater Electron* 27 (2016) 33–39.

- [35] C. Zhang, F. Meng, L. Wang, Controlled synthesis and magnetic properties of bowknot-like CeO₂ microstructures by a CTAB-assisted hydrothermal method, *Mater. Lett.* 119 (2014) 1–3.
- [36] P. Kumar, B. Ahmad, F. Chand, K. Asokan, Magnetic and electronic structures of Co ion implanted CeO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 452 (2018) 217-222.

Captions for the figures

Fig. 1. XRD patterns obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig. 2. Raman spectra obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig 3. FESEM cross section images obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig 4. FESEM surface morphology images obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig. 5. XPS spectra in the vicinity of Ce 3d peaks obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig. 6. XPS spectra in the vicinity of the O 1s peaks obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

Fig. 7. Room temperature M-H curves obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates for as-grown and annealed at 400°C to 800°C for 2 h. The inset shows the effect of the annealing temperature on M_S values for the CeO₂ thin films.

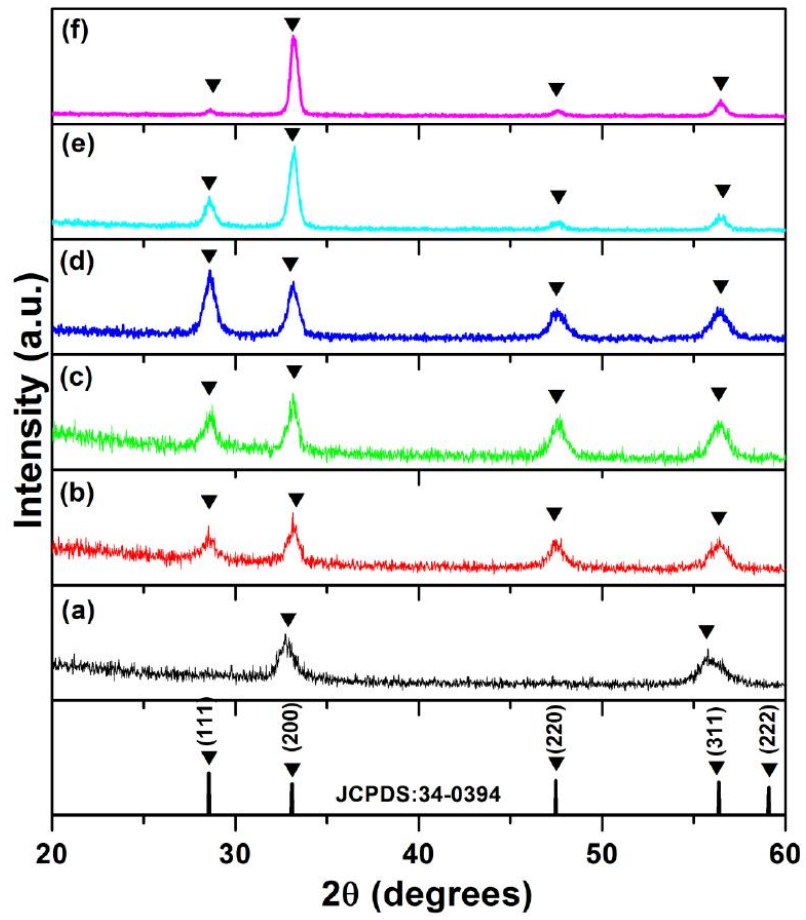


Fig. 1. XRD patterns obtained from CeO_2 thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

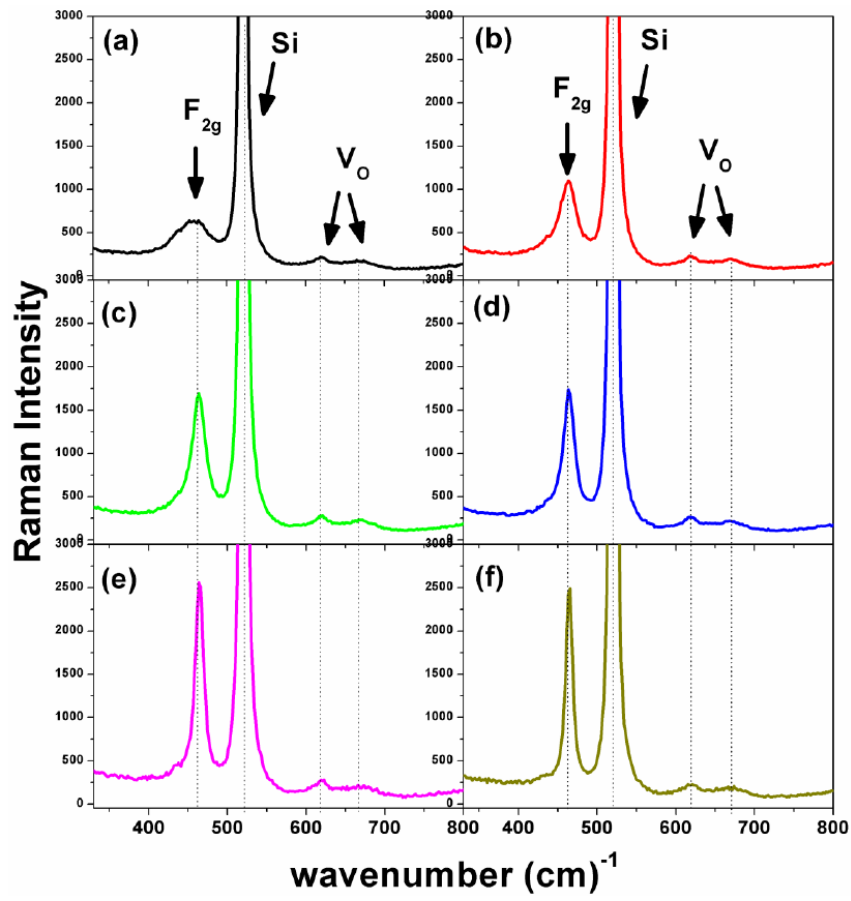


Fig. 2. Raman spectra obtained from CeO_2 thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

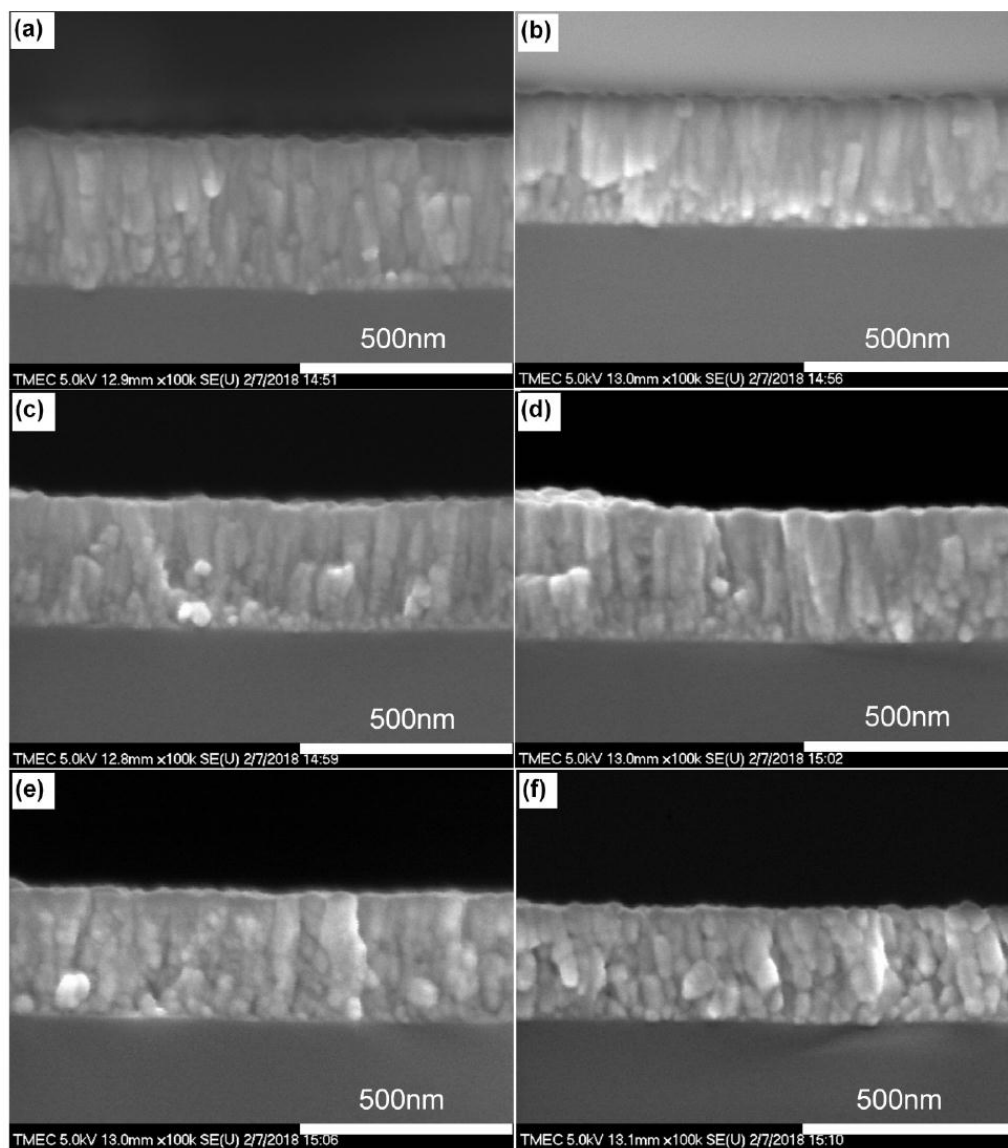


Fig 3. FESEM cross section images obtained from CeO_2 thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

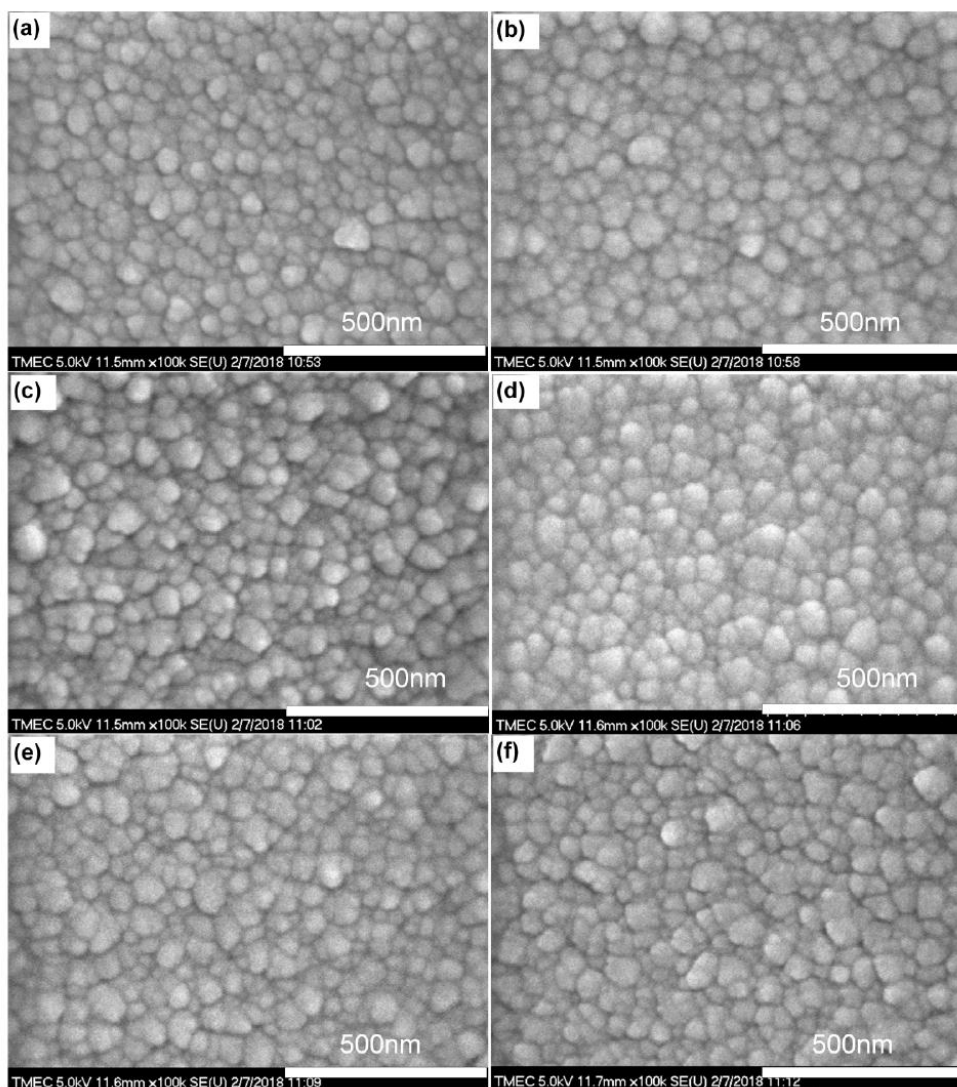


Fig 4. FESEM surface morphology images obtained from CeO_2 thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

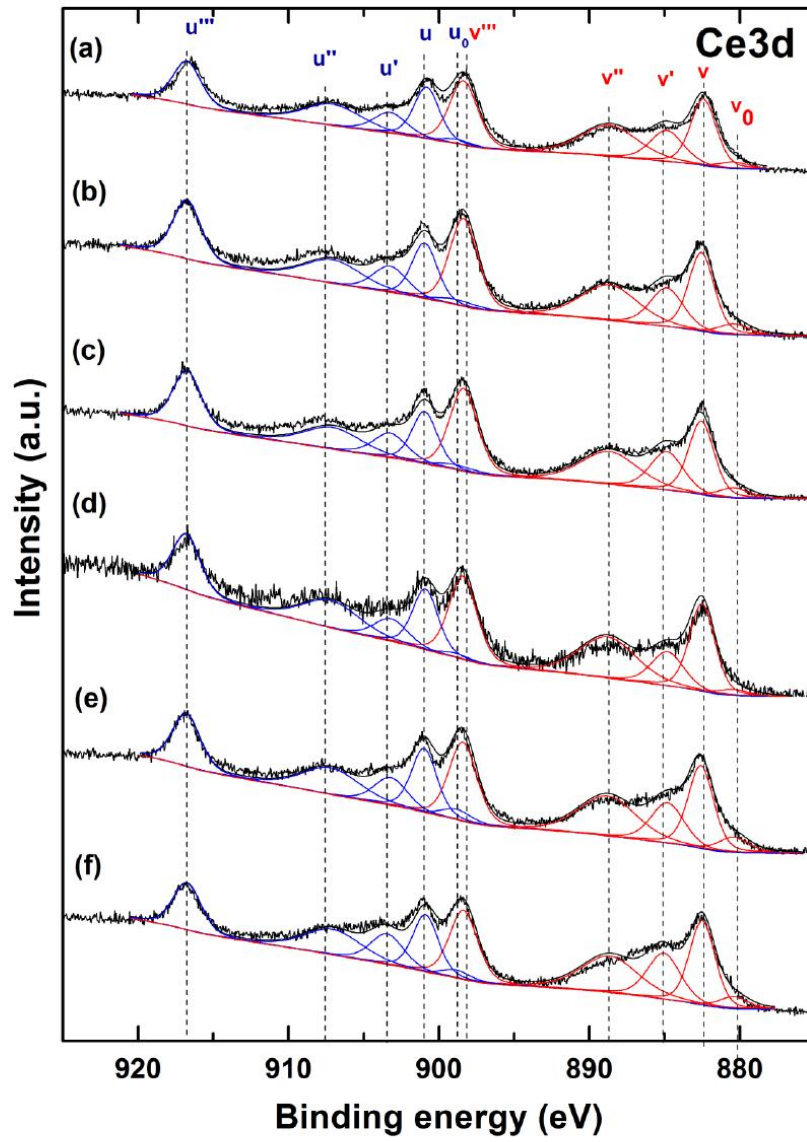


Fig. 5. XPS spectra in the vicinity of Ce 3d peaks obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

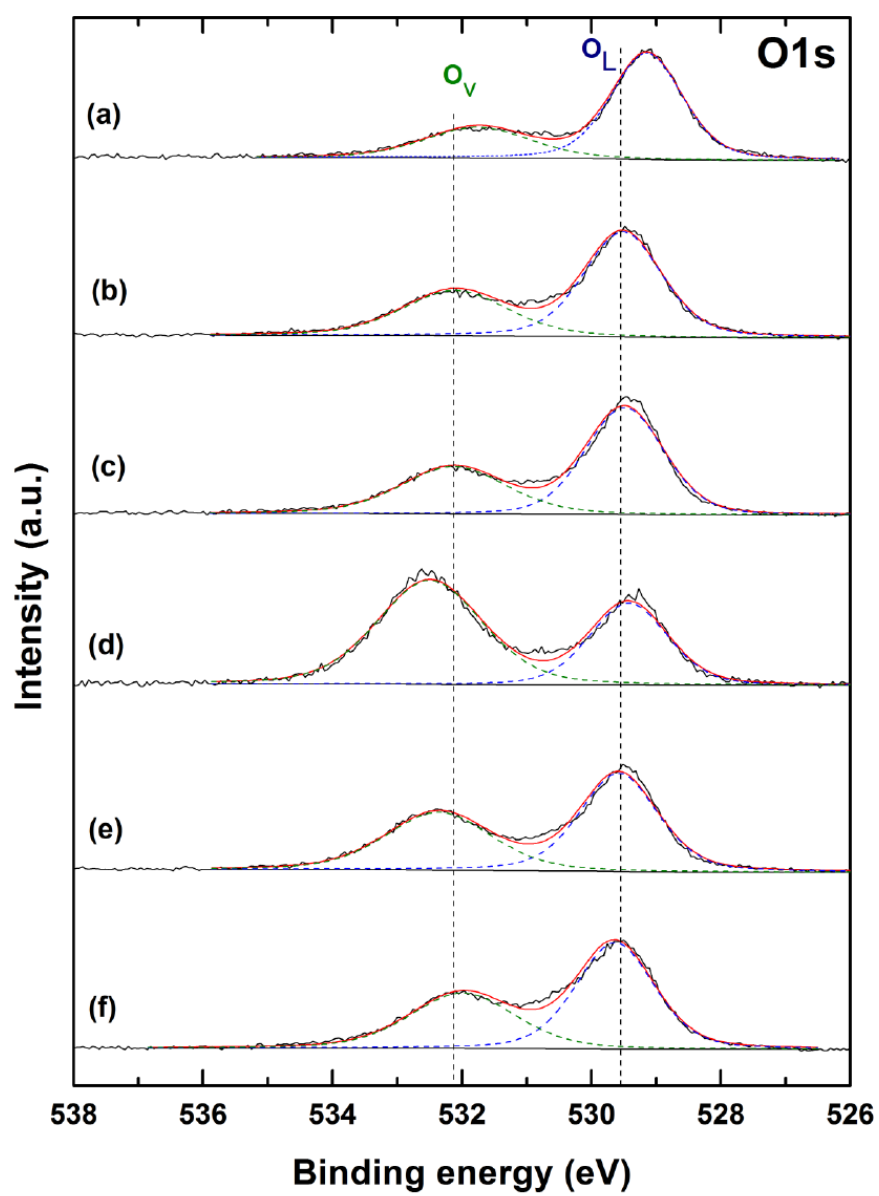


Fig. 6. XPS spectra in the vicinity of the O 1s peaks obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates (a) as-grown and (b)-(f) annealed at 400°C to 800°C for 2 h.

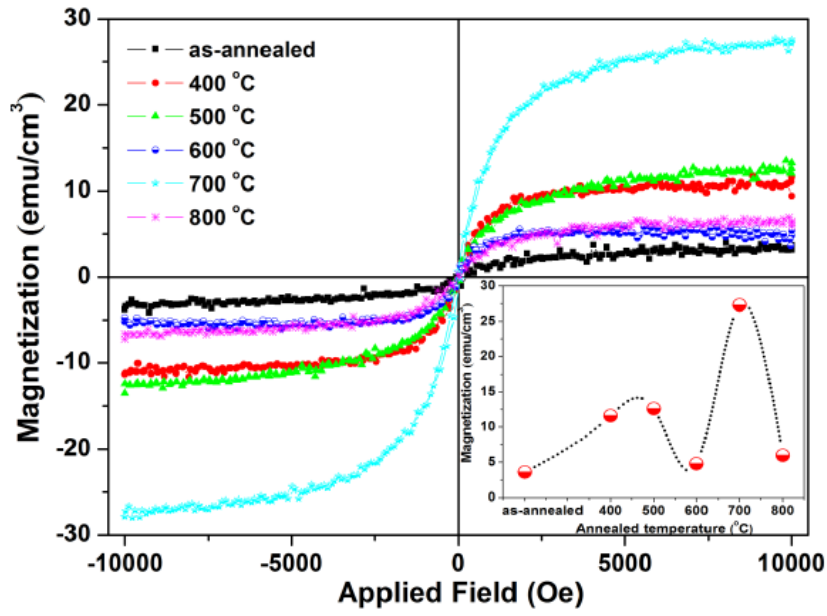


Fig. 7. Room temperature M-H curves obtained from CeO₂ thin films deposited onto Si(100) substrates for as-grown and annealed at 400°C to 800°C for 2 h. The inset shows the effect of the annealing temperature on M_S values for the CeO₂ thin films.

Table 1 Summary of crystallite sizes as measured by XRD line broadening (D_{XRD}), lattice constant (a), crystallite sizes as measured by Raman (D_{Raman}), thickness, Gaussian fits of XPS spectra and magnetic parameters of CeO_2 thin film.

Parameter	Annealed temperatures					
	As-annealed	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
D_{XRD} (nm)	7.80	11.5	12.3	12.0	15.4	18.8
a (Å)	5.463	5.409	5.409	5.407	5.405	5.399
D_{Raman} (nm)	3.20	8.50	11.0	15.6	33.2	90.4
Thickness (nm)	326.5	315.0	313.0	313.5	308.5	294.7
Peak Position (eV)						
Ce^{4+} : $v/v''/v'''$	882.4/888.6/898.4	882.5/888.6/898.4	882.5/888.6/898.4	882.5/888.8/898.4	882.6/888.8/898.4	882.5/888.7/898.4
: $u/u''/u'''$	900.8/907.1/916.7	900.9/907.1/916.7	900.9/907.1/916.7	900.9/907.2/916.8	901.0/907.2/916.8	900.9/907.1/916.8
Ce^{3+} : v_0/v'	880.4/884.8	880.4/884.8	880.4/884.8	880.4/884.8	880.4/884.8	880.4/885.1
: u_0/u'	898.8/903.2	898.8/903.2	898.8/903.2	898.8/903.2	898.8/903.2	898.8/903.4
Oxygen in lattice (O_L)	529.2	529.5	529.5	529.4	529.6	529.6
Oxygen vacancy (O_V)	531.7	532.1	532.1	532.5	532.4	532.0
Relative area						
Ce^{4+}	17402/18305/18463	16143/16394/19816	16117/16132/19939	7317/7874/7752	15256/16575/15981	16184/16799/15117
	13502/12204/12309	11158/10929/13210	11462/10754/13293	5159/5249/5168	11768/11050/10654	11354/11199/10078
Ce^{3+}	2023/10566	2689/10262	2686/10936	625/3667	3403/9611	2742/11847
	1349/7044	1793/6841	1790/7291	417/2445	2269/6408	1828/7898
O_L	14244	15388	15045	6955	14666	15569
O_V	6088	8961	9342	12130	11422	10936
Relative atomic concentration (%)						
Percentage of Ce^{4+} (%)	81.5	80.0	79.4	84.3	78.9	76.8
Percentage of Ce^{3+} (%)	18.5	20.0	20.6	15.7	21.1	23.2
M_S (emu/cm ³)	3.60	11.6	12.6	4.80	27.3	6.00
M_R (emu/cm ³)	0.3	0.6	0.8	0.7	1.3	0.4
H_C (Oe)	75	50	62	70	60	80

Characterization and magnetic properties of $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ co-doped $\text{CeO}_2:\text{Co}^{2+}$ nanoparticles

Sumalin Phokha^{1*}, Sitchai Hunpratub¹, Prae Chirawatkul², Narong Chanlek²,
Pinit Kidkhunthod² and Santi Maensiri³

¹Department of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University,
Udon Thani, 41000 Thailand

²Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang
District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand

*Corresponding author: Asst. Prof. Dr. Sumalin Phokha
Tel.: +66-87429-1453; Fax: +66-4234-1614 to 5
Email address: sumalinphokha@gmail.com

ABSTRACT

The room temperature (RT) ferromagnetic (FM) behavior of undoped CeO₂ and Sr²⁺/Ca²⁺ with Co²⁺ co-doped CeO₂ nanoparticles were synthesized by the polymer pyrolysis method and calcined at a temperature of 600°C. All synthesized samples were characterized by XRD, Raman, TEM, XAS, XPS and VSM. The XRD spectra exhibited peaks corresponding to single phase face-centered cubic CeO₂ for all samples. The crystallite sizes decreased from 9 ± 0.2 to 7 ± 0.2 nm when co-doped with Co, Co/Sr or Co/Ca. The phase of CeO₂ attributed to the F_{2g} mode with the presence of oxygen vacancy in all samples was further confirmed by Raman spectra and was also observed the peaks of Co impurities phases in doped CeO₂. The presence of Ce³⁺, Ce⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ ions and oxygen vacancies in all samples containing CeO₂ was confirmed. The local structure around the Ce ions was determined by EXAFS spectra obtained in the vicinity of the Ce L-edge. The magnetic results obtained from undoped CeO₂ exhibited RT-FM with a saturation magnetization (M_S) of 0.0026 emu/g which could be explained in terms of an oxygen vacancy mediated F-center exchange (FCE) mechanism. The doped CeO₂ samples exhibited higher M_S values compared to that of undoped CeO₂, especially in Co²⁺-doped CeO₂ samples which showed the highest M_S value of 0.016 emu/g. The origin of these observations is discussed.

Keywords: Sr²⁺/Ca²⁺ with Co²⁺ co-doped CeO₂; Ferromagnetic; Oxygen vacancies; XAS.

1. Introduction

The study of nanoparticle materials is one of the most important fields in nanotechnology and they have been used for a wide range of applications over the past decade such as in electronics, energy, medicine, food and agriculture. CeO_2 (also known as ceria) is an interesting material because of its ease of preparation at the nanometer-size, low cost, high chemical stability and excellent redox potential. Its properties can be modified by the conversion of Ce^{4+} to Ce^{3+} through the creation of oxygen vacancies (V_O) without changing its structure. CeO_2 can therefore exhibit new behaviors suited to many fields of application such as in oxygen sensors, as photo-catalytic agents, as electrode materials and in the field of diluted magnetic semiconductors/insulators (also called O-DMSs). Moreover, its lattice parameter ($a = 0.54113 \text{ nm}$) is close to that of Si ($a = 0.5431 \text{ nm}$) which admits the possibility of integration with conventional silicon-based electronic circuits [1-8]. For the Ce^{3+} state with the $4f^1$ configuration, CeO_2 changes its behavior from diamagnetic to ferromagnetic (FM), with a Curie temperature (T_C) above room temperature (RT), via an F-center exchange (FCE) mechanism which creates coupling between nearest neighbor Ce^{3+} ions. Therefore, this RT-FM with semiconductivity in a single CeO_2 sample can be useful in magneto-optoelectronic or spintronic devices.

Recently, it has been found that RT-FM of CeO_2 depends not only on the technique used to synthesise it but also on the dopant concentrations. For example, Swatsitang et al. [9] reported RT-FM of CeO_2 nanoparticles which were synthesized by a polymer pyrolysis method with crystallite sizes of $15 \pm 0.5 \text{ nm}$ had a saturation magnetization (M_S) value of 0.0085 emu/g . A very high M_S of 4.48 emu/g [10] was measured in 8 at.% Mn^{2+} -doped CeO_2 nanoparticles with crystallite sizes less than 5 nm when synthesized using the solvo-thermal technique. The authors found that nanometer-sized CeO_2 exhibited strong RT-FM, with the strength depending on the $\text{Ce}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ concentration. Moreover, it has been reported that

RT-FM with higher M_S values than that measured in CeO_2 nanoparticles can be obtained by co-doping at Ce^{4+} sites. This may be due to creating a higher $\text{Ce}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ concentration which provides an additional mechanism for mediating magnetic coupling as a result of an increased $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio. For example, an M_S of 0.013 emu/g was obtained for $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Sr}_y\text{O}_2$ nanoparticles for $x = 0.05$ and $y = 0.05$ [11]. Co-doping CeO_2 with 5 at.% each of Co^{2+} and Er^{3+} gave an M_S of 0.081 emu/g [12]. The improvements in M_S values suggest there may be an optimal $\text{Ce}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ concentration.

It is of interest to study the co-doping of CeO_2 nanoparticles Co^{2+} with Sr^{2+} and Ca^{2+} at Ce^{4+} sites in small concentrations of 5 at.% each ($\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$). These co-doped CeO_2 nanoparticles were synthesized by the polymer pyrolysis method followed by calcination at a temperature of 600 °C. The structure, morphology and valence states of the samples were characterized using XRD, Raman, TEM, XAS and XPS. Magnetic measurements were made on all samples using VSM.

2. Experimental

To prepare the co-doped CeO_2 nanoparticles, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Kanto), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Kanto), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto) and acrylic acid ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) were used as the starting materials. The same molar ratios of 0.05:0.05:0.90 for the Co/Sr/Ce and Co/Ca/Ce precursors were employed, giving $\text{Ce}_{0.90}(\text{Co},\text{Sr})_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.90}(\text{Co},\text{Ca})_{0.05}\text{O}_2$, respectively (these will subsequently be referred to as Co/Sr- CeO_2 and Co/Ca- CeO_2 respectively). These components were synthesized using the polymer pyrolysis method as described in earlier work [9, 13-16]. Firstly, 0.006 mol each of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ were dissolved in DI water and $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ at room temperature (about 27°C) and stirred for 2 h to obtain a homogeneous solution. This precursor solution was then heated at 80°C until dry. Secondly, the dried precursor was pre-

calcined for 2 h in air at 200°C in an electric furnace to form a polyacrylate salt. The final product was then calcined at a temperature of 600°C for 3 h in air to obtain a single phase. To prepare the Co/Ca-CeO₂ nanoparticles, the same procedure was followed as for the Co/Sr-CeO₂ nanoparticles. Furthermore, undoped CeO₂ and single doped Ce_{0.95}Co_{0.05}O₂ (referred to as Co-CeO₂) nanoparticles were also synthesized by the same procedure as for the two Sr and Ca containing samples for comparison.

A Bruker D2 Phaser X-ray diffractometer employing Cu K α radiation ($\lambda = 0.154184$ nm) was used to study the phases of all samples. Raman was performed using a Horiba (T-64000) and TEM was performed using a FE-TEM (TECNAI G² 20) to establish the morphology and crystal sizes. XAS spectra at the Ce, Co and Sr edges were collected in transmission mode on the lines BL1.1 and BL5.2 at the Synchrotron Light Research Institute in Nakhon Ratchasima, Thailand. The Ce, Co, Sr, Ca and O valence states were determined using XPS (PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI, Japan) at the SUT-NANOTEC-SLRI Joint Research Facility, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. The magnetic hysteresis measurements were made using a VSM (Versa Lab VSM, Quantum Design) and were performed at room temperature with applied fields between -10 kOe and +10 kOe.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD patterns obtained from the synthesized undoped CeO₂ and CeO₂ co-doped with the elements Co/Sr and Co/Ca. All samples displayed the face-centered cubic structure of CeO₂ in agreement with JCPDS standard 34-0394 as shown by the vertical lines on the horizontal axis with a clear correspondence between the (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) and (420) peaks.. There were no diffraction peaks associated with CoO_x, Co₃O₄, SrO or CaO phases when CeO₂ was single-doped or co-doped, perhaps due to the low concentration of 5mol% of each dopant. In other studies, a Co₃O₄ phase was detected in

15wt% Co, 7wt% Sr co-doped CeO₂ nanoparticles [17] and similarly a ZnO phase was observed in 7 mol% Cu and Zn co-doped CeO₂ nanoparticles prepared by the hydrothermal method [18]. The mean crystallite sizes (D) in each sample were calculated from Scherrer's equation using line broadening of the (111), (200), (220) and (311) peaks. It was found that the values of D decreased from 9 ± 0.2 to 7 ± 0.2 nm when CeO₂ was co-doped. The lattice parameter (a) of the Co/Sr and Co/Ca co-doped CeO₂ samples increased to 0.5426(3) nm compared to the undoped CeO₂ sample value of 0.5414(2), whereas the lattice parameter of the Co-CeO₂ sample decreased to 0.5408(3) nm. The values of D and a obtained from all samples are listed in Table 1. It can be seen from Table 1 that the samples showed the same trends in values of a and the lattice volume as expected. This lattice volume distortion is caused by the larger ionic radius of co-dopants such as Sr²⁺ (0.126 nm) and Ca²⁺ (0.112 nm) compared to that of Ce⁴⁺ (0.097 nm) and Ce³⁺ (0.1034 nm) but smaller than that of Co²⁺ (0.065 nm) for the case when Co is added as a single dopant. This behavior is in good agreement with earlier reports i.e. Sm³⁺/Sr²⁺ [11], or Cu²⁺/Zn²⁺ ions [18].

Evidence for the formation of the CeO₂ structure in all samples was further supported by the Raman spectra as shown in Fig. 2. All samples had strong peaks at about 451-461 cm⁻¹ which is the characteristic mode of the Ce-O8 vibrational unit in CeO₂ (F_{2g} mode) [9, 11, 19-21]. This mode is shifted to lower energies when doping into Ce sites compared to undoped CeO₂, especially for Co/Sr-CeO₂ (as shown in Fig. 2(A)). This red shift behavior is due to the presence of Ce³⁺ ions and oxygen vacancies, resulting in a distortion of the local symmetry. Similar behavior has been reported in CeO₂ nanoparticles resulting from doping with various elements, i.e. Fe³⁺-doped CeO₂ [19], Sm³⁺-doped CeO₂ [9], Mg²⁺-doped CeO₂ [20] or Sm³⁺-Sr²⁺-doped CeO₂ [11], or from thermal treatment. For example Go'mez et al. [21] have reported the main peak moved from 464 to 454 cm⁻¹ with rising temperatures from 25 to 500°C according to in situ Raman measurements on CeO₂. In addition, a weak peak at about 267 cm⁻¹ (as shown by the ▼ symbol) was observed in undoped CeO₂ which is assigned to

the second order F2g mode and is related to disorder in the CeO₂ structure (shown in Fig. 2(B)). The peak at about 600 cm⁻¹ was assigned to the oxygen vacancy (shown by the ∇ symbol) and was observed in all samples, suggesting sensitivity to any disorder in the oxygen sublattice or to lattice distortion in the samples [9, 11, 20]. While the peaks at about 235, 520 and 684 cm⁻¹ (as shown by the * symbol) appeared in co-doped CeO₂ and are assigned to cobalt compounds [21,22], it suggests that Co²⁺ was not completely substituted into the CeO₂ lattice, explaining why it was not observed in the XRD measurements. This is further confirmation that the Raman measurements are more sensitive than the XRD measurements.

Figure 3 shows the morphology and structure of the co-doped CeO₂ nanoparticles obtained from TEM bright field images and selected area electron diffraction (SAED) patterns, respectively. The samples showed irregular shaped aggregated particles with their size decreasing and increasing with Co-doping and co-doping CeO₂, respectively. It can be seen that the average particle sizes of all samples were lower by 20 nm when co-doped, which is consistent with the XRD results. The SAED patterns obtained from all samples exhibited the spotty ring pattern typical of polycrystalline CeO₂.

The valence states of Ce, Co and Sr in all samples are obtained from an analysis of normalized XANES spectra which were collected at room temperature in the vicinity of the Ce L-, Co K- and Sr L-edges. The spectra and their 1st derivatives are shown in Fig. 4. The absorption edge position and spectral features of the various standards and samples were compared. From the XANES results, the edge positions in the sample spectra were close to that of standards CeO₂ (Ce⁴⁺) for all samples, to CoO (Co²⁺) for Co-CeO₂, to Co₃O₄ (Co^{2+,3+}) for Co/Sr-CeO₂ and to Sr(NO₃)₂ (Sr²⁺) for Co/Sr-CeO₂. This suggests that the valence states in the samples were mostly Ce⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺ and Sr²⁺ ions. To further determine the local structure around Ce atoms in CeO₂ and doped CeO₂ nanoparticles, the EXAFS spectra obtained at Ce L-edges were analysed further. Fig. 5 shows the Fourier transform into R-space (left) with the k²-weight (right) obtained from experiment (black dot) and from fitted

results (red line). The parameters were obtained by fitting in the range of 3-10 Å⁻¹ and 1-4.5 Å for k-space and R-space, respectively. The same values were used for all samples, using an amplitude reduction factor (S_0^2), a shift to the edge energy (ΔE) and a volumetric expansion (a) of 0.57, 5.97 and -0.021, respectively. The fitting parameters for all samples are also given in Table 1. As a result, the overall values of R-factor from all samples are a good fit to the model. However, some R-factor are higher than two percent because of high noise at high k values in some spectra. In addition, both the bond length (ΔR) and the Debye-Waller factor (σ^2) in doped CeO₂ nanoparticles are the same as in undoped CeO₂ nanoparticles for each of the shells. This suggests that doping induces no significant changes to the local structure around the absorber Ce. Therefore, some dopants at Ce sites may not be completely substituted or may occupy interstitial sites within the CeO₂ structure.

Figures 6 and 7 display the valence states of Ce 3d, O 1s, Sr 3d and Ca 2p, respectively, detected in all samples by XPS measurements. The XPS results showed that the Ce ions in all samples were in a mixed valence state between Ce⁴⁺ and Ce³⁺ which were assigned to Ce 3d_{5/2} (v , v'' and v''') and Ce 3d_{3/2} (u , u'' and u''') for the Ce⁴⁺ state and Ce 3d_{5/2} (v_0 and v') and Ce 3d_{3/2} (u_0 and u') [11, 20, 23] for the Ce³⁺ state (see the left side of Fig. 6). It can be seen from the right side of Fig.6 that oxygen ions in all samples consist of oxygen in the lattice (O_L), oxygen vacancies V_O (O_V) or oxygen hydroxyl (O_H), an observation which has been reported in previous work [11, 20, 23]. In addition, peaks from Sr 3d_{5/2} (~133.42 eV), Sr 3d_{3/2} (~135.21 eV), Ca 2p_{1/2} (~350.53 eV) and Ca 2p_{3/2} (~346.93 eV) for the samples in Fig. 7 were assigned to the Sr²⁺ and Ca²⁺ states [24]. The relative areas of the peaks seen in spectra obtained from all samples were obtained by fitting Gaussians to the peaks in the XANES spectra. These results are shown in Table 2 which also shows the percentages of Ce in each valence state in all samples. It is observed that the percentages of Ce³⁺ decreased from approximately 16.5% to 4.4% when CeO₂ nanoparticles were doped. These results further confirm that the Co²⁺, Sr²⁺ and Ca²⁺ cations were not completely substituted into the CeO₂

lattice in agreement with the Raman results. In contrast, increased Ce^{3+} levels have been observed in CeO_2 when doped with dopants such as Ca^{2+} [24], Mg^{2+} [20] or Ni^{2+} [23].

Fig. 8 shows the hysteresis loops obtained from the undoped CeO_2 and doped CeO_2 samples between magnetic fields of -10 kOe and +10 kOe at RT. It is observed that all samples showed increased FM at RT with M_S values at 10kOe for doped CeO_2 samples in the range 0.006 to 0.016 emu/g, compared to that of the undoped CeO_2 sample which was 0.0026 emu/g. The various magnetic properties measured in all samples are listed in Table 1. This RT-FM result in undoped CeO_2 is interesting because it suggests an exchange interaction between the electron spin moment of Ce^{3+} in the $4f^1$ configuration and the V_O on the surface of the CeO_2 due to the FCE mechanism [11, 25-28]. Generally, an enhancement of M_S has been observed in CeO_2 nanostructures doped with magnetic ions (i.e. Fe^{3+} , Co^{2+} or Ni^{2+}) or non-magnetic ions (i.e. Sm^{3+} , Pr^{3+} , Mg^{2+} or Ca^{2+}) [9, 20, 24, 29-32]. The lower valence states of various dopants compared to that of Ce^{4+} ions can create more $\text{Ce}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ and provide more exchange interactions compared to that of undoped CeO_2 nanostructures. Furthermore, further increase of the M_S have been found to add mechanism for dopants magnetic coupling. In different studies, our single and co-doped CeO_2 nanoparticles with Co^{2+} ions have shown a decrease in the Ce^{3+} ion concentration as found from XPS results. The fact that the M_S values in doped CeO_2 nanoparticles are more than those obtained from undoped CeO_2 may be due to the formation of ferromagnetic clusters or from secondary magnetic phases of Co. However, it is known that phases of CaCO_3 , CaO or SrCO_3 do not show any ferromagnetism [33]. Similar behavior has also been reported for FM from impurity phases in doped CeO_2 systems as described in previous work [34, 35]. However, the highest M_S measured in doped CeO_2 materials was obtained for an optimal $\text{Ce}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ concentration which depends on the type of dopants and their doping concentrations, i.e., 10 at.% Gd^{3+} [36], 15 at.% Pr^{3+} [30], 5 at.% $\text{Sm}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ [11] or 4 at.% Mg^{2+} [20], 30 wt% Co^{2+} [31], 8 at.% Fe^{3+} [32], 8 at.% Mn^{2+} [10], 5 at.% $\text{Co}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ [12] or 3 at.% $\text{Co}^{2+}/10$ at.% Y^{3+} [37].

4. Conclusions

Face-centered cubic CeO₂ and co-doped CeO₂ materials have been successfully prepared by the polymer pyrolysis method. XRD, Raman and TEM characterization showed the CeO₂ phase with average crystallite sizes in the samples ranging between 7 ± 0.2 and 9 ± 0.2 nm. XANES and XPS results confirmed the presence of Ce³⁺, Ce⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ ions and also oxygen vacancies as the main constituents in undoped and co-doped CeO₂ nanoparticles. EXAFS measurements at the Ce L-edge showed no difference in the local structures around Ce ions when Co²⁺ was co-doped with Sr²⁺ and Ca²⁺ ions, suggesting a possible substitution limit for dopant ions in the CeO₂ host. The RT-FM behavior as measured by VSM show that in undoped CeO₂ nanoparticles it is thought to be induced by oxygen vacancies in accordance with the FCE model. Co-doped CeO₂ nanoparticles had the highest M_S at 10 kOe of 0.016 emu/g and higher than that of doped CeO₂ corresponding to low percentage of Ce³⁺ concentration.

Acknowledgments

This work was supported financially by the Thailand Research Fund (Grant No. TRG6080019). The authors would like to thank the SUT-NANOTEC-SLRI Joint Research Facility, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand for use of their XAS and XPS facility and the Department of Physics, Khon Kaen University, for providing the VSM facilities.

References

- [1] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, Ferromagnetism in Co doped CeO_2 ; observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 142511.
- [2] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Q.Y. Wen, Y.X. Li, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism of Co-doped CeO_2 thin films on Si(111) substrates, *Chinese Physics Letters* 24 (2007) 218–221.
- [3] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V.H. Etgens, D.H. Mosca, Room temperature ferromagnetism of Co doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ diluted magnetic oxide: effect of oxygen and anisotropy, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 062510.
- [4] Q.Y. Wen, H.W. Zhang, Y.Q. Song, Q.H. Yang, H. Zhu, J.Q. Xiao, Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO_2 powders, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 246205.
- [5] A. Thurber, K.M. Reddy, V. Shutthanandan, M.H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, A. Punnoose, Ferromagnetism in chemically synthesized CeO_2 nanoparticles by Ni doping, *Physical Review B* 76 (2007) 165206.
- [6] C. Xia, C. Hua, P. Chen, B.Wan, X. He, Y. Tian, Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO_2 nanorods, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 794–798.
- [7] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Y.L. Liu, Y.X. Li, L.R. Shah, J.Q. Xiao, Annealing effects on the ferromagnetism of $\text{Ce}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$ compounds, *Physica B* 405 (2010) 2530–2533.
- [8] P.C.A. Brito, D.A.A. Santos, J.G.S. Duque, M.A. Macêdo, Structural and magnetic study of Fe-doped CeO_2 , *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 1821–1825.

- [9] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Characterization of Sm-doped CeO₂ nanoparticles and their magnetic properties, *Physica B* 485 (2016) 14–20.
- [10] F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, A.A. Al-Ghamdi, Y. Losovyj, L.M. Bronstein, W.E. Mahmoud, A novel recipe to improve the magnetic properties of Mn doped CeO₂ as a room temperature ferromagnetic diluted metal oxide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 360 (2014) 73–79.
- [11] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Modification of Ce valence states by Sm/Sr co-doping of CeO₂ nanoparticles for improved magneto-electrochemical properties, *Materials and Design* 108 (2016) 27–33.
- [12] R.N. Bharathi, S. Sankar, Effects of transition metal element (Co, Fe, Ni) codoping on structural, optical and magnetic properties of CeO₂:Er nanoparticles, *Superlattices and Microstructures* 123 (2018) 37–51.
- [13] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, S. Maensiri, Polymerpyrolysis synthesis and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles, *Physica B* 476 (2015) 55–60.
- [14] S. Phokha, S. Hunpratub, S. Pinitsoontorn, B. Putasaeng, S. Rujirawat, S. Maensiri, Structure, magnetic, and dielectric properties of Ti-doped LaFeO₃ ceramics synthesized by polymer pyrolysis method, *Materials Research Bulletin* 67 (2015) 118–125.
- [15] S. Phokha, J. Klinkaewnarong, S. Hunpratub, K. Boonserm, E. Swatsitang, S. Maensiri, Ferromagnetism in Fe-doped MgO nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 33–39.
- [16] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, B. Usher, A. Bootchanont, S. Maensiri, P. Chindaprasirt, Characterization and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 664 (2016) 792–797.

- [17] F. Xin-Yi, G. Jia-Xiu, W. Xin-Ru, X. Ming-Yang, C. Ying-Hao, Y. Shan-Dong, Enhancing performance of Co/CeO₂ catalyst by Sr doping for catalytic combustion of toluene, *Applied Surface Science* 445 (2018) 145-153.
- [18] G. Zhang, Y. Li, Z. Hou, J. Xv, Q. Wang, Y. Zhang, Research on the synergistic doped effects and the catalysis properties of Cu²⁺ and Zn²⁺ co-doped CeO₂ solid solutions, *Journal of Solid State Chemistry* 264 (2018) 148-155.
- [19] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, Structure and Magnetic Properties of Monodisperse Fe³⁺-doped CeO₂ Nanospheres, *Nano-Micro Letters* 5(4) (2013) 223-233.
- [20] X. Ma, P. Lu, P. Wu, Structural, optical and magnetic properties of CeO₂ nanowires with nonmagnetic Mg²⁺ doping, *Journal of Alloys and Compounds* 734 (2018) 22-28.
- [21] L.E. Go'mez, J.F. Mu' nera, B.M. Sollier, E.E. Mir'o, A.V. Boix, Raman in situ characterization of the species present in Co/CeO₂ and Co/ZrO₂ catalysts during the COPrO_x reaction, *International journal of hydrogen energy* 41 (2016) 4993-5002
- [22] B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron shaped nanocrystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (2017) 837–841.
- [23] S. Phokha, S. Hunpratub, N. Chanlek, S. Sonsupap, S. Maensiri, Synthesis, characterization and electrochemical performance of carbon/Ni-doped CeO₂ composites, *Journal of Alloys and Compounds* 750 (2018) 788-797.
- [24] M. Yan, T. Mori, J. Zou, F. Ye, D.R. Ou, J. Drennan, TEM and XPS analysis of Ca_xCe_{1-x}O_{2-y} (x = 0.05–0.5) as electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Acta Materialia* 57 (2009) 722–731.
- [25] C. Zhang, F. Meng, L. Wang, Controlled synthesis and magnetic properties of bowknot-like CeO₂ microstructures by a CTAB-assisted hydrothermal method, *Materials Letters* 119 (2014) 1–3.

- [26] F. Meng, C. Zhang, Z. Fan, J. Gong, A. Li, Z. Ding, H.M. Zhang, G. Wu, Hydrothermal synthesis of hexagonal CeO₂ nanosheets and their room temperature ferromagnetism, *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 1013–1021.
- [27] F. Meng, L. Wang, J. Cui, A. Li, H. Tang, Experimental and theoretical investigations of the origin of magnetism in undoped CeO₂, *Science of Advanced Materials* 7 (4) (2015) 663–669.
- [28] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, *Physical Review B* 74 (2016) 161306(R).
- [29] F. Abbas, T. Jan, J. Iqbal, M.S.H. Naqvi, Fe doping induced enhancement in room temperature ferromagnetism and selective cytotoxicity of CeO₂ nanoparticles, *Current Applied Physics* 15 (2015) 1428-1434.
- [30] N. Paunovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, R. Scurtu, S. Askrabic, M. Prekajski, B. Matovic, Z.V. Popovic, Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals, *Nanoscale* 4 (2012) 5469-5476.
- [31] Z. Yang, Z. Zhao, J. Yu, J. Li, Z. Ren, S. Ma, S. Ren, G. Yu, Effect of Co substitution and magnetic field on the morphologies and magnetic properties of CeO₂ nanoparticles, *Ceramics International* 45 (2019) 11927-11933.
- [32] M. El-Hagary, E.R. Shaaban, S.H. Moustafa, G.M.A. Gad, The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO₂ nanoparticles, *Solid State Sciences* 91 (2019) 15-22.
- [33] X. Chen, G. Li, Y. Su, X. Qiu, L. Li, Z. Zou, Synthesis and room-temperature ferromagnetism of CeO₂ nanocrystals with nonmagnetic Ca²⁺ doping, *Nanotechnology* 20 (2009) 115606.
- [34] M. S. Seehra, S. Suri, V. Singh, Effects of Cu doping on the magnetism of CeO₂ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 07B516.

- [35] J.M.A. Almeida, P.E.C. Santos, L.P. Cardoso, C.T. Meneses, A simple method to obtain Fe-doped CeO₂ nanocrystals at room temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 327 (2013) 185-188.
- [36] G.R. Li, D.L. Qu, L. Arurault, Y.X. Tong, Hierarchically porous Gd³⁺-doped CeO₂ nanostructures for the remarkable enhancement of optical and magnetic properties, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 1235–1241.
- [37] S. Yuan-Qiang, Z. Huai-Wu, W. Qi-Ye, Z. Hao, J.Q. Xiao, Additional Y³⁺ doping effect on ferromagnetism of Ce_{0.97}Co_{0.03}O_{2-δ} Compounds, *Chinese Physics Letters* 25 (2008) 1106-1109.

Captions for the figures

Figure 1 Refined XRD patterns obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C (a) CeO₂ (b) Co-CeO₂, (c) Co/Sr-CeO₂ and (d) Co/Ca-CeO₂. The bars along the horizontal axis show expected peak positions for the dominant reflections expected from cubic CeO₂.

Figure 2 Raman spectra obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C (a) CeO₂ (b) Co-CeO₂, (c) Co/Sr-CeO₂ and (d) Co/Ca-CeO₂.

Figure 3 TEM images with selected-area electron diffraction (SAED) patterns obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C (a) CeO₂ (b) Co-CeO₂, (c) Co/Sr-CeO₂ and (d) Co/Ca-CeO₂.

Figure 4 XANES spectra (a-c) and corresponding first derivative plots (d-f) at the Ce L-edge (a, d), the Co K-edge (b, e) and the Sr L-edge (c, f) for co-doped CeO₂ samples.

Figure 5 Fourier transform at the Ce L-edge (left) and the corresponding $k^2(\chi(k))$ plot (right) from experiment (dotted line) and a fitted curve (solid line).

Figure 6 XPS spectra in the vicinity of the Ce 3d and O 1s peaks obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C (a) CeO₂ (b) Co-CeO₂, (c) Co/Sr-CeO₂ and (d) Co/Ca-CeO₂.

Figure 7 XPS spectra in the vicinity of the Sr 3d and Ca 2p peaks obtained from Co/Sr-CeO₂ (left) and Co/Ca-CeO₂ (right).

Figure 8 Room temperature M-H curves obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C.

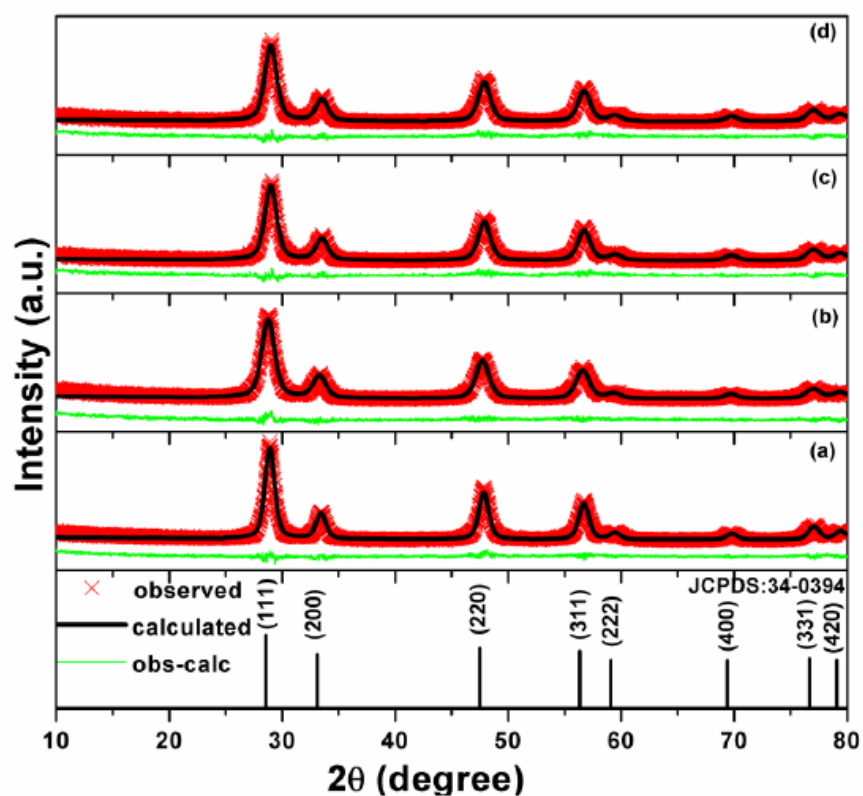


Figure 1 Refined XRD patterns obtained from co-doped CeO_2 samples calcined at 600°C (a) CeO_2 (b) Co-CeO_2 , (c) Co/Sr-CeO_2 and (d) Co/Ca-CeO_2 . The bars along the horizontal axis show expected peak positions for the dominant reflections expected from cubic CeO_2 .

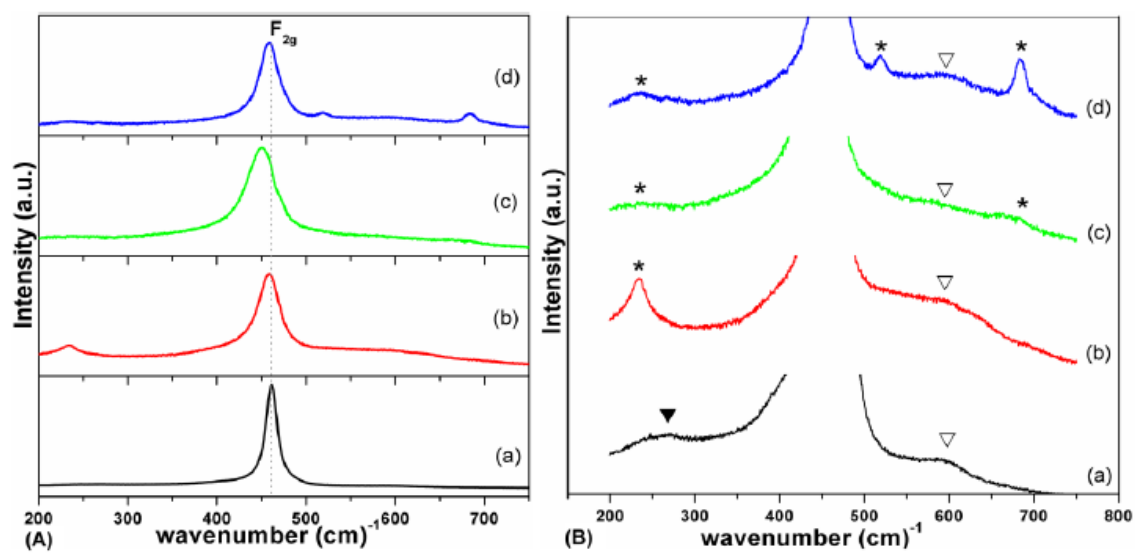


Figure 2 Raman spectra obtained from co-doped CeO_2 samples calcined at 600°C (a) CeO_2 (b) Co-CeO_2 , (c) Co/Sr-CeO_2 and (d) Co/Ca-CeO_2 .

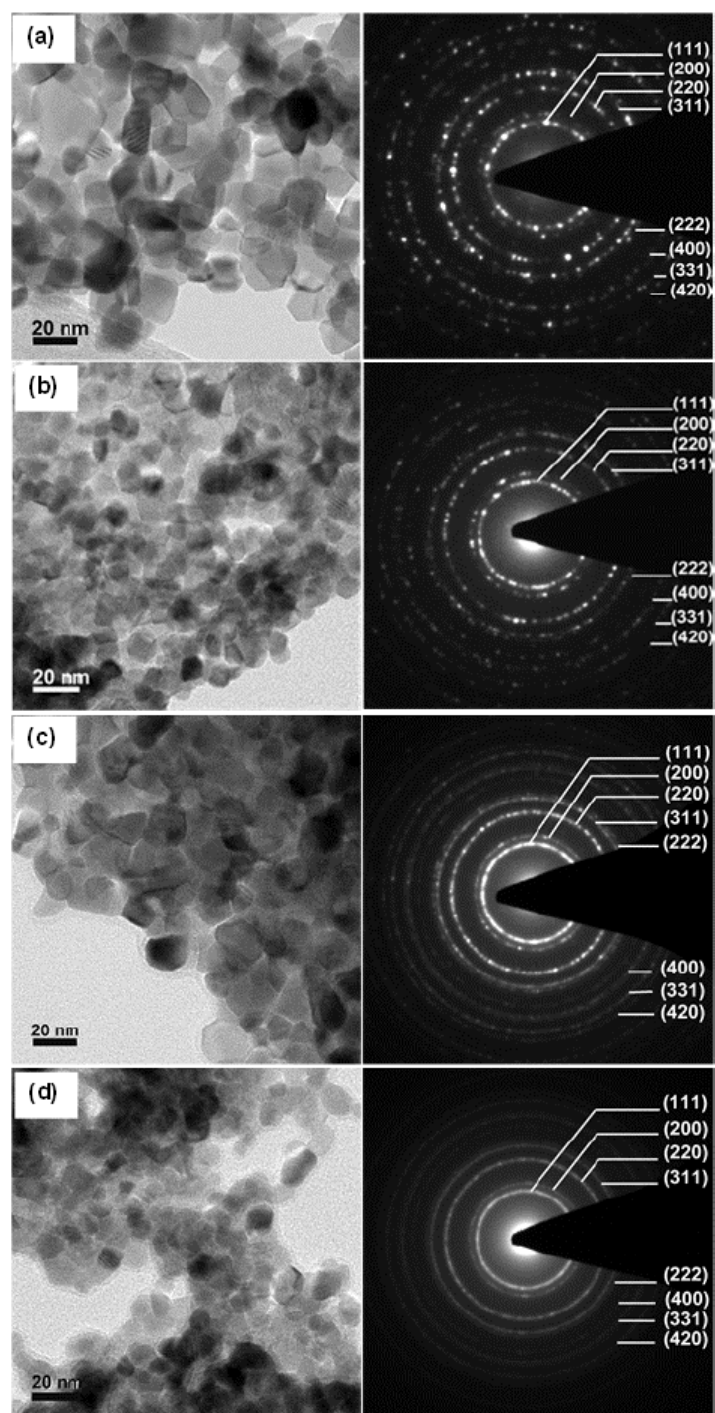


Figure 3 TEM images with selected-area electron diffraction (SAED) patterns obtained from co-doped CeO_2 samples calcined at 600°C (a) CeO_2 (b) Co-CeO_2 , (c) Co/Sr-CeO_2 and (d) Co/Ca-CeO_2 .

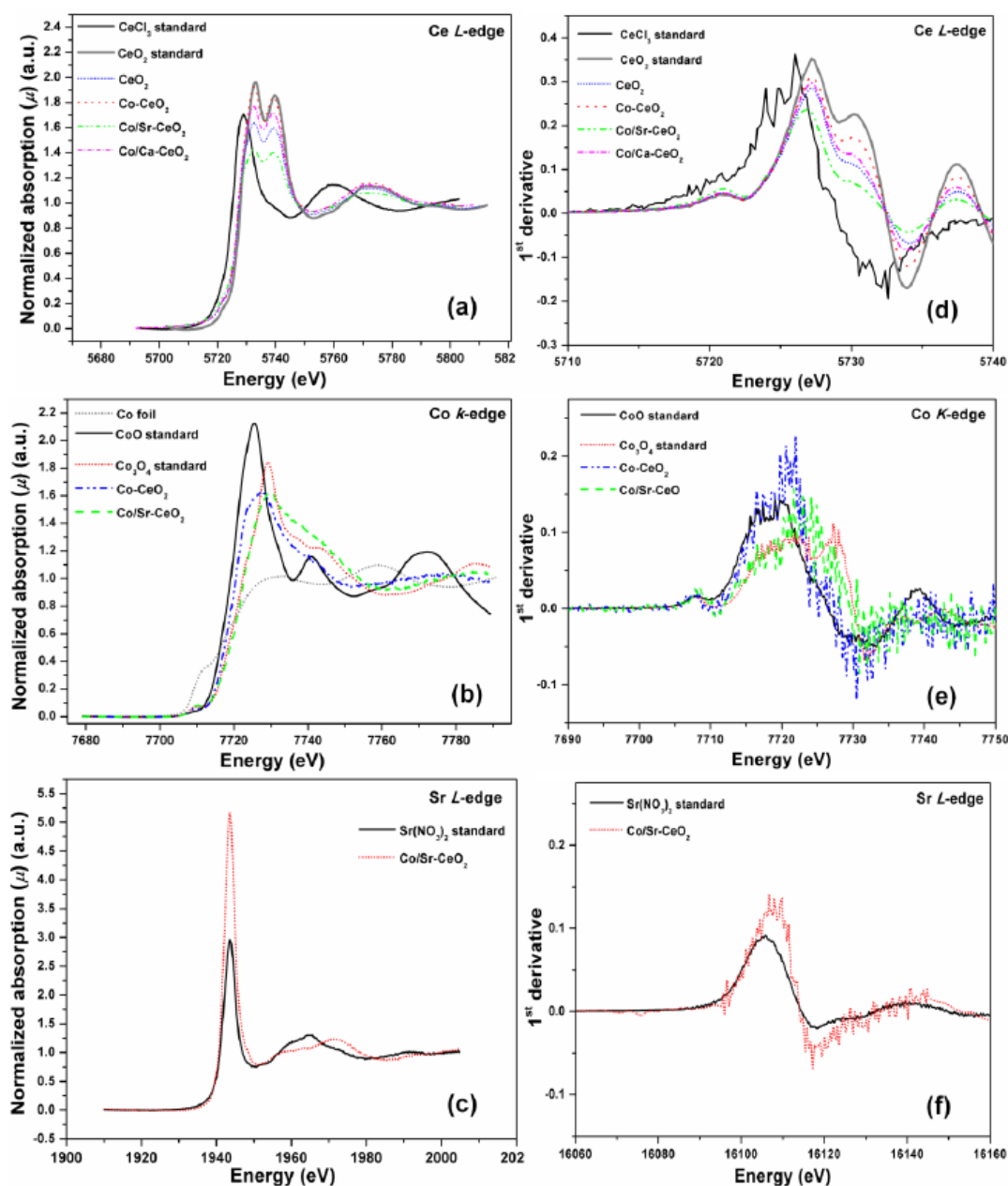


Figure 4 XANES spectra (a-c) and corresponding first derivative plots (d-f) at the Ce L-edge (a, d), the Co K-edge (b, e) and the Sr L-edge (c, f) for co-doped CeO_2 samples.

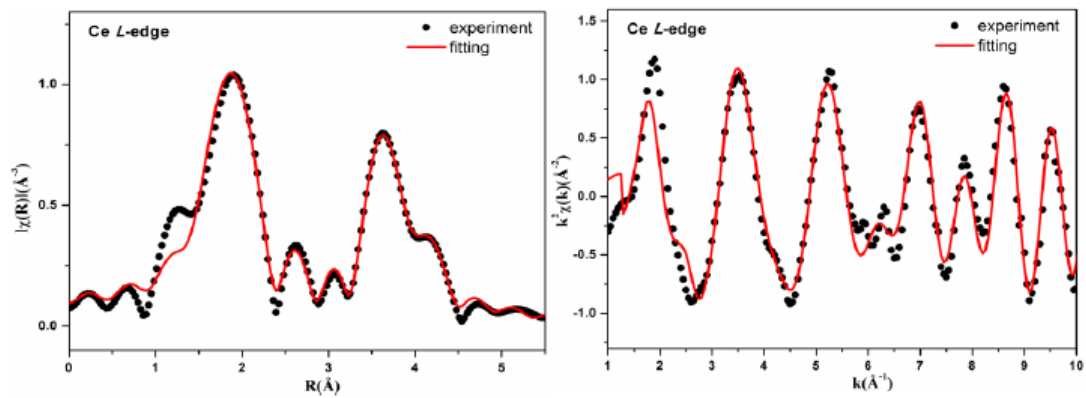


Figure 5 Fourier transform at the Ce L-edge (left) and the corresponding $k^2(\chi(k))$ plot (right) from experiment (dotted line) and a fitted curve (solid line).

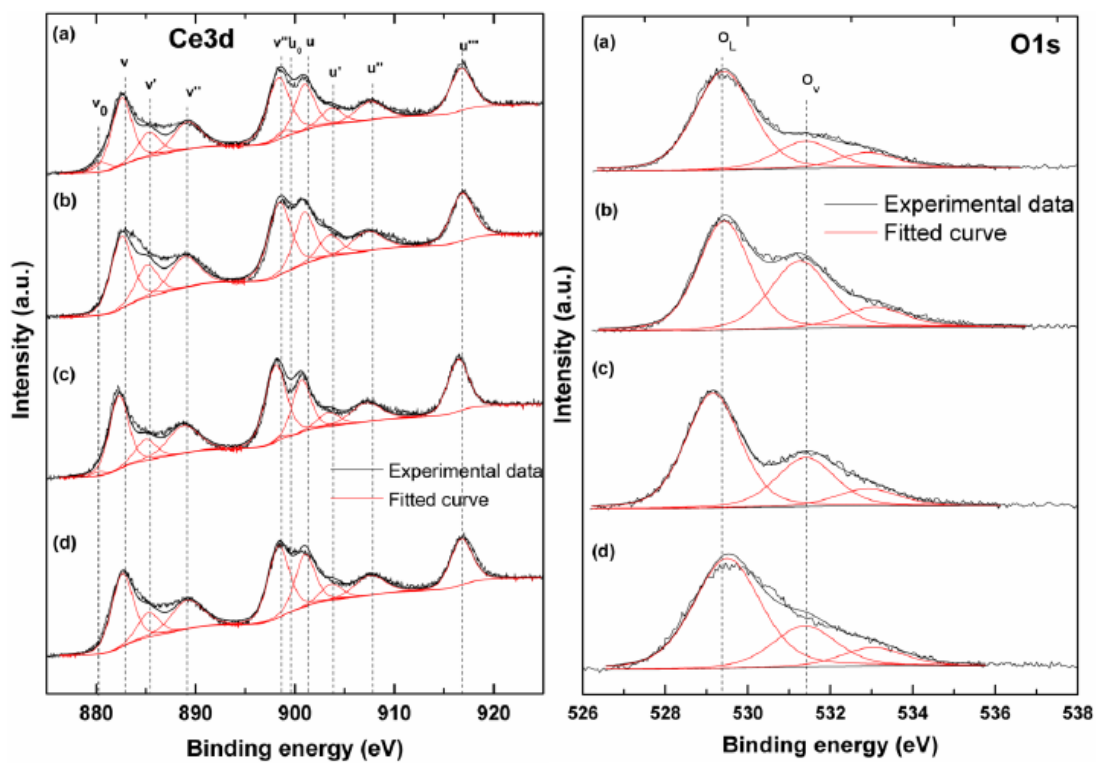


Figure 6 XPS spectra in the vicinity of the Ce 3d and O 1s peaks obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C (a) CeO₂ (b) Co-CeO₂, (c) Co/Sr-CeO₂ and (d) Co/Ca-CeO₂.

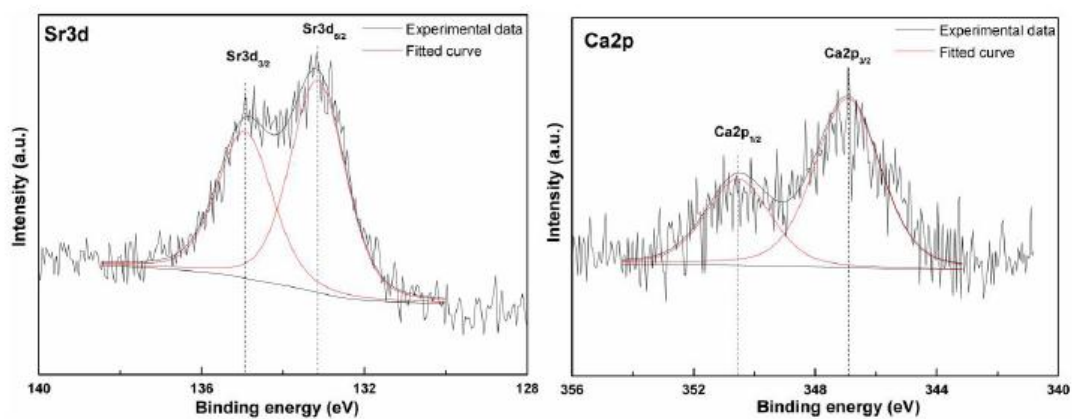


Figure 7 XPS spectra in the vicinity of the Sr 3d and Ca 2p peaks obtained from Co/Sr-CeO₂ (left) and Co/Ca-CeO₂ (right).

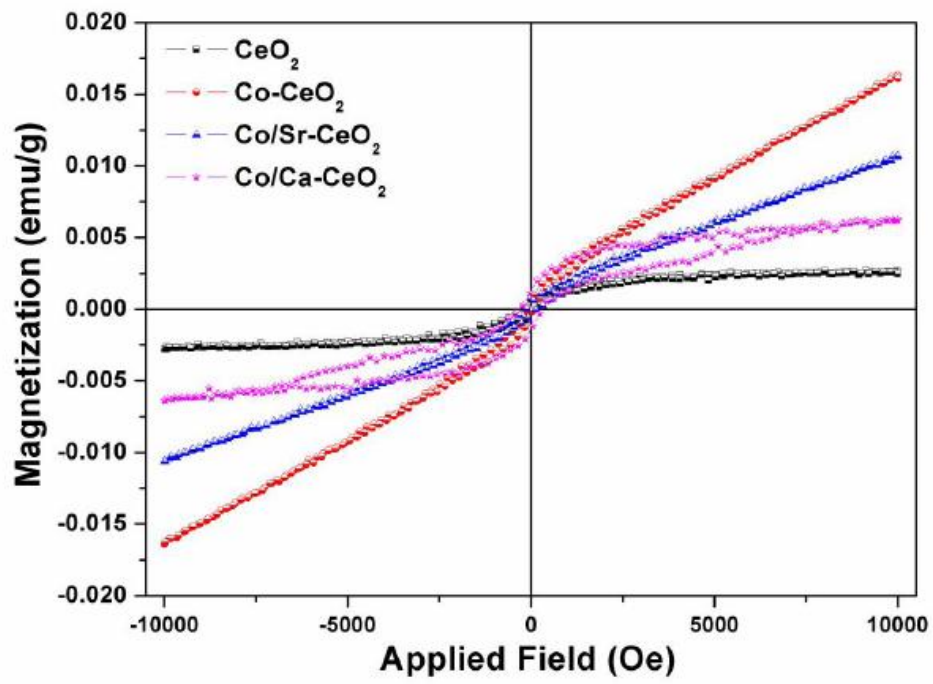


Figure 8 Room temperature M-H curves obtained from co-doped CeO₂ samples calcined at 600°C.

Table 1 Parameters obtained from XRD, magnetic and EXAFS measurements made on co-doped CeO₂ samples.

Parameter	CeO ₂	Co-CeO ₂	Co/Sr-CeO ₂	Co/Ca-CeO ₂
XRD refinement				
<i>D</i> (nm)	9 ± 0.2	7 ± 0.1	7 ± 0.2	7 ± 0.2
<i>a</i> (Å)	5.414(2)	5.408(3)	5.426(3)	5.422(3)
Volume (Å ³)	158.66	158.15	159.70	159.4
GOF (χ^2)	1.1	1.0	1.0	0.9
Rwp (%)	13.1	11.8	12.6	7.2
Rp (%)	9.3	8.6	9.5	5.6
EXAFS refinement at Ce				
<i>L</i>-edge				
R-factor (%)	2.03	1.70	4.36	3.26
ΔR (Å)				
Ce → O1	-0.03(1)	-0.034(4)	-0.037(6)	-0.029(7)
Ce → Ce1	0.01(1)	0.005(5)	0.009(7)	0.014(8)
Ce → O2	-0.09(4)	-0.12(3)	-0.09(3)	-0.09(3)
σ^2 (Å ²)				
Ce → O1	0.006(2)	0.0037(8)	0.005(1)	0.006(1)
Ce → Ce1	0.004(1)	0.0036(6)	0.0040(7)	0.0047(9)
Ce → O2	0.013(7)	0.021(8)	0.019(9)	0.017(8)
Ce → others	0.008(10)	0.010(9)	0.006(9)	0.006(9)
Magnetic properties				
<i>M_S</i> (emu/g)	0.0026	0.016	0.011	0.006
<i>M_R</i> (emu/g)	0.0007	0.0006	0.0004	0.0014
<i>H_C</i> (Oe)	250	88	130	315

Table 2 Gaussian fits to peaks in the XPS spectra obtained from co-doped CeO₂ samples.

Parameter	Samples			
	CeO ₂	Co-CeO ₂	Co/Sr-CeO ₂	Co/Ca-CeO ₂
Peak Position (eV)				
Ce ⁴⁺ : v/v ^{II} /v ^{III}	882.5/889.1/ 898.3	882.5/888.8/898.4	882.2/888.7/898.0	882.6/889.1/898.3
: u/u ^{II} /u ^{III}	900.9/ 907.5/ 916.7	900.9/907.3/916.8	900.6/907.1/916.4	901/907.5/916.7
Ce ³⁺ : v ₀ /v [′]	880.4/ 885.3	880.4/885.1	880.3/884.9	880.2/885.2
: u ₀ /u [′]	898.8/ 903.7	898.8/903.5	898.7/903.4	898.7/903.6
Sr ²⁺	-	-	133.1/134.9	-
Ca ²⁺	-	-	-	346.9/350.5
Oxygen in lattice (O _L)	529.4	529.4	529.2	529.5
Oxygen vacancy (O _V)	531.4	531.3	531.4	531.4
Oxygen hydroxyl (O _H)	532.9	533.1	532.9	533.0
Relative area				
Ce ⁴⁺ : v/v ^{II} /v ^{III}	17319/9589/17999	22434/12884/23888	13110/8125/15310	217324/12677/2123
: u/u ^{II} /u ^{III}	11546/6393/12000	14956/8590/15925	8740/5417/10207	14488/8451/14154
Ce ³⁺ : v ₀ /v [′]	2133/6737	188/10214	528/4157	39/7383
: u ₀ /u [′]	1422/4491	126/6809	352/2771	26/4922
Sr ²⁺	-	-	1253/877	-
Ca ²⁺	-	-	-	1317/658
O _L	12823	12775	10270	14994
O _V	3653	8958	4738	5272
O _H	2124	2879	1803	2334
Percentage of Ce ⁴⁺ (%)	83.5	85.0	88.6	95.6
Percentage of Ce ³⁺ (%)	16.5	15.0	11.4	4.4