คุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีซิเตรตเจล

ปริญญานิพนธ์

ของ

สุพรรณา อ่อนน้อม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2551

คุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีซิเตรตเจล

ปริญญานิพนธ์

ของ

สุพรรณา อ่อนน้อม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2551

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

คุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีซิเตรตเจล

บทคัดย่อ

ของ

สุพรรณา อ่อนน้อม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
พฤษภาคม 2551

สุพรรณา อ่อนน้อม. (2551). *คุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีการซิเตรตเจล.* ปริญญานิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ:บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: รองศาสตราจารย์ ดร.พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ รองศาสตราจารย์ ดร.พิชญ์ ศุภผล

การศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีซิเตรตเจล เริ่มต้นด้วยการเตรียมผงของลิเทียมไนโอเบทโดยใช้ลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) ไนโอเบียมฟลูออไรด์ (NbF_5) กรดซิตริก และกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เป็นสารตั้งต้น ขบวนการซิเตรตเจลเริ่มตั้งแต่ละลายผงของลิเทียมไนโอเบทโดยใช้ลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) ด้วยน้ำกลั่น จนได้สารลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) หลังจากนั้นละลายไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ที่อุ่นบนอ่างน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง สารที่ได้หลังจากผสมคือ ไนโอเบียมฟลูออไรด์ (NbF_5) สุดท้ายนำลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ไนโอเบียมฟลูออไรด์ (NbF_5) และกรดซิตริกมาผสมกันและให้ความร้อนจนกระทั่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สารละลายที่ได้หลังจากการผสมแล้วจะเริ่มรวมตัวมีลักษณะเป็นเจลสีเหลืองอ่อน เมื่อได้เจลแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 550 – 700 องศาเซียลเซียส เฟสและองค์ประกอบทางเคมีของสารที่ได้ถูกศึกษาโดย เครื่อง XRD EDX และทำการศึกษาคุณลักษณะเชิงคุณภาพของผงลิเทียมไนโอเบทโดยใช้ FTIR TEM และ SEM จากการศึกษาพบว่าที่อุณภูมิการเผา 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของลิเทียมไนโอเบทที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร

CHARACTERIZATION OF $LiNbO_3$ POWDER PREPARED BY CITRATE GEL METHOD

AN ABSTRACT

BY

SUPANNA ONNOM

Presented in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Master of Science Degree in Physics

at Srinakharinwirot University

May 2008

Supanna Onnom. (2008). *Characterization of LiNbO3 powder prepared by Citrate gel method*. Master thesis, M.Sc. (physics). Bangkok:Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Assoc. Prof.Dr.Phongkaw Udomsamuthirun, Assoc. Prof.Dr.Pit Supaphol

Lithium niobate powder ($LiNbO_3$) were synthesized by citrate gel method using $LiNO_3$, Nb_2O_5, citric acid and HF as beginning materials. $LiNO_3$ was dissolved in distilled water that activated into LiOH. Nb_2O_5 was dissolved in minimum amount of HF at 37^0C for 20 h. that activated into NbF_5. Then citric acid, LiOH, and NbF_5 was mixed in stoichiometric ratio. On heating at 100^0C for 3-4 h. a yellowish gel was formed. Lithium niobate powders were obtained after calcinating at 550-700^0C. The effect of calcinating temperature at various temperature ranging from 550^0C to 700^0C were investigated. The phase and chemical composition of the synthesized powders were characterized using XRD EDS. FTIR TEM and SEM are used to characterize the quality of the obtained $LiNbO_3$ powder. We found that the pure Lithium niobate phase was found when the calcination temperature at 650^0C with averaged particle size of 100 nm.

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง
คุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมโดยวิธีการซิเตรตเจล
ของ
สุพรรณา อ่อนน้อม

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญสิริ จีระเดชากุล)
วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. 25.....

คณะกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์

..... ประธาน
(รองศาสตราจารย์ ดร.พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิชญ์ ศุภผล)

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

..... ประธาน
(อาจารย์ ดร.สิริ สิรินิลกุล)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิชญ์ ศุภผล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.หทัยกานต์ มนัสปิยะ)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ ด้วยความช่วยเหลือจาก ร.ศ.พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำช่วยเหลือตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ดร. ดวงมณี ว่องรัตนะไพศาล และ รศ.ดร.พิชญ์ ศุภผล ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการแก้ไขปัญหาและข้อบกพร่องต่างๆ ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย ผู้วิจัยซาบซึ้งและขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ดร. อโนชา หมั่นภักดี ที่คอยให้คำปรึกษา แนะนำช่วยเหลือมาโดยตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร หทัยกานต์ มนัสปิยะ และ ดร. สิริ สิรินิลกุล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นคณะกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำและแก้ไขเพิ่มเติมทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชาตลอดระยะเวลาของการศึกษาในสถาบันแห่งนี้

ขอขอบคุณธัญนพ นิลกำจรและ คุณเสริมสุข รัดเร่ง ที่คอยให้ความช่วยเหลือและแนะนำเกี่ยวกับอุปกรณ์การวิจัยต่างๆ เสมอมาด้วยดี

ขอบคุณ คุณสุภัทรสิริ สอนเครือ นายศุภฤกษ์ พยุงธรรมที่ให้ความช่วยเหลือต่างๆในการทำงานวิจัยครั้งนี้ และขอบคุณนิสิตรุ่นพี่และรุ่นน้องปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ทุกท่าน ที่ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและสร้างบรรยากาศทางวิชาการที่ดีตลอดมา

ท้ายสุดนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา และญาติๆ ของผู้วิจัยที่ส่งเสริมและสนับสนุนในทุกๆ เรื่องและเป็นกำลังใจให้มาโดยตลอด

สุพรรณา อ่อนน้อม

สารบัญ

บทที่ หน้า

1 บทนำ……...1

ความมุ่งหมายของงานวิจัย……..…….....12

ความสำคัญของงานวิจัย……..……..12

ขอบเขตของงานวิจัย……...12

นิยามศัพย์……13

2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……..……...…..14

ด้านทฤษฎี……..…….....14

เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ……14

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทคนิคสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย.....……15

รามานสเปกโทรสโกปี……15

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี……..…..19

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน……..…...23

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด……..…….24

ด้านเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……..……26

การเตรียม และการศึกษาลิเทียมไนโอเบท……..…..26

3 วัสดุ อุปกรณ์ และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย……..……..36

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย……36

สถานที่ดำเนินงานวิจัย……36

การดำเนินงานวิจัย……..36

การคำนวณเพื่อหาอัตราส่วนในการเตรียมสารลิเทียมไนโอเบท……...36

การเตรียมสารลิเทียมไนโอเบท……38

การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและลักษณะของไดโพลไฟฟ้าของลิเทียมไนโอเบท……39

สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง……..39

4 ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ข้อมูล……..40

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)……41

ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟส……41

การคำนวณขนาดผลึก……44

สารบัญ(ต่อ)

บทที่ หน้า

4(ต่อ) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย……46

ผลการวิเคราะห์ลักษณะของไดโพลไฟฟ้าด้วยเทคนิควิธีรามานสเปกโทรสโกปี……..49

ผลการวิเคราะห์ลักษณะของไดโพลไฟฟ้าด้วยเทคนิควิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี……50

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน……52

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด……54

5 สรุป อภิปราย และข้อเสนอแนะ……..55

สรุปผลการทดลอง……55

อภิปรายผลการทดลอง……..……56

ข้อเสนอแนะ……..……56

บรรณานุกรม.....57

ประวัติย่อผู้วิจัย.....59

บัญชีตาราง

ตาราง หน้า

1 พารามิเตอร์เซลล์หน่วยที่อุณหภูมิห้องของลิเทียมไนโอเบท (เฟสเฟร์โรอิเล็กตริก) ที่แกนอ้างอิงต่างกัน....10

2 สมบัติบางประการของลิเทียมไนโอเบท....11

3 ช่วงคลื่นและจำนวนคลื่นของอินฟาเรดในย่านต่างๆ....19

4 เงื่อนไขต่างๆ ในการสังเคราะห์สารประกอบ $LiNbO_3$ 40

5 โครงสร้างผลึก (Crystal structure) และค่าคงที่ผลึก (Lattice parameter) ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ....42

6 พีคที่เกิดขึ้นทั้งหมดของ $LiNbO_3$ อุณหภูมิในการเผา650°C....43

7 ปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีของอัตราส่วนของ $LiNbO_3$....46

8 % ต่อ atomic weight ของธาตุ Nb O และ F....47

9 พันธะที่เกิดจาก FTIR ของสารตัวอย่าง....50

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ หน้า

1 การแบ่งประเภทของผลึกหรือวัสดุ....2

2 สภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบผลทางตรง (direct effect) เมื่อให้แรงเชิงกล กับวัสดุ ทำให้เกิดประจุไฟฟ้า โดยที่เครื่องหมายของประจุขึ้นอยู่กับว่าเป็นแรงกด หรือแรงยืด....4

3 สภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ (converse effect) เมื่อให้สนามไฟฟ้า กับวัตถุ จะเกิดแรงเชิงกลทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดรูปร่างของวัสดุ โดยที่การยืด (b) หรือหด (c) ของวัสดุขึ้นกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุ....5

4 โครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทโดยมีเซลล์หน่วยเฮกซะโกนัล (Hexagonal) แสดงเป็นเค้าโครง ใน (a) เฟสพาราอิเล็กตริก (b) เฟสเฟร์โรอิเล็กตริก 8

5 เซลล์หน่วยเฮกซะโกนัลของเฟร์โรอิเล็กตริกลิเทียมไนโอเบท(เส้นบาง) ที่ภายในเซลล์หน่วยประกอบด้วยรอมโบฮีดรัล 3 เซลล์ (เส้นหนา) โดยให้อะตอมสีดำเข้มแทนเซลล์หน่วยของรอมโบฮีดรัล พร้อมทั้งพารามิเตอร์แลตทิซทั้งสี่ 9

6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์....14

7 ความแตกต่างของเลขคลื่นของการกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสโตกและการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน 16

8 ทิศทางเดินของลำแสงในอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ในเครื่อง FTIR....22

9 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM....25

10 แสดงผล XRD ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง ลิเทียมไนเตรต และไนโอเบียมออกไซด์ (a) ที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมง (b) ที่อุณหภูมิ 550°C นาน 2 ชั่วโมง.....26

11 แสดงผล SEM ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิเทียมไนเตรต และไนโอเบียมออกไซด์ (a) ที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคประมาณ 0.3-1 μm (b) ที่อุณหภูมิ 550°C นาน 2 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคที่ได้มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดเล็ก ประมาณ 200 nm 27

12 ผล XRD ของลิเทียมไนโอเบทในระดับนาโน....28

13 ผล TEM โดย (a) และ(b) ใช้การกระเจิงของอิเล็กตรอน....29

14 ผลอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)....30

15 แสดงผลรามานสเปกโทรสโกปี (RS)....31

บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

16 ผล XRD ของ ผลึก LN ที่อุณหภูมิ
(a) 400°C (เส้นที่มีเครื่องหมาย(*) สอดคล้องกับพีคของ Nb_2O_5 and เส้นที่มีเครื่องหมาย (+) จะสอดคล้องกับพีคของ Li_2CO_3) และ
(b) ที่อุณหภูมิ 700°C จะพบพีคที่สอดคล้องกับลิเทียมไนโอเบท.....33
17 ผล TEM ของผลึกลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิ 700°C.....34
18 ผล XRD ในการเปรียบเทียบของสารในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา.....41
19 ผล XRD ที่อุณหภูมิในการเผา 650°C ของสารตัวอย่าง LN3.....43
20 แสดงผลการทดลอง EDS โดย LN1 เผาที่อุณหภูมิ 550°C LN2 เผาที่อุณหภูมิ 600°C LN3 เผาที่อุณหภูมิ 650°C และ LN4 เผาที่อุณหภูมิ 700°C 48
21 สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ.....49
22 ผลการทดลองฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ.....51
23 แสดงผลการทดลอง TEM ของผงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิการเผา 650°C.....52
24 ผลการแสดงรูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน จาก TEM โดยแสดงระนาบที่เกิดขึ้นในผลึกของ LN3.....53
25 ผล SEM ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผา 650 องศาเซลเซียล.....54

บทที่ 1
บทนำ

ภูมิหลัง

การค้นพบปรากฏการณ์เฟร์โรอิเล็กทริก(Ferroelectrics) และเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectrics) ด้วยคุณสมบัติพิเศษต่างๆ ที่ทำให้นักวิทยาศาสตร์ไม่น้อยสนใจและต้องการนำความรู้ที่ได้จากการค้นพบในปรากฏการณ์นี้ไปประยุกต์ใช้พัฒนาและสร้างความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีใหม่ๆ ทำให้มีอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุที่มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นมากมาย

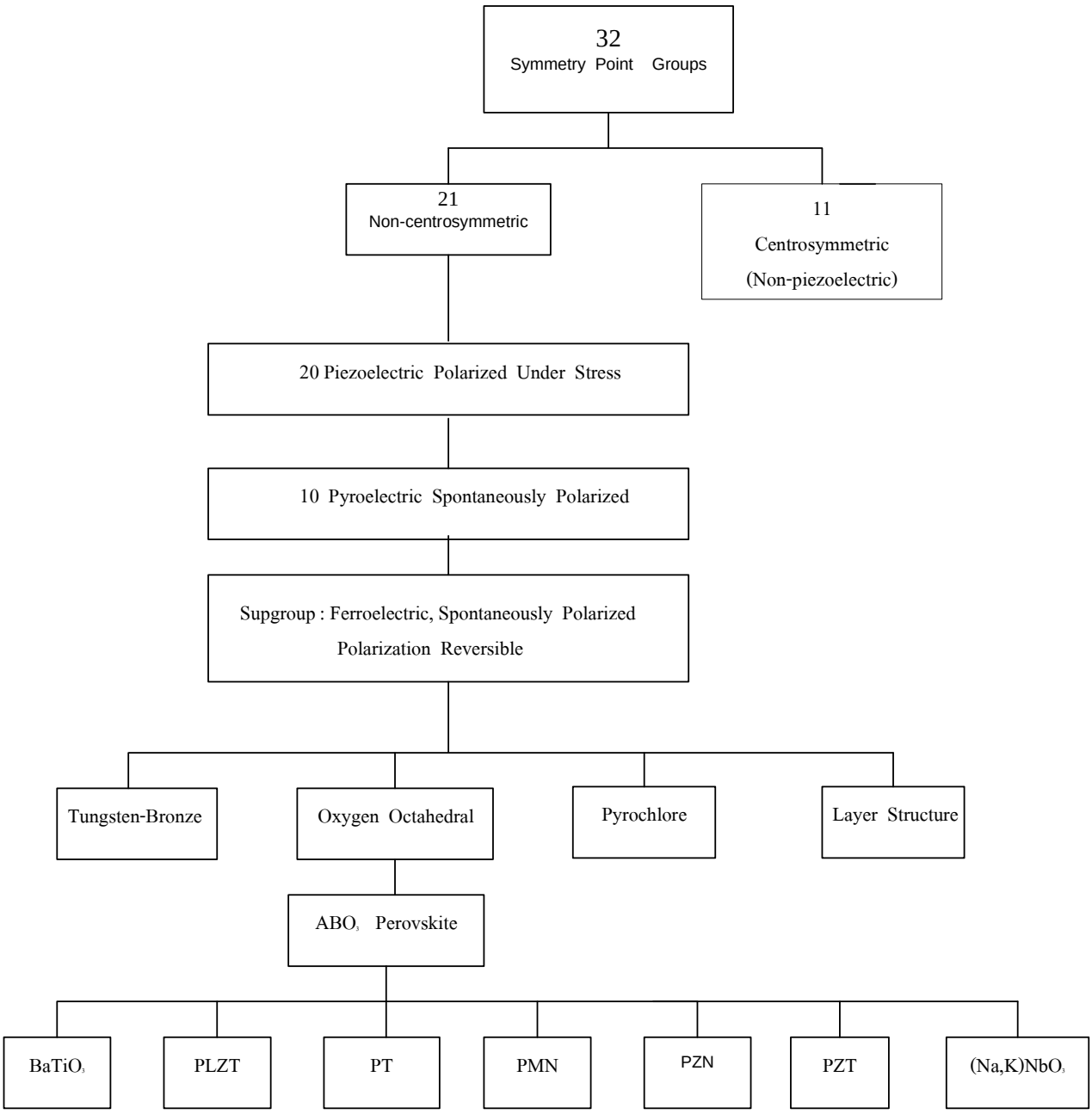
วัสดุที่บอกเล่าประวัติศาสตร์การค้นพบปรากฏการณ์เฟร์โรอิเล็กทริกได้ดีนั้น ก็คือ โรเชลล์ซอลต์ (Rochelle salt) หรือโซเดียมโพแทสเซียมทาร์เทรตเตตราไฮเดรต (Sodium potassium tartratetetrahydrate; $NaKC_4H_4O_64H_2O$) (Haertling. 1999:797) หรือที่เรียกกันว่า Rochelle salt ถูกค้นพบโดย Elie Seignette ในช่วงกลางปี ค.ศ. 1600 เป็นการเตรียมวัสดุชิ้นนี้ขึ้นมาเพื่อใช้ในทางการแพทย์ ในช่วงนี้ยังได้ มีการค้นพบคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ปรากฏขึ้นของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นครั้งแรก (Lines ;& Glass. 1997:7) การค้นพบปรากฏการณ์เฟร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกมีความน่าสนใจไม่น้อยไปกว่ากันซึ่งพอจะสรุปได้พอสังเขปดังนี้

ค.ศ. 1880 Jacques และ Pierre Curie (Haertling. 1999:798) ได้พบว่ามีวัสดุบางกลุ่มมีสภาพเพียโซอิเล็กทริก ในระหว่างการทดลองศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอร์ซ (Quartz) ซิงค์เบลน (Zincblande) ทัวมาลีน (Tourmaline) เป็นต้นซึ่งประจุดังกล่าวแปรผันกับแรงเค้น (Stress)

ค.ศ. 1882-1917 มีการประยุกต์ทางด้านเพียโซอิเล็กทริกได้เกิดขึ้น และได้มีการทดลองมากมายเกิดขึ้น และทำให้มีการแบ่งกลุ่มของผลึกออกเป็น 32 หมู่จุด (Point group) โดยมี 20 หมู่จุด (point group) ที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ดังแผนภาพประกอบที่ 1.1

ค.ศ. 1920-1940 ความสำเร็จในการประยุกต์ ใช้ทำเครื่องโซนาร์ (Sonar) จุดประกายของการวิจัยด้านพิโซอิเล็กทริกอย่างแพร่หลาย เช่น การค้นหาวัสดุอื่นๆ เพื่อเป็นตัวกลางให้คลื่นเหนือเสียงผ่าน ทำให้สามารถตรวจพบรอยแตกในเนื้อสารได้ และสามารถวัดความดันในการจุดระเบิดในเครื่องยนต์ได้ นอกจากนี้ยังเกิดการประยุกต์อุปกรณ์หลายชนิดขึ้นมากมาย เช่น ไมโครโฟนและตัวกรองสัญญาณ เป็นต้น

ค.ศ. 1940-1965 สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น และสหภาพโซเวียตรัสเซีย ได้สร้างกลุ่มวิจัยในการพัฒนาสมบัติของตัวเก็บประจุ (Capacitors) ในวัสดุเซรามิกที่มี ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) มากกว่า 100 เท่าของผลึกธรรมดา ทำให้วิทยาศาสตร์ทางด้านวัสดุได้เริ่มเกิดขึ้นโดยมีหัวข้อส่วนใหญ่ คือ การพัฒนากลุ่มแบเลียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริก ซึ่งต่อมากลายเป็นกลุ่ม PZT



ภาพประกอบ 1. แผนภาพแสดงการแบ่งประเภทของผลึกหรือวัสดุ

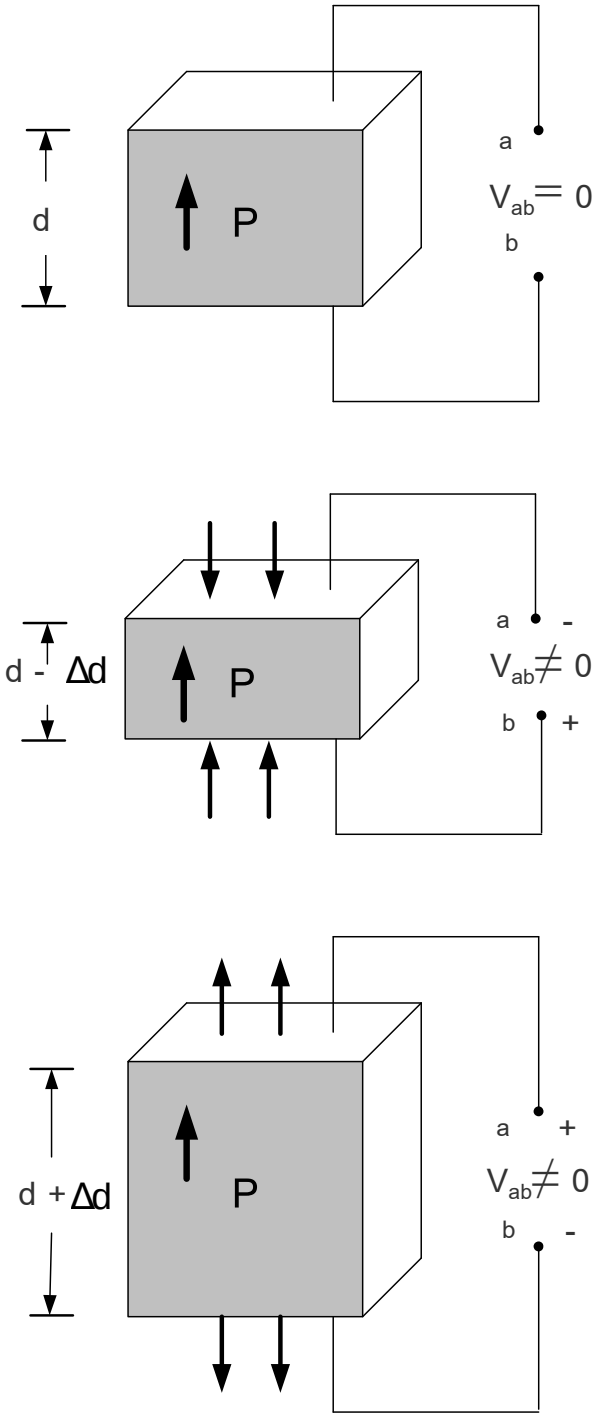
ที่มา: M.A.Wahab. (1999). *Solid state physics Structure and Properties of Materials.* p. 589

ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของผลึก เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยว ผลึกจะมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออนเรียงตัวกันซ้ำๆต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (Crystal plane) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (Unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก นอกจากนี้ความสมมาตรของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา นักผลึกศาสตร์ได้แบ่งผลึกออกเป็น 32 หมู่จุด (point group) ด้วยกัน (Wahab. 1999:587-589) ดังภาพประกอบที่ 1 แสดงให้เห็นว่าในวัสดุ 32 หมู่จุด (point group) นี้ มีอยู่ 21 หมู่จุด (Point group) ที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (Non-centrosymmetric) เป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectricity) ซึ่งพบด้วยกันถึง 20 หมู่จุด (Point group) อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก จาก 20 หมู่จุด (Point group) ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนี้ มีอยู่ 10 หมู่จุด (Point group) ที่เป็นวัสดุไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectrics)

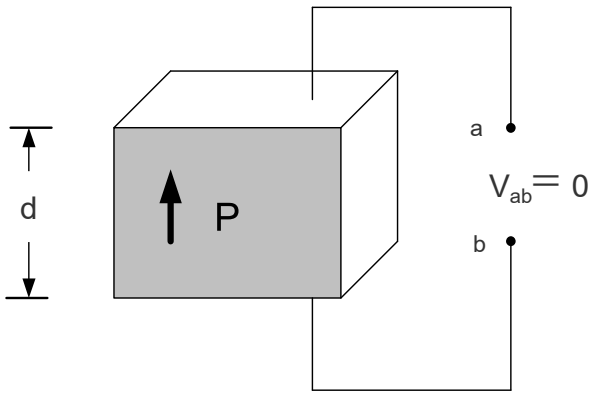
วัสดุเพียโซอิเล็กตริกมีความแตกต่างกับวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก คือ ไม่สามารถแสดงปรากฏการณ์โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ แต่จะเกิดขึ้นได้เมื่อให้แรงเชิงกล (Mechanical force) กับวัสดุเท่านั้น โดยวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะให้สนามไฟฟ้า (Electric field) ออกมาดังภาพประกอบที่ 2 จากภาพแสดงสภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบผลทางตรง (Direct effect) เมื่อให้แรงเชิงกลกับวัสดุทำให้เกิดประจุไฟฟ้า โดยที่เครื่องหมายของประจุขึ้นอยู่กับว่าเป็นแรงกดหรือแรงดึง ในทางกลับกันถ้าให้สนามไฟฟ้าเข้าไปกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะเกิดแรงเชิงกล (Mechanical force) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดรูปร่าง (Dimension) ของวัสดุ ดังภาพประกอบที่ 3 จากภาพแสดงสภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ (Converse effect) เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัตถุจะเกิดแรงเชิงกลทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดรูปร่างของวัสดุ โดยที่การยืดหรือหดของวัสดุขึ้นกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุ

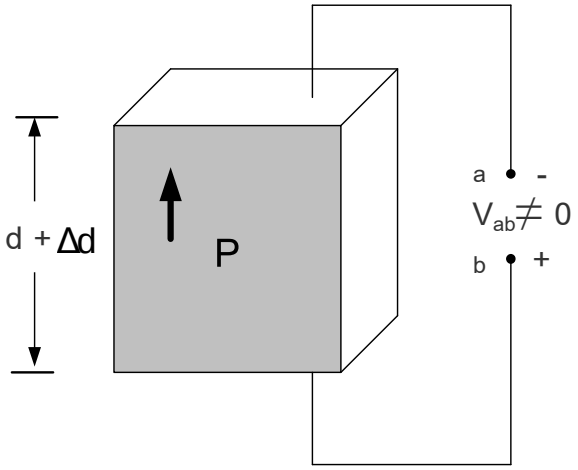
วัสดุไพโรอิเล็กทริกจะสามารถพัฒนาการเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองและทำให้เกิดสภาพมีขั้วถาวรในโครงผลึก จึงมักเรียกวัสดุชนิดนี้ว่าวัสดุที่มีขั้ว ซึ่งหมายถึงสภาพที่มีแกนขั้วแบบเฉพาะภายในระนาบผลึก ค่าไดโพลโมเมนต์ทั้งหมดแปรผันกับอุณหภูมิ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเครื่องหมายของกระแสที่ได้จากผลึก

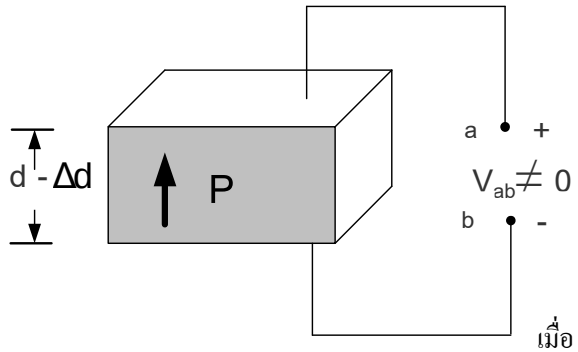
วัสดุชนิดเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มย่อยของวัสดุไพโรอิเล็กทริก ซึ่งคล้ายกับวัสดุไพโรอิเล็กทริก คือ เป็นวัสดุที่สามารถเกิดขั้วได้เอง อย่างไรก็ตามสิ่งที่ไม่เหมือนกันคือ ขั้วเหล่านี้มีการสลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าที่ค่าหนึ่งๆ น้อยกว่าค่าไดอิเล็กทริกเบรกดาวน์ (Dielectric breakdown) ของวัสดุเอง ในขณะที่วัสดุไพโรอิเล็กทริกทำไม่ได้ จากแผนภาพประกอบที่ 1.1 สามารถแบ่งกลุ่มของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกได้เป็น 4 กลุ่ม คือ กลุ่มของทองบรอนซ์ทังสเทน (Tungsten-bronze) กลุ่มออกซิเจนออกตระฮีดอล (Oxygen octahedral) กลุ่ม ไพโรคลอร์ (Pyrochlore) และกลุ่ม เลเยอร์สตรัคเจอร์ (Layer structure)



ภาพประกอบ 2 แสดงสภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบผลทางตรง (direct effect) เมื่อให้แรงเชิงกล กับวัสดุทำให้เกิดประจุไฟฟ้า โดยที่เครื่องหมายของประจุขึ้นอยู่กับว่าเป็นแรงกดหรือแรงยืด







เมื่อ P แทน โพราไรเซชัน

d แทน ขนาดของวัตถุ

Δd แทน ขนาดของวัตถุที่เปลี่ยนไป

ภาพประกอบ 3 แสดงสภาพเพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ (converse effect) เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัตถุจะเกิดแรงเชิงกลทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดรูปร่างของวัสดุ โดยที่การยืด (b) หรือหด(c) ของวัสดุขึ้นกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุ

สมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่มักจะกล่าวถึงนอกจากโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงมาก คือประมาณ $10^2 - 10^5$ และค่าคงตัวไดอิเล็กทริกจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (Phase transition temperature or Curie temperature, T_C) วัสดุจะอยู่ในเฟสพาราอิเล็กตริก (Paraelectric phase) คือ ไดโพลโมเมนต์สุทธิที่เกิดขึ้นในเฟสนี้เป็นศูนย์ และเมื่อลดอุณหภูมิล ($T<T_C$) วัสดุจะอยู่ในเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric phase) ในเฟสนี้จะมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง เนื่องจากเกิดการกระจัด หรือการเปลี่ยนตำแหน่งไปของไอออน

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิจะเป็นไปตาม กฎของคูรี – ไวส์ (Curie – Weiss law)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_c} \tag{1.1}$$

เมื่อ ε_0 คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

C *คือ* ค่าคงตัว คูรี – ไวส์

T คือ อุณหภูมิ

T_c คือ อุณหภูมิคูรี – ไวส์

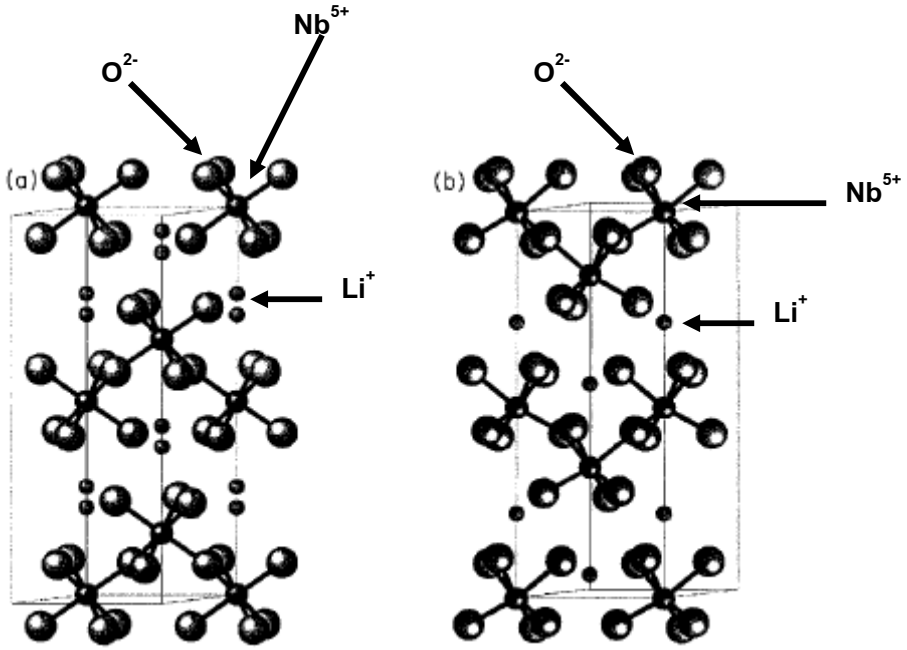
ลิเทียมไนโอเบท (Lithium niobate, $LiNbO_3$) เป็นวัสดุตัวอย่างหนึ่งที่น่าสนใจในปัจจุบัน เป็นวัสดุที่มีทั้งสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และเฟร์โรอิเล็กทริก โดยเริ่มในปี 1928 ซาชาเรียเซน (Zachariasen) และ ออสโล (Oslo) พบว่า ลิเทียมไนโอเบทไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ ต่อมา แมทเทียส (Matthias) และ เรเมียกา (Remeika) ได้ศึกษาผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ที่ปลูกด้วยวิธีฟลักซ์ (Flux) และพบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกในลิเทียมไนโอเบทและลิเทียมแทนทาเลท ($LiTaO_3$) จนกระทั่งในปี 1965 บอลล์มาน (Ballman) สามารถเตรียมผลึกเดี่ยวของลิเทียมไนโอเบทได้สำเร็จด้วยวิธีโควชาร์ลสกี (Czochralski) ซึ่งได้รับการยอมรับและลงตีพิมม์ในวารสารต่างๆกว่า 100 ฉบับ (Rauber. 1978:484)

ค.ศ. 1965-1967 การศึกษาทดลองขั้นพื้นฐานส่วนใหญ่ เช่น การแผ่คลื่นอคูสติค (Acoustic wave propagation) โมดูเลเตอร์เชิงแสง-ไฟฟ้า (Electro-optic light modulation) และการสั่นแบบพาราเมตริก (Parametric oscillation) เป็นต้น ได้มีการนำลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมจากห้องปฏิบัติการเบล (Bell laborratories) มาใช้ในการทดลองเหล่านี้ (Rauber. 1978: 484)

ค.ศ. 1967 – 1970 เริ่มพัฒนาคุณภาพของวัสดุลิเทียมไนโอเบทกันมากขึ้น ควบคู่ไปกับการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และประสบความสำเร็จในการปลูกวัสดุเนื้อเดียวกัน (Homogeneous material) จากขบวนการเกี่ยวกับการหลอมเหลว (congruent melt) (Rauber. 1978: 484)

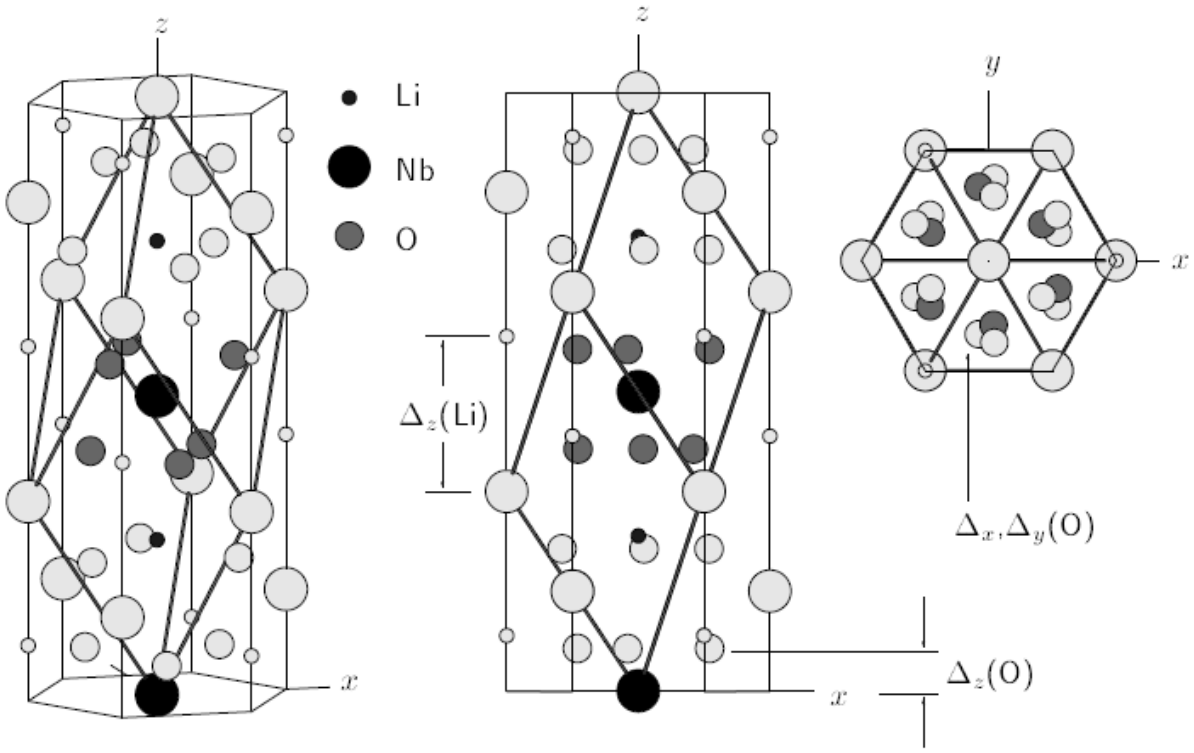
โครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทถูกจำแนกโดยมิเกว (Megaw) (Rauber. 1978:496) โดยได้จำแนกโครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทอยู่ในประเภทโครงสร้างเพอรอฟสไกท์ (Perovskite-related structure) ที่มีสมมาตรแบบรอมโบฮีดรัล ผลึกของ $LiNbO_3$ จะมีความเสถียรสูงเนื่องจากมีอุณหภูมิวิกฤตที่สูง (T_C ~ 1200^{0}C) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ($T>T_C$) วัสดุอยู่ในเฟสพาราอิเล็กตริกที่มีสมมาตรแบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral or trigonal) มีหมู่จุด $\bar{3}m$ (Point group, $\bar{3}m$) และหมู่ปริภูมิ $R\bar{3}c$ (Space group, $R\bar{3}c$) เมื่อลดอุณหภูมิลง ($T<T_C$) วัสดุอยู่ในเฟสเฟร์โรอิเล็กตริกที่มีสมมาตรแบบรอมโบฮีดรัล มีหมู่จุด $3m$ และหมู่ปริภูมิ $R3c$ (เนื่องจากสูญเสียสมมาตรการผกผัน (Loss of inversion symmetry) โครงสร้างผลึกของลิเทียมไนโอเบทแสดงให้เห็นดังภาพประกอบ 4

ในเฟสพาราอิเล็กตริกเซลล์หน่วยของลิเทียมไนโอเบทประกอบไปด้วย 10 อะตอม โดยที่แต่ละหน้าของออกซิเจนออกทระฮีดรัล (Oxygen octrahedral) ร่วมกันอยู่ตามแนวแกนรอมโบฮีดรัล ตำแหน่งไอออนของไนโอเบียม (Nb^{5+}) อยู่ที่กึ่งกลางของออกซิเจนออกทระฮีดรัล และตำแหน่งโดยเฉลี่ยของไอออนของลิเทียม (Li^{1+}) อยู่ระหว่างหน้าออกซิเจนออกทระฮีดรัลที่อยู่ถัดกันไป ดังภาพประกอบ 4 (a) สำหรับในเฟสเฟร์โรอิเล็กตริกไอออนของไนโอเบียม (Nb^{5+})จะเลื่อนจากตำแหน่งสมดุลเดิมไปในทิศทางตามแนวแกนรอมโบฮีดรัล และไม่พบออกทระฮีดรัลที่อยู่ถัดไปตามแนวแกนนี้ และไอออนของลิเทียมจะเลื่อนจากตำแหน่งสมดุลเดิมในทิศทางตามแนวของโพลาไรเซชัน ดังภาพประกอบ 4 (b) พร้อมทั้งพารามิเตอร์แลตทิซของลิเทียมไนโอเบท ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 4 แสดงโครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทโดยมีเซลล์หน่วยเฮกซะโกนัล (Hexagonal) แสดงเป็นเค้าโครง ใน (a) เฟสพาราอิเล็กตริก (b) เฟสเฟร์โรอิเล็กตริก

ที่มา: Inis Inbar and R. E. Cohen. (1996). Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. *Journal Physical Review B.*



ภาพประกอบ.5 แสดงเซลล์หน่วยเฮกซะโกนัลของเฟร์โรอิเล็กตริกลิเทียมไนโอเบท(เส้นบาง) ที่ภายในเซลล์หน่วยประกอบด้วยรอมโบฮีดรัล 3 เซลล์ (เส้นหนา) โดยให้อะตอมสีดำเข้มแทนเซลล์หน่วยของรอมโบฮีดรัล พร้อมทั้งพารามิเตอร์แลตทิซทั้งสี่

ที่มา: A.V.Postnikov; V. Caciuc; & G. Borstel. (1999). *Journal of Physical and Chemistry of Solid.*

โครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทได้สรุปดังตาราง 1 แสดงพารามิเตอร์เซลล์หน่วยที่อุณหภูมิห้องของลิเทียมไนโอเบท สำหรับแกนทั้งแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal axes) รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral axes) และ รอมโบฮีดรัลคิวบิกเทียม (Pseudocubic rhombohedral axes) โดยที่แกนทั้งสองนี้ต้องมีความสัมพันธ์ เลขดัชนีมิลเลอร์-บราเว ของเฮกซะโกนัล (*hk·l*) (Miller-Bravais indices) ดังนี้คือ

$$-h + k + l = 3n$$

ตาราง 1 พารามิเตอร์เซลล์หน่วยที่อุณหภูมิห้องของลิเทียมไนโอเบท (เฟสเฟร์โรอิเล็กตริก) ที่แกนอ้างอิงต่างกัน

หมู่จุด (point group): $3m$
หมู่ปริภูมิ (space group): $R3c$
พารามิเตอร์เซลล์หน่วยสำหรับแกนเฮกซะโกนัล (unit cell parameters for hexagonal axes) a_H= 5.150 Å c_H= 13.867 Å
พารามิเตอร์เซลล์หน่วยสำหรับแกนรอมโบฮีดรัล (unit cell parameters for rhombohedral axes) a_R= 5.496 Å α_R= 55.87°
พารามิเตอร์เซลล์หน่วยสำหรับแกนรอมโบฮีดรัลคิวบิกเทียม (unit cell parameters for pseudocubic rhombohedral axes) a_{pc}= 7.532 Å α_{pc}= 86.28°

ที่มา: Rauber. (1978). *Chemistry and physics of lithium niobate.* p.497

ผลึกของลิเทียมไนโอเบทมีสมบัติความเป็นเพียโซอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก และเฟร์โรอิเล็กทริก ดังที่ได้กล่าว และมีการนำวัสดุนี้ไปใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องมือต่างๆ ที่ต้องอาศัยคุณสมบัติเหล่านี้ นอกจากนี้ลิเทียมไนโอเบทยังมีคุณสมบัติ ด้านอิเล็กโทร-ออปติก (Electro-optic) โฟโตอิลาสติก (Photoelastic) และนอนลิเนียร์-ออปติก (Nonlinear optic) อีกด้วย ซึ่งมีการนำไปใช้ในการประดิษฐ์เครื่องมือต่างๆ มากมาย เช่น โมดูเลเตอร์เชิงแสง (Optical modulators) คลื่นอคูสติคเชิงผิว (Surface acoustic wave) สมบัติและตัวแปรต่างๆ ของลิเทียมไนโอเบทแสดงไว้ในตาราง 2

ตาราง 2 คุณสมบัติบางประการของลิเทียมไนโอเบท

คุณสมบัติ	ปริมาณ
จุดหลอมเหลว	1253 $^{\circ}$C
ความหนาแน่น	4.635 g/cm^3
ช่องว่างพลังงาน (Band gap)	4 eV
สัมประสิทธิ์อิเล็กโทร-ออปติก(Electro-optic coefficient)	r_{33}= 30.8 pm/V r_{13}= 8.6 pm/V r_{22}= 3.4 pm/V r_{51}= 28.0 pm/V
สัมประสิทธิ์อิเล็กโทร-ออปติกไม่เชิงเส้น (Nonlinear electro-optic coefficient)	d_{31} = 11.6 d_{33} = 86.0 d_{22} = 5.6
สัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric strain coefficient)	d_{15} = 69.20 pm/V d_{22} = 20.80 pm/V d_{31} = -0.85 pm/V d_{33} = 6.00 pm/V

ที่มา: Robertson;Arjavalingam;& Kopcsay (1991). *Broadband microwave dielectric properties of $LiNbO_3$.* p. 175-176.

Wong (1989). *Properties of lithium niobate*

Weis and Gaylord. (1985). *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure.* p. 191-203.

ในการเตรียมลิเทียมไนโอเบทสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีทางเซรามิก (Ceramic method) หรือใช้ วิธีทางเคมี (Chemical methods) เช่น การตกตะกอนร่วมทางเคมี (Co-precipitation) โซล-เจล (Sol–gel) (Chang; et al. 2000: 19) เทคนิคการเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal) (Tang; et al. 2002 : 1791) และเทคนิคคอลลอยด์อิมัลชัน (colloid emulsion technique) เป็นต้น อีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ คือ วิธีการซิเทรต-เจล (Citrate gel) (Navale; et al. 2005: 2476 – 2478) สามารถเตรียมโดยใช้ระยะเวลาในการเตรียมน้อย อีกทั้งยังสามารถลดอัลคอกไซด์ (Alkoxides) ที่มีเสถียรภาพต่ำได้ และยังสามารถเตรียมลิเทียมไนโอเบทได้ในระดับนาโนอีกด้วย

ความมุ่งหมายของการวิจัย

ผู้วิจัยจึงสนใจเตรียมลิเทียมไนโอเบทโดยใช้วิธีการซิเทรตเจล และนำลิเทียมไนโอเบทที่ได้ไปตรวจสอบเพื่อศึกษาคุณสมบัติบางประการด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer; EDX) รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) เป็นต้น แล้วนำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบผลที่ได้กับการเตรียมโดยวิธีอื่น

ความสำคัญของการวิจัย

1. เตรียมลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการซิเทรตเจล
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและลักษณะของไดโพลไฟฟ้าของลิเทียมไนโอเบท

ขอบเขตการวิจัย

เพื่อให้บรรลุจุดมุ่งหมายในงานวิจัยนี้

1. เตรียมวัสดุลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการซิเทรตเจล
2. นำวัสดุลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมได้ไปศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและลักษณะของไดโพลไฟฟ้าของลิเทียมไนโอเบทโดยใช้เทคนิคการวัดต่าง ๆ ดังนี้

2.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)

2.2 สเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS)

2.3 รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS)

2.4 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR)

2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

2.6 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

นิยามศัพท์เฉพาะ

1. วิธีการซิดเตรตเจล เป็นวิธีการที่อาศัยกระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Technology) ซึ่งเป็นขบวนการที่มีการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” (ส่วนมากอยู่ในรูปแขวนลอยที่มีอนุภาคประมาณ 0.1 – 1 ไมครอน) ไปเป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล" โดยการใส่กรด citric ลงไปในขบวนการ

ปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคือ ค่าความเป็นกรด เบส (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ อุณหภูมิ ซึ่งในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้ โซล (Sol) และ เจล (gel) ที่ได้จะมีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

2. เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) คือ เป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดโพลาไร เซชันเองได้ และ โพลาไรเซชันนั้นมีการสลับทิศได้

บทที่ 2
ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

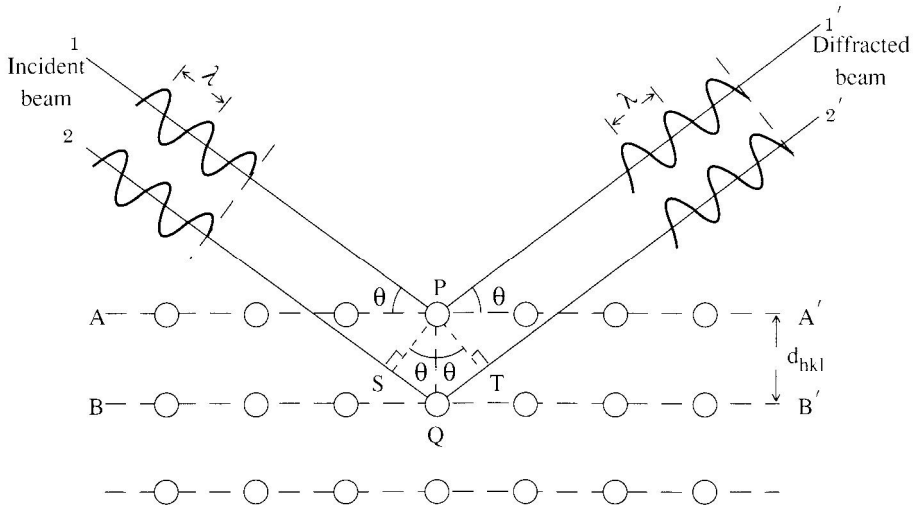
การเตรียม และศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของ สารลิเทียมไนโอเบทนั้นจะต้องอาศัยทฤษฎี หลักการ และการทดลองที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

1. ด้านทฤษฎี

1. เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)

XRD นี้เป็นเทคนิควิธีของเลาเอ ซึ่งเทคนิคนี้มีสามารถบอกเฟสของสาร บอกขนาดของผลึกได้ เป็นต้น ในการทดลองนั้นจะใช้ลำรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวฉายลงบนตัวอย่างที่ถูกวางอยู่บนแท่น รังสีที่เลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดแล้วบันทึกค่าที่ได้ โดยเครื่องตรวจวัดจะหมุนเครื่องตรวจวัดด้วยความเร็วคงที่ เพื่อบันทึกค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เครื่องตรวจวัดวัดได้แล้วนำมาเขียนกราฟดิฟแฟรกโทแกรม (Diffractogram) ซึ่งประกอบด้วยพีคต่างๆ โดยที่พีคแต่ละพีคจะเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสอะตอมต่างๆ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึก ของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ จากความสัมพันธ์ของสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) จะสามารถหาค่า d ของแต่ละพีคแล้วนำไปเปรียบเทียบกับมาตรฐานที่มีอยู่

การเลี้ยวเบนของผลึกตามกฎของแบรกก์มีแนวคิดในการมองผลึกประกอบไปด้วยด้วยชั้นหรือระนาบของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบได้ โดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ในแต่ละคลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่างๆดังกล่าวจะมีความเข้มสูงขึ้นถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path different) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบดังแผนภาพ 6



ภาพประกอบ 6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์
ที่มา: บัญชา ธนบุญสมบัติ. (2544). *การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน*. หน้า 22

แต่ถึงแม้ว่าแบบจำลองที่กล่าวมานี้จะไม่ถูกต้องทางกายภาพเนื่องจากความจริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่นแต่วิธีคิดแบบนี้ก็ใช้ได้ในทางเรขาคณิตและทำให้เราได้สมการดังนี้

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (2.1)$$

โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่น
n คือ ลำดับของการสะท้อน
d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
θ คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS)

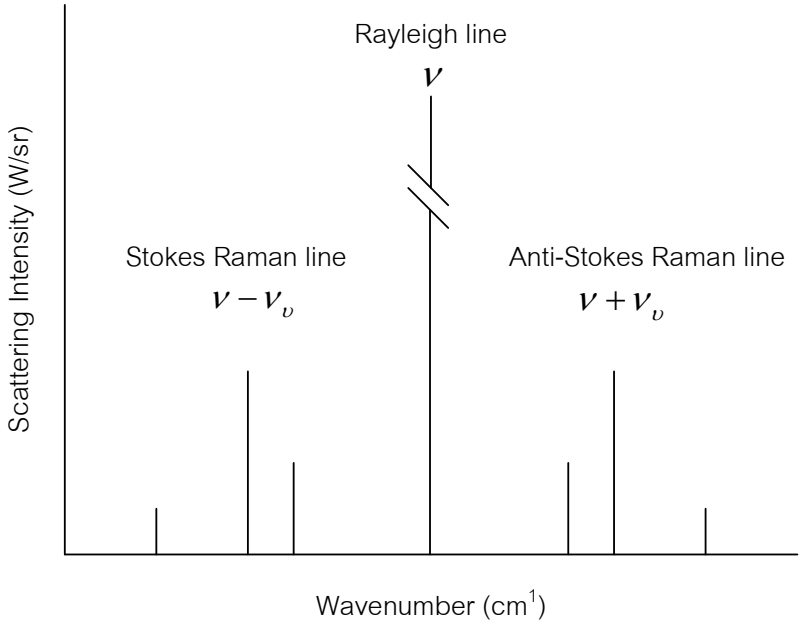
เครื่องเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทคนิคเทคนิคสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย หรือ EDS เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ สามารถทดสอบชิ้นงานที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือเป็นผงได้ ในระดับหน่วยการวัดเป็นเปอร์เซ็นต์ (%)หรือพีพีเอ็ม (ppm) โดยใช้หลักการยิงรังสีเอกซ์ ไปยังตัวอย่างสาร แล้ววัดระดับการกระจายพลังงาน (Energy Dispersive) ที่สะท้อนออกมาในรูปเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ (X-Ray Fluorescence) จะทำให้ทราบว่ามีธาตุอะไรอยู่บ้าง ในปริมาณเท่าใด สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งบรรยากาศแบบปกติ แบบสุญญากาศ สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้อย่างรวดเร็ว สะดวก และมีความเที่ยงตรงสูง เพื่อความหลากหลายในการประยุกต์ใช้งาน สามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ ธาตุคาร์บอน (C) ถึงยูเรเนียม (U) ได้ เป็นการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงาน ใช้สารตัวอย่างจำนวนน้อยและสามารถเลือกตำแหน่งการ

ทดสอบด้วยกล้องที่อยู่ภายในตัวเครื่อง โดยจะแสดงผลออกมาเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับความเข้มที่วัดได้

3. รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS)

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับโมเลกุลของสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ซึ่งหลักการโดยทั่วไปเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากได้ชนกับโมเลกุลของสารตัวอย่าง เมื่อคลื่นแสงชนกับโมเลกุล ถ้าการชนเป็นแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) ซึ่งเป็นการชนแบบไม่สูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระเจิงออกมาหลังจากการชนจะมีความถี่เท่ากับความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระเจิงในลักษณะแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) แต่ถ้าการชนกับโมเลกุลเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) ซึ่งเป็นการชนแบบสูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระเจิงออกมาหลังจากการชนอาจจะมีความถี่มากกว่า หรือน้อยกว่าความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงในลักษณะแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงรามาน (Raman scattering) แหล่งกำเนิดแสงที่นิยมใช้ในหลักการของรามาน คือ แหล่งกำเนิดแสงเอกรงค์ (Monochromatic source) ซึ่งเป็นแสงที่มีความถี่เดียว เช่น เลเซอร์ไอออนอาร์กอน (Argon ion laser) เลเซอร์ไอออนคริบตอน (Krypton ion laser) เป็นต้น และหน่วยที่นิยมใช้ในการกระเจิงแบบรามาน คือ หน่วยของเลขคลื่น (Wavenumber, cm^{-1}) โดยข้อมูลรามานที่ได้จะอยู่ในรูปของเลขคลื่นที่เปลี่ยนไปจากคลื่นแสงตกกระทบ เรียกว่า เลขคลื่นเลื่อน (Wavenumber shifts) หรือ รามานเลื่อน (Raman shifts) หรือ ความถี่เลื่อน (Frequency shifts)

รามานสเปกโทรสโกปีมีจุดเริ่มต้นมาจากปรากฏการณ์รามาน (Raman effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ค้นพบโดย C.V. Raman นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย ในปี ค.ศ. 1928 การเกิดปรากฏการณ์รามานนั้นคิดเป็นสัดส่วนที่น้อยมาก คือ ประมาณ 1 ใน 10^{10} เมื่อเทียบกับแสงที่ตกกระทบกับสารตัวอย่าง ซึ่งพลังงานหรือความถี่ของการกระเจิงแบบรามานนั้น จะแตกต่างไปจากแสงที่ตกกระทบ โดยถ้าความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมาน้อยกว่าแสงที่ตกกระทบหรือพลังงานของแสงที่กระเจิงออกมาลดลง จะเป็นการกระเจิงแบบสโตกรามาน (Stokes raman scattering) และถ้าความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมามากกว่าแสงที่ตกระทบ หรือ พลังงานของแสงที่กระเจิงออกมานั้นเพิ่มขึ้น จะเป็นการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน (Anti-stokes raman scattering) ดังแสดงในภาพประกอบ 7 ซึ่งการกระเจิงแบบสโตกรามาน และแอนติสโตกรามานนั้นเป็นค่าที่วัดได้โดยตรงจากพลังงานการสั่นของโมเลกุลของสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 7 แสดงความแตกต่างของเลขคลื่นของการกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสโตก และการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน

ที่มา: Laserna, J.J. (1996). *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*. p. 15.

รามานสเปกโทรสโกปี เป็นการวัดการเปลี่ยนระดับพลังงานของสารตัวอย่างที่เกี่ยวข้องกับการสั่น (Vibration) และการหมุน (Rotation) ของพันธะในโมเลกุล คือ เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากได้ชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่น และหมุนอยู่ ในรามานสเปกโทรสโกปี พลังงานที่เกี่ยวข้องกับแทรนซิชันจะตรงกับคลื่นแสงที่มีความถี่ในช่วงมองเห็นได้ (Visible) เมื่อพิจารณาถึงการปรากฏขึ้นของแอ็กทิฟรามาน (Raman active) จะเห็นว่า เกี่ยวข้องกับการสั่นของโมเลกุล โดยเป็นการสั่นในลักษณะที่ทำให้ค่าของสภาพโพลาไร (Polarizability) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป โดยที่สภาพโพลาไรนั้น เกิดจาก การบิดเบี้ยว (Distortion) ของโมเลกุล อันเนื่องมาจากการกระจายของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (Electron cloud) รอบ ๆ พันธะเคมีในโมเลกุล โมเลกุลจะอยู่ในรูปบิดเบี้ยว (Distorted form) ได้ เป็นผลจากการที่โมเลกุลถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า และเกิดสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว สภาพขั้วจะหายไปเมื่อโมเลกุลคายคลื่นแสงออกมาโดยการผ่อนคลาย (Relaxation) การกระเจิงของแสงขึ้นอยู่กับพันธะเคมีในโมเลกุลที่สามารถจะถูกทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใดนอกจากนี้การบิดเบี้ยวของโมเลกุลจะไปเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ขึ้น ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า และสภาพโพลาไร ดังสมการ

$$p = \alpha E \qquad (2.1)$$

เมื่อ p คือ โมเมนต์ขั้วคู่

α คือ สภาพโพลาไร

E คือ สนามไฟฟ้าภายนอก

โดยสนามไฟฟ้าของคลื่นแสงที่ขึ้นกับเวลา ให้ได้ด้วยดังสมการ

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \qquad (2.2)$$

เมื่อ E_0 คือ ค่าคงที่สูงสุดของสนามไฟฟ้า

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง

t คือ เวลา

โดยสนามไฟฟ้านี้จะเหนี่ยวนำให้โมเมนต์ขั้วคู่เกิดการแกว่งกวัด (Oscillating) ด้วยความถี่ที่เท่ากับสนามไฟฟ้าภายนอก ดังนั้น จากสมการ (2.1) และ (2.2) จะได้

$$p = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \qquad (2.3)$$

สำหรับการกระเจิงแบบรามาน สภาพโพลาไรของโมเลกุลของสารตัวอย่าง ไม่ใช่ค่าคงที่ แต่เป็นค่าที่ขึ้นกับการสั่นและการหมุนของโมเลกุล ยกตัวอย่างเช่น ในระหว่างการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatomic molecule) โมเลกุลจะถูกอัดและขยายสลับกัน ทำให้กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนมีรูปร่างแตกต่างกันที่ค่าสุดขีดของการสั่น (Extremes of vibration) เป็นผลให้ค่าของสภาพโพลาไรเปลี่ยนไป และเป็นฟังก์ชันกับระยะทางระหว่างนิวเคลียส ซึ่งสามารถกระจายอนุกรมเทเลอร์ (Taylor series) ได้ ดังสมการ

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \textit{second order term} + \ldots \qquad (2.4)$$

เมื่อ α_0 คือ สภาพโพลาไรสมดุล (equilibrium polarizability)

Q คือ นอร์แมลโคออร์ดิเนต (normal coordinate)

$\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงสภาพโพลาไรเซชันเทียบกับนอร์แมลโคออร์ดิเนตที่สภาวะสมดุล (สำหรับกรณีของโมเลกุลอะตอมคู่ $Q = r - r_e$ เมื่อ r คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่อยู่ในสภาวะสมดุล และ r_e คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุล) สำหรับโคออร์ดิเนตปกติแปรผันแบบคาบ จะได้

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_\upsilon t \qquad (2.5)$$

เมื่อ Q_0 คือ ค่าคงที่สูงสุดของนอร์แมลโคออร์ดิเนต

ν_υ คือ ความถี่การสั่นของนอร์แมลโคออร์ดิเนต

จากสมการ (2.4) สำหรับการประมาณฮาร์มอนิก (harmonic approximation) นั้นไม่สนใจเทอมอันดับสูง ๆ (Higher order term) ดังนั้น สำหรับสมการ (2.4) และ (2.5) จะได้

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos 2\pi\nu_\upsilon t \qquad (2.6)$$

แทนค่าสมการ (2.6) ในสมการ (2.3) จะได้

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\cos 2\pi\nu_\upsilon t)(\cos 2\pi\nu t) \qquad (2.7)$$

ดังนั้น

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q}\frac{Q_0 E_0}{2}[\cos 2\pi(\nu - \nu_\upsilon)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_\upsilon)t] \qquad (2.8)$$

จากสมการ (2.8) จะเห็นว่า โมเมนต์ขั้วคู่ p ขึ้นกับสามองค์ประกอบความถี่ คือ ν, $(\nu - \nu_\upsilon)$ และ $(\nu + \nu_\upsilon)$ และองค์ประกอบความถี่ทั้งสามนี้ทำให้เกิด การกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสโตกและแอนติสโตกรามาน ตามลำดับ ซึ่งการพิจารณาความถี่แบบดั้งเดิม (Classical) นี้ สอดคล้องกับผลของกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) สำหรับแทรนซิชันรามาน (Raman transitions) เมื่อ $\Delta\upsilon = \pm 1$ ถ้าการสั่นของโมเลกุลไม่ทำให้ค่าของสภาพโพลาไรเปลี่ยน ทำให้ $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} = 0$ ดังนั้น สมการ (2.8) แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบความถี่รามานของโมเมนต์ขั้วคู่มีแอมพลิจูด (Amplitudes) เป็นศูนย์ ซึ่งจะไม่มีการแผ่รังสีด้วยความถี่รามานเกิดขึ้น

4. ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared (IR) Spectroscopy) เป็นหนึ่งในเทคนิคสเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) ทั่วๆไปที่ใช้ในทางเคมีอินทรีย์และเคมีอินทรีย์โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวเอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ

ช่วงคลื่นอินฟราเรด (0.78 – 1000 μm) อยู่ระหว่างช่วงคลื่นวิสิเบิลและช่วงคลื่นไมโครเวฟ โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนิยมใช้หน่วยความยาวคลื่นเป็นจำนวนคลื่นหรือเลขคลื่น (Wave number ; cm^{-1}) ช่วงอินฟราเรดแบ่งเป็น 3 ช่วงดังตาราง 3

ตาราง 3 แสดงช่วงคลื่นและจำนวนคลื่นของอินฟาเรดในย่านต่างๆ

ช่วงคลื่น	ช่วงความยาวคลื่น (μm)	จำนวนคลื่น (cm-1)
อินฟราเรดย่านใกล้ (Near IR,NIR)	0.78 – 2.5	12800 - 4000
อินฟราเรดย่านกลาง (Mid or fundamental IR)	2.5 - 50	4000 - 200
อินฟราเรดย่านไกล (Far IR)	50 - 1000	200 - 10

ช่วงความยาวคลื่นที่ถูกนำมาใช้มากจะอยู่ระหว่าง 4000 – 670 cm^{-1} สำหรับช่วงคลื่นอินฟราเรดย่านกลางจะให้แถบการดูดกลืน (Absorption bands) ที่ให้ข้อมูลที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของหมู่ฟังก์ชัน และข้อมูลที่เกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล ช่วงคลื่นอินฟราเรดมีพลังงานไม่พอเพียงที่จะทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลเกิดแทรนซิชันได้ แต่ทำให้เกิดการแทรนซิชันของการสั่นของการสั่นของโมเลกุล สเปกตรัมที่ได้มีลักษณะเป็นแถบที่แคบ และอยู่ใกล้กันมากหรือมีการซ้อนเหลื่อมกันของสเปกตรัม อย่างไรก็ตามเมื่อเกิดแทรนซิชันระหว่างระดับพลังงานของกานสั่นต้องมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการหมุนด้วยเสมอ ดังนั้นจึงไม่คอยเห็นสเปกตรัมของการสั่นอยางเดียว (Pure vibrational spectrum) แต่อาจจะเห็นเส้นสเปกตรัมการหมุนอย่างเดียวได้ (Pure rotational spectrum) เพราะช่วงกว้างระหว่างระดับพลังงานของการหมุนน้อยกว่าของระดับพลังงานการสั่นมาก สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งและของเหลวเกิดการสั่นตลอดเวลาจึงให้อินฟราเรดสเปกตรัมได้ แต่ไม่ให้ไมโครเวฟสเปกตรัมของของแข็งและของเหลวเพราะโมเลกุลหมุนได้น้อย

การดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุลนั้นมีข้อกำหนดที่สำคัญ 2 ประการดังนี้

1. โมเลกุลที่กำลังสั่นนั้นต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ภายในโมเลกุล ดังนั้นโมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมที่เหมือนกัน เช่น O_2 , N_2 และ Cl_2 จะไม่ให้อินฟราเรดสเปกตรัม

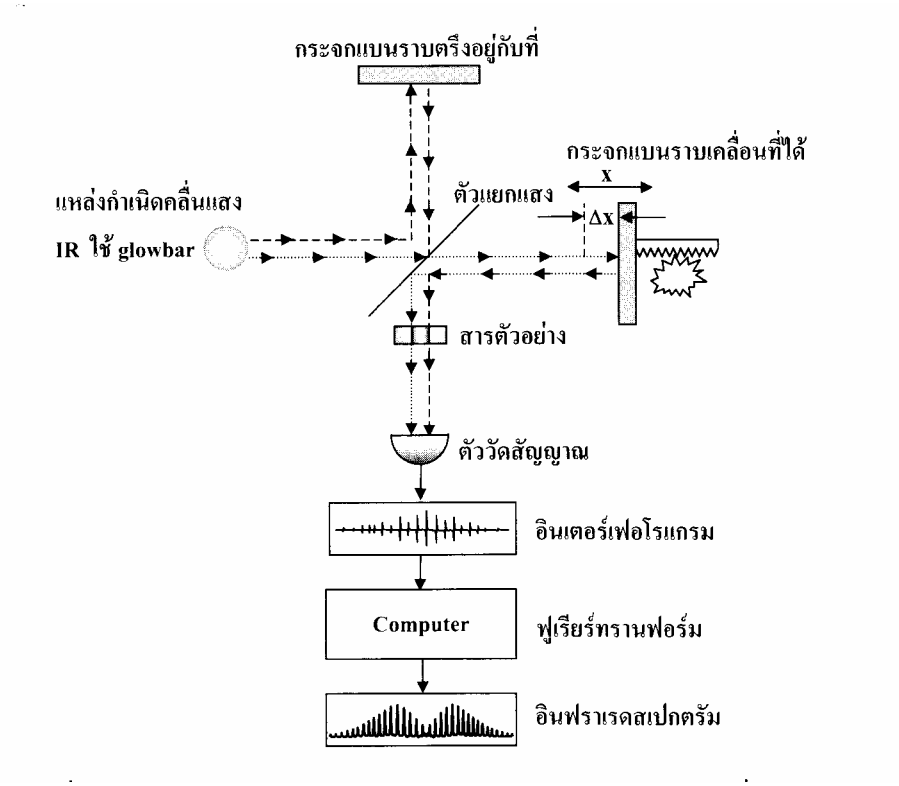
2. พลังงานของคลื่นอินฟราเรดที่ให้กับโมเลกุลจะต้องมีค่าพอดีกับผลต่างของระดับพลังงานของการสั่นที่เกี่ยวข้องกับการแทรนซิชัน

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถแยกเป็น 2 ประเภท คือ แบบกระจายแสง (Dispersive) และแบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) เครื่องมือที่ใช้การกระจายแสงอินฟราเรด (Dispersive infrared spectroscopy) หรือที่เรียก อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์แบบกระจายแสง ได้มีการนำมาใช้งานในกลางทศวรรษ 1940 และหลังจากนั้นเป็นต้นมาก็ได้มีการนำเครื่องมือนี้มาใช้กันอย่างแพร่หลาย

FTIR มีประโยชน์มากสำหรับการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส FTIR ได้เข้ามาแทนที่ เครื่องการกระจายแสงอินฟราเรด (Dispersive infrared spectrometer) เมื่อไม่นานมานี้ เพื่อใช้ในงานที่ต้องการความรวดเร็วและความไวสูง นอกจากนี้ยังช่วยให้สามารถวิเคราะห์สารในช่วงที่กระจายตัว (Dispersive) ได้ยากหรือเกือบจะกระจายตัวไม่ได้

ส่วนประกอบ

ในระบบ FTIR มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดรังสีอินเตอร์ฟิโรเมเตอร์ (Interferometer) และเครื่องตรวจวัด FTIR ใช้แหล่งกำเนิดรังสีชนิดเดียวกับแบบกระจายตัว (Dispersive) อย่างไรก็ดี แหล่งกำเนิดรังสีที่มีระบบระบายความร้อนด้วยน้ำจะให้กำลังและความเสถียรมากกว่าแหล่งกำเนิดทั่วไป แต่สำหรับตัวแยกรังสีของ FTIR จะเป็นอินเตอร์ฟิโรเมเตอร์ (Interferometer) แทนที่โมโนโครเมเตอร์ในกระจายแสง โดย อินเตอร์ฟิโรเมเตอร์จะแยกลำรังสีออกทำให้เกิด กับความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (Path difference) ระหว่างลำแสงแล้วทำการรวมสัญญาณการแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชัน (Path difference) โดยเครื่องตรวจวัด ทิศทางเดินของลำแสงในอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ในเครื่อง FTIR แสดงไว้ดังภาพประกอบ 8



ภาพประกอบ 8 แสดงทิศทางเดินของลำแสงในอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ในเครื่อง FTIR

ที่มา: นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์; คณิตา ตังคณานุรักษ์. (2547). *สเปกโตรสโกปีด้านการวิเคราะห์.* กรุงเทพฯ. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การทำงาน

เครื่องมือหลักๆ จะถูกออกแบบมาอย่างง่ายๆ รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ มิเชลซันอินเตอร์ฟิโรเมเตอร์ (Michelson Interferometer) ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียมวางลงบนโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกแสง เกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

ความแตกต่างระยะทางระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออก เกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสอง ถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของอินเตอร์ฟิโรเมเตอร์ (Interferometer) ยาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากัน มีเฟสตรงกัน ทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda/2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศา การแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้าง เมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น λ รังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกัน

เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของอินเตอร์ฟิโรแกรม (Interferogram) เป็นรูปคลื่นไซน์ (sine) โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่างหลังจากนั้นใช้การแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier Transform) ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้โดยฟังก์ชันที่ได้จะขึ้นกับเวลา ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่าง ๆ ในชิ้นงาน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอนซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะบอไรด์ (LaB_6) หรือทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope;SEM) แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) 2 อันโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง ($\leq$ 500 นาโนเมตร) และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนทีเลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (Diffraction sports) ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง (Black focal plane) โดยเลนส์วัตถุ (Objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัว เพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (Electron diffraction) ใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่ง ๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆ กัน เมื่อลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานออกมาก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดดิฟแฟรกชัน การเลี้ยวเบน ของอิเล็กตรอนใน TEM เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่น

d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมตกกระทบ

และ n คือ เลขจำนวนเต็ม (1,2,3….) สำหรับภาพดิฟแฟรกชันที่ศึกษากัน โดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า n = 1

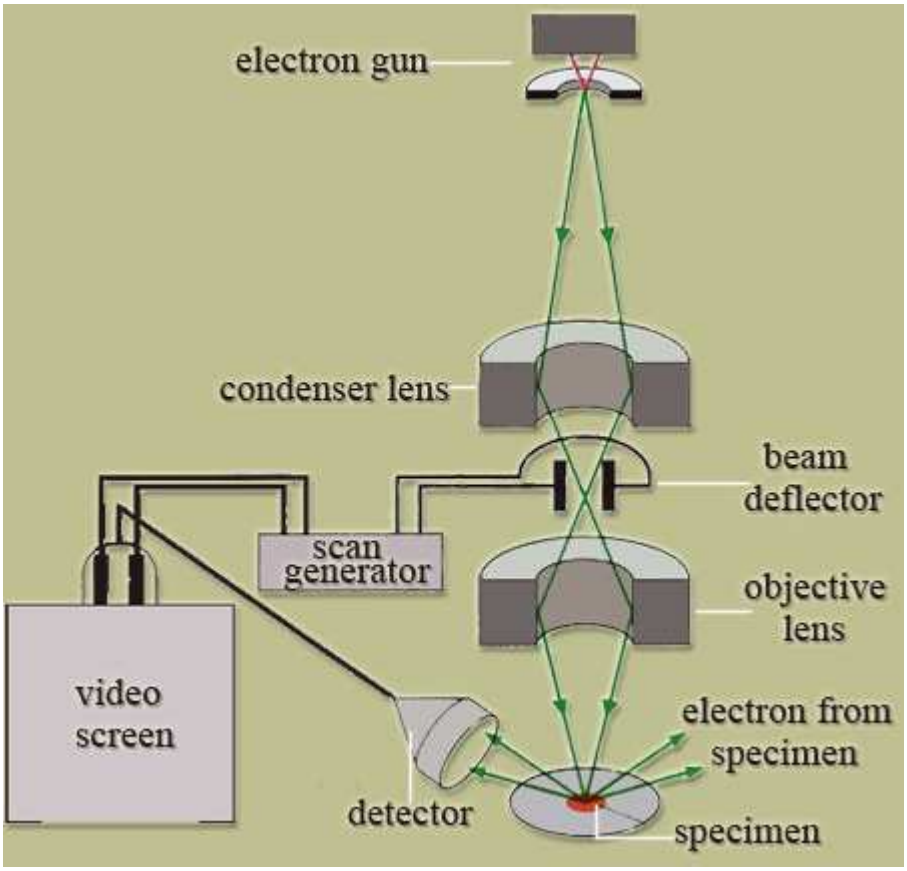
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy ; SEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอกนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM ดังภาพประกอบ 9



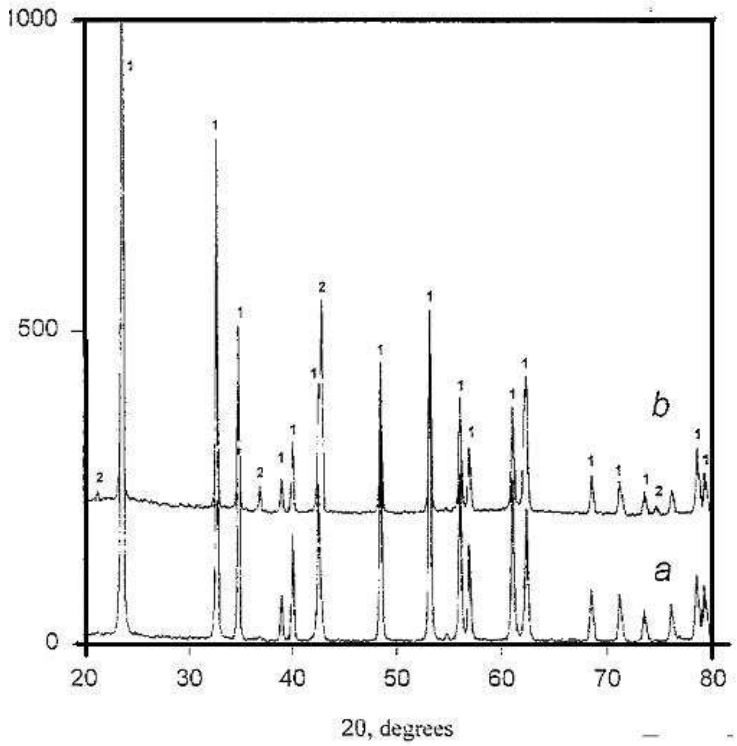
ภาพประกอบ 9 แสดงส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM

ที่มา: http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html

2. ด้านเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเตรียม และการศึกษาลิเทียมไนโอเบท

อฟานาเซียฟ (Afanasiev. 1997: 253–256) ทำการสังเคราะห์ลิเทียมไนโอเบทในระดับไมโคร ด้วยวิธีการหลอมเหลวไนเตรต โดยใช้ได้จากการทำปฏิกิริยากันในการหลอมเหลวระหว่าง ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) กับ ลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) อุณภูมิที่ใช้ 400 – 550°C ในการหลอมเหลว และนำผลที่ได้ไปทำการทดสอบโดยใช้ XRD ผลที่ได้ปรากกฏว่าที่หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมงจะได้ผลึกของลิเทียม หากเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มกว่า 550°C จะพบส่วนเกินของลิเทียม (Li) ทำให้ โครงสร้างของลิเทียมไนโอเบทเปลี่ยนโครงสร้างไปอยู่ในเฟสอื่นของของลิเทียมไนโอเบท (Li_3NbO_4) ดังภาพประกอบ 10



ภาพประกอบ 10 แสดงผล XRD ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง ลิเทียมไนเตรต และไนโอเบียมออกไซด์

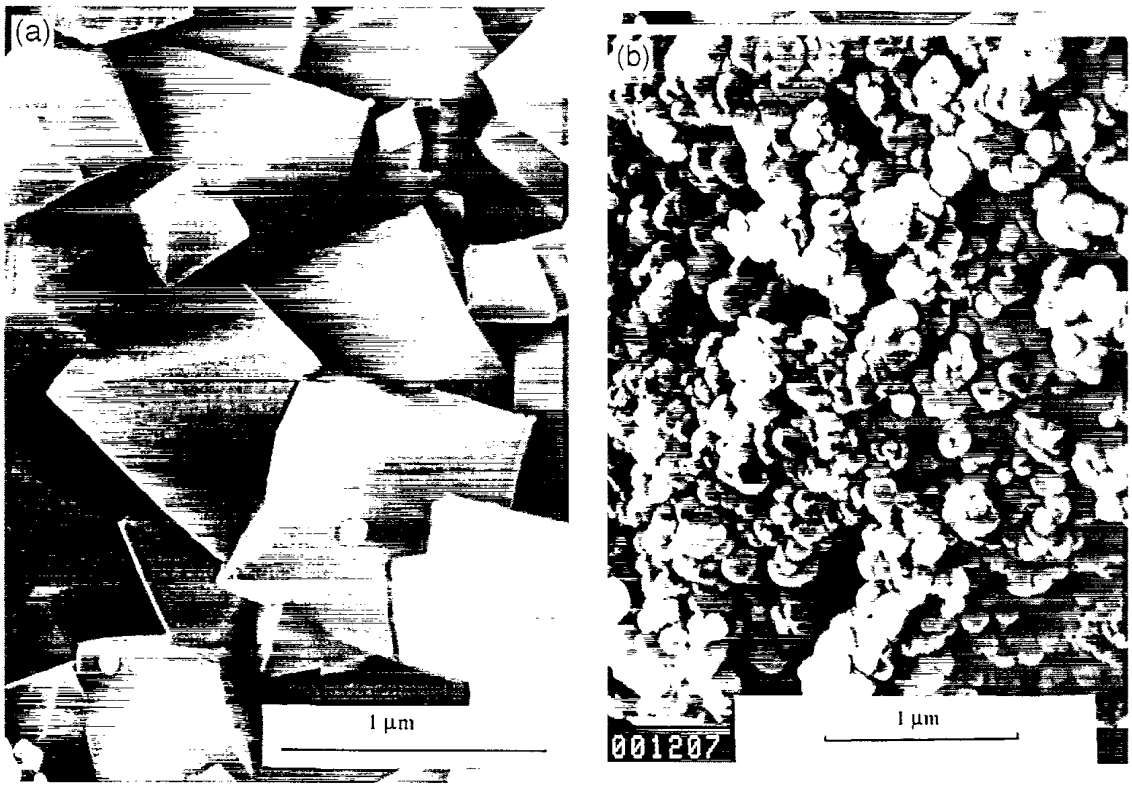
(a) ที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมง

(b) ที่อุณหภูมิ 550°C นาน 2 ชั่วโมง

ที่มา: Afanasiev P. (1997). Synthesis of microcrystalline $LiNbO_3$ in molten nitrate. *Materials Letters*. 34: 253–256.

โดยเลข 1 แทนพีคที่สอดคล้องกับลิเทียมไนโอเบท เลข 2 แทนพีคที่สอดคล้องกับ เฟสอื่นของลิเทียมไนโอเบท (Li_3NbO_4)

ขนาดของอนุภาคทำการตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือ SEM ผลการทดลองปรากฏว่าที่อุณหภูมิการเผา 500°C นาน 2 ชั่วโมง พบเฟสของลิเทียมไนโอเบท ค่อนข้างบริสุทธิ์ มีขนาดประมาณ 0.3-1 ไมโครเมตร (μm) ดังภาพประกอบ 11(a)
อุณหภูมิการเผา 550°C นาน 2 ชั่วโมง และมีการพบเฟสของลิเทียมไนโอเบท และลิเทียมไนโอเบทในเฟสอื่น (Li_3NbO_4) ปนอยู่ มีขนาดอนุภาคที่ได้มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดเล็ก ประมาณ 200 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 11(b)



ภาพประกอบ 11 แสดงผล SEM ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิเทียมไนเตรต และ ไนโอเบียมออกไซด์

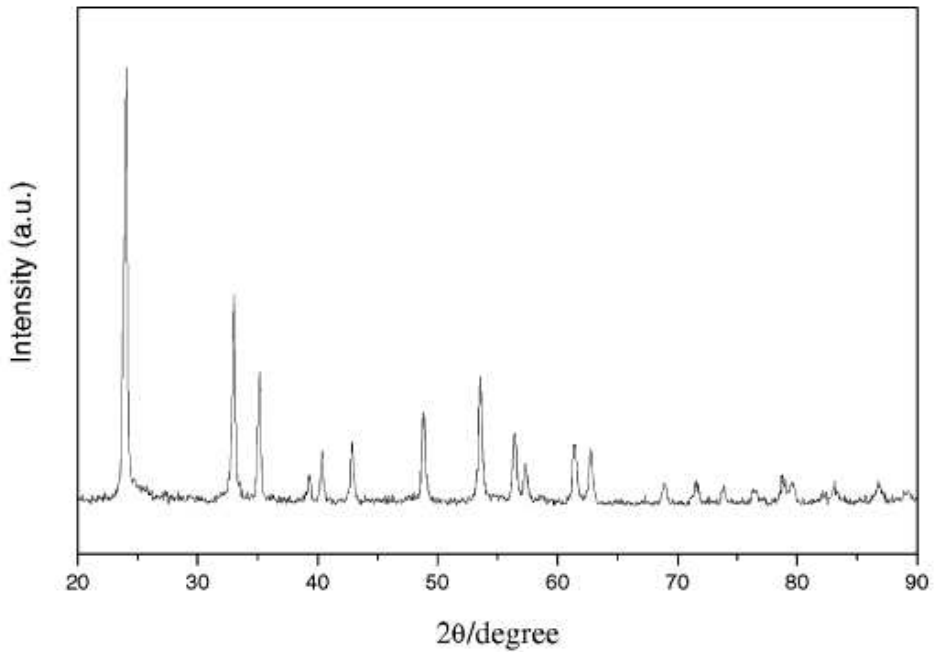
(a) ที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคประมาณ 0.3-1 μm

(b) ที่อุณหภูมิ 550°C นาน 2 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคที่ได้มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดเล็ก ประมาณ 200 nm

ที่มา: Afanasiev P. (1997). Synthesis of microcrystalline $LiNbO_3$ in molten nitrate. Materials Letters. 34: 253–256.

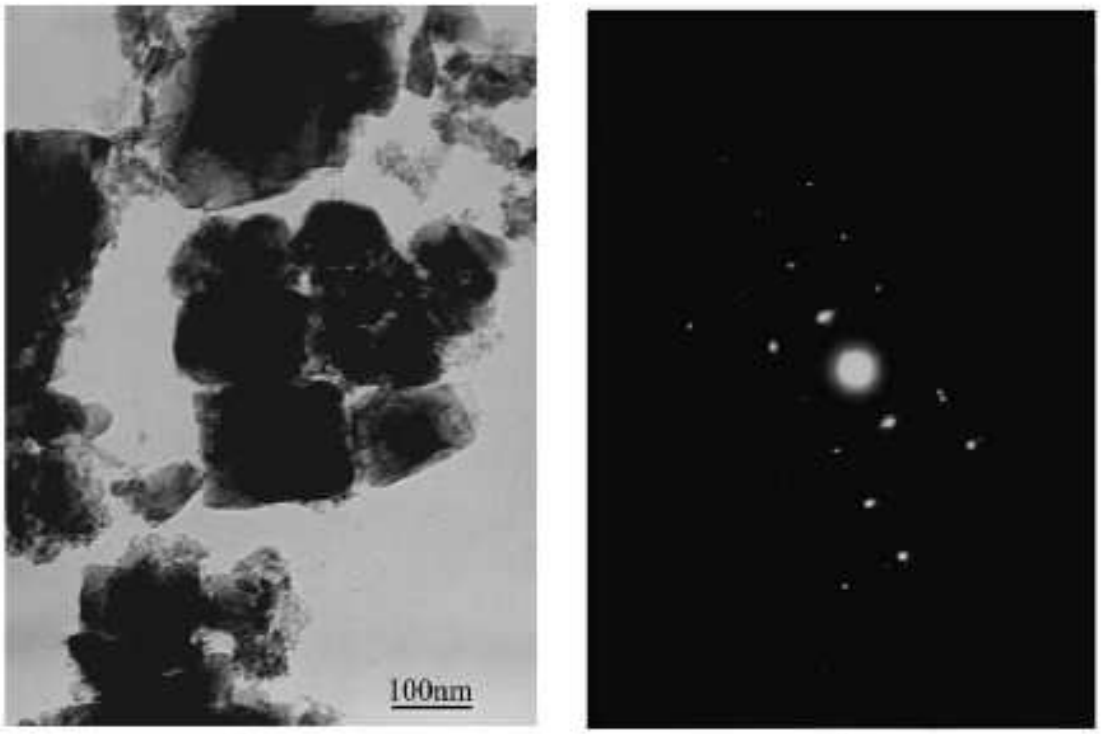
ชางฮัวและคณะ (Chang; et al. 2000: 45) ได้ทำการเตรียมลิเทียมไนโอเบทใช้วิธี เทคนิคการเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal) โดยใช้ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) เป็นสารตั้งต้นในขบวนการจะใช้เครื่อง Autoclave ใส่สาร 80% ของความจุ 40 มิลลิลิตร โดยใช้ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลิโมล รวมกับไนโอเบียมออกไซด์ 5 มิลิโมล ลงไปในเครื่อง อุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องคือ 250°C นาน 5-10 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ทำการล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล เพื่อชะล้างสิ่งเจือปนออก สุดท้ายทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40°C นาน 4 ชั่วโมง จะได้ผงสีเหลืองและอธิบายลักษณะของอนุภาคโดยใช้เครื่องมือ XRD ดังภาพประกอบ 12 แสดงผลที่ได้จากเครื่องมือ XRD พบพีคของลิเทียมไนโอเบทค่อนข้างบริสุทธิ์ โครงสร้างที่ได้เป็นแบบเฮกซะโกนอล ตัวแปรในเซลล์หนึ่งหน่วย a = 5.145 $\mathring{A}$ และ c = 13.858 $\mathring{A}$

มีการอธิบายเกี่ยวกับสัณฐานและขนาดของผลึกโดยใช้ TEM ลักษณะที่ปรากฏจะเป็นแผ่นๆ ขนาดผลึกที่ได้ ประมาณ 40 – 100 นาโนเมตร และการทดสอบโดยใช้การกระเจิงของอิเล็กตรอนเป็นเครื่องแสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกเดี่ยวของลิเทียมไนโอเบทมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล ดังภาพประกอบ 13



ภาพประกอบ 12 แสดงผล XRD ของลิเทียมไนโอเบทในระดับนาโน

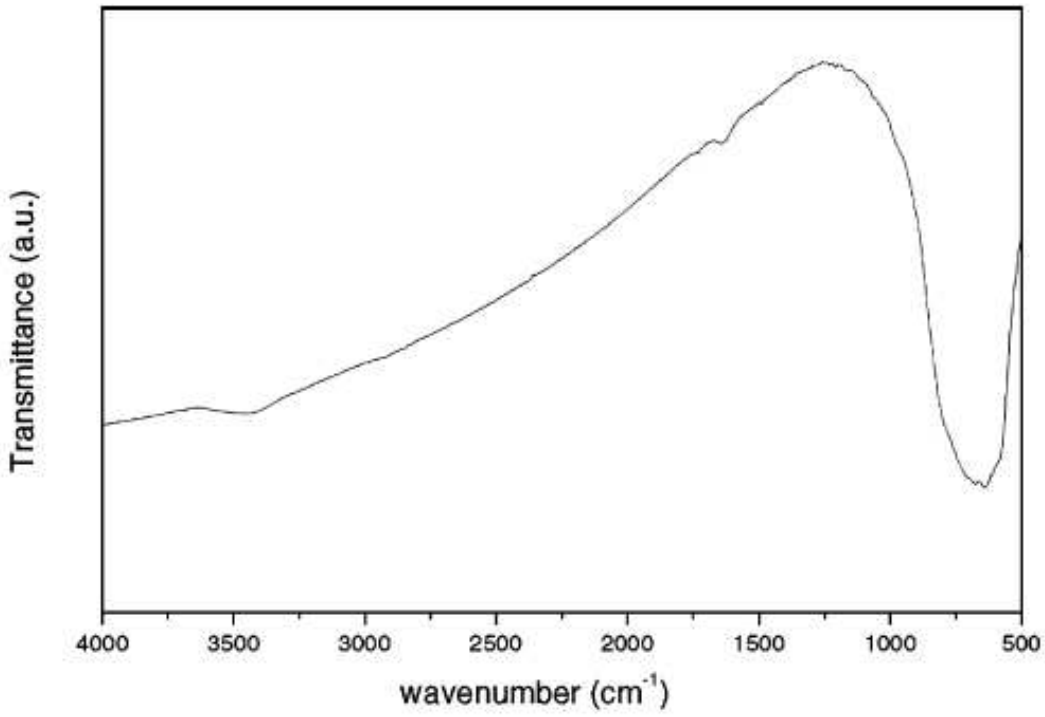
ที่มา: Chang S.D., Kam C.H., Zhou Y.Z., Lam Y.L., Chan Y.C.and Buddhudu S., (2000). Effect of pyridoxal-5-phosphate on platelet aggregation in relation to intracellular calcium mobilization and adenosine-3-5'-cydic monophosphate accumulation. *Journal of Materials Letters.* 19: 45.



ภาพประกอบ 13 แสดงผล TEM โดย (a) และ(b) ใช้การกระเจิงของอิเล็กตรอน

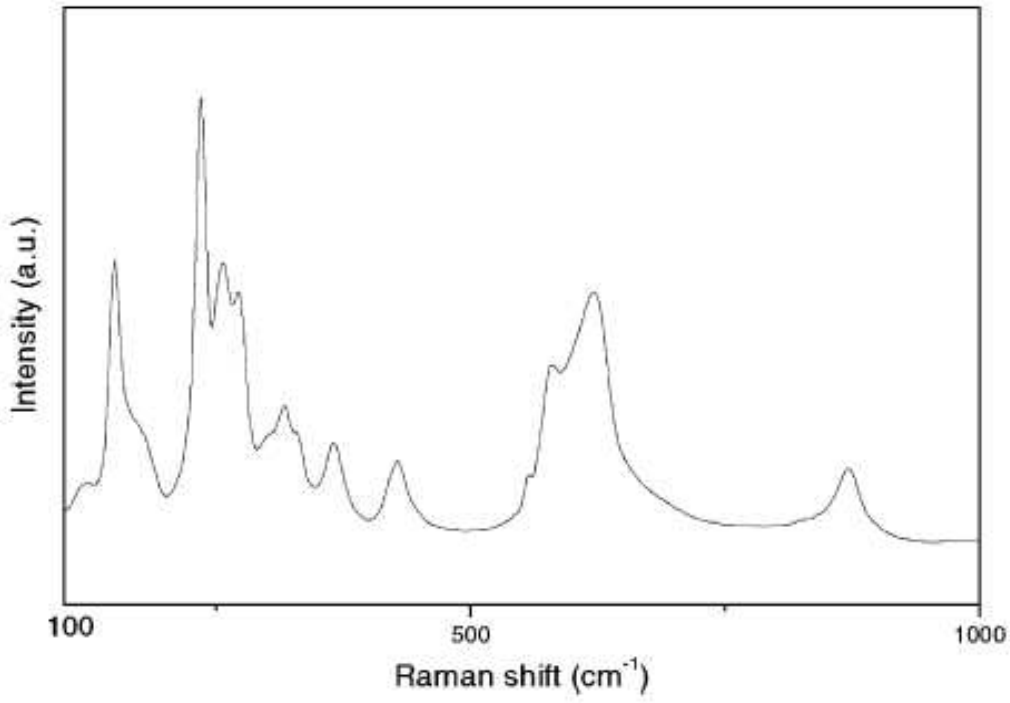
ที่มา: Chang S.D., Kam C.H., Zhou Y.Z., Lam Y.L., Chan Y.C.and Buddhudu S., (2000). Effect of pyridoxal-5-phosphate on platelet aggregation in relation to intracellular calcium mobilization and adenosine-3-5'-cydic monophosphate accumulation. *Journal of Materials Letters*. 19: 45.

นำสารที่เตรียมได้ไปทดสอบโดยใช้วิธีอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ดังแผนภาพ 14 และรามานสเปกโทรสโกปี ดังแผนภาพ 15 ผลที่ได้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลอ้างอิงทำให้สามารถยืนยันได้ว่าผลึกที่ได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง



ภาพประกอบ 14 แสดงผลอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)

ที่มา: Chang S.D., Kam C.H., Zhou Y.Z., Lam Y.L., Chan Y.C.and Buddhudu S. (2000). Effect of pyridoxal-5-phosphate on platelet aggregation in relation to intracellular calcium mobilization and adenosine-3-5'-cydic monophosphate accumulation. *Journal of Materials Letters*. 19: 45.

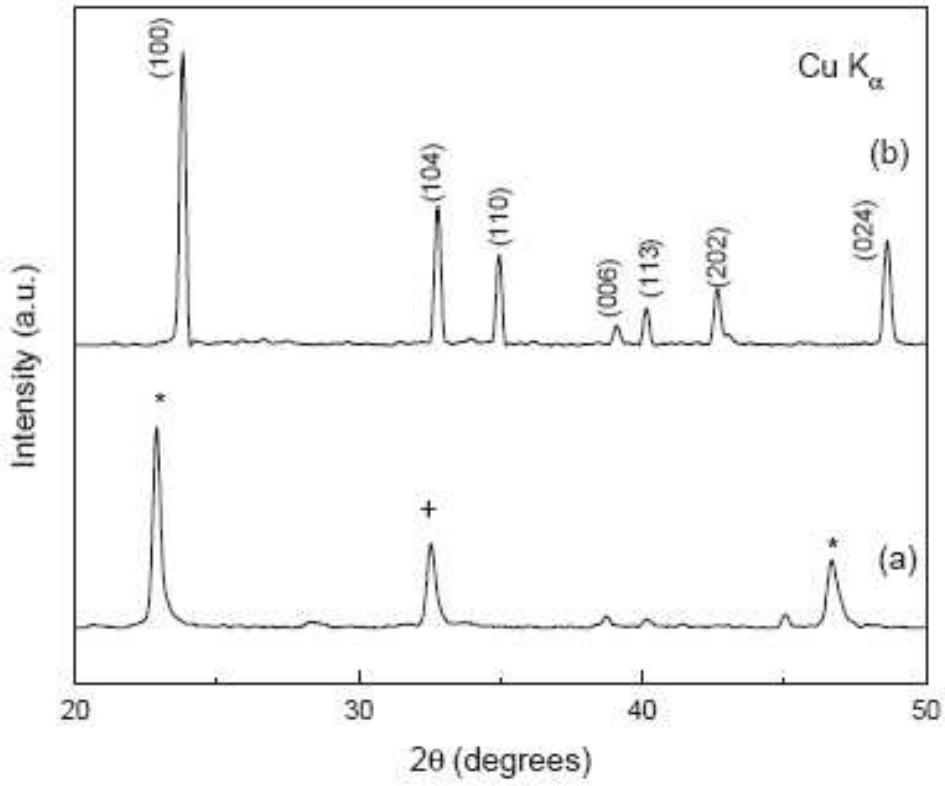


ภาพประกอบ 15 แสดงผลรามานสเปกโทรสโกปี (RS)

ที่มา: Chang S.D., Kam C.H., Zhou Y.Z., Lam Y.L., Chan Y.C.and Buddhudu S., (2000). Effect of pyridoxal-5-phosphate on platelet aggregation in relation to intracellular calcium mobilization and adenosine-3-5'-cydic monophosphate accumulation. *Journal of Materials Letters.* 19: 45.

จากการทดลองในกลุ่มผู้ทำการทดลองพบว่า อุณหภูมิและเวลามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในการเกิดเป็นลิเทียมไนโอเบทโดยถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 230°C หรือใช้เวลาต่ำกว่า 5 ชั่วโมง จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาในขบวนการจะช้าและไม่สมบูรณ์ แต่ถ้าให้อุณหภูมิมากกว่า 260°C ผลที่ได้จะดีขึ้น โดยอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเริ่มเป็นลิเทียมไนโอเบทที่พบคือ 255°C โดยใช้เวลา 10 ชั่วโมง

นาเวลและคณะ (Navale; et al. 2005: 2476 – 2478) ทำการเตรียมลิเทียมไนโอเบทใช้วิธีซิเตรตเจล โดยใช้ ลิเทียมไนเตรต ($Li(NO_3)$) , ไนโอเบียมฟลูออไรด์ (NbF_5) และกรดซิตริก เป็นสารตั้งต้น ซึ่งขบวนการนี้ ต่างจากขบวนการอื่นๆ ที่เคยมีการเตรียมลิเทียม ไนโอเบต เช่น การตกตะกอนร่วมทางเคมี (Co-precipitation) โซล-เจล (Sol–gel) (Chang; et al. 2000:19) เทคนิคการเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal) (Tang; et al. 2002:1791) และเทคนิคคอลลอยด์อิมัลชัน (Colloid emulsion technique) เป็นต้นโดยขบวนการนี้ลดผลกระทบต่างๆที่อาจจะเกิดขึ้น เช่น ขนาดของผลึก สัณฐาน ความบริสุทธิ์ และ องค์ประกอบเชิงซ้อนทางเคมี ได้ อีกทั้งยังใช้เวลาสั้นและลดการเกิดอัลคอกไซด์ที่ไม่เสถียร (Unstable alkoxides) ได้ เมื่อนำสารที่เตรียมได้มาเผาที่อุณหภูมิ 400 - 800°C ไปทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ได้ผลดังแผนภาพ 16 โครงสร้างของผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เมื่อนำข้อมูลที่ได้คำนวณหาค่าตัวแปรหน่วยเซลล์จะได้ค่า a = 5.146 $\mathring{A}$ และ c = 13.855 $\mathring{A}$ ผลการทดสอบโดยใช้วิธีการ EDX หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 700°C จะแสดงให้เห็นว่าไอออนของฟลูออไรด์จะถูกไล่หายไปในขบวนการเผา ซึ่งจากการทำการเตรียมลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการ สถานะของแข็ง (Solid state) จะพบเฟสของลิเทียมไนโอเบทเมื่อทำการเผาที่ 900°C และขนาดที่ได้ค่อนข้างใหญ่ประมาณ 1 ไมโครเมตร



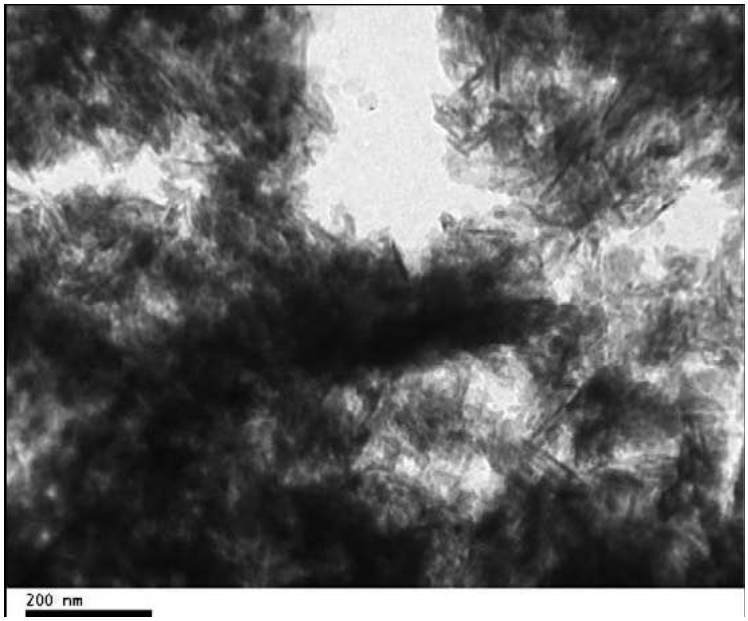
ภาพประกอบ 16 แสดงผล XRD ของ ผลึก LN ที่อุณหภูมิ

(a) 400°C (เส้นที่มีเครื่องหมาย(*) สอดคล้องกับพีคของ Nb_2O_5 and เส้นที่มีเครื่องหมาย (+) จะสอดคล้องกับพีคของ Li_2CO_3) และ

(b) ที่อุณหภูมิ 700°C จะพบพีคที่สอดคล้องกับลิเทียมไนโอเบท

ที่มา: Navale S.C., Samuel V., Ravi V.. (2005). Preparation of nanocrystalline $LiNbO_3$ by citrate gel method. *Journal of Materials letters*. 59: 2476–2478.

เมื่อทำการดูสัณฐานและขนาดของผลึกโดยวิธีการ TEM พบว่าลักษณะของอนุภาคคล้ายๆ รูปเข็มและมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร (nm) ดังภาพประกอบ 17



ภาพประกอบ 17 แสดงผล TEM ของผลึกลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิ 700°C

ที่มา: Navale S.C., Samuel V., Ravi V.. (2005). Preparation of nanocrystalline $LiNbO_3$ by citrate gel method. *Journal of Materials letters*. 59: 2476–2478.

นอกจากนี้นาเวลและคณะยังทำการคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's formula)

$$t = K\lambda / B\cos\theta_B$$

เมื่อ t คือ ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาค ในที่นี้อนุภาคเป็นวงกลม

K = 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

B คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคการเลี้ยวเบน

θ_B คือ มุมของการกระเจิง

จากการคำนวณจากสมการได้ขนาดของอนุภาค 40 นาโนเมตร (nm) ซึ่งถ้าเป็นการเตรียมโดยใช้วิธีการทางเซรามิกขนาดเฉลี่ยของอนุภาคลิเทียมไนโอเบทจะอยู่ที่ประมาณ 1-2 ไมโครเมตร (μm)

บทที่ 3
วัสดุอุปกรณ์ และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีซิเตรตเจล ตามวิธีการที่นำเสนอโดย นาเวลและคณะ (Navale; et al. 2005: 2476 – 2478) ทั้งนี้ได้ปรับวิธีการให้สอดคล้องกับวัสดุและอุปกรณ์ที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ แล้วทำการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เช่น โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางฟิสิกส์บางประการ

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ลิเทียมไนเตรต (Lithium nitrate purum$\geq$ 98.0%(T); $Li(NO_3)$
2. ไนโอเบียมออกไซด์ (Niobium oxide mesh 99.9%; Nb_2O_5)
3. กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid 70%;HF)
4. กรดซิตริก (Citric acid extra pure,assay 99.5-100.05%)
5. เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)
6. เครื่องสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS)
7. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS)
8. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR)
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM)
10. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM)

สถานที่ดำเนินงานวิจัย

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

การดำเนินงานวิจัย

1. การคำนวณเพื่อหาอัตราส่วนในการเตรียมสารลิเทียมไนโอเบท

วิธีการซิเตรตเจลเป็นวิธีหนึ่งซึ่งมีประสิทธิภาพในการควบคุมลักษณะทางกายภาพ และองค์ประกอบทางเคมีของสารได้ วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสำหรับการเตรียมลิเทียมไนโอเบท

เพราะพบว่าการเตรียมสารด้วยวิธีนี้จะให้อนุภาคหรือผลึกที่ดี วิธีการเตรียมสารเริ่มต้นต้องมีการเตรียมสารตามหลักอัตราส่วนของอะตอมทางเคมี จากสมการดังนี้

$$LiNO_3 + H_2O \longrightarrow LiOH + HNO_3 \qquad (3.1)$$

$$Nb_2O_5 + 10HF \longrightarrow 2NbF_5 + 5H_2O \qquad (3.2)$$

หลักการเตรียมต้องให้อัตราส่วนจำนวนโมลของลิเทียม (Li) ต่อไนโอเบียม (Nb) ในสารผลิตภัณฑ์เป็น 1:1 และอัตราส่วนของ Metal cation ต่อ กรดซิตริก (Citric acid) เป็น 1:1 เช่นกัน

จากสมการที่ 3.1 ต้องเตรียม $LiNO_3$ จำนวน 2 โมล จึงจะได้ LiOH 2 โมล และจากสมการที่ 3.2 ต้องเตรียม Nb_2O_5 จำนวน 1 โมล จะได้ NbF_5 จำนวน 2 โมล และสำหรับกรด HF จากสมการจะเห็นว่าต้องใช้ HF ทั้งหมด 10 โมล จากวิธีการหาอัตราส่วนข้างต้น จึงต้องเตรียมสารดังนี้ Nb_2O_5 จำนวน 1 โมล หนัก 265.88 กรัม $LiNO_3$ จำนวน 2 โมล หนัก 137.88 กรัม และ HF 10 โมล หนัก 200.00 กรัม

แต่เนื่องจากกรด HF เป็นสารละลายที่มีอัตราส่วนของสารออกฤทธิ์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่น (d) เป็น 1.26 จึงต้องหาปริมาตรที่จะใช้ทั้งหมดจากสมการ

$$C = \frac{\%x10xd}{M} \qquad (3.3)$$

โดยที่ M คือ มวลโลเลกุล
C คือ ร้อยละโดยน้ำหนัก
d คิอ ความหนาแน่นของสาร

แทนค่าในสูตรเพื่อหาความเข้มข้นจะได้

$$C = \frac{70x10x1.26}{20}$$

$$C = 44.1 \ mol/dm^3$$

หาปริมาตรทั้งหมดจากสมการ

$$Mol = \frac{CxV}{1000} \qquad (3.4)$$

โดยที่ V คือ ปริมาตรของสาร
จากสมการต้องใช้ HF 10 โมล เมื่อแทนค่าในสมการ 3.4 จะได้

$$V = \frac{10x1000}{44.1}$$

$$V = 226.757 \ cm^3$$

สำหรับกรดซิตริก 1 โมล จะมีความสามารถในการจับสารอื่นที่เป็น Cation ได้ 2 ตัว ซึ่งจากสมการ 3.1 และ 3.2 จะมี Cation ทั้งหมด 4 ตัว ดังนั้นจึงต้องใช้กรดซิตริก ทั้งหมด 2 โมล โดยที่กรดซิตริก 1 โมล หนัก 210.14 กรัม ดังนั้นกรดซิตริก 2 โมลจะหนัก 420.28 กรัม แต่เนื่องจากการเตรียมสารในการทดลอง จะต้องเตรียมสารในอัตราส่วนของร้อยละเพื่อที่จะได้ไม่เป็นการสิ้นเปลืองสาร จึงนำสารที่คำรสณได้แต่ละตัวหารด้วย 100 จึงเตรียมสารดังนี้

1. ลิเทียมไนเตรต (Lithium nitrate purum$\geq$ 98.0%(T); $Li(NO_3)$ จำนวน 1.378 กรัม
2. ไนโอเบียมออกไซด์ (Niobium oxide mesh 99.9%; Nb_2O_5) จำนวน 2.658 กรัม
3. กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid 70%:HF) จำนวน 2.268 กรัม
4. กรดซิตริก (Citric acid extra pure,assay 99.5-100.05%) จำนวน 8.405 กรัม

2. การเตรียมสารลิเทียมไนโอเบท

2.1 ละลายลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) 1.378 กรัม โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในปริมาณ 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร

2.2 เตรียมไนโอเบียมฟลูออไรด์ (NbF_5) จากการผสมกันระหว่างไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) 2.658 กรัม กับกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งผ่านการวางบนเครื่องอังน้ำ (water baht) นาน 20 ชั่วโมง

2.3 นำสารละลายที่ได้จากการเตรียมในข้อ 1 และ 2 มาผสมกันและใส่กรดซิตริก (Citic acid) 12 กรัม จากนั้นให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำร้อนจนกระทั่งที่อุณหภูมิ 100ºC สารละลายที่ได้กลายเป็นเจล

2.4 นำสารที่ได้จากข้อ 1.3 มาเผาโดยใช้อุณหภูมิ 550 - 800ºC

3. ศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและลักษณะของไดโพลไฟฟ้าของลิเทียมไนโอเบท

3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)

3.2 เครื่องสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS)

3.3 รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS)

3.4 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR)

3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

3.6 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

4. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

นำข้อมูลที่ได้จากผลการทดลองต่างๆ มาวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับการเตรียมด้วยวิธีการอื่นๆ

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

โครงสร้างนาโนของสารประกอบลิเทียมไนโอเบทที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการซิเตรตเจล (citrate gel) ตามวิธีการทดลองในบทที่ 3 ได้ถูกนำมาศึกษาและวิเคราะห์ โครงสร้างทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR) และศึกษาเฟสและองค์ประกอบด้วยเครื่อง การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD) และเครื่องรามานสเปกโทรสโคปโกปี (Raman spectroscopy; RS) ซึ่งผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ เงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของสารประกอบลิเทียมไนโอเบท ด้วยวิธีการซิเตรตเจลแสดงในตารางดังนี้

ตาราง 4 แสดงเงื่อนไขต่างๆ ในการสังเคราะห์สารประกอบ $LiNbO_3$

สารตั้งต้น				สาร ตัวอย่าง	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาในการเผา (ชั่วโมง)
$Li(NO_3)$ powder (กรัม)	**Nb_2O_5 powder (กรัม)**	**Hydrofluoric acid (cm^3)**	**Citric acid (กรัม)**			
1.378	2.658	2.228	8.456	LN 1	550	6
1.378	2.658	2.228	8.456	LN 2	600	6
1.378	2.658	2.228	8.456	LN 3	650	6
1.378	2.658	2.228	8.456	LN 4	700	6

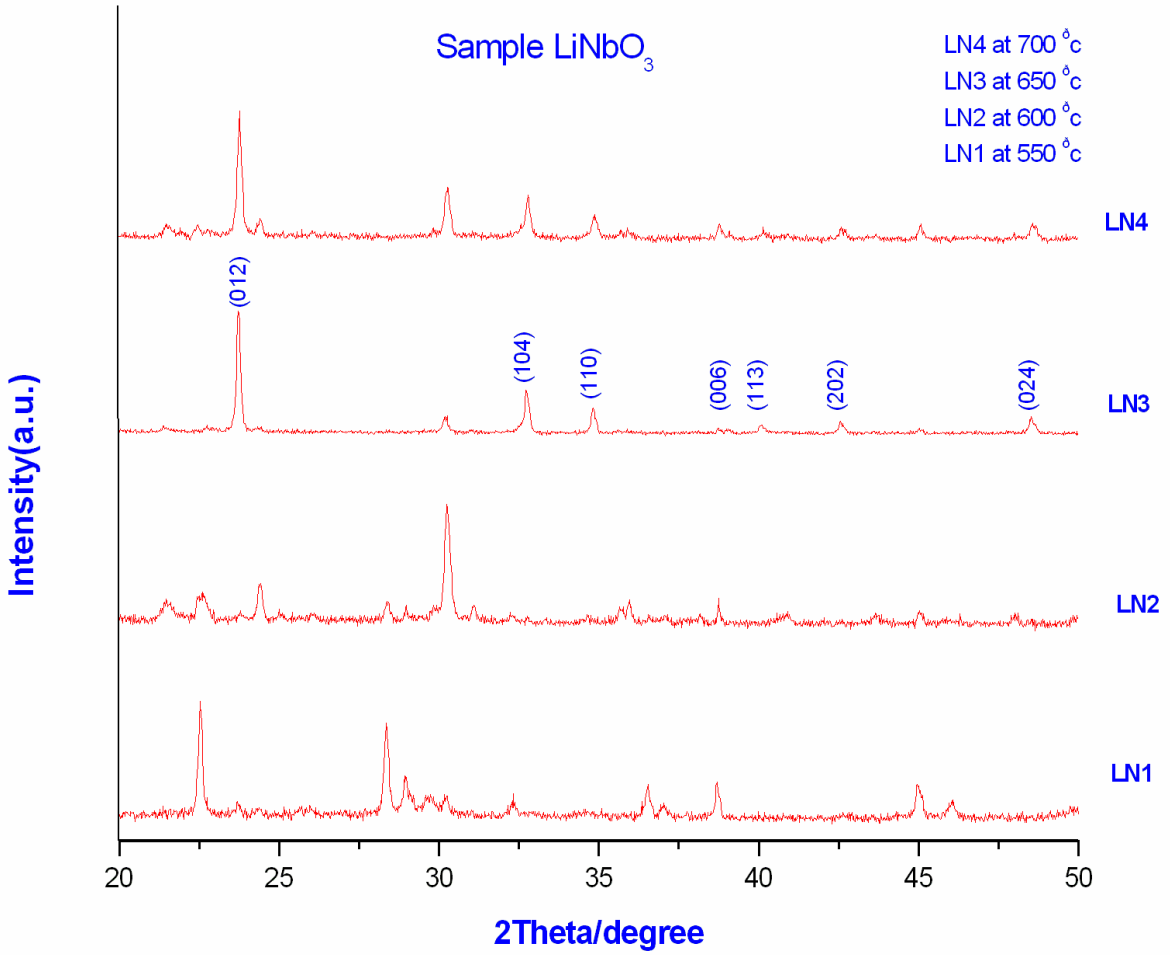
หลังจากการเผาจะได้สาร $LiNbO_3$ ในลักษณะเป็นผงสีเทาอมดำ โดยถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจะยิ่งทำให้สาร $LiNbO_3$ มีสีดำเข้มมากยิ่งขึ้น หลังจากนั้นผู้วิจัยได้นำวัสดุลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมได้ไปศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและลักษณะของไดโพลไฟฟ้าของลิเทียมไนโอเบทโดยใช้เทคนิคการวัดต่าง ๆ ดังนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เครื่องเทคนิค XRD ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นของ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เป็นรุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker โดยใช้โปรแกรมฐานข้อมูลของ DIFFRAC^{plus} Evaluation ซึ่งใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (Monochromatic) โดยเป็น CuK-α ความยาวคลื่น 1.5405 อังสตรอม ทำการวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20-50 องศา ซึ่งสารตัวอย่างที่ทำการวัดเป็นสารที่เตรียมได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 550 600 650 และ 700 องศาเซลเซียส

4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟส

กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ กับความเข้มของรังสีที่วัดได้จากเครื่อง XRD เป็นไปตามแผนภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 18 แสดงผล XRD ในการเปรียบเทียบของสารในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

จากภาพประกอบ 18 อธิบายได้ว่า

LN 1 แสดงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิในการเผา 550°C โดยยังไม่พบเฟส $LiNbO_3$ แต่พบเฟสของ $LiNbO_2$ และ Nb_2O_5

LN 2 แสดงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิในการเผา 600°C โดยยังไม่พบเฟส $LiNbO_3$ แต่พบเฟสของ $LiNb_3O_8$ และ Nb_2O_5

LN3 แสดงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิในการเผา 650°C โดยพบเฟส $LiNbO_3$ และ LiF พร้อมแสดงระนาบของแต่ละพีคด้วย

LN4 แสดงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิในการเผา 700°C โดยพบเฟส $LiNbO_3$ และ $LiNb_3O_8$

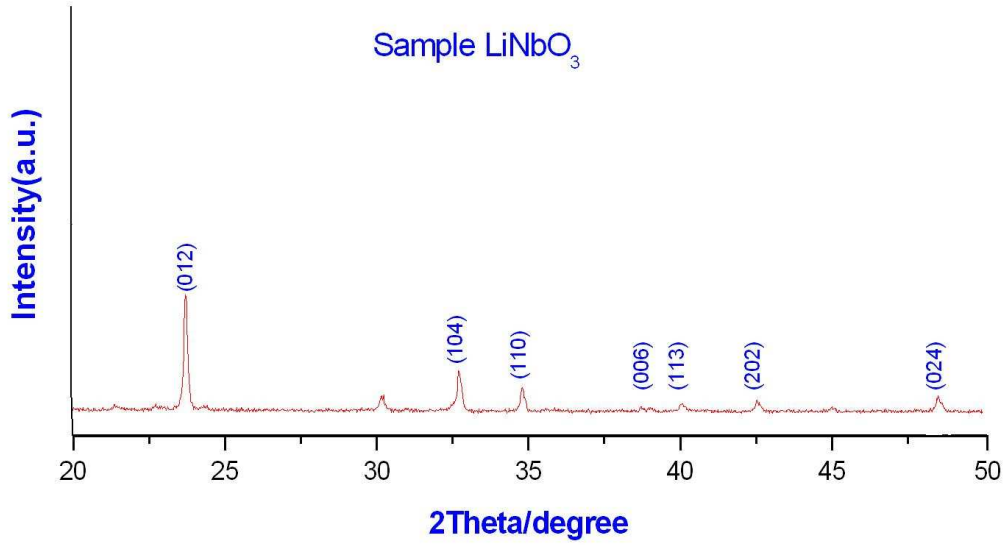
ซึ่งสิ่งที่เราให้ความสนใจจากกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ก็คือ โครงสร้างผลึก (Crystal structure) และค่าคงที่ผลึก (Lattice parameter) โดยแสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 แสดงโครงสร้างผลึก (Crystal structure) และค่าคงที่ผลึก (Lattice parameter)ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ

สารตัวอย่าง	**อุณหภูมิการเผา (องศาเซลเซียส)**	**เฟสที่พบจากเครื่อง XRD**	**โครงสร้าง (Structure) จากเครื่อง XRD**	**ค่าคงที่ผลึก จากเครื่อง XRD (Lattice parameter)**
LN 1	550	$LiNbO_2$ Nb_2O_5	Hexagonal Monoclinic	a = 2.9000 b=2.9000 c=10.4600 -
LN 2	600	$LiNb_3O_8$ Nb_2O_5	Monoclinic Monoclinic	a = 15.2620 b=5.0330 c=7.4570 -
LN 3	650	$LiNbO_3$ LiF	Hexagonal Cubic	a = 5.1483 b=5.1483 c=13.8631 a = 4.0270 b=4.0270 c=4.0270
LN 4	700	$LiNbO_3$ $LiNb_3O_8$	Hexagonal Monoclinic	a = 5.1483 b=5.1483 c=13.8631 a = 15.2620 b=5.0330 c=7.4570

ซึ่งผลการทดลองที่ได้มีผลสอดคล้องกับรายงานของ ลุย (Liu) และ ซู (Xue) ที่อุณหภูมิของการเผาสูง ไอออนของ Li จะกระจายตัวและระเหยได้ง่าย (Liu; & Xue. 2006:120) ซึ่งเป็นไปได้ว่าจากผลการทดลองเมื่ออุณหภูมิของการเผาสูงทำให้ไอออนของ Li ไม่เพียงพอในการจับยึดกับไอออนของ Nb จึงทำให้พบเฟสของ $LiNb_3O_8$ ปนอยู่ในสารตัวอย่าง $LiNb_3O_8$ จากการรายงานผลการทดลองที่ผ่านมา (Liu; Xue; & Luo . 2006:120) พบว่าอุณหภูมิของการเผาที่จะพบเฟสของ $LiNb_3O_8$ อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 700 - 800°C ถ้าเป็นวิธีทาง Solid state (Afanasiev. 1998: 253-256) และวิธีทางเซรามิก(Ceramic powder processing method) (Navale; Sanuel; & Ravi. 2005: 848) จะพบเฟสของ $LiNbO_3$ ต้องใช้อุณหภูมิของการเผาถึง 900°C

จะเห็นว่าที่อุณหภูมิของการเผาต่ำกว่า 600°C จะไม่พบเฟสของ $LiNbO_3$ แต่จะพบเฟสของ $LiNbO_3$ ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิของการเผา 650°C ดังภาพประกอบ 19



ภาพประกอบ 19 แสดงผล XRD ที่อุณหภูมิในการเผา 650°C ของสารตัวอย่าง LN3

จากภาพประกอบ 10 สามารถสรุปเป็นตารางแสดงพีคที่เกิดขึ้นทั้งหมดของ $LiNbO_3$ ที่อุณหภูมิในการเผา 650°C ได้ดังตาราง 6

ตาราง 6 แสดงพีคที่เกิดขึ้นทั้งหมดของ $LiNbO_3$ อุณหภูมิในการเผา 650°C

Peak No.	experiment		Phase	hkl	standard	
	2θ	d			2θ	d
1	23.726	3.747	$LiNbO_3$	012	23.702	3.750
2	32.749	2.732	$LiNbO_3$	104	32.703	2.736
2	34.824	2.574	$LiNbO_3$	110	34.820	2.574
3	39.056	2.304	$LiNbO_3$	006	38.955	2.310
4	39.596	2.247	$LiNbO_3$	113	40.054	2.249
5	42.572	2.121	$LiNbO_3$	202	42.564	2.122
6	48.529	1.874	$LiNbO_3$	024	48.525	1.874

4.1.2 การคำนวณขนาดผลึก

จากการคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's formula)

$$t = K\lambda / B\cos\theta_B \qquad 4.1$$

เมื่อ t คือ ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาค ในที่นี้อนุภาคเป็นวงกลม

K = 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

B คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคการเลี้ยวเบน

θ_B คือ มุมของการกระเจิง

จากข้อมูลเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD) ที่อุณหภูมิการเผา650°C พบว่า λ = 1.5481 อังสตรอม (1.5481 x 10^{-10} m) B = 0.185 องศา หรือเท่ากับ 1.0277 x 10^{-3} เรเดียน θ_B = 11.863 องศา

แทนค่าตัวแปรต่าง ๆใน (4.1)

จะได้ $$t = \frac{0.9\left(1.5481x10^{-10}\right)}{1.0277x10^{-3}\left(\cos 11.863\right)}$$

$$t = \frac{1.39329x10^{-10}}{1.0277x10^{-3}\left(0.9786\right)}$$

$$t = 1.385 \times 10^{-7} \text{ m}$$

นั่นคือขนาดของอนุภาคที่อุณหภูมิในการเผาที่ 650°C มีค่าประมาณ 138 นาโนเมตร

ในทำนองเดียวกันจากข้อมูลเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD) ที่อุณหภูมิการเผา 700°C พบเฟสของลิเทียมไนโอเบทโดยมีเฟสอื่นเจือปน พบว่า λ = 1.5481 อังสตรอม (1.5481 x 10^{-10} m) B = 0.154 องศา หรือเท่ากับ 0.8556 x 10^{-3} เรเดียน θ_B = 11.895 องศา

แทนค่าตัวแปรต่าง ๆใน (4.1)

จะได้ $$t = \frac{0.9\left(1.5481x10^{-10}\right)}{0.8556x10^{-3}\left(\cos 11.895\right)}$$

$$t = \frac{1.39329x10^{-10}}{0.8556x10^{-3}\left(0.9785\right)}$$

$$t = 1.6642 \times 10^{-7} \text{ m}$$

นั่นคือขนาดของอนุภาคที่อุณหภูมิในการเผาที่ 700°C มีค่าประมาณ 166 นาโนเมตร

ซึ่งสรุปได้ว่าถ้าที่อุณหภูมิของการเผาสูงขึ้นขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยถ้าเป็นการเตรียมโดยใช้วิธีการทางเซรามิกขนาดเฉลี่ยของอนุภาคลิเทียมไนโอเบทจะ อยู่ที่ประมาณ 1-2 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของนาเวลและคณะ (Navale; et al. 2005: 2476 – 2478) ที่พบว่าขนาดของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีการซิเตรตเจลมีขนาดเล็กกว่าที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีทางเซรามิก

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS)

เครื่องสเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เครื่องจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นรุ่น JSM 5800LV ของบริษัท JEOL เมื่อทำการทดสอบโดยวิธีการ EDS จะได้ผลการทดลอง ดังตาราง 7 และนำกราฟผลการทดลองในอุณหภูมิของการเผาต่างๆ มาเปรียบเทียบจะได้ผลตามแผนภาพประกอบ 20 โดยจะพบว่าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส มีธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ $LiNbO_3$ ในอัตราส่วนที่ดีที่สุด

ตาราง 7 แสดงปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีของอัตราส่วนของ $LiNbO_3$

สารตัวอย่าง	Elements(%)					Total
	Nb	O	F	C	Na, Al, Si, K, Cu, Z,	
LN1	34.68	13.38	28.18	20.28	3.48	100%
LN2	44.05	16.01	18.86	17.58	3.50	100%
LN3	47.01	21.56	10.30	17.48	3.65	100%
LN4	32.40	15.09	23.34	26.09	3.08	100%

โดย EDS หัววัดทำจากธาตุแบเรียม (Ba) จะไม่สามารถวัดธาตุเบาที่มีเลขอะตอมต่ำกว่าธาตุคาร์บอน (C) ดังนั้นจึงไม่สามารถวัดธาตุลิเทียม (Li) ได้ จึงไม่ได้มีการนำเสนอในตารางได้

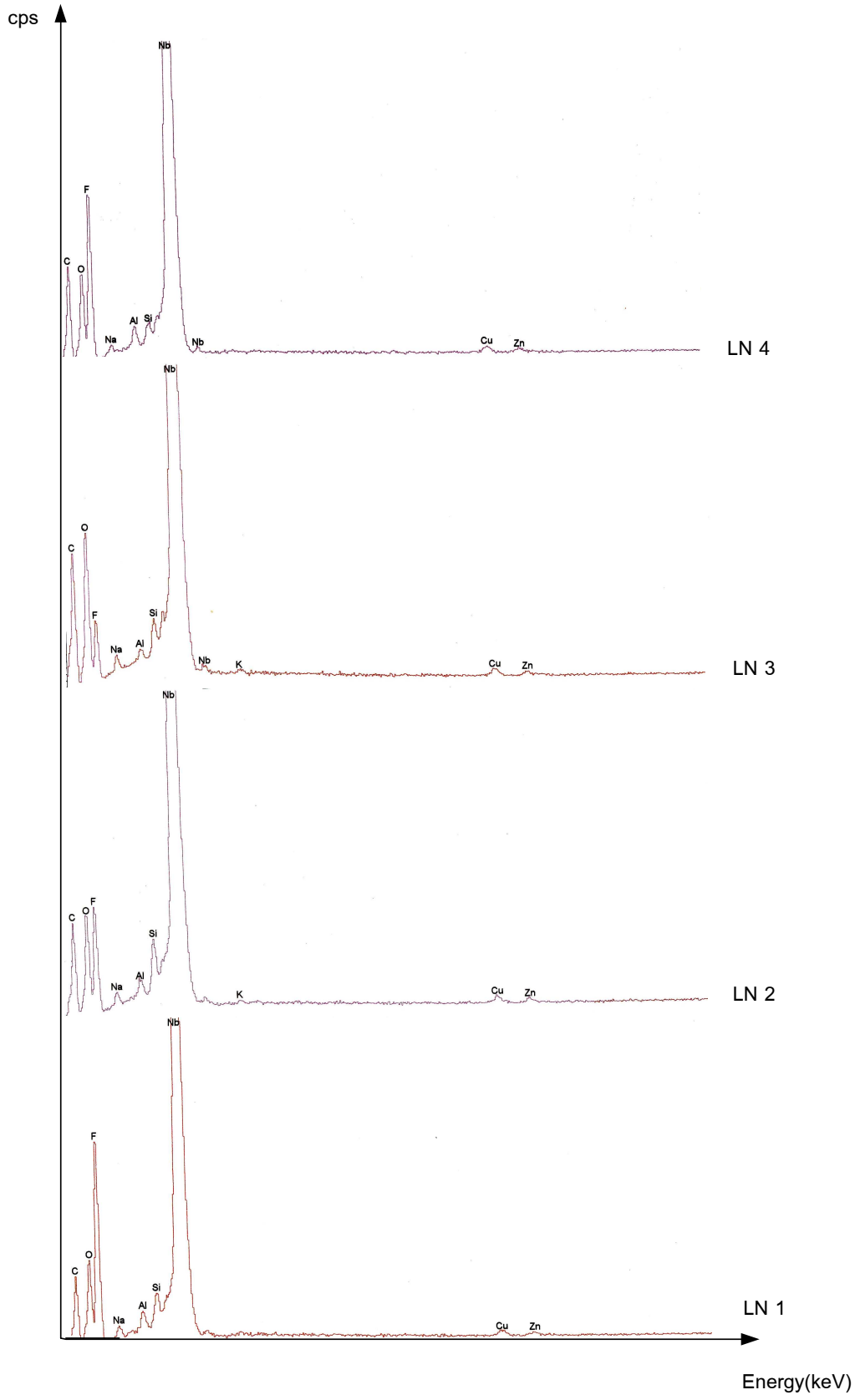
และจากผลทดลองพบว่ามีธาตุ F และ C เกินมาในปริมาณค่อนข้างมาก และมี Na Al Si K Cu และ Z ในปริมาณที่น้อยกว่า 5% ซึ่งกล่าวได้ว่า Na Al Si K Cu และ Z เป็นสารเจือที่ตกค้างของเครื่อง EDS ทดสอบได้โดยการวัดโดยไม่มีสารตัวอย่าง สาร C เป็นแผ่น Substrate ของการวัด สาร F เป็นสารเจือที่ตกค้างจากปฏิกิริยาการเกิดเจล ซึ่งสอดคล้องกับพีค ที่ได้จากเครื่อง XRD

อย่างไรก็ตามตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่างสามารถตรวจพบ Nb O F และ C ได้ตรงกันทั้งหมด โดยมีสัดส่วนที่แตกต่างกัน ทั้งนี้หากเราทำการคำนวณหา % ต่อ atomic weight ของธาตุ Nb O และ F พบว่า สารตัวอย่าง LN3 จะมีสัดส่วน O:Nb เท่ากับ 2.64:1 ซึ่งสอดคล้องกับ $LiNbO_3$ มากที่สุดดังตาราง 8

ตาราง 8 แสดง % atomic weight ของธาตุ Nb O และ F

สารตัวอย่าง	% ต่อ atomic weight			อัตราส่วน O:Nb
	Nb	O	F	
LN1	0.37	0.84	1.48	2.27
LN2	0.47	1.00	0.99	2.12
LN3	0.51	1.35	0.54	2.64
LN4	0.36	0.94	1.22	2.61

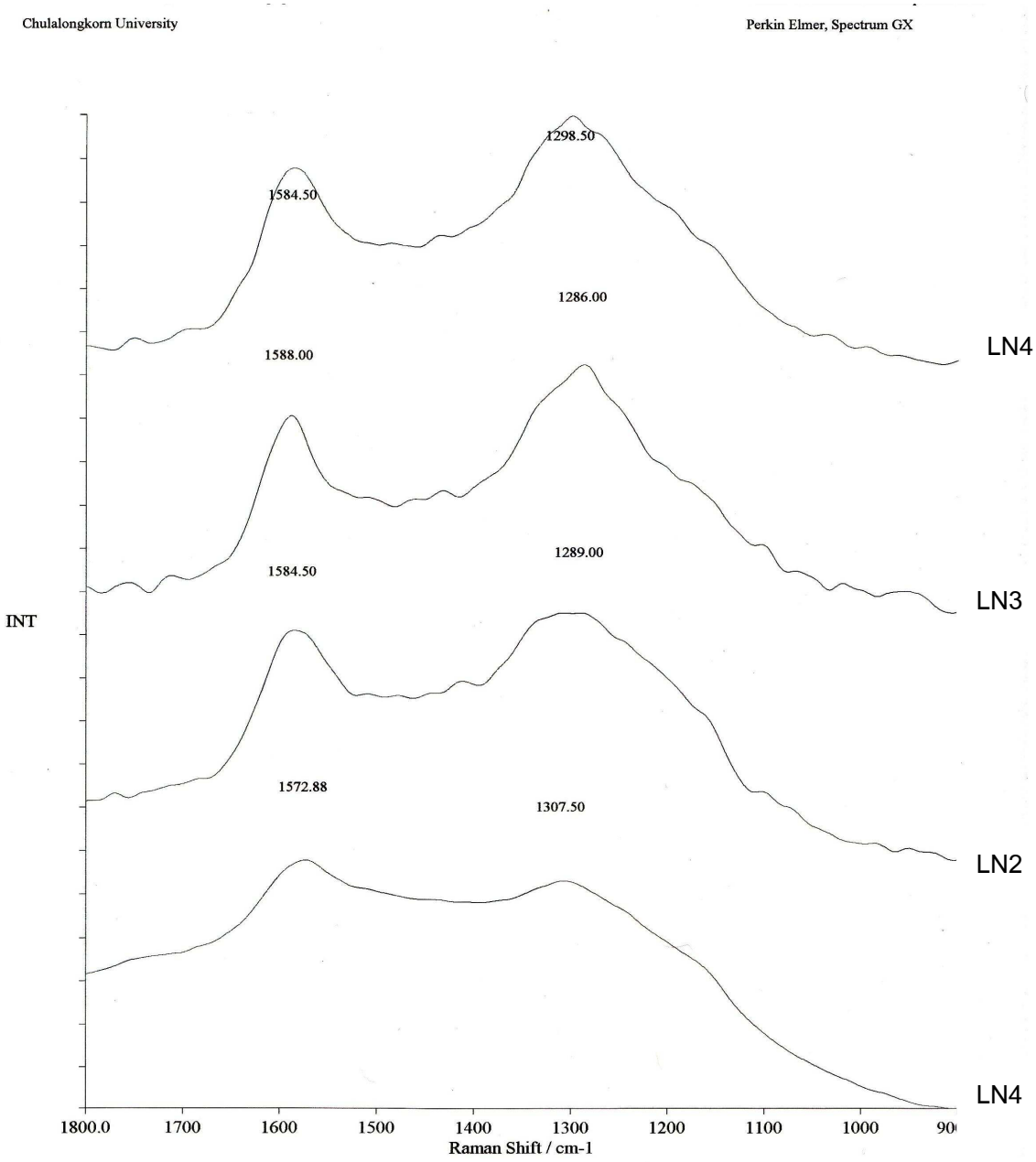
การคำนวณใช้เลขมวลของไนโอเบียม (Nb) = 92.91 ออกซิเจน (O) = 16 และ ฟลูออรีน (F) = 19



ภาพประกอบ 20 แสดงผลการทดลอง EDX โดย LN1 เผาที่อุณหภูมิ 550°C LN2 เผาที่อุณหภูมิ 600°C LN3 เผาที่อุณหภูมิ 650°C และ LN4 เผาที่อุณหภูมิ 700°C

4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของไดโพลไฟฟ้าด้วยเทคนิควิธีรามาน สเปกโทรส โกปี (Raman spectroscopy; RS)

เครื่องเทคนิครามานที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่องจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นรุ่น Spectrum GX ยี่ห้อ Perkin Elmer ผลที่ได้จากการทดลองการเกิดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ เป็นไปตามแผนภาพประกอบ 21



ภาพประกอบ 21 แสดงสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ

ชางฮัวและคณะ (Chang; et al. 2000: 45) ได้สรุปเกี่ยวกับการเกิด Vibration mode ของ Isolated NbO_6 Octahedron ถูกแยกออกเป็น 2 bond stretching vibration ของสมมาตร $A_{1g}(\upsilon_1)$ และ $E_g(\upsilon_2)$ และ 2 Interbond angle bending vibrations υ_5 และ υ_6 ของสมมาตร F_{2g} และ F_{2u} และ 2 vibrations υ_3 และ υ_4 ที่เกิดจากการรวมกันของ Stretching และ bending ของสมมาตร F_{1u} โดยเส้นที่ 236, 258, 275, 318, 332 cm^{-1} เป็นของ F_{2g} mode และเส้นที่ 365 และ 431 เป็น F_{1u} Symmetry และเส้นที่ 152, 582, 620 และ 872 cm^{-1} เป็นของ F_{2u} A_{1g} และ E_g mode

ซึ่งผลการทดลองที่ได้นั้นไม่ปรากฏในบริเวณที่ต้องการศึกษา

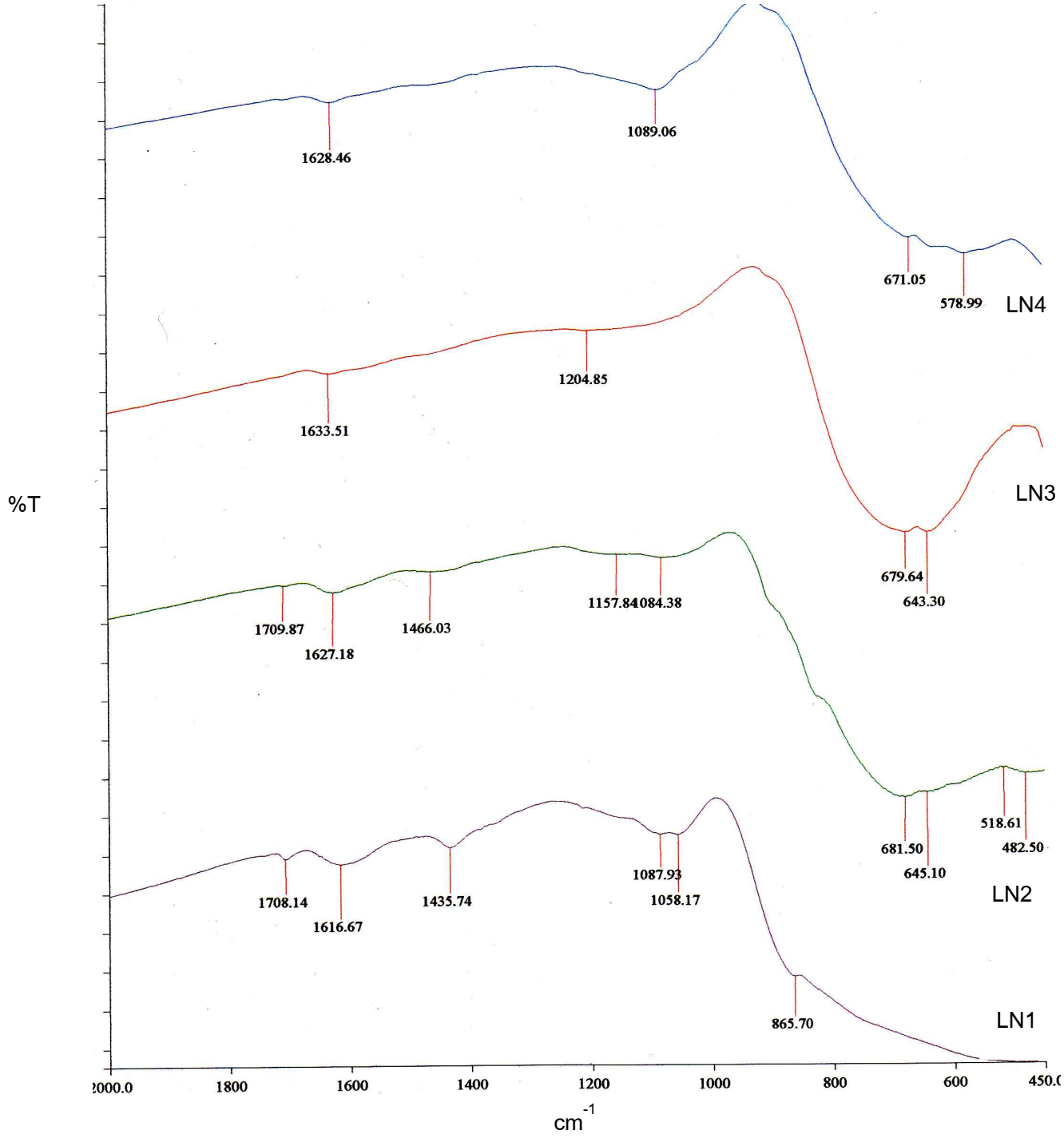
4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของไดโพลไฟฟ้าด้วยเทคนิควิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR)

เครื่องเทคนิควิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เครื่องจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นรุ่น Spectrum One ยี่ห้อ PerkinElmer โดยผลที่ได้จากการทดลองของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ เป็นไปตามภาพประกอบ 22 และผลของสเปคตรัมที่เกิดจากพันธะต่างๆในสารตัวอย่างแสดงได้ดังตาราง 9

ตาราง 9 แสดงพันธะที่เกิดจาก FTIR ของสารตัวอย่าง

ตำแหน่งที่เกิดพันธะ(Band position) (cm^{-1})	Assignment
1633	$\upsilon_{C=O}$
671,679,681	υ_{Nb-O}

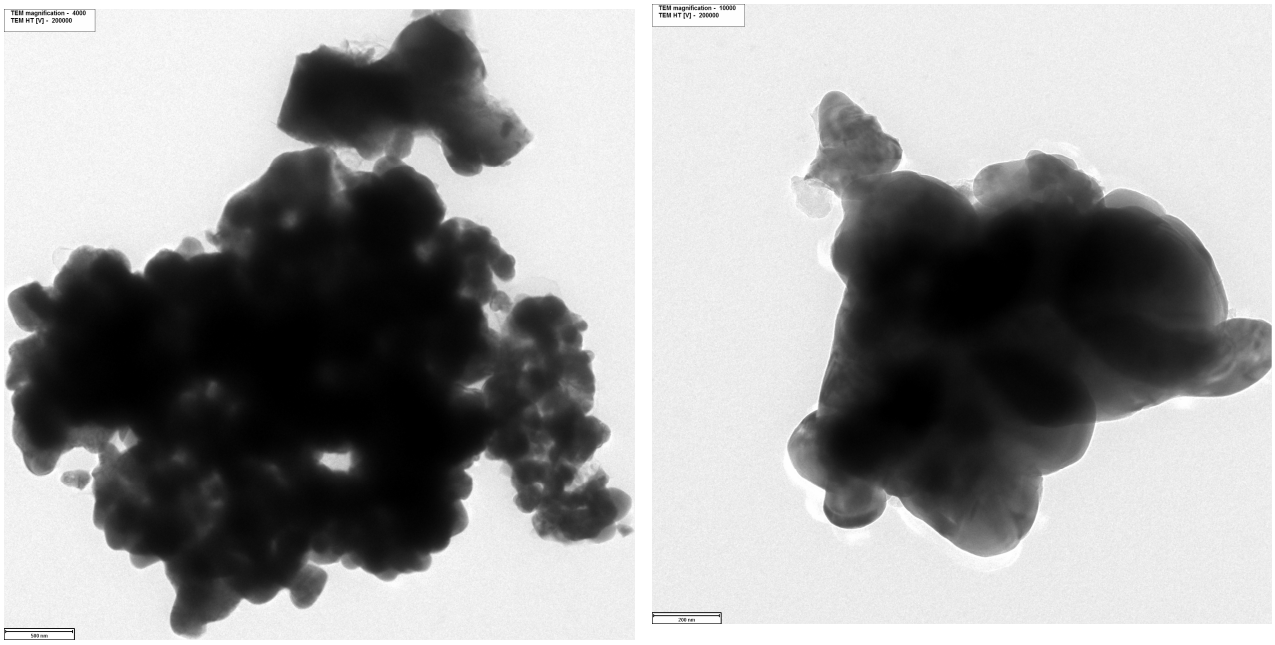
โดยที่ตำแหน่ง 1633 cm^{-1} จะเป็นผลมาจากพันธะคู่ระหว่าง คาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) และ ไนโอเบียม (Nb) ในตัวอย่าง LN4 LN3 และ LN2 จะพบว่าเกิดการ absorption เกิดขึ้น ที่ตำแหน่ง 671 679 และ 681 ซึ่งเกิดจากพันธะระหว่าง ไนโอเบียม (Nb) กับออกซิเจน (O) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของลุยและซู (Liu; Xue; & Luo . 2006:120)



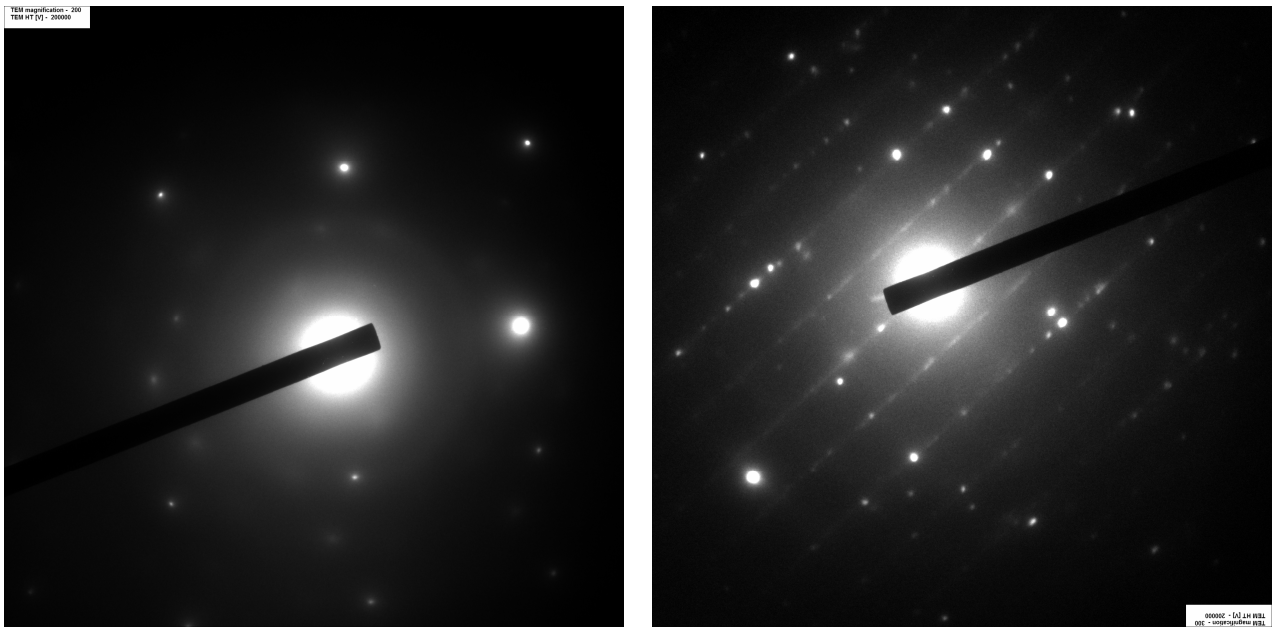
ภาพประกอบ 22 แสดงผลการทดลองฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ

4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

ในงานวิจัยครั้งนี้ผู้ทำการวิจัยได้ใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ รุ่น JEOL 2010 เมื่อนำสารตัวอย่าง LN3 มาทำการทดสอบโดยใช้เครื่องดังกล่าว ผลที่ได้เป็นไปตามภาพประกอบ 23 และ ภาพประกอบ 24 พบว่าผงลิเทียมไนโอเบทของสารตัวอย่าง LN3 และโครงสร้างเป็นระนาบ มีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร



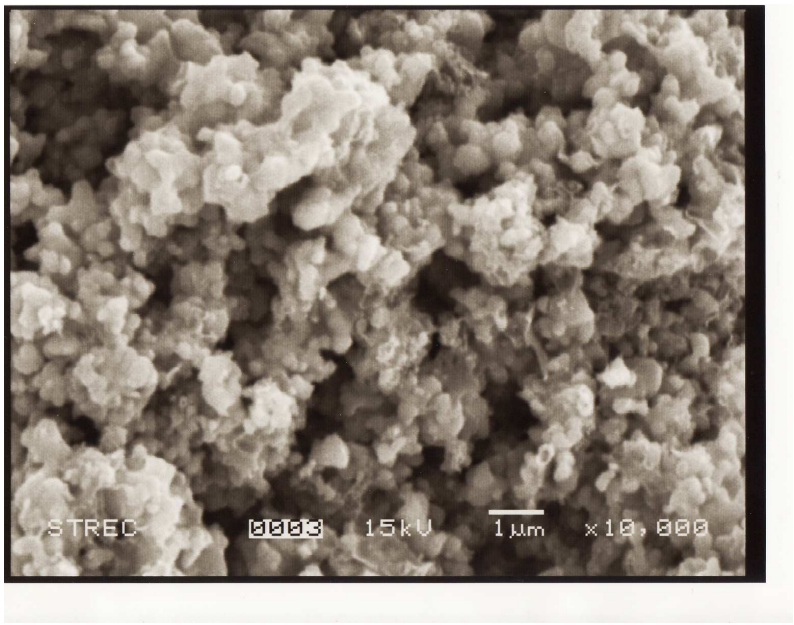
ภาพประกอบ 23 แสดงผลการทดลอง TEM ของผงลิเทียมไนโอเบทที่อุณหภูมิการเผา 650°C

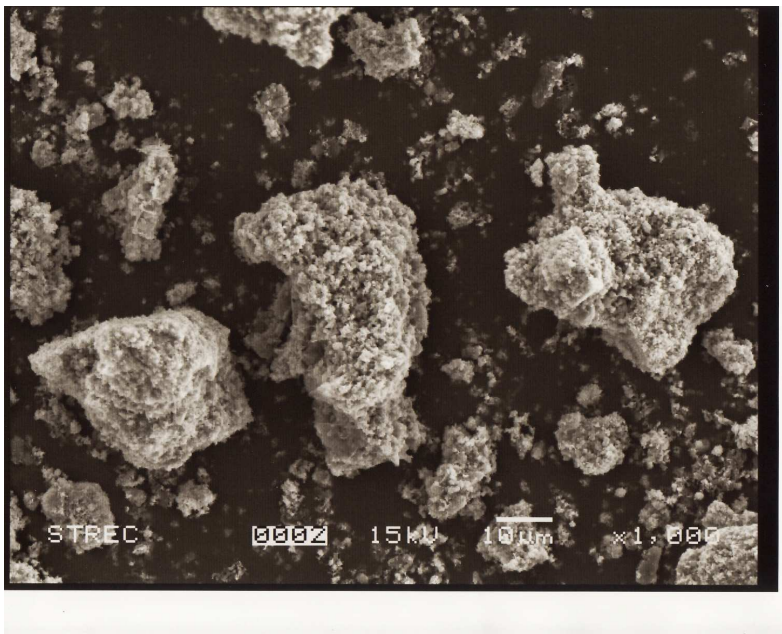


ภาพประกอบ 24 ผลการแสดงรูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน จาก TEM โดยแสดงระนาบที่เกิดขึ้นในผลึกของ LN3

4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นรุ่น JSM 5800LV ของบริษัท JEOL ซึ่งพบว่า LN3 จะประกอบไปด้วยอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโน (nanocrystal) ที่มีขนาดประมาณเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร โดยมีลักษณะที่ไม่แน่นค่อนข้างกลม ดังภาพประกอบ 25





ภาพประกอบ 25 แสดงผล SEM ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผา 650 องศาเซลเซียล

บทที่ 5

สรุป อภิปราย และข้อเสนอแนะ

การศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการเซิเตรตเจล โดยใช้สารตั้งต้นเป็น ลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และกรดซิตริก (Citric acid) ทำการเตรียมสารตามเงื่อนไขที่กำหนดแล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction;XRD) สเปกโทรมิเตอร์พลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy; RS) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) ได้ข้อมูลดังแสดงในบทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

สามารถสรุปผลการทดลองได้ว่าเมื่อทำการเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบท ที่เตรียมด้วยวิธีการเซิเตรตเจลโดยใช้เงื่อนไขของอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน ผลที่ได้จากเครื่อง XRD พบว่าที่อุณหภูมิการเผา 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของลิเทียมไนโอเบทที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ที่สุด โครงสร้างที่ได้เป็นแบบเฮกซะโกนอล โดยจะพบเฟสอื่นเจือปนอยู่เล็กน้อยนั่นคือ เฟสของลิเทียมฟลูออไรด์ (LiF) ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกแทรกตัวอยู่ โดยที่สารที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส ยังไม่พบเฟสของลิเทียมไนโอเบท และพบพีคของสารอื่นนั่นคือเฟสของ $LiNbO_2$ และ Nb_2O_5 สำหรับสารที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ $LiNbO_3$ แต่จะพบเฟสของ $LiNb_3O_8$ เจือปนอยู่ เมื่อนำข้อมูลที่ได้จาก XRD มาคำนวณหาขนาดของอนุภาค ปรากฏว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 138 นาโนเมตร

จากการนำสารนำสารไปวัดด้วยเครื่อง EDS เพื่อดูปริมาณธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างพบว่าร้อยละของธาตุ และ ร้อยละของอะตอมของสารเป็นตัวยืนยันผลการทดลอง ที่ได้จาก XRD ว่าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส มีธาตุที่เป็นองค์ประกอบของลิเทียมไนโอเบทในอัตราส่วนที่ดีที่สุด

ถึงแม้ผลการทดลองโดยใช้เครื่องรามานจะไม่เห็นผลในช่วงที่ต้องการศึกษา แต่ผลการทดลองโดย FTIR ก็เป็นตัวยืนยันผลการทดลองอย่างหนึ่งว่าโหมดของสเปคตรัมที่เกิดขึ้นนั้นเป็นพันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง ไนโอเบียมและออกซิเจน ซึ่งอยู่ในสารลิเทียมไนโอเบทซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ

และจากผลการทดลอง SEM และ TEM ทำให้ทราบว่าได้ขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กในระดับนาโนอีกด้วย

อภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการเซิเตรตเจล โดยพบว่าเมื่อทำการเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการเซิเตรตเจลโดยใช้เงื่อนไขของอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันในช่วง 550 – 700 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิการเผาที่ดีที่สุดในการเตรียมสารลิเทียมไนโอเบท คือที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยจะพบเฟสของสารอื่นเจือปนน้อยที่สุด อีกทั้งยังพบว่าสารลิเทียมไนโอเบทที่เตรียมได้จากกระบวนการดังกล่าวยังมีขนาดเล็กในระดับนาโนอีกด้วย

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณลักษณะของผงลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการเซิเตรตเจล โดยใช้เงื่อนไขของอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันในช่วง 550 – 700 องศาเซลเซียส โดยพบว่าอุณหภูมิของการเผามีผลต่อการเตรียมสารเป็นอย่างยิ่ง อาจเป็นไปได้ว่าหากเรามีการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิลงให้แคบลง นั่นคือให้อุณหภูมิการเผาในช่วง 650 $\pm$ 25 องศาเซลเซียส จะสามารถทำให้ได้สารลิเทียมไนโอเบทที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

นอกจากอุณหภูมิที่มีผลต่อการเตรียมสารลิเทียมไนโอเบทแล้ว อัตราส่วนปริมาณสารที่ใส่นั้นยังมีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารอีกด้วย ซึ่งสารลิเทียมฟลูออไรด์ที่พบเป็นเฟสเจือปน น่าจะเป็นไปได้ว่าผู้ทำการวิจัยใส่ปริมาณ กรดไฮโดรฟลูออริกในอัตราส่วนที่มากเกินไป หากผู้ที่มีความสนใจอยากทำการศึกษาหรือเตรียมผงลิเทียมไนโอเบทด้วยวิธีการเซิเตรตเจล ในครั้งต่อไปควรลดปริมาณกรดไฮโดรฟลูออริกลง อาจทำให้ได้คุณลักษณะของลิเทียมไนโอเบทที่ดียิ่งขึ้น

บรรณานุกรม

นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์; คณิตา ตังคณานุรักษ์. (2547). ***สเปกโตรสโกปีด้านการวิเคราะห์*** กรุงเทพฯ. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บัญชา ธนบุญสมบัติ. (2544). ***การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน***. กรุงเทพฯ. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น)

Abrahams S.C., Reddy J.M. and Bernstein J.L. (1966). Ferroelectric Lithium Niobate.3 single crystal X-ray diffraction study at 24°C. ***Journal of Physics and Chemistry of Solid***. 27: 997.

Abrahams S.C., Levinstein H.J. and Reddy J.M. (1966). 50. Ferroelectric Lithium Niobate. polycrystal X-ray diffraction study between 24°C and 1200°C. ***Journal of Physics and Chemistry of Solid***. 27: 1019.

Abrahams S.C., Hamiltion W.C. and Reddy J.M. (1966). Ferroelectric Lithium Niobate. single crystal neutron diffraction study at 24°C. ***Journal of Physics and Chemistry of Solid.*** 27: 997- 1012.

Afanasiev P. (1997). Synthesis of microcrystalline $LiNbO_3$ in molten nitrate. ***Materials Letters***. 34: 253–256.

Ahmad Safari, Rajesh K. Panda, and Victor F. Janas , Ferroelectric ceramics : processing, properties & applications. ***Journal of Ceramic Science and Engineering***, from http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html

Ballman A.A.. (1965). Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique. ***Journal of The American Ceramic So***ciety. 48: 112.

Camargo E.R., Karkihana M. (2002). Low temperature synthesis of Lithium Niobate powders based on water-soluble niobium malato complexes . ***Solid State Ionics***. 151: 413.

Chang S.D., Kam C.H., Zhou Y.Z., Lam Y.L., Chan Y.C.and Buddhudu S., (2000) Effect of pyridoxal-5-phosphate on platelet aggregation in relation to intracellular calcium mobilization and adenosine-3-5'-cydic monophosphate accumulation. ***Journal of Materials Letters***. 19: 45.

Dhage S.R., Gaikwad S.P., Muthukumar P., Ravi V. (2004). Synthesis of $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ by citrate gel method. ***Materials Letters***. 58: 2704.

Dhage S.R., Khollam Y., Dhesphande S.B., Potdar H.S., Ravi V. (2004). Synthesis of Bismuth Titanate by citrate method. ***Materials Research Bulletin***. 39: 1993

Gaikwad S.P., Samuel V., Pasricha R., Ravi V. (2004). Preparation of nanocrystalline ferroelectric $BaBi_2Nb_2O_9$ by citrate gel method. ***Materials Letters***. 58: 3728.

Lines M.E.,Glass, A.M. (1997***). Principles and applications of ferroelectrics and related materials***. p. 7. Oxford: Clarendon.

Matthias B.T.and Remeika J.P. (1949). Ferroelectricity in the illmenite structure. ***Physical Review***. 76: 1886.

Megaw H.D. (1968). A note on the structure of Lithium Niobate , $LiNbO_3$. ***Acta Crystal***. A24: 583.

Nassau K., Levinstein H.J. and Loiacono G.M. (1966). Feroelectric Lithium Niobate.1.Growth, domain structure, dislocations and etching. ***Journal of Physical and Chemistry of Solid***. 27: 983.

Navale S.C., Samuel V., Ravi V.. (2005). Preparation of nanocrystalline $LiNbO_3$ by citrate gel method. ***Journal of Materials letters***. 59: 2476–2478.

Rauber A. (1978). ***Chemistry and physics of Lithium Niobate***. Holland: North-Holland Publishing Company.

Sanjay R. Dhage, Renu Pasricha, V. Ravi. (2003). Synthesis of ultrafine TiO2 by citrate gel method. ***Materials Research Bulletin***. 38:1623.

Sen P., Sen P.K., Bhatt R., Kar S., Shukla V., Bartwal K.S. (2004). *The effect of MgO doping on optical properties of $LiNbO_3$ single crystals.* ***Solid State Communication***. 129:747.

Tang An C., Wang K., Shen C., Jin G., Qian Y. (2002). Characterization of $LiNbO_3$ nanocrystals preared via a convenient hydrothermal rote. ***Materials Research Bulletin.*** 37:1791.

Wahab M.A. (1999). ***Solid state physics structure and properties of materials***. London: Narosa Pubishing House. p.587-589.

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นางสาวสุพรรณา อ่อนน้อม

วันเดือนปีเกิด 12 ตุลาคม 2523

สถานที่เกิด อ. สองพี่น้อง จ. สุพรรณบุรี

สถานที่อยู่ปัจจุบัน 48/2 หมู่ 1 ต.บ้านคา อ.บ้านคา จ.ราชบุรี

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2541 มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนราชโบริกานุเคราะห์ จ.ราชบุรี

พ.ศ. 2545 กศ.บ.(วิทยาศาสตร์-ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

พ.ศ. 2550 วท.ม. (ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลงานตีพิมพ์

Synthesis of $LiNbO_3$ Powders by Citrate Gel Method. SmartMat08 & IWOFM-2 22-25 April 2008 ,Chiang Mai, THAILAND