

ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง



นายพรมงคล จุ่มลิ้ม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

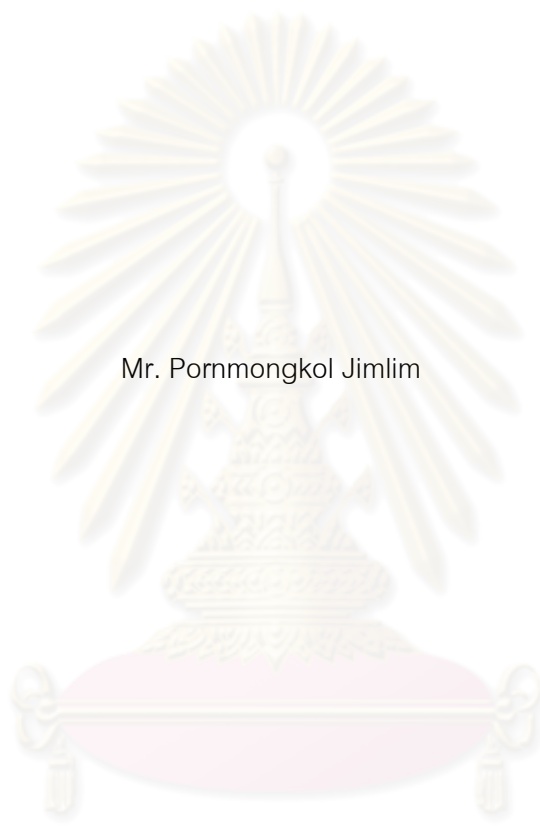
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF NANO PARTICLE SIZES ON HIGH-PRESSURE STRUCTURAL PHASE TRANSITION OF
CERIUM DIOXIDE



Mr. Pornmongkol Jimlim

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ
ซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

โดย

นายพรมงคล จัมลิ้ม

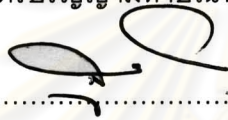
สาขาวิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

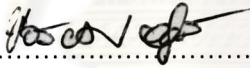
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
ของภาควิชาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

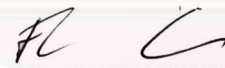


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ อู่ยี่)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์)



..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. สันติพงศ์ บริบาล)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกร รักใหม่)

พรมงคล จั้มลิ้ม : ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ
ซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง. (EFFECTS OF NANO PARTICLE SIZES ON
HIGH-PRESSURE STRUCTURAL PHASE TRANSITION OF CERIUM DIOXIDE)
อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ฉติ บวรรัตนารักษ์, 106 หน้า.

ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้
ความดันสูงประมาณ 36 GPa ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมและ
การกระเจิงแบบรามานที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-แบสเสทท์
เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันใช้เทคนิคการวัดการเลื่อนของความยาวคลื่นที่เกิดจาก
การฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิม และใช้ฮีโมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกรูปแบบการ
เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวัดสเปกตรัมรามานในช่วง $250 - 700 \text{ cm}^{-1}$ มีการแยกชัด 1.7 cm^{-1}
โดยใช้เลเซอร์อาร์กอนไอออนที่มีความยาวคลื่น 514.5 nm และกำลังเฉลี่ย 50 mW

ผลการทดลองพบว่า ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง ความถี่ของยอดรามาน
ลำดับที่ 1 มีค่าลดลงและค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง ภายใต้
การเพิ่มความดันพบว่า ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 แปรผันตรงกับความดัน ในการเปลี่ยน
โครงสร้างผลึกของ CeO_2 พบว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ ขนาดอนุภาค
 $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ และขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบ
ฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ที่ความดัน $24.36 \pm 4.76 \text{ GPa}$ $25.50 \pm 2.07 \text{ GPa}$ และ
 $25.67 \pm 3.08 \text{ GPa}$ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก
เดี่ยว CeO_2 แสดงให้เห็นว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่
ความดันต่ำกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

ภาควิชา ฟิสิกส์
สาขาวิชา ฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนิสิต *qz*
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก *RL*

4972401823 : MAJOR PHYSICS

KEYWORDS : X-RAY DIFFRACTION / RAMAN SCATTERING / HIGH-PRESSURE /
CERIUM DIOXIDE / NANO-CeO₂

PORNMONGKOL JIMLIM : EFFECTS OF NANO PARTICLE SIZES ON HIGH-
PRESSURE STRUCTURAL PHASE TRANSITION OF CERIUM DIOXIDE.

THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THITI BOVORN RATANARAKS, Ph.D.,
106 pp.

Effects of nano particle sizes on phase transformation of CeO₂ were studied under high pressure up to 36 GPa. The experiments were carried out using angle dispersive x-ray diffraction and Raman scattering at room temperature. Pressure was generated using a Merrill-Bassette type diamond anvil cell with 4:1 Methanol:Ethanol pressure transmitting medium. The pressures were determined using the shift of R₁ fluorescence line from ruby crystal. Two dimensional x-ray diffraction patterns were recorded on an image plate. The Raman spectra of 250 – 700 cm⁻¹ with a spectral resolution of 1.7 cm⁻¹ were recorded by using the 514.5 nm line from an Ar-ion laser with the power of 50 mW.

At ambient condition, the first order Raman frequency decreases with the decreasing particle sizes and the lattice constant increases with the decreasing particle sizes. With the increasing pressure, the first order Raman frequency is linear dependence with pressure. For nano-CeO₂ with particle sizes of 10.5±3.7 nm, 36.8±16.0 nm, and 53.2±14.3 nm start phase transformation from fluorite to α-PbCl₂ structure at pressure of 24.36±4.76 GPa, 25.50±2.07 GPa, and 25.67±3.08 GPa, respectively, which is less than that reported for bulk CeO₂ (~31 GPa). It shows that the transition pressure of the nano-CeO₂ decreases with the decreasing particle sizes.

Department : ..Physics.....

Student's Signature Pornmongkol Jimlim

Field of Study : ..Physics.....

Advisor's Signature Thiti B

Academic Year : 2009.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่สามารถสำเร็จได้ถ้าไม่ได้รับการสนับสนุนและความช่วยเหลือจากบุคคลต่าง ๆ และหน่วยงานดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำที่มีคุณค่ายิ่ง ความเอาใจใส่ ความเอื้ออาทร และสิ่งดี ๆ ที่มีให้

ขอขอบพระคุณ โรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์ (องค์การมหาชน) ที่ให้โอกาสในการ ศึกษาค้นคว้ารวมทั้งให้ทุนการศึกษา สภาวิจัยแห่งชาติ (สหวิทยาการด้านพลวัตทางวิชาการ) บัณฑิตวิทยาลัยแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้าน เครื่องมือวิจัย

ขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำอันเป็น ประโยชน์อย่างยิ่ง อาจารย์ประจำหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ประสิทธิประสาทวิชาการ และแนวคิดดี ๆ ที่ช่วย ส่งเสริมการพัฒนาตนเอง และการทำวิทยานิพนธ์นี้เป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ ดร. วันทนา คล้ายสุบรรณ ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ ที่ให้ คำแนะนำด้านเทคนิคการใช้เครื่องมือวิจัย นายวรวิทย์ ชัยมาโย นางสาววราลักษณ์ แสงสุวรรณ นายคมศิลป์ โคตมูล นายรัฐ มโนธัม รวมทั้งเจ้าหน้าที่ด้านเทคนิคของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเทคนิค

ที่ขาดมิได้ขอกราบขอบพระคุณพ่อวิกและแม่บุญช่วย จัมฉิม พระคุณอันหาที่สุด มิได้ และกำลังใจที่อบอุ่นจากครอบครัว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ของ CeO ₂	4
2.2 โครงสร้างผลึก.....	4
2.3 การระบุนาบบผลึก.....	7
2.4 หลักการเกิดรังสีเอกซ์และการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	8
2.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม.....	12
2.6 อิมเมจเพลต.....	13
2.7 การหาโครงสร้างผลึกของสาร.....	16
2.8 การปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์.....	17
2.9 คุณสมบัติศาสตร์ของโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูง.....	20
2.10 การกระเจิงแบบรามาน.....	23

บทที่	หน้า
3. เทคนิคการทดลอง.....	27
3.1 เทคนิคการศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูงโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	27
3.1.1 ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์.....	27
3.1.2 การวัดความดัน.....	30
3.1.3 การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด.....	31
3.1.4 การคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์.....	34
3.1.5 การปรับแนวการวางอุปกรณ์.....	35
3.1.6 การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลอง.....	38
3.1.7 การแปลงข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ.....	40
3.1.8 การปรับเทียบข้อมูลมาตรฐาน.....	42
3.1.9 ขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2	45
3.2 เทคนิคการศึกษาการกระเจิงแบบรามานภายใต้ความดันสูง.....	46
4. ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	49
4.1 ผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม.....	49
4.1.1 โครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง.....	49
4.1.2 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	53
4.1.3 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	60
4.1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	66
4.2 ผลที่ได้จากเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน.....	71
4.2.1 ผลของขนาดอนุภาคต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO_2 ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง.....	71
4.2.2 ผลของขนาดอนุภาคต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	73

บทที่	หน้า
5. สรุปผลและอภิปรายผลการวิจัย.....	76
5.1 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อโครงสร้างผลึกของ CeO ₂ ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง.....	76
5.2 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO ₂ ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	78
5.3 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO ₂ ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง.....	79
รายการอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก	85
ภาคผนวก ก.....	86
ภาคผนวก ข.....	88
ภาคผนวก ค.....	92
ภาคผนวก ง.....	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	106

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของอะตอมที่เป็นเป้า 5 ชนิด.....	10
4.1	เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม UNITCELL ระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์.....	51
4.2	ตำแหน่งอะตอมของ CeO ₂ ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์.....	51
4.3	ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์ สำหรับผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ.....	52
4.4	เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa และความดัน 19.59 GPa โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์.....	55
4.5	ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa.....	56
4.6	ตำแหน่งอะตอมของ CeO ₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α-PbCl ₂	58
4.7	ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์สำหรับผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa.....	58
4.8	ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa.....	62
4.9	ตำแหน่งอะตอมของ CeO ₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α-PbCl ₂	64
4.10	ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์สำหรับผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa.....	64

ตารางที่	หน้า	
4.11	ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa.....	68
4.12	ตำแหน่งอะตอมของ CeO ₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α-PbCl ₂	70
4.13	ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์สำหรับผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa.....	70
4.14	ความถี่รามานและ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 สำหรับผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm ซึ่งได้จากการฟิตยอดด้วยฟังก์ชันชุกโค-วอย์จเซียน.....	73
5.1	ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของ CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm.....	77
5.2	ความถี่รามาน และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 สำหรับผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm.....	77
5.3	ความดันที่ทำให้ผงผลึก CeO ₂ แต่ละขนาดเริ่มการเปลี่ยนโครงสร้างและร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง.....	78

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของ CeO_2	4
2.2	องค์ประกอบของโครงสร้างผลึก ซึ่งประกอบด้วย ก) แลตทิซ ข) เบซิส โดยที่เบซิสสามารถเรียงตัวกันได้ 2 แบบ คือ ค) อยู่บนจุดแลตทิซ หรือ ง) อยู่ห่างจากจุดแลตทิซเป็นระยะทางคงตัว.....	5
2.3	เซลล์หน่วยในสามมิติ.....	6
2.4	บราวส์แลตทิซ.....	7
2.5	ระนาบ (hkl) ที่ตัดกับเซลล์หน่วย.....	8
2.6	สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ โดยมีโมลิบดีนัมเป็นเป้า เมื่อใช้ความต่างศักย์ค่าต่าง ๆ กันในการเร่งอิเล็กตรอนเข้าชนอะตอมของเป้า.....	8
2.7	ด้านซ้ายแสดงสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ โดยมีโมลิบดีนัมเป็นเป้า ด้านขวาเป็นภาพขยายของสเปกตรัม K_{α} แสดงให้เห็นสเปกตรัม K_{α_1} และ K_{α_2}	9
2.8	ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์.....	10
2.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าต่าง ๆ เมื่อผ่านเพชรที่มีความหนา $2,000 \mu m$	11
2.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าต่าง ๆ เมื่อผ่านเบอริลียมที่มีความหนา $4,000 \mu m$	12
2.11	(ซ้าย) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผงผลึกที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม โดยระนาบที่วางตัวสอดคล้องกับกฎของแบร็กก์จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น (ขวา) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เป็นผงผลึก ซึ่งบรรจุอยู่ในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ มีลักษณะเป็นวงกลมโดยมีระนาบตั้งฉากกับทิศทางของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับผงผลึก.....	13
2.12	รังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลตทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ขึ้นมาสู่แถบการนำ และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม.....	14
2.13	แผนผังการทำงานของเครื่องอ่านอิมเมจเพลต.....	15

ภาพที่	หน้า
2.14	15
2.15	16
2.16	18
2.17	20
2.18	21
2.19	24
2.20	25
3.1	28
3.2	29
3.3	30

ภาพที่	หน้า	
3.4	(ซ้าย) แผนภาพเทคนิคการวัดความดันโดยใช้เลเซอร์กระตุ้นผลึกทับทิมที่อยู่ในโดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ให้เกิดการฟลูออเรสเซนซ์ แล้ววัดความยาวคลื่นของยอด R_1 ด้วยสเปกโทรมิเตอร์ (ขวา) การจัดเรียงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดความดัน.....	31
3.5	(ก) การฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตบนอิมเมจเพลต (ข) ลักษณะของแผ่นนิกเกิล (ค) จุดกิริบนอิมเมจเพลตจากการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้ววางบนแผ่นนิกเกิล.....	32
3.6	ผลจากการพืดตำแหน่งของพิกเซลด้วยโปรแกรม grid.....	33
3.7	แผนภาพการติดตั้งผลึกกราฟไฟต์เพื่อคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกมาจะมีความยาวคลื่น 0.7107 \AA และเอียงทำมุมประมาณ 10.1° กับแนวระดับ.....	34
3.8	รอยดำที่เกิดจากรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระดาษไวแสง.....	37
3.9	แผนภาพการจัดวางอุปกรณ์สำหรับการปรับแนว.....	37
3.10	การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม.....	38
3.11	การแบ่งข้อมูลจากอิมเมจเพลตออกเป็น 60 ส่วน เพื่อแปลงข้อมูลให้เป็นหนึ่งมิติ.....	40
3.12	กราฟระหว่างความเข้มและระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีซึ่งได้จากการรวมข้อมูลแต่ละส่วนบนอิมเมจเพลตในลักษณะหนึ่งมิติ.....	41
3.13	การปรับแต่งมุมเอียงของอิมเมจเพลตซึ่งไม่ได้ตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบ.....	41
3.14	กราฟระหว่างความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีของสารมาตรฐาน (Al_2O_3) พร้อมทั้งระบุดัชนีมิลเลอร์.....	42
3.15	หน้าต่างของข้อมูลที่ใช้กับโปรแกรม Calib ในการแปลงระยะทางไปเป็นมุม 2θ	43
3.16	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี.....	43
3.17	ผลที่ได้จากการประมวลผลด้วยโปรแกรม Calib โดยที่เครื่องหมาย * แสดงถึงยอดที่มีผลต่างมากกว่า 0.01 องศา.....	44

ภาพที่	หน้า
3.18	ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งได้จากการเปรียบเทียบข้อมูลกับ สารมาตรฐาน Al_2O_3 45
3.19	แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึกในงานวิจัยนี้..... 46
3.20	แผนภาพแสดงหลักการทำงานของเครื่องวัดสเปกตรัมรามาน Renishaw -1000..... 47
3.21	สเปกตรัมการเปล่งแสงของเพชรในโดมอนด์ แอนวิล เซลล์ (ก) มีการเปล่งแสง ต่ำ (ข) มีการเปล่งแสงปานกลาง และ (ค) มีการเปล่งแสงมาก ซึ่งได้จากการ กระเจิงแบบรามานโดยการกระตุ้นด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 488 nm..... 48
4.1	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ โดยที่แต่ละยอดระดับนี้ของมิลเลอร์ไว้..... 50
4.2	ผลเชิงกราฟิกจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของ รีทเวลด์ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน บรรยากาศ..... 52
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาด อนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดัน 8.73 GPa และอุณหภูมิห้อง..... 53
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาด อนุภาค 10 ± 3.7 nm ภายใต้ความดัน 38.20 GPa และอุณหภูมิห้อง..... 53
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาด อนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และ ความดัน 38.20 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของ โครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการ ปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก..... 54
4.6	ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้าง ของรีทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบ ออร์โทโรอมบิก สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 38.20 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้าง แบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก..... 57

ภาพที่	หน้า	
4.7	ความสัมพัทธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน.....	59
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดัน 23.43 GPa และอุณหภูมิห้อง.....	60
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดัน 36.23 GPa และอุณหภูมิห้อง.....	60
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก.....	61
4.11	ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกสำหรับผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 36.23 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก.....	63
4.12	ความสัมพัทธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน.....	65
4.13	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดัน 22.59 GPa และอุณหภูมิห้อง.....	66
4.14	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO ₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดัน 37.05 GPa และอุณหภูมิห้อง.....	66

ภาพที่	หน้า
<p>4.15</p> <p>รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก.....</p>	67
<p>4.16</p> <p>ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลดต์โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 37.05 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก.....</p>	69
<p>4.17</p> <p>ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลดต์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน.....</p>	71
<p>4.18</p> <p>สเปกตรัมรามานของยอดรามานลำดับที่ 1 ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง ของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm ตามลำดับ.....</p>	72
<p>4.19</p> <p>ยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึกที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 2.5 GPa ความดัน 15.3 GPa และความดัน 19.6 GPa โดยใช้เวลาในการวัดสเปกตรัมรามาน 300 s.....</p>	74
<p>4.20</p> <p>ยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึกที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 1.3 GPa ความดัน 6.6 GPa และความดัน 9.2 GPa โดยใช้เวลาในการวัดสเปกตรัมรามาน 80 s.....</p>	74
<p>4.21</p> <p>ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 กับความดันของผงผลึกที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ซึ่งพืดได้ดีกับฟังก์ชันเชิงเส้น โดยที่ R คือ ตัวประกอบการถดถอยเชิงเส้น (linear regression factor).....</p>	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

วัสดุในธรรมชาติมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อม ความดัน และอุณหภูมิ ซึ่งเป็นตัวแปรหลักทางอุณหพลศาสตร์ที่กำหนดโครงสร้างของวัสดุ โดยพบว่าการเปลี่ยนแปลงความดันสามารถทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่หลากหลายกว่าการเปลี่ยนอุณหภูมิ ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุภายใต้ความดันสูงจึงเป็นเรื่องที่นักวิจัยให้ความสนใจอย่างแพร่หลาย โครงสร้างผลึกเป็นปัจจัยหนึ่งที่กำหนดสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของวัสดุ ทั้งนี้มีการค้นพบว่า ผงผลึกของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (Nanocrystalline) มีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างไปจากโลหะออกไซด์ชนิดเดียวกันที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร [1] เช่น ผงผลึกของซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันสูงกว่าผลึกชนิดเดียวกันที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร [2,3] แต่ผงผลึกของแมกนีไซต์ (magnetite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่ำกว่าผลึกชนิดเดียวกันที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร [4] ทำให้การศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ภายใต้ความดันสูงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

ซีเรียมไดออกไซด์ (Cerium dioxide, CeO_2) เป็นโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญทางด้านเทคโนโลยีอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic converter) เพื่อกำจัดแก๊สพิษออกจากไอเสียรถยนต์ [5] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน [6] ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell) [7] ใช้เป็นส่วนผสมในครีมนันแดด [8] การศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงถึง 35 GPa โดยใช้วิธีรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่า CeO_2 เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ PbCl_2 ที่ความดันประมาณ 31 GPa [9] การศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงถึง 70 GPa โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Diffraction) พบว่า CeO_2 เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ที่ความดัน 31.5 ± 1.0 GPa โดยปริมาตรลดลง 7.5% โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร (Bulk modulus) 230 ± 10 GPa ส่วนโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร 304 ± 25 GPa [10] การศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มี

ขนาดอนุภาคของผงผลึกเฉลี่ย 12 นาโนเมตร ภายใต้ความดันสูงถึง 36 GPa โดยใช้วิธีรามานสเปกโทรสโกปี พบว่า CeO_2 เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ PbCl_2 ที่ความดันประมาณ 26.5 GPa [11] การศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคของผงผลึก 9 – 15 นาโนเมตร ภายใต้ความดันสูงถึง 38.6 GPa โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายพลังงาน พบว่า CeO_2 เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ที่ความดัน 22.3 GPa โดยปริมาตรลดลง 9.4% โครงสร้างแบบฟลูออไรต์มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร 328 ± 12 GPa ส่วนโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร 326 ± 9 GPa [12]

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลของอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การศึกษามูลของอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงในวิทยานิพนธ์นี้ มีขอบเขตการศึกษา ดังนี้

1.3.1 ศึกษาผงผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมโดยศึกษาเฉพาะกระบวนการเพิ่มความดัน

1.3.2 ศึกษาผงผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm โดยใช้เทคนิคการกระเจิงแบบรามานภายใต้ความดันบรรยากาศและความดันไม่เกิน 30 GPa

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ฐานข้อมูลตัวแปรสถานะที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ดังนี้

1.4.1 โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่ความดันบรรยากาศ

1.4.2 โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่ความดันสูง

1.4.3 ช่วงความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 แต่ละขนาดอนุภาค

1.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ประกอบด้วย 5 บทหลัก ดังนี้ บทที่ 1 กล่าวถึงที่มาและความสำคัญ วัตถุประสงค์ ขอบเขต และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคต่าง ๆ ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมและเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน โดยทำการทดลองในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์ 1918/1 อาคารมหามกุฏ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) บทที่ 3 กล่าวถึงเทคนิคการทดลอง บทที่ 4 กล่าวถึงผลการวิเคราะห์ข้อมูล และบทที่ 5 กล่าวถึงสรุปและอภิปรายผลการวิจัย



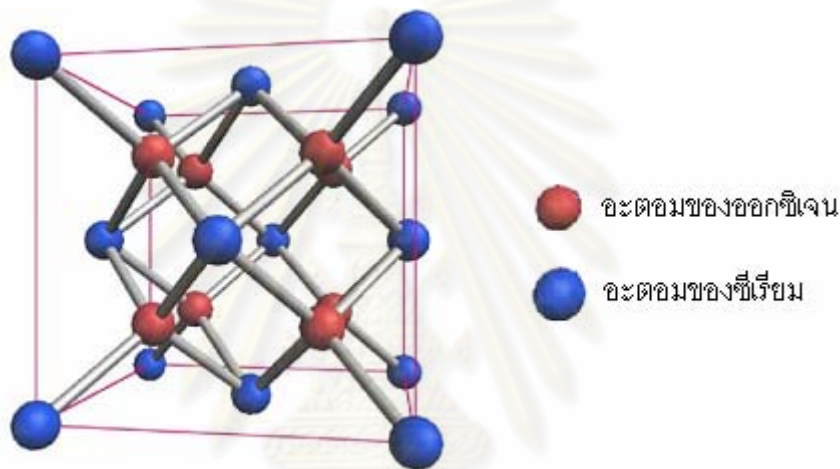
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ของ CeO_2

CeO_2 เป็นโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีหมู่สมมาตร (Space group) เป็น $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ในหนึ่งเซลล์หน่วย (Unit cell) ประกอบด้วย อะตอมของซีเรียม 4 อะตอม และอะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม โดยมีตำแหน่งอะตอมของซีเรียมคือ (0,0,0) และตำแหน่งอะตอมของออกซิเจนคือ (1/4,1/4,1/4) ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของ CeO_2 [13]

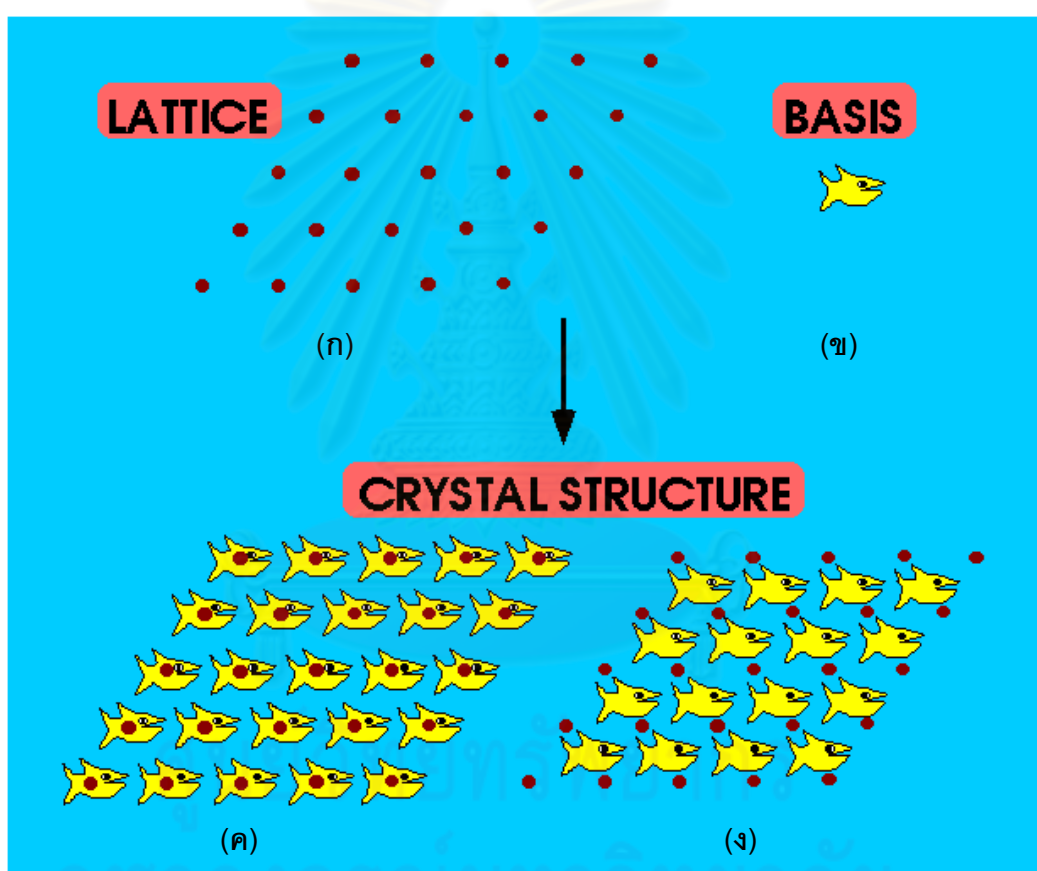
ที่ผ่านมาได้มีการศึกษาโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่ความดันบรรยากาศ มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 5.411 Å [14] และการศึกษาโครงสร้างผลึกของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร พบว่าที่ความดันบรรยากาศ โครงสร้างผลึกของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก มีค่าคงที่แลตทิซมากกว่าค่าคงที่แลตทิซของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ [15,16,17]

2.2 โครงสร้างผลึก

ผลึก หมายถึง อะตอมเดี่ยวหรือกลุ่มของอะตอมของของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นคาบต่อเนื่องกันอย่างมีระเบียบในสามมิติ อย่างไรก็ตามของแข็งบางชนิดไม่เป็นผลึกเนื่องจากการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นคาบต่อเนื่องกัน เช่น แก้ว พลาสติก ซึ่ผึ้ง เป็นต้น [18]

โครงสร้างผลึก (crystal structure) มีองค์ประกอบที่สำคัญ 2 อย่าง คือ แลตทิซ (lattice) และเบซิส (basis) [18]

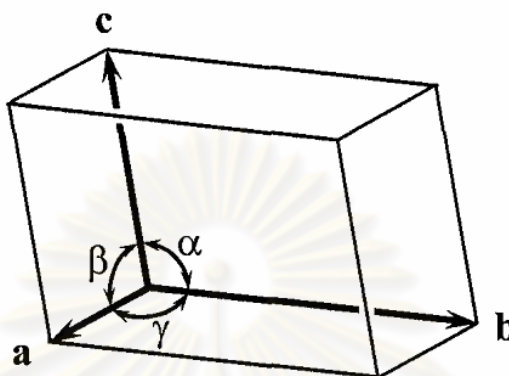
- 1) แลตทิซ หมายถึง กลุ่มของจุดที่มีการจัดเรียงตัวกันในที่ว่าง (space) ซ้ำกัน อย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอ ซึ่งเป็นการกำหนดจุดเพื่อระบุตำแหน่งของ เบซิสในที่ว่างนั้น จุดแลตทิซมีลักษณะการจัดเรียงตัวได้หลายลักษณะ โดยถ้า ลากเส้นเชื่อมโยงระหว่างจุดแลตทิซ จะก่อให้เกิดรูปร่างของเซลล์หน่วย (unit cell) [18]
- 2) เบซิส หมายถึง อะตอมเดี่ยวหรือกลุ่มของอะตอมที่เรียงตัวกันอยู่บนจุด แลตทิซ หรือห่างจากจุดแลตทิซเป็นระยะทางคงตัว ดังแสดงในภาพที่ 2.2 [18]



ภาพที่ 2.2 องค์ประกอบของโครงสร้างผลึก ซึ่งประกอบด้วย ก) แลตทิซ ข) เบซิส โดยที่เบซิส สามารถเรียงตัวกันได้ 2 แบบ คือ ค) อยู่บนจุดแลตทิซ หรือ ง) อยู่ห่างจากจุดแลตทิซ เป็นระยะทางคงตัว [19]

รูปร่างของเซลล์หน่วยถูกกำหนดด้วย แลตทิซ พารามิเตอร์ (lattice parameter) ซึ่งประกอบด้วย $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ดังแสดงในภาพที่ 2.3 โดยที่ a, b และ c เป็นความยาวของขอบ แต่ละด้านของเซลล์หน่วย เรียกว่า ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) [18]

โดยที่ α คือ มุมระหว่างแกน b กับ c
 β คือ มุมระหว่างแกน a กับ c
 γ คือ มุมระหว่างแกน a กับ b



ภาพที่ 2.3 เซลล์หน่วยในสามมิติ [18]

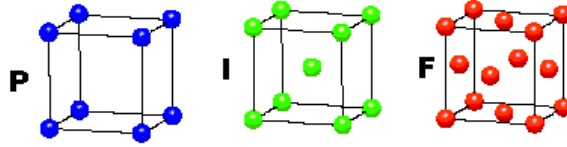
รูปร่างของเซลล์หน่วย แบ่งออกเป็น 7 ระบบ ได้แก่ 1) ลูกบาศก์ 2) เทตระโกนัล 3) ออร์โธโรมบิก 4) เฮกซะโกนัล 5) ไทรโกนัล 6) มอโนคลินิก 7) ไทรคลินิก ซึ่งบราวเวส์ (Bravais) ได้จำแนกออกเป็น 14 แบบ ที่เรียกว่า บราวเวส์แลตทิซ (Bravais lattice) [18] ดังแสดงในภาพที่ 2.4

โดยที่ P หรือ Primitive หมายถึง เซลล์หน่วยที่มีอะตอมอยู่เฉพาะที่มุมทั้งแปด
 I หรือ Body-Centred หมายถึง เซลล์หน่วยที่มีอะตอมอยู่ที่ตรงกลางและทุกมุม
 F หรือ Face-Centred หมายถึง เซลล์หน่วยที่มีอะตอมอยู่ที่กึ่งกลางของทุกด้านและทุกมุม
 C หรือ Base-Centred หมายถึง เซลล์หน่วยที่มีอะตอมอยู่ที่กึ่งกลางของสองด้านที่อยู่ตรงข้ามกันและทุกมุม

CUBIC

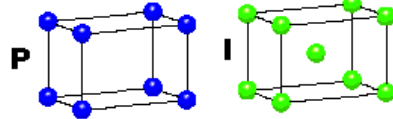
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**TETRAGONAL**

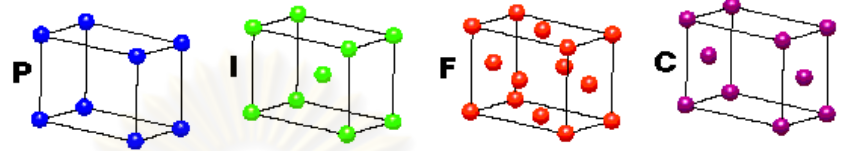
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**ORTHORHOMBIC**

$$a \neq b \neq c$$

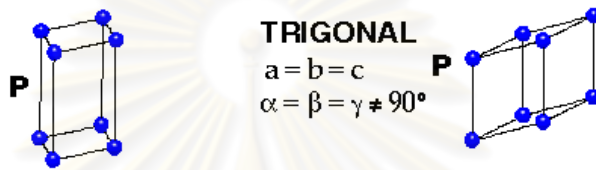
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**HEXAGONAL**

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

**TRIGONAL**

$$a = b = c$$

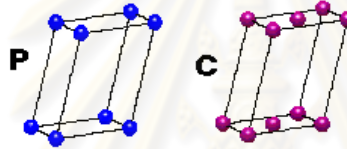
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$

**TRICLINIC**

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

**4 Types of Unit Cell**

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes**→ 14 Bravais Lattices**

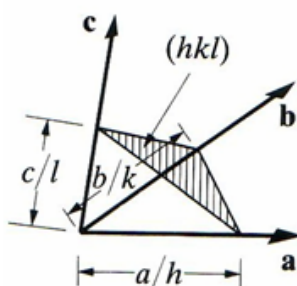
ภาพที่ 2.4 บราวน์แลตทิซ [19]

2.3 การระบุระนาบผลึก

การที่อะตอมจัดเรียงตัวกันในโครงสร้างผลึก ทำให้เกิดเป็นระนาบของอะตอมขึ้น ซึ่งในอนุกรมของระนาบเดียวกันจะมีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing, d_{hkl}) เท่ากันและขนานกัน ในการระบุระนาบดังกล่าวนี้ จะใช้สัญลักษณ์ (hkl) ซึ่งเป็นจำนวนเต็ม เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบจะมีความสัมพันธ์กับดัชนีมิลเลอร์ และแลตทิซพารามิเตอร์ [20] ดังแสดงในภาพที่ 2.5 ซึ่งระนาบจะตัดกับแกน a ที่ระยะ a/h ตัดกับแกน b ที่ระยะ b/k และตัดกับแกน c ที่ระยะ c/l

สำหรับเซลล์หน่วยออร์โทโรมบิก สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ ค่าคงที่แลตทิซ และดัชนีมิลเลอร์ ได้ดังนี้ [20]

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.1)$$



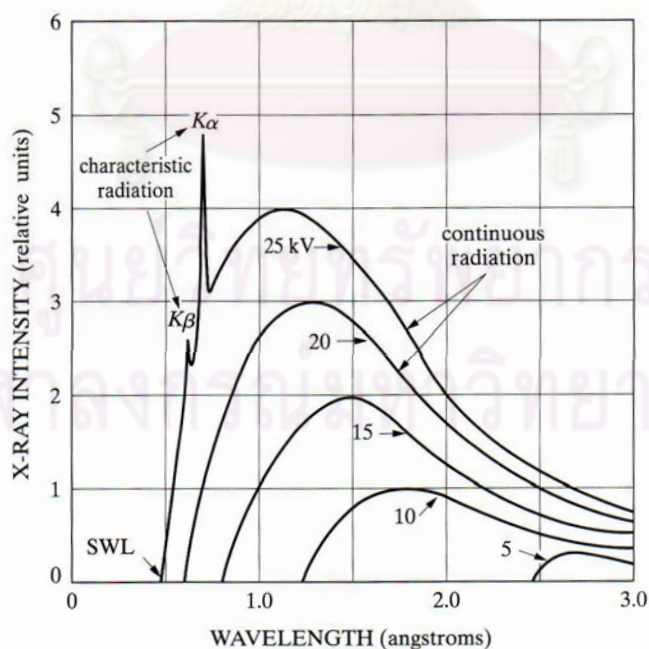
ภาพที่ 2.5 ระนาบ (hkl) ที่ตัดกับเซลล์หน่วย [20]

สำหรับเซลล์หน่วยแบบอื่น ๆ ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระนาบแลตทิซ พารามิเตอร์ และดัชนีมิลเลอร์ ได้แสดงไว้ในภาคผนวก

2.4 หลักการเกิดรังสีเอกซ์และการดูดกลืนรังสีเอกซ์

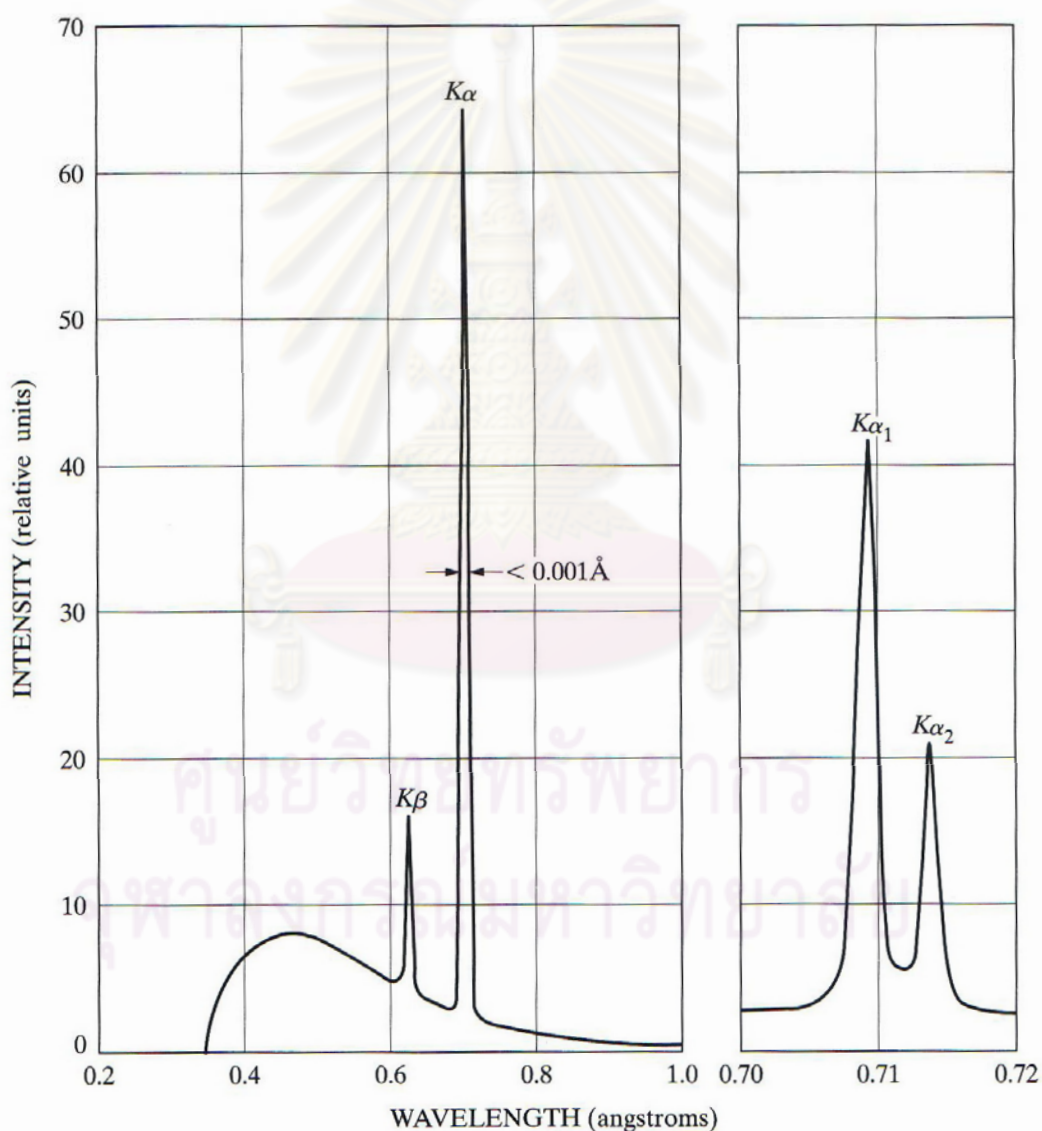
รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1-100 Å และพลังงานอยู่ในช่วง 0.1-100 keV ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1895 โดยเรินท์เกน รังสีเอกซ์มีสองชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-ray) และรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (characteristic x-ray)

รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง เกิดจากการแผ่รังสีของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนอะตอมของเป้า (target) โดยให้สเปกตรัม ดังแสดงในภาพด้านล่าง [20]



ภาพที่ 2.6 สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ โดยมีโมลิบดีนัมเป็นเป้า เมื่อใช้ความต่างศักย์ค่าต่าง ๆ กัน ในการเร่งอิเล็กตรอนเข้าชนอะตอมของเป้า [20]

รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ เกิดจากอะตอมของเป้าถูกอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนทำให้อิเล็กตรอนในวง K หลุดออก อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าจึงลงมาแทนที่ และแผ่รังสีเอกซ์ออกมา กรณีที่อิเล็กตรอนในวง K หลุดออก และอิเล็กตรอนในวง L มาแทนที่ รังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมาเรียกว่า $K\alpha$ กรณีที่อิเล็กตรอนในวง K หลุดออก และอิเล็กตรอนในวง M มาแทนที่ รังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมานี้ เรียกว่า $K\beta$ แต่เนื่องจาก $K\alpha$ เกิดดับเลต (doublet) คือ $K\alpha_1$ และ $K\alpha_2$ ซึ่งเป็นไปตามกฎการคัดเลือก (selection rule) [20] ดังนั้นสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ จึงมีลักษณะดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 2.7 ด้านซ้ายแสดงสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ โดยมีโมลิบดีนัมเป็นเป้า

ด้านขวาเป็นภาพขยายของสเปกตรัม $K\alpha$ แสดงให้เห็นสเปกตรัม $K\alpha_1$ และ $K\alpha_2$ [20]

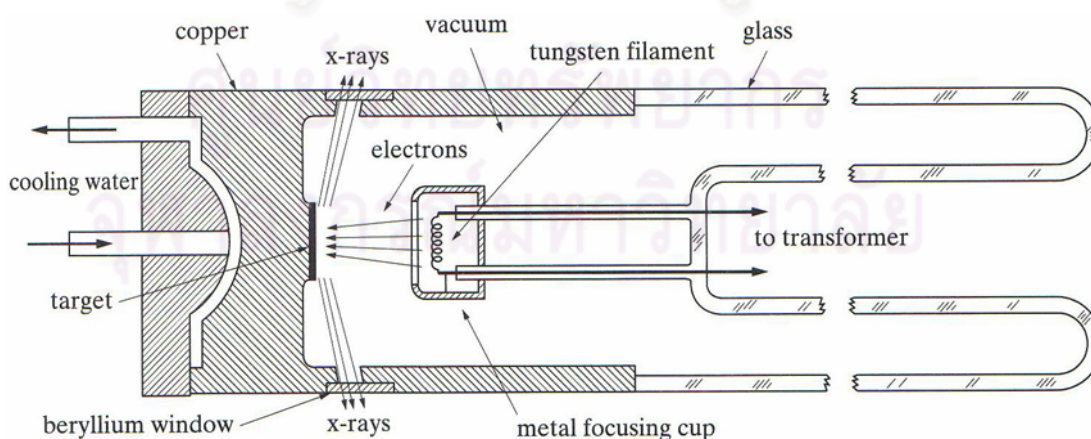
รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่ได้จากอะตอมของเป้าจะมีความยาวคลื่นเป็นค่าเฉพาะโดยจะขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่เป็นเป้า ดังแสดงไว้ในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 2.1 ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของอะตอมที่เป็นเป้า 5 ชนิด [18]

Metal	Wavelength (Å)			
	$K\alpha^a$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
Cr	2.29105	2.28975(3)	2.293652(2)	2.08491(3)
Fe	1.93739	1.93608(1)	1.94002(1)	1.75664(3)
Co	1.79030	1.78900(1)	1.79289(1)	1.62082(3)
Cu	1.54187	1.5405929(5)	1.54441(2)	1.39225(1)
Mo	0.71075	0.7093171(4)	0.71361(1)	0.63230(1)

^a The weighted average value, calculated as $\lambda_{\text{average}} = (2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2})/3$.

ในการผลิตรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์นั้น มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) หม้อแปลงไฟฟ้า และระบบระบายความร้อน โดยที่หม้อแปลงไฟฟ้า จะทำหน้าที่จ่ายความต่างศักย์สูงให้กับหลอดรังสีเอกซ์เพื่อให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าโลหะ ส่วนระบบระบายความร้อนจะใช้เครื่องสูบน้ำฉีดน้ำเย็นเข้าไปหล่อเย็นในหลอดรังสีเอกซ์ตลอดเวลา เพื่อลดอุณหภูมิของเป้าโลหะ สำหรับหลอดรังสีเอกซ์นั้น มีส่วนประกอบดังแสดงในภาพที่ 2.8 เมื่อ อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าโลหะ รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจะแผ่ออกมาทางช่องเบริลเลียม (beryllium window)



ภาพที่ 2.8 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์ [20]

เมื่อรังสีเอกซ์ผ่านวัสดุ ส่วนหนึ่งจะถูกดูดกลืนไปทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่าน (I_x) มีค่าลดลง ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$I_x = I_o e^{-\mu_m \rho x} \quad (2.2)$$

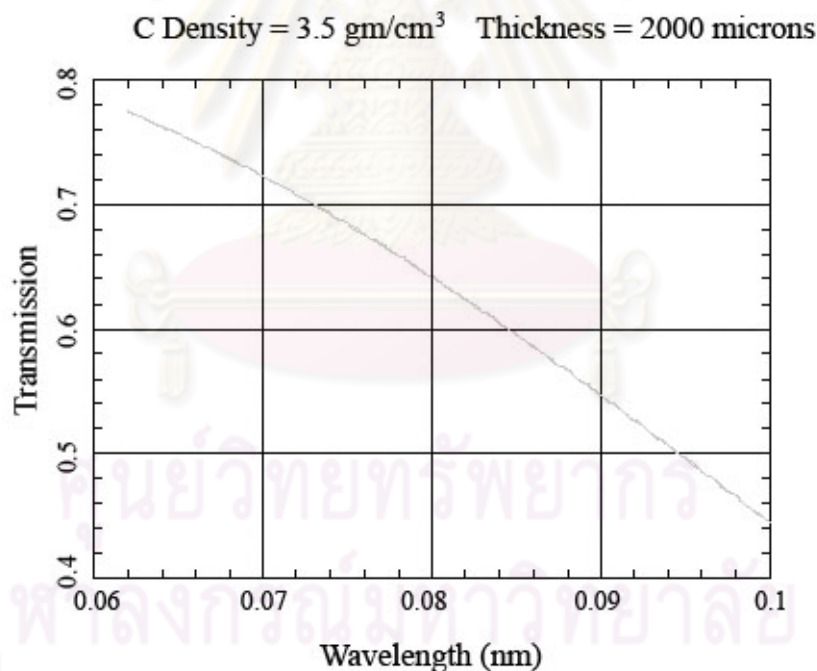
เมื่อ I_o คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

μ_m คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนโดยมวล (mass absorption coefficient)

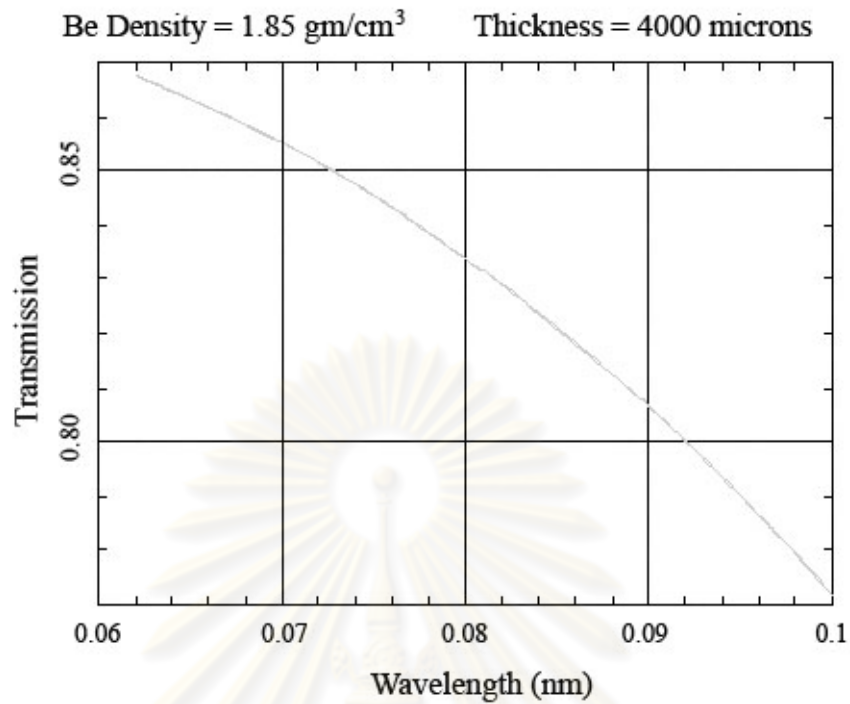
ρ คือ ความหนาแน่นของวัสดุ

x คือ ความหนาของวัสดุที่รังสีเอกซ์ผ่าน

โดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนโดยมวลเป็นค่าคงที่ของวัสดุชนิดนั้น ๆ ไม่ขึ้นกับสถานะ แต่จะขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ [20] ซึ่งสามารถตรวจสอบค่าได้จากฐานข้อมูล ดังนั้นเราจึงสามารถคำนวณหาความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านวัสดุได้ สำหรับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านเพชรที่มีความหนา 2,000 μm ในช่วงความยาวคลื่น 0.06-0.1 nm แสดงได้ดังภาพที่ 2.9 และที่ส่งผ่านเบอร์เลียมที่มีความหนา 4,000 μm แสดงได้ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าต่าง ๆ เมื่อผ่านเพชรที่มีความหนา 2,000 μm [21]



ภาพที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าต่าง ๆ เมื่อผ่านเบอริเลียมที่มีความหนา 4,000 μm [21]

2.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการหาโครงสร้างของวัสดุ โดยการฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic x-ray) ตกกระทบบนผงผลึก แล้วบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งเป็นฟังก์ชันกับมุม ซึ่งการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามกฎของแบร็กก์ [20] ดังแสดงในสมการ

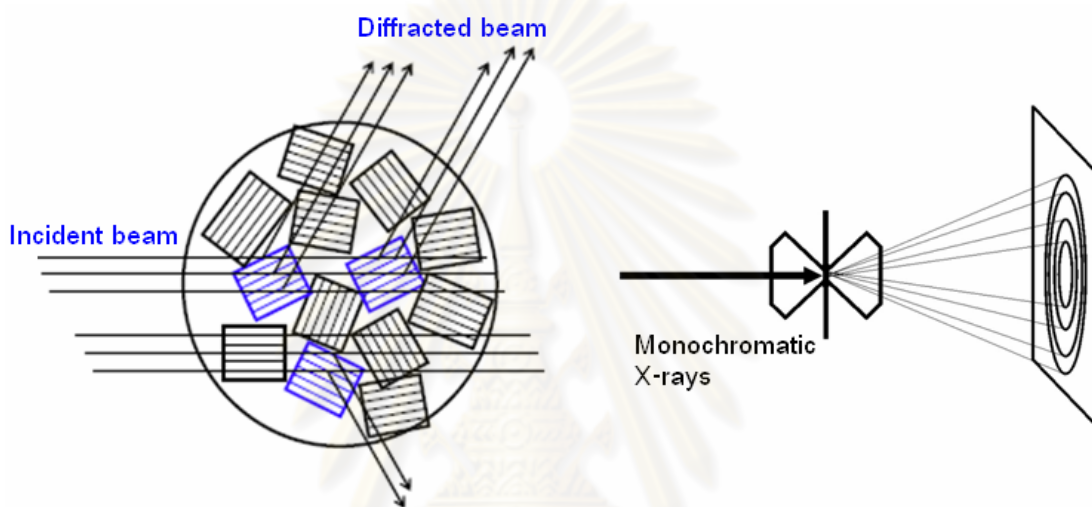
$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.3)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

θ คือ มุมของแบร็กก์ (Bragg angles)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ในงานวิจัยต้องการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารภายใต้ความดันสูง ดังนั้นจำเป็นต้องใช้ ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน ซึ่งรายละเอียดจะกล่าวไว้ในบทที่ 3 โดยจะยึด ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ไว้อยู่กับที่ ดังนั้นจึงต้องใช้สารตัวอย่างที่เป็นผงผลึก (polycrystalline) บรรจุในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ โดยที่ผงผลึกจะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม ทำให้ทุกระนาบของอะตอมมีโอกาสที่จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้นได้ ถ้าสอดคล้องกับกฎของแบร็กก์ ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 (ซ้าย) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผงผลึกที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม โดยระนาบที่วางตัวสอดคล้องกับกฎของแบร็กก์จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น [22]

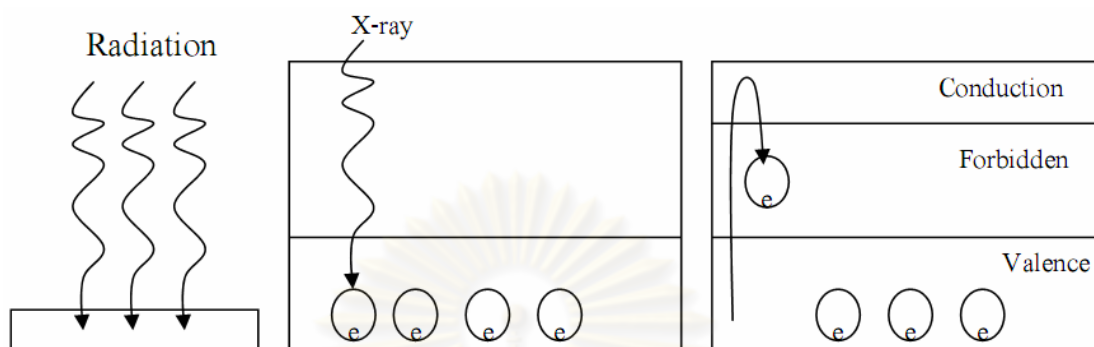
(ขวา) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เป็นผงผลึกซึ่งบรรจุอยู่ในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ มีลักษณะเป็นวงกลมโดยมีระนาบตั้งฉากกับทิศทางของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับผงผลึก [23]

2.6 อิมเมจเพลต

อิมเมจเพลต (Image Plate) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้บันทึกความเข้มของรังสีเอกซ์ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยจะบันทึกข้อมูลเป็นสองมิติ มีสภาพไวสูง และสามารถบันทึกปริมาณรังสีได้ในช่วงกว้าง [24] ทำให้ข้อมูลที่บันทึกด้วยอิมเมจเพลตมีคุณภาพสูงและเหมาะสมกับการนำไปใช้วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของสาร ดังนั้นจึงนิยมใช้อิมเมจเพลตในการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

อิมเมจเพลตสร้างจากสารเรืองแสงจำพวก BaFX:Eu^{+2} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลต ผลึกของแบเรียมแฮไลด์ที่ถูกโด๊ป (doped) ด้วยยูโรเปียมจะแตกตัวให้อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนตรงตำแหน่งที่ได้รับรังสีเอกซ์ถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์

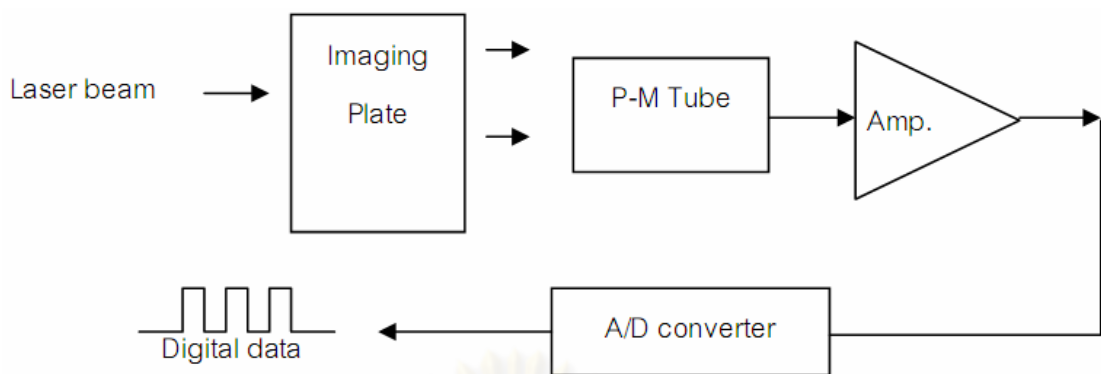
(valence band) ขึ้นมาสู่แถบการนำ (conduction band) และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม (forbidden band) บริเวณที่เรียกว่า คัลเลอร์เซนเตอร์ (color center) [24] ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 2.12 รังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลตทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ขึ้นมาสู่แถบการนำ และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม [25]

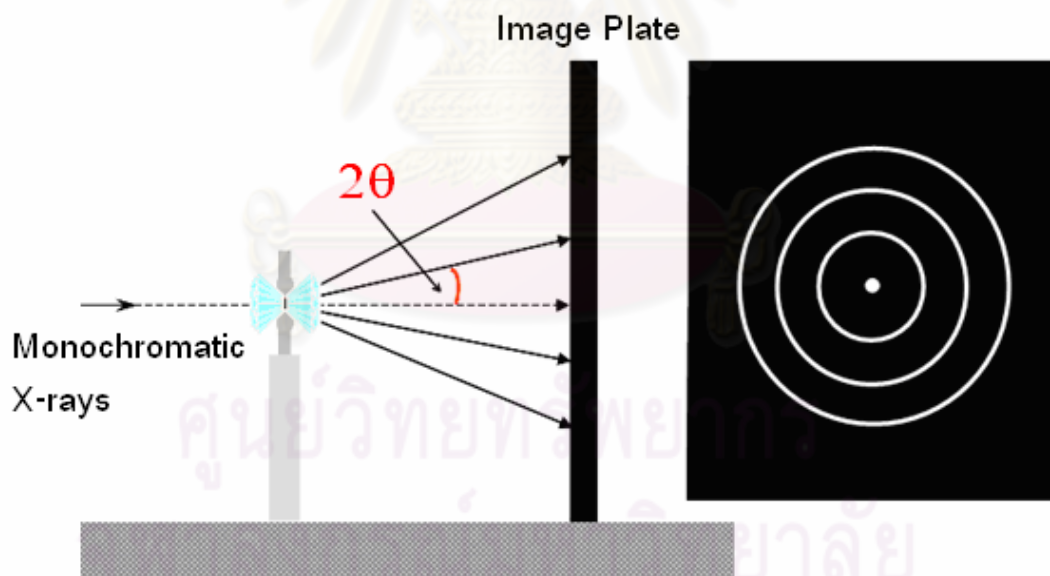
การที่อิเล็กตรอนถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้ามนี้ เปรียบเสมือนการเก็บพลังงานไว้ จนกว่าจะมีการกระตุ้นให้มีการคายพลังงานออกมาอีกครั้ง โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่เก็บไว้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนแต่ละจุด อิมเมจเพลตที่ได้รับรังสีเอกซ์แล้วนี้ จะเกิดการเรืองแสงได้เมื่อนำไปเข้าเครื่องอ่านอิมเมจเพลต (Image Plate Scanner) ที่มีเลเซอร์เป็นตัวกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์ โดยจะปลดปล่อยพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 400 nm ออกมา โดยที่ความเข้มของแสงในแต่ละตำแหน่งที่ปล่อยออกมานั้นจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบน [25]

เครื่องอ่านอิมเมจเพลต มีหลักการทำงานเช่นเดียวกับเครื่องอ่านด้วยเลเซอร์ (laser scanner) โดยใช้การกวาดลำแสงเลเซอร์ไปบนอิมเมจเพลตที่ละแถวจากบนลงล่าง ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์แล้วคายพลังงานออกมาในรูปของแสง แสงเหล่านี้จะเข้าสู่หลอดมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube) เพื่อเปลี่ยนจากแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นส่งต่อสัญญาณไปยังภาคขยายสัญญาณอีกครั้ง สัญญาณที่ได้นี้เป็นสัญญาณแอนาล็อกซึ่งจะถูกแปลงเป็นสัญญาณดิจิทัลเพื่อส่งข้อมูลให้เครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลเป็นภาพดิจิทัลต่อไป [25] ดังแสดงในภาพที่ 2.13



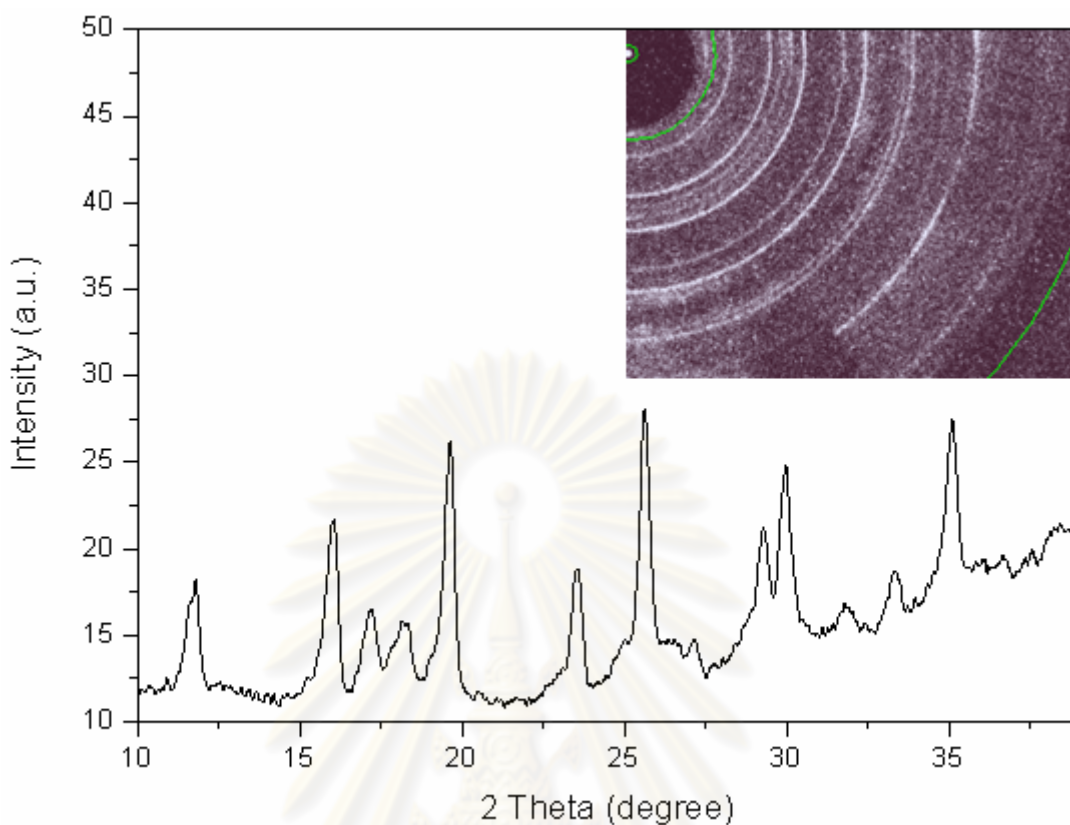
ภาพที่ 2.13 แผนผังการทำงานของเครื่องอ่านอิมเมจเพลต [25]

อิมเมจเพลตสามารถนำมาใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงได้ โดยมีลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงในภาพที่ 2.14 และสามารถประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้อยู่ในรูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุม 2θ ได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.14 การจัดวางอิมเมจเพลตเพื่อใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูง ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็นวงกลม เนื่องจากผลึกมีการเรียงตัวแบบสุ่ม [26]



ภาพที่ 2.15 ผลที่ได้จากการประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตด้วยโปรแกรม EDIPUS ซึ่งอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ

2.7 การหาโครงสร้างผลึกของสาร

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมจะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุม 2θ ซึ่งสามารถนำมาระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบใด

มุม 2θ ที่ได้จากการทดลองจะนำไปใช้ในการหาแลตทิซพารามิเตอร์ โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบ ค่าคงที่แลตทิซ และดัชนีมิลเลอร์ ในโครงสร้างนั้น ๆ จะมีความสัมพันธ์กันโดยจะขึ้นอยู่กับรูปทรงทางเรขาคณิตของระบบแลตทิซของบราวเวส์ (Bravais lattice) เช่น โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic structure) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ ค่าคงที่แลตทิซ และดัชนีมิลเลอร์ ได้ดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (2.4)$$

ในทางปฏิบัตินิยมใช้โปรแกรมในการระบุโครงสร้าง ทำให้สามารถระบุโครงสร้างได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม DICVOL04 ในการระบุโครงสร้างเป็นเบื้องต้นซึ่งโปรแกรมดังกล่าวพัฒนาโดยโบลูทีฟและเลาเออร์ (A.Bolutif and D.Louer) [27]

ส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองนั้น จะนำไปใช้ในการหาตำแหน่งของอะตอม โดยที่ความเข้มของรังสีเอกซ์จากแต่ละระนาบ (I_{hkl}) มีความสัมพันธ์กับแฟคเตอร์โครงสร้าง (structure factor, F_{hkl}) กล่าวคือ $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ และแฟคเตอร์โครงสร้างเขียนได้เป็น [18]

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.5)$$

เมื่อ f_j คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม j (atomic scattering factor) ซึ่งขึ้นอยู่กับเลขอะตอม

x_j, y_j, z_j คือ ตำแหน่งของอะตอม j ในพิกัด (x, y, z)

ในการบอกโครงสร้างที่สมบูรณ์นั้น จำเป็นต้องรู้ตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอม ซึ่งสามารถหาได้จากความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density, $\rho(x, y, z)$) [18] ดังสมการ

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}] \quad (2.6)$$

เมื่อ α_{hkl} คือ มุมเฟสของระนาบ (hkl)

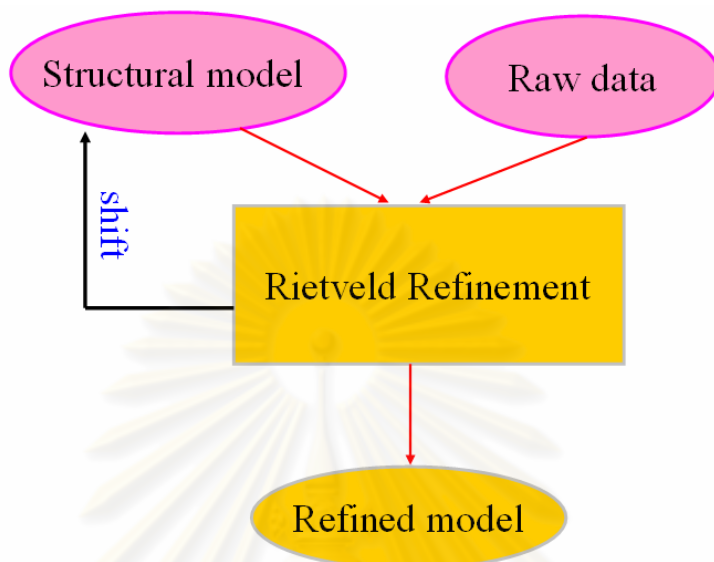
เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.6 พบว่าปริมาณที่ไม่ทราบค่าคือ มุมเฟส แต่สามารถแก้ค่าหามุมเฟสได้ด้วยวิธีการสุ่มทางสถิติ โดยการอ้างอิงกับผลการทดลอง [18]

2.8 การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์

ถึงแม้ว่าจะทราบความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วก็ตาม แต่ผลที่ได้จากการคำนวณยังมีความแตกต่างกับผลการทดลอง อันเนื่องมาจากปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มของรังสีเอกซ์ ได้แก่ คุณสมบัติของสารตัวอย่าง โพลาริเซชันของรังสีเอกซ์ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง การจัดเรียงตัวของผลึกไม่เป็นแบบสุ่ม ฯลฯ ซึ่งปริมาณต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกรวมอยู่ในแฟคเตอร์ค่าตรวจแก้ (correction factor) [18] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำการปรับค่าปริมาณดังกล่าวรวมทั้งตำแหน่งอะตอมเพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลอง

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ เป็นวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างที่นำรูปแบบการเลี้ยวเบนทั้งหมดมาใช้ในการปรับตัวแปรโครงสร้าง ทำให้ผลที่ได้มีประสิทธิภาพสูง

วิธีการดังกล่าวนี้พัฒนาขึ้นโดยริทเวลด์ (H.M. Rietveld) ในปี ค.ศ.1969 [28] โดยมีหลักการดังแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 หลักการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ [22]

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ใช้การจำลองโครงสร้างที่เป็นไปได้ ซึ่งหาได้จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น โดยนำโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาทำการปรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ [29] ด้วยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-square method) [18] โดยพิจารณาความน่าเชื่อถือจากค่า χ^2 ดังนี้

$$\chi^2 = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (2.7)$$

โดยที่ Y_{oi} คือ ความเข้มจากการทดลอง ที่มุมของแบร์ริก ลำดับที่ i
 Y_{ci} คือ ความเข้มจากการคำนวณ ที่มุมของแบร์ริก ลำดับที่ i
 w_i คือ ค่าน้ำหนักทางสถิติ ลำดับที่ i โดยมีค่าเป็น $1/Y_{oi}$

ค่า χ^2 จะเป็นตัวบ่งชี้ว่าโครงสร้างที่จำลองขึ้นนั้น มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากน้อยเพียงเท่าใด ซึ่งถ้าค่า χ^2 มีค่าน้อย โครงสร้างที่จำลองขึ้นจะมีความสอดคล้องกับผลการทดลองมาก โดยที่การปรับตัวแปรโครงสร้างดังกล่าวเป็นการปรับให้ความเข้มจากการคำนวณเข้าใกล้ค่าความเข้มจากการทดลองแบบลำดับต่อลำดับ ซึ่งความเข้มที่ได้จากการคำนวณมีความสัมพันธ์กับแฟคเตอร์ต่าง ๆ ดังนี้ [18,29]

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (2.8)$$

โดยที่	s	คือ แฟคเตอร์สเกล
	K	คือ ดัชนีมิลเลอร์ ที่ (hkl) ใด ๆ
	φ	คือ ฟังก์ชันของโพรไฟล์การสะท้อนที่ระนาบ K ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ $2\theta_i - 2\theta_K$
	F_K	คือ แฟคเตอร์โครงสร้าง
	L_K	คือ แฟคเตอร์ของโลเร็นตซ์ (Lorentz function)
	P_K	คือ ฟังก์ชันความโน้มเอียงในการจัดเรียง (preferred orientation function)
	A	คือ แฟคเตอร์การดูดกลืน
	Y_{bi}	คือ ความเข้มพื้นหลัง ลำดับที่ i

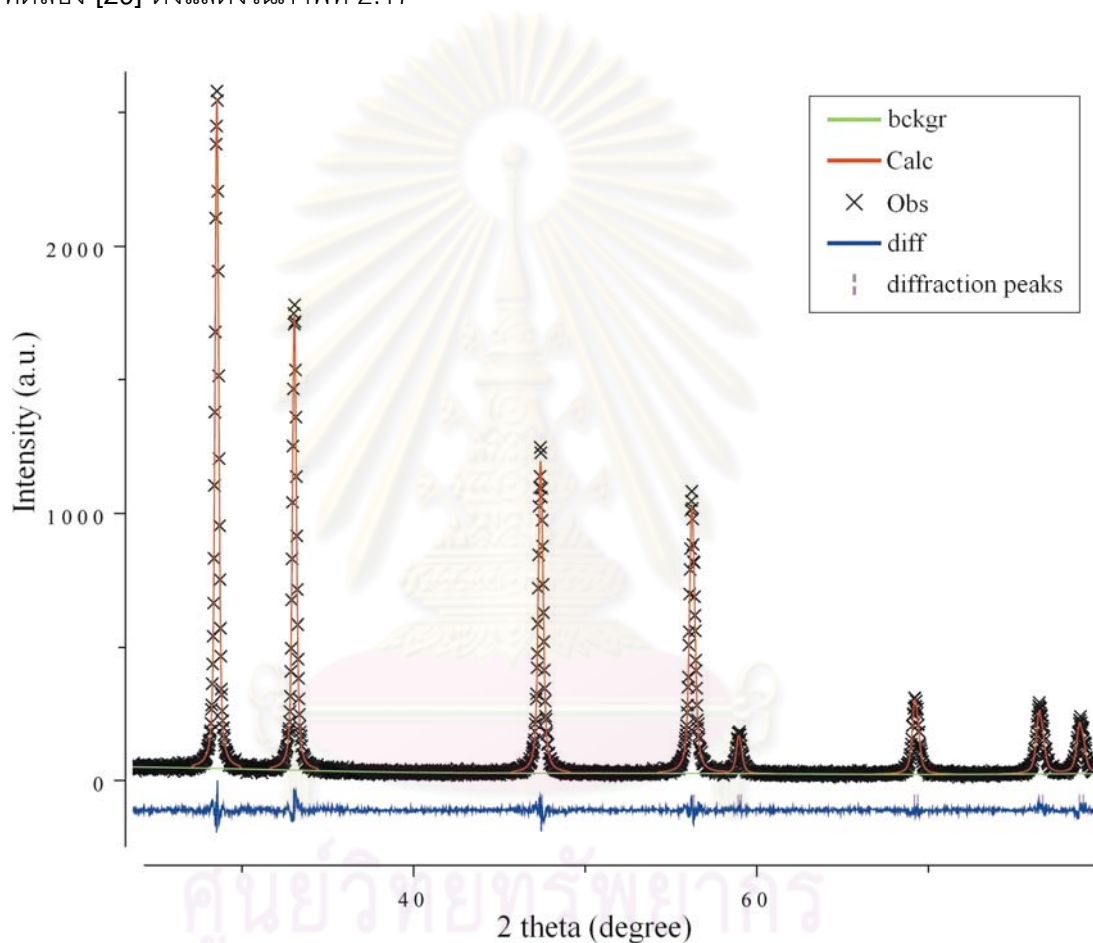
แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่แสดงในข้างต้น เป็นปริมาณที่ต้องได้รับการปรับค่า เพื่อให้ผลจากการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง ซึ่งปริมาณที่เป็นตัวบ่งบอกว่าผลการปรับตัวแปรโครงสร้างมีความน่าเชื่อถือหรือไม่ นั่นคือ แฟคเตอร์อะกรีเมนต์ (agreement factor) ซึ่งพิจารณาจาก 2 ปริมาณ ได้แก่ แฟคเตอร์ของโพรไฟล์ (profile factor, R_p) และแฟคเตอร์ของโพรไฟล์แบบถ่วงน้ำหนัก (weighted profile factor, R_{wp}) โดยปกติแล้วค่า $R_{wp} > R_p$ [18,29] โดยแฟคเตอร์ทั้งสองแสดงดังสมการต่อไปนี้

$$R_p = \frac{\sum_i^n |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i^n Y_{oi}} \times 100\% \quad (2.9)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i^n w_i Y_{oi}} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\% \quad (2.10)$$

แต่เนื่องจากลำดับของความเข้มที่แบ่งตามมุมของแบร็กก์ที่ใช้พิจารณา มีจำนวนค่อนข้างมาก ซึ่งในทางปฏิบัติแบ่งออกเป็นขั้นละ 0.02° [29] ดังนั้น วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์จึงเหมาะกับการคำนวณด้วยโปรแกรม ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรม GSAS (Generalized Structure Analysis System) [30] ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยลาร์สันและวอน ดรีลี (Larson and Von Dreele) จากห้องปฏิบัติการลอส อลามอส (Los Alamos Laboratory) ประเทศ

สหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นโปรแกรมที่สามารถประมวลผลการปรับตัวแปรโครงสร้างออกมาในเชิงกราฟิกและเชิงปริมาณ ทำให้สะดวกต่อการใช้งานโปรแกรม ในการประมวลผลเชิงกราฟิกด้วยโปรแกรม GSAS ทำให้ผู้ใช้สามารถสังเกตแถบความแตกต่างของค่าจากการทดลองและการคำนวณซึ่งจะเป็นข้อมูลที่ช่วยให้ผู้ใช้สามารถปรับตัวแปรโครงสร้างได้ง่ายขึ้น โดยถ้าแถบดังกล่าวมีลักษณะเรียบ สามารถบ่งบอกได้ว่าโครงสร้างจากการคำนวณมีความสอดคล้องกับผลจากการทดลอง [29] ดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 ผลเชิงกราฟิกจากการคำนวณด้วยโปรแกรม GSAS

2.9 อุณหพลศาสตร์ของโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูง

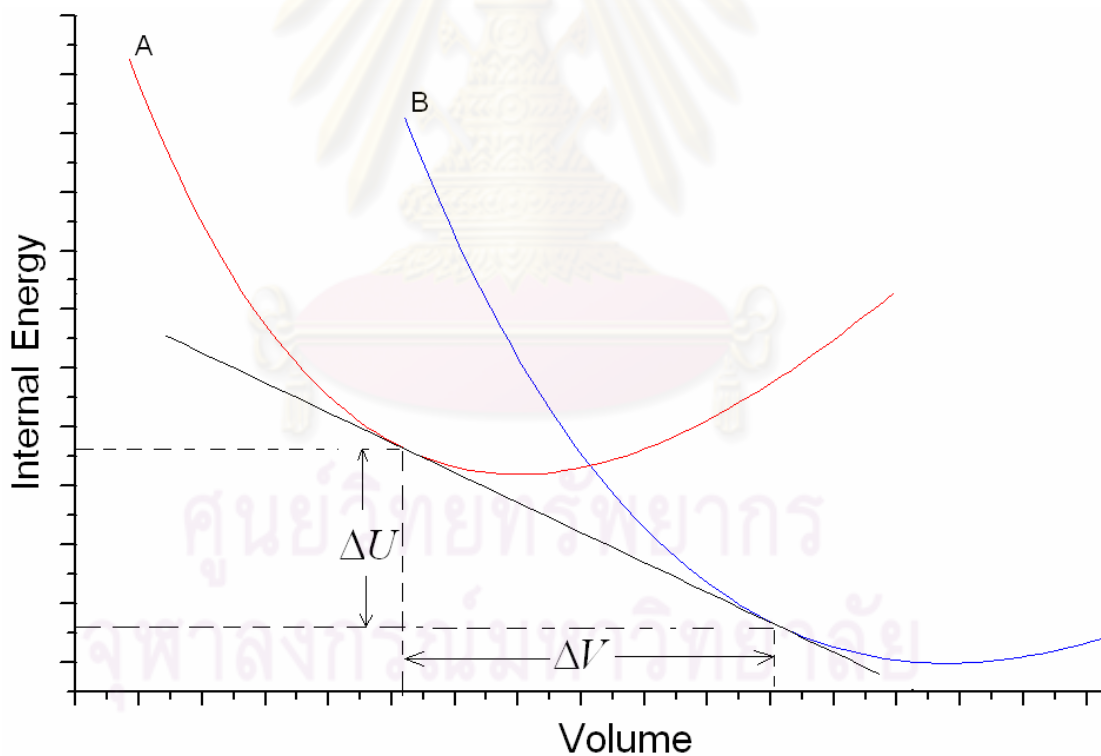
พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่สามารถบ่งบอกการเปลี่ยนโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูงได้ [31] ซึ่งแสดงดังนี้

$$G = U + PV - TS \quad (2.11)$$

$$G = H - TS \quad (2.12)$$

เมื่อ U คือ พลังงานภายใน
 P คือ ความดัน
 V คือ ปริมาตร
 T คือ อุณหภูมิ
 S คือ เอนโทรปี
 H คือ เอนทัลปี

สำหรับกระบวนการอุณหภูมิกคงที่ (isothermal process) การเปลี่ยนโครงสร้างลำดับที่หนึ่ง (first order phase transition) จะเกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไข $\Delta G = 0$ และ $(\partial G / \partial P)_T = V$ [31] โดยที่ปริมาตรจะต้องมีค่าไม่ต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา ทั้งนี้เราสามารถพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในและปริมาตร [29] ดังแสดงในภาพที่ 2.18



ภาพที่ 2.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในและปริมาตร ซึ่งเส้นตรงที่สัมผัสเส้นกราฟของโครงสร้าง A และ โครงสร้าง B สามารถบ่งบอกความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง A ไปเป็นโครงสร้าง B ในเบื้องต้น [29]

ในกระบวนการอุณหภูมิกงที่ พบว่า $-(\partial U/\partial V)_T = P$ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในและปริมาตร ในกรณีที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างอย่างชัดเจนดังแสดงในภาพที่ 2.18 จะได้ว่า $-\Delta U/\Delta V = P_A = P_B$ ซึ่งกล่าวได้ว่าความชันดังกล่าวเป็นความดันที่ทำให้เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้าง โดยที่จุดสัมผัสในเส้นกราฟของโครงสร้าง A และเส้นกราฟของโครงสร้าง B มีค่าเอนทัลปีเท่ากัน [29]

ดังนั้นพลังงานภายในจึงเป็นปริมาณที่มีความสำคัญในการบ่งบอกสถานะของระบบและมีความสัมพันธ์กับตัวแปรสถานะอื่นด้วย ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างภายใต้ความดันสูงภายใต้อุณหภูมิกงที่นั้น นิยมใช้สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan equation of state) ในการปรับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง [32] ซึ่งแสดงดังสมการ

$$U(V) = U_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.13)$$

จาก $-(\partial U/\partial V)_T = P$ จะได้สมการสถานะซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร ดังนี้

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (2.14)$$

โดยที่ B_0 คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร ที่ความดันเป็นศูนย์

B'_0 คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับปริมาตร ที่ความดันเป็นศูนย์

V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

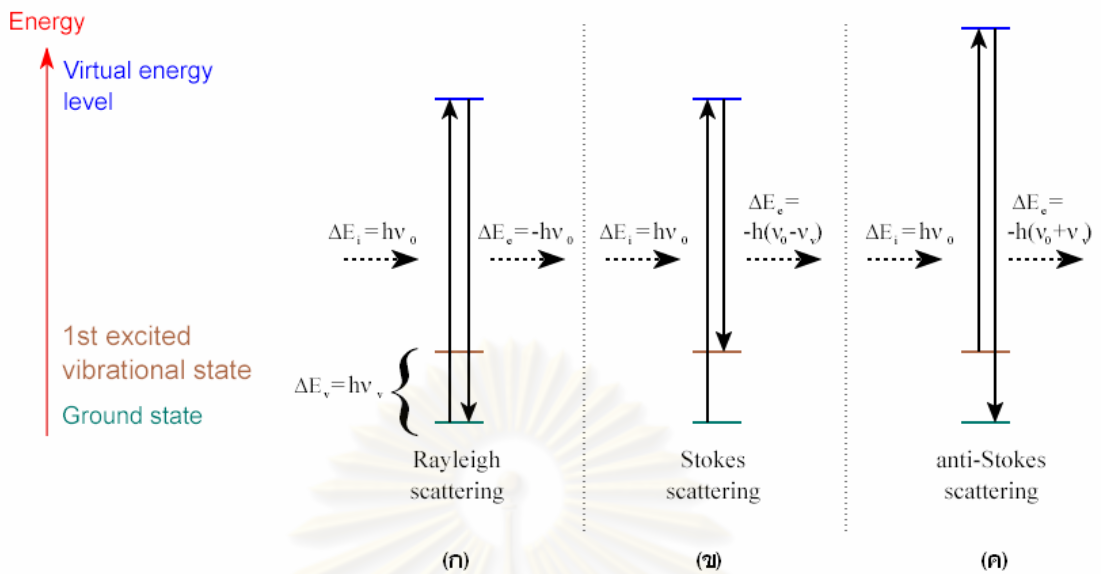
2.10 การกระเจิงแบบรามาน

การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) เป็นปรากฏการณ์การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นของโฟตอน ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1928 โดย รามาน (C.V. Raman) นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย เมื่อแสงตกกระทบบอะตอมหรือโมเลกุล โฟตอนเกือบทั้งหมดจะเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่น กล่าวคือ โฟตอนที่ถูกระเจิงจะมีความถี่และความยาวคลื่นเท่ากับโฟตอนที่ตกกระทบบ อย่างไรก็ตาม จะมีโฟตอนส่วนน้อย (ประมาณ 1 ใน 10 ล้านของโฟตอนที่ตกกระทบบ) ที่ถูกระเจิงแล้วมีความถี่แตกต่างไปจากเดิม ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะมีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบบ [33]

การกระเจิงแบบรามาน มี 2 ชนิด คือ การกระเจิงแบบสโตกส์ (Stokes scattering) และการกระเจิงแบบแอนติ-สโตกส์ (anti-Stokes scattering) เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างแสงกับสสาร อาจทำให้เกิดการดูดกลืนแสงหรือเกิดการปลดปล่อยแสงที่สอดคล้องกับความแตกต่างของระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งจะเป็นไปตามทฤษฎีเปอร์เทอเบชัน (perturbation theory) [33] ซึ่งมีความเป็นไปได้ใน 3 รูปแบบ คือ

- 1) ไม่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสสาร โดยโฟตอนที่ถูกระเจิงจะมีความถี่และความยาวคลื่นเท่ากับโฟตอนที่ตกกระทบบ (การกระเจิงแบบเรย์เลย์ (Rayleigh scattering)) ดังแสดงในภาพที่ 2.19 (ก)
- 2) เกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสสาร โดยที่ความแตกต่างของพลังงานที่เกิดขึ้นจะเท่ากับความแตกต่างพลังงานของการหมุนและการสั่นของโมเลกุล สำหรับผลึกมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นคาบอย่างต่อเนื่องกัน ผลของการกระเจิงแบบรามานจะให้ความถี่ที่แน่นอน และไม่ต่อเนื่อง แต่ในกรณีของแก๊สอิสระนั้น จะให้ความถี่รามานแบบต่อเนื่อง กรณีที่โมเลกุลดูดกลืนพลังงาน จะเกิดการกระเจิงแบบสโตกส์ เป็นผลทำให้พลังงานของโฟตอนลดลง โดยปรากฏเป็นเส้นสโตกส์ (Stokes line) ที่มีความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.19 (ข)

กรณีที่โมเลกุลสูญเสียพลังงาน จะเกิดการกระเจิงแบบแอนติ-สโตกส์ เป็นผลทำให้พลังงานของโฟตอนเพิ่มขึ้น โดยปรากฏเป็นเส้นแอนติ-สโตกส์ (anti-Stokes line) ที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.19 (ค)



ภาพที่ 2.19 (ก) การกระเจิงแบบเรย์เลย์ส์ โฟตอนที่ถูกกระเจิงมีพลังงานเท่ากับโฟตอนที่ตกกระทบ
 (ข) การกระเจิงแบบสโตกส์ โฟตอนที่ถูกกระเจิงมีพลังงานต่ำกว่าโฟตอนที่ตกกระทบ
 (ค) การกระเจิงแบบแอนติ-สโตกส์ โฟตอนที่ถูกกระเจิงมีพลังงานสูงกว่าโฟตอนที่ตกกระทบ

ความแตกต่างของพลังงานที่เกิดขึ้นนี้ สามารถวัดได้จากผลต่างระหว่างพลังงานของโฟตอนตกกระทบและพลังงานของโฟตอนที่ถูกกระเจิง โดยค่าที่วัดได้นั้นเป็นค่าสัมบูรณ์ไม่ขึ้นกับกระบวนการเกิดเพราะเป็นเพียงการบอกความแตกต่างของพลังงานการสั่น ดังนั้นสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) จึงต้องเปรียบเทียบกับแถบเรย์เลย์ส์ (Rayleigh band) อย่างไรก็ตามความเข้มของแถบรามาน (Raman band) ยังขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพลังงานที่แตกต่างกันเมื่อเกิดกระบวนการแล้ว ถ้าสารตัวอย่างอยู่ในสมดุลทางความร้อน จำนวนโมเลกุลสัมพัทธ์ที่อยู่ในสถานะพลังงานที่ต่างกันจะเป็นไปตามการแจกแจงแบบโบลต์ซมานน์ (Boltzmann distribution) ดังสมการ [33]

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_v}{kT}} \quad (2.15)$$

โดยที่ N_0 คือ จำนวนอะตอมในสถานะที่มีพลังงานการสั่นต่ำกว่า

N_1 คือ จำนวนอะตอมในสถานะที่มีพลังงานการสั่นสูงกว่า

g_0 คือ สภาพซ้อนสถานะ (degeneracy) ของสถานะการสั่นที่มีพลังงานต่ำกว่า

g_1 คือ สภาพซ้อนสถานะ (degeneracy) ของสถานะการสั่นที่มีพลังงานสูงกว่า

ΔE_v คือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างสองสถานะการสั่น

k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมานน์

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

เพราะฉะนั้น สถานะที่มีพลังงานต่ำกว่าจึงมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าสถานะที่มีพลังงานสูงกว่า ดังนั้นสเปกตรัมสโตกส์ (Stokes spectrum) จึงมีความเข้มสูงกว่า สเปกตรัมแอนติ-สโตกส์ (anti-Stokes spectrum)

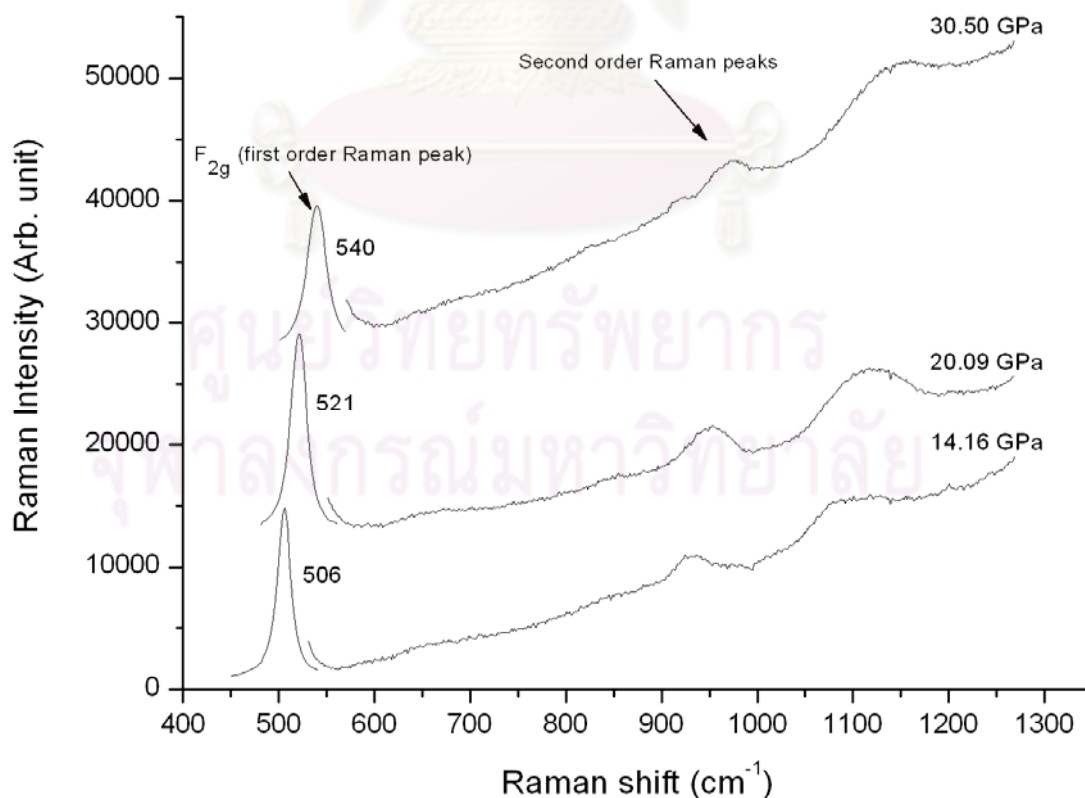
โดยทั่วไปนิยมใช้หน่วยของเลขคลื่น (wavenumber, cm^{-1}) ในการอธิบายความถี่ของการเคลื่อนที่แบบสั่นซึ่งสามารถแปลงเป็นหน่วยของความยาวคลื่นได้ ดังสมการ

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm}) \quad (2.16)$$

เมื่อ ν คือ เลขคลื่น

λ คือ ความยาวคลื่น

การเกิดการกระเจิงแบบรามานทำให้พลังงานการสั่นของโมเลกุลเปลี่ยนไป ดังนั้นความถี่รามาน (Raman frequency) จึงบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงพลังงานการสั่นของโมเลกุล โดยที่สเปกตรัมรามาน ประกอบด้วย ยอด (peak) ของการกระเจิง ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงาน โดยแต่ละยอดของสเปกตรัมรามานจะสอดคล้องกับการเปลี่ยนพลังงานการสั่นของโมเลกุล [34] ดังแสดงในภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 สเปกตรัมรามานของ CeO_2 ภายใต้ความดันและอุณหภูมิห้อง

รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) นิยมนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ เนื่องจากให้ข้อมูลเชิงโครงสร้างที่มีคุณภาพสูง ซึ่งได้จากความสมมาตรของตำแหน่ง และความเข้มสัมพันธ์จากยอดที่วัดได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้รามานสเปกโตรสโคปีในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขของตัวแปร เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของสาร ซึ่งจะส่งผลต่อโครงสร้างโมเลกุลของสารทำให้รูปแบบของสเปกตรัมรามานเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม [34]



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เทคนิคการทดลอง

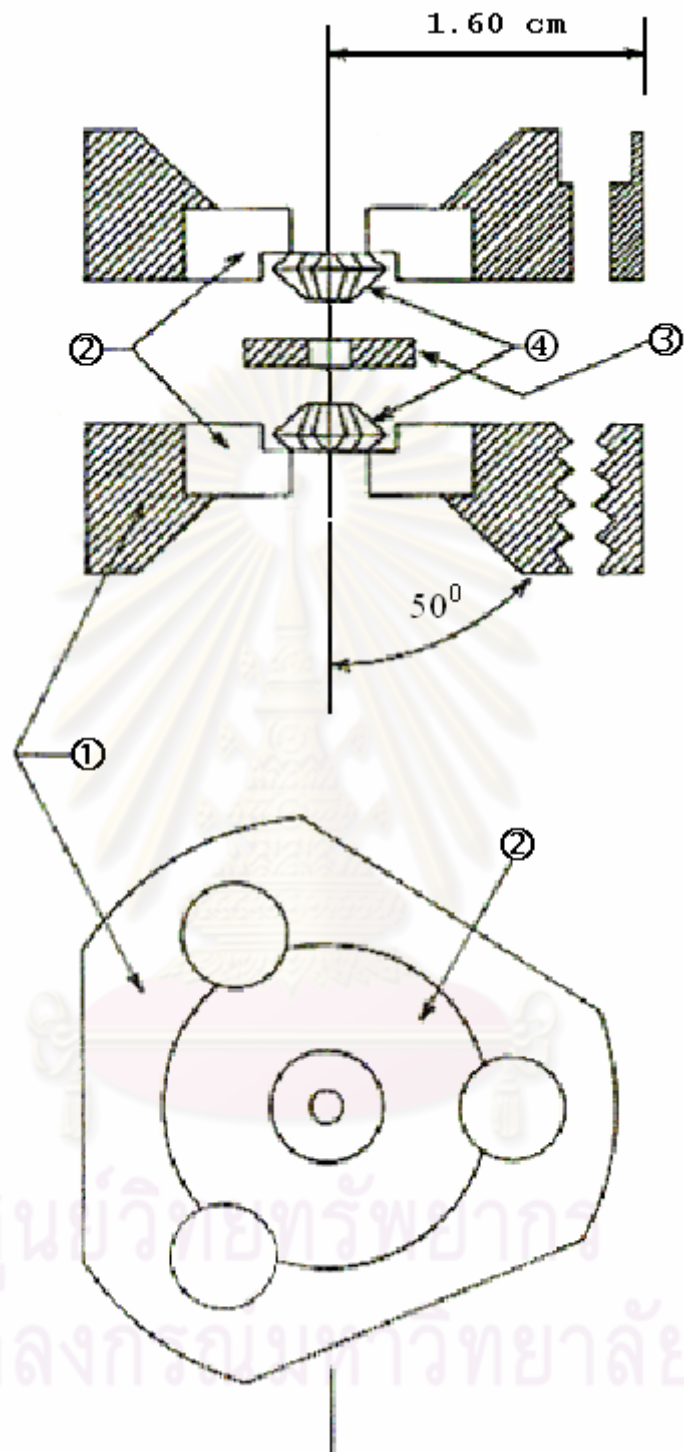
3.1 เทคนิคการศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูงโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ในงานวิจัยนี้ ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยมีไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-แบสเสทท์ (Merrill-Bassett, MB) เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน สำหรับการวัดความดันนั้นใช้เทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิม และใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และหลักการการทำงานของอิมเมจเพลตนั้น ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 แล้ว ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ การวัดความดัน การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด การคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ วิธีการปรับแนวการวางอุปกรณ์ การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลอง การแปลงข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ การปรับเทียบข้อมูลมาตรฐาน และขั้นตอนการหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2

3.1.1 ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์

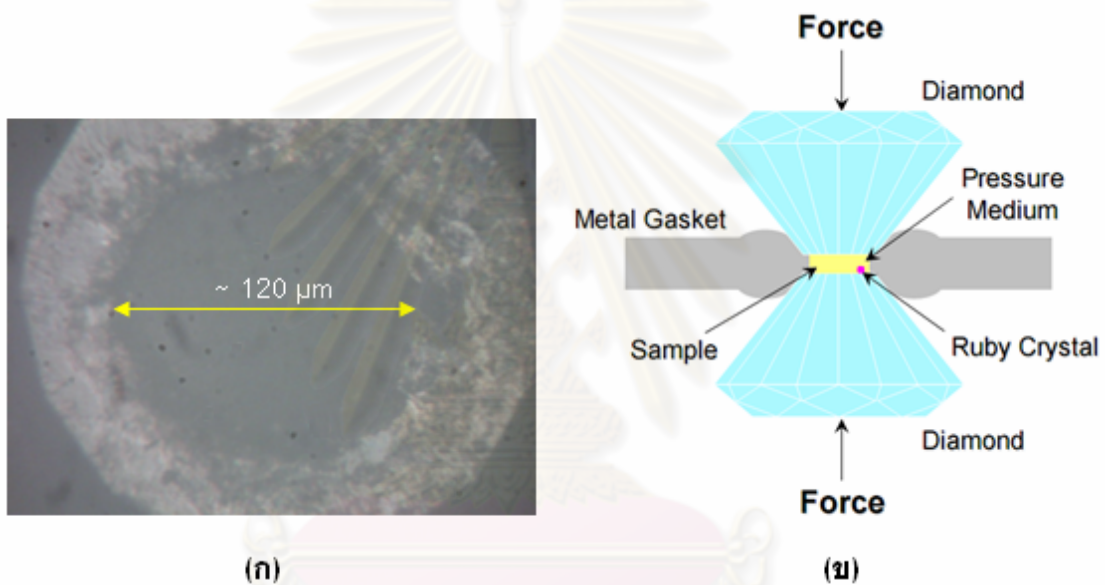
ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดันให้กับสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถสร้างความดันได้ในระดับแสนเท่าของความดันบรรยากาศ และยอมให้รังสีอัลตราไวโอเล็ต แสงรังสีอินฟราเรด และรังสีเอกซ์ผ่านได้ดี จึงถูกนำมาใช้ในงานวิจัยอย่างแพร่หลาย เช่น การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ การศึกษาการกระเจิงแบบรามานของวัสดุภายใต้ความดันสูง [35] เป็นต้น

ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ มีโครงสร้างหลักดังแสดงในภาพที่ 3.1 ซึ่งประกอบด้วย (1) เพชร 2 เม็ด ถูกเจียรไนให้มีหน้าตัดเรียบทั้งสองด้าน ด้านหนึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $315 \mu\text{m}$ อีกด้านหนึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 mm (2) ปะเก็นโลหะ (metal gasket) ทำจากโลหะทั้งสแตน มีความหนาประมาณ $270 \mu\text{m}$ เจาะรูตรงกลางสำหรับบรรจุสารตัวอย่างมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $120 \mu\text{m}$ โดยใช้เครื่องเจาะชนิดคายประจุ (Electric Discharge Machine, EDM) [36] (3) ตัวโครงทำจากสแตนเลส (4) จานเบอร์ิลเลียม 2 อัน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 13 mm และความหนาประมาณ 4 mm เจาะรูตรงกลางขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 mm ใช้เป็นฐานยึดติดกับเพชรด้วยกาวอีพ็อกซี (epoxy glue)



ภาพที่ 3.1 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-เบสเสทท์ ซึ่งประกอบด้วย (1) ตัวโครงของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ซึ่งทำจากสแตนเลส (2) จานเบอร์รี่เลียม (3) ปะเก็นโลหะซึ่งทำจากโลหะทั้งสแตน และ (4) ผลึกของเพชร [37]

สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ นั้น เริ่มจากนำปะเก็นโลหะที่เจาะรูแล้ว วางบนหน้าตัดภายในของเพชรโดยค้ำยันด้วยหมากฝรั่ง จัดให้รูบนปะเก็นโลหะแนบสนิทกับหน้าตัดของเพชรพอดี แล้วบรรจุผงผลึกของสารตัวอย่าง ผลึกของทับทิม และสารส่งผ่านความดัน (pressure transmitting medium) ลงในรูของปะเก็นโลหะ แล้วใช้หน้าตัดภายในของเพชรอีกเม็ดหนึ่งอัดให้สารบรรจุอยู่ในห้องสารตัวอย่าง (sample chamber) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 (ก) โดยที่สารส่งผ่านความดันที่ใช้ ประกอบด้วย เมทานอลและเอทานอลในอัตราส่วน 4 : 1 [35] ในการเพิ่มความดันนั้นทำได้โดยการหมุนน็อตเพื่อส่งแรงดันผ่านหน้าตัดภายนอกของเพชรทั้งสองข้าง ดังแสดงในภาพที่ 3.2 (ข)



ภาพที่ 3.2 (ก) สารที่บรรจุอยู่ในห้องสารตัวอย่าง

(ข) แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ [26]

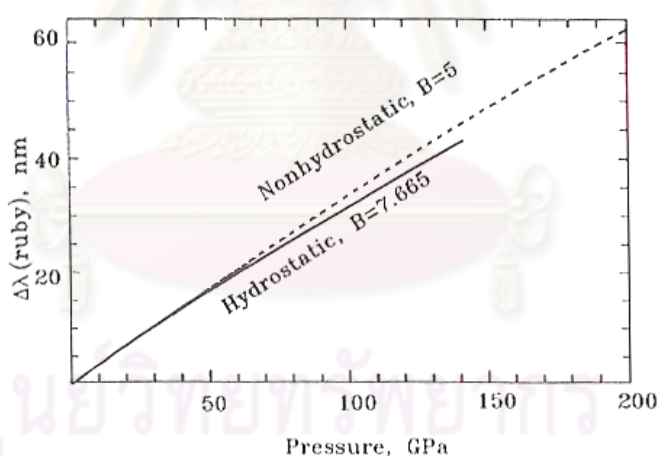
ศูนย์วิทยาศาสตร์พยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.2 การวัดความดัน

ในงานวิจัยนี้วัดความดันของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการวัดการเลื่อนของความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิมเมื่อถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 488 nm โดยที่ความยาวคลื่นของยอด R_1 ที่เลื่อนไปจากที่ความดันบรรยากาศ ($\Delta\lambda$) จะมีความสัมพันธ์กับความดัน ดังแสดงในภาพที่ 3.3 ซึ่งเป็นไปตามสมการ [35]

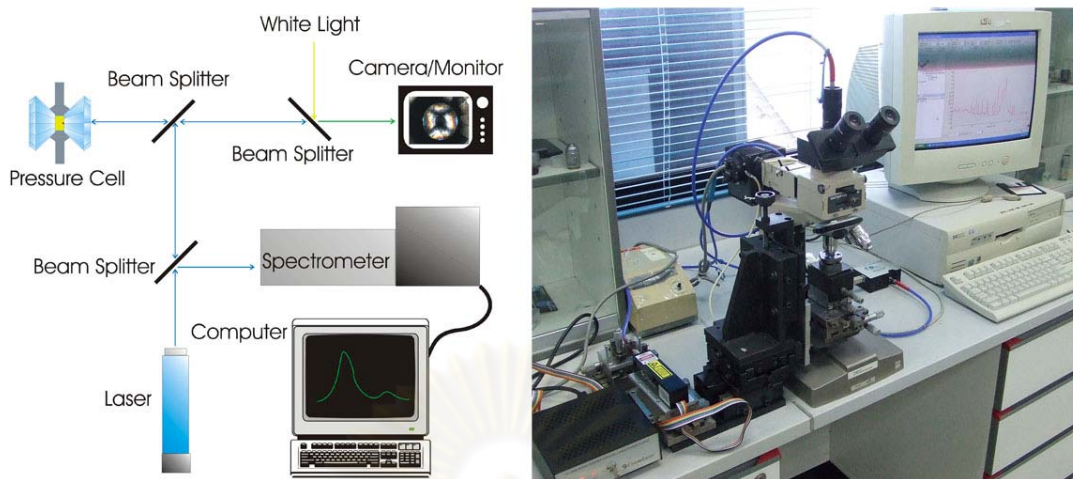
$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{694.24 \text{ nm}} \right)^B - 1 \right] \quad (3.1)$$

เมื่อ P คือ ความดัน มีหน่วยเป็น GPa และ $\Delta\lambda$ คือ ผลต่างของความยาวคลื่นของยอด R_1 ที่ความดันนั้นกับที่ความดันบรรยากาศ มีหน่วยเป็น nm โดยที่ B มีค่าเป็น 5.000 เมื่อการเพิ่มความดันเป็นแบบไม่อุทกสถิต (non-hydrostatics) และมีค่าเป็น 7.665 เมื่อการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิต (hydrostatic) ซึ่งค่า B ดังกล่าวขึ้นอยู่กับสารส่งผ่านความดัน โดยในงานวิจัยนี้ใช้สารผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอลในอัตราส่วน 4:1 ซึ่งพบว่าการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิต [35]



ภาพที่ 3.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของยอด R_1 ที่เลื่อนไปจากความดันบรรยากาศกับความดัน กรณีเส้นประเป็นการเพิ่มความดันแบบไม่อุทกสถิต และกรณีเส้นทึบเป็นการเพิ่มความดันแบบอุทกสถิต [35]

ในงานวิจัยนี้ ใช้ผลึกของทับทิมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 – 10 μm บรรจุไว้กับผงผลึกของสารตัวอย่าง สำหรับการวัดความดันทำโดยการวัดความยาวคลื่นของยอด R_1 ที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ของผลึกทับทิม แล้วใช้สมการ (3.1) คำนวณค่าความดัน โดยมีระบบสำหรับวัดความดัน ดังแสดงในภาพที่ 3.4



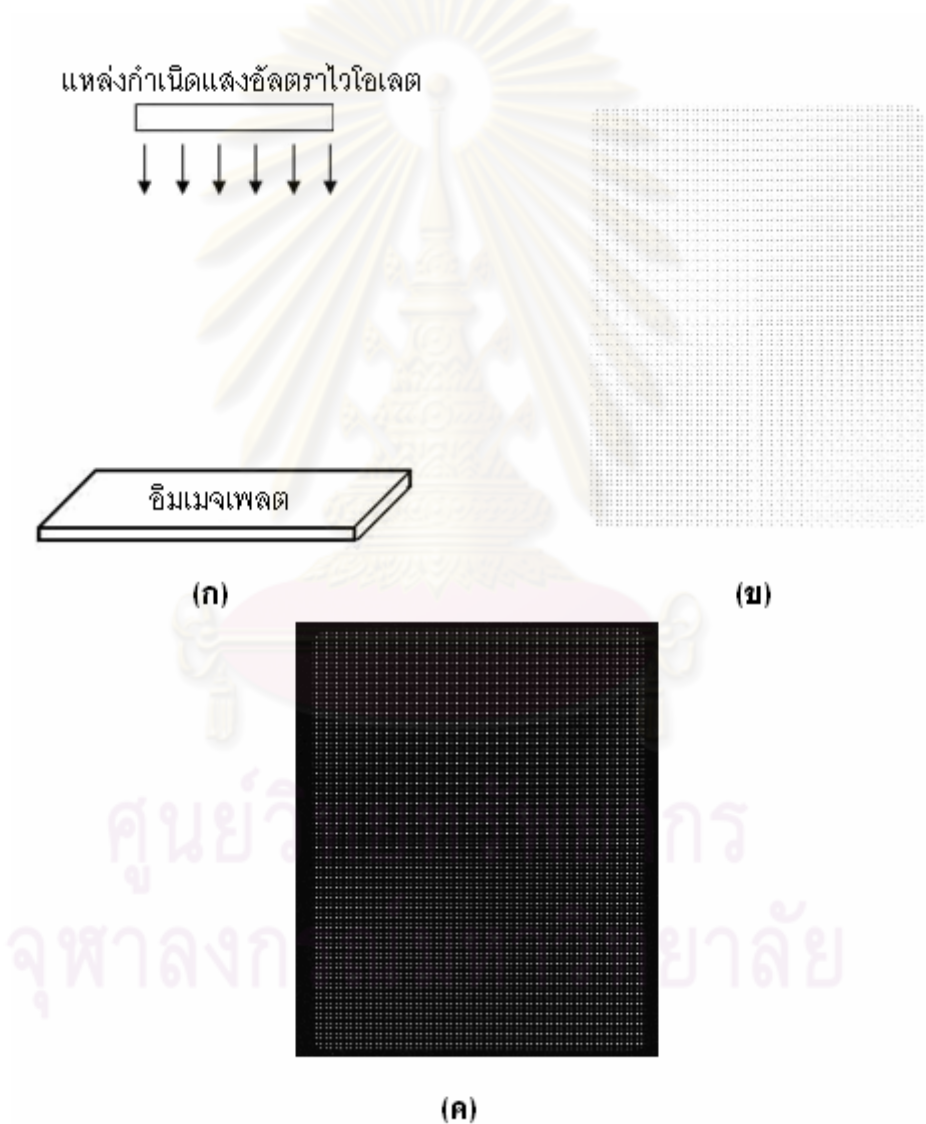
ภาพที่ 3.4 (ซ้าย) แผนภาพเทคนิคการวัดความดันโดยใช้เลเซอร์กระตุ้นผลึกทับทิมที่อยู่ในโดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ให้เกิดการปล่อยเรสเซนซ์ แล้ววัดความยาวคลื่นของยอด R_1 ด้วยสเปกโทรมิเตอร์ [38] (ขวา) การจัดเรียงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดความดัน

3.1.3 การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด

การอ่านข้อมูลที่บ้านที่กจากอิมเมจเพลตในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง STORM รุ่น 820 เป็นเครื่องอ่านอิมเมจเพลต ซึ่งใช้เลเซอร์ไดโอดที่มีความยาวคลื่น 635 nm เป็นตัวกระตุ้นอิเล็กตรอนในสภาวะคัลเลอรัเซนเตอร์กลับสู่สถานะปกติ การทำงานของเครื่อง STORM รุ่น 820 จะถูกควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Scanner Control ในการกำหนดขนาดของพิกเซลและพื้นที่บนอิมเมจเพลตที่ต้องการอ่าน เมื่อเครื่องเริ่มการอ่านข้อมูลบนอิมเมจเพลต เลเซอร์จะเลื่อนไปบนอิมเมจเพลตที่ละแถวจากบนลงล่างด้วยอัตราเร็วคงที่จนครบตามพื้นที่ที่กำหนด โดยไฟล์ภาพที่ได้จากเครื่องอ่านอิมเมจเพลตนั้น จะปรากฏเฉพาะค่าความเข้มแสงของแต่ละพิกเซลเท่านั้น ไม่ได้ระบุตำแหน่งของแต่ละจุดบนอิมเมจเพลตด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำให้ตำแหน่งของพิกเซลเป็นค่ามาตรฐาน กล่าวคือ สามารถระบุตำแหน่งของแต่ละจุดบนอิมเมจเพลตได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้วิธีการที่เรียกว่า การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด (Grid calibration) [39] ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

- 1) ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตตกกระทบบนอิมเมจเพลตซึ่งวางอยู่บนพื้นราบ โดยพยายามให้รังสีตกกระทบบนอิมเมจเพลตอย่างสม่ำเสมอ ดังแสดงในภาพที่ 3.5 (ก) ในที่นี้อิมเมจเพลตจะบันทึกรังสีที่ตกกระทบบไว้
- 2) นำแผ่นนิกเกิลซึ่งเจาะรูไว้อย่างเป็นระเบียบ (แต่ละรูมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 μm และอยู่ห่างกัน 1.997 mm) มีลักษณะดังแสดงในภาพที่

- 3.5 (ข) วางบนเครื่อง STORM รุ่น 820 และวางอิมเมจเพลตที่บนแผ่นนิกเกิล เนื่องจากอิมเมจเพลตมีน้ำหนักค่อนข้างมากจึงทำให้แผ่นนิกเกิลราบเรียบ
- 3) ใช้โปรแกรม Scanner Control สแกนภาพโดยกำหนดขนาดของพิกเซลเป็น 100 μm และกำหนดพื้นที่สแกนเป็นพื้นที่ทั้งหมดบนอิมเมจเพลต ภาพที่ได้สามารถอ่านได้ด้วยโปรแกรม EDIPUS ซึ่งจะมีลักษณะเป็นจุดที่ชัดเจนและสม่ำเสมอ ดังแสดงในภาพที่ 3.5 (ค)



ภาพที่ 3.5 (ก) การฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตบนอิมเมจเพลต (ข) ลักษณะของแผ่นนิกเกิล
(ค) จุดกริดบนอิมเมจเพลตจากการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้ววางบนแผ่นนิกเกิล

- 4) ใช้โปรแกรม grid คำนวณหาตำแหน่งของพิกเซลที่ถูกตัดโดยการพิตกับระยะห่างระหว่างจุดกริด โดยที่แต่ละจุดกริดจะอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง 1.997 mm ผลที่ได้ดังปรากฏในภาพที่ 3.6 ซึ่งพบว่า ไม่มีตำแหน่งของพิกเซลใดเลยที่คลาดเคลื่อนมากกว่า 100 μm หรือ 1 พิกเซล แสดงว่าการปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริดนี้ สามารถระบุตำแหน่งได้เป็นอย่างดี โดยผลที่ได้จากการปรับเทียบมาตรฐานนี้จะบันทึกเป็นไฟล์ที่ชื่อ position.cal สำหรับใช้ร่วมกับโปรแกรม EDIPUS ในการระบุตำแหน่งของพิกเซลบนอิมเมจเฟลด์ต่อไป

```

Fitting 11775 grid points
The plate offset has been added to the following X & Y
Pixel range in X : 146.97 2068.65
Pixel range in Y : 282.41 2702.94
Parameters for "position" will be written to "grid.par"
Fitting X values of grid points
RMS deviation = 14.22um          Max. deviation = 82.81um
Fitting Y values of grid points
RMS deviation = 11.66um          Max. deviation = 44.56um
Statistics for least-squares fit to grid points
11775 grid points more than 0 um from fitted position
8217 grid points more than 10 um from fitted position
3064 grid points more than 20 um from fitted position
45 grid points more than 50 um from fitted position
0 grid points more than 100 um from fitted position
0 grid points more than 200 um from fitted position
0 grid points more than 500 um from fitted position
0 grid points more than 1000 um from fitted position

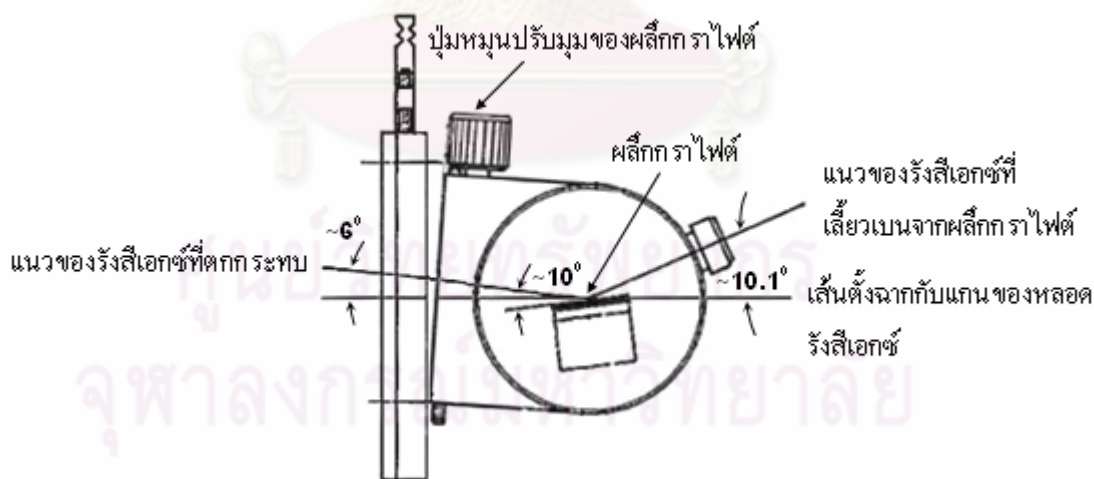
```

ภาพที่ 3.6 ผลจากการพิตตำแหน่งของพิกเซลด้วยโปรแกรม grid

3.1.4 การคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่ใช้ต้องมีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic) ในที่นี้ใช้รังสีเอกซ์จากหลอดโมลิบดีนัมซึ่งให้รังสีเอกซ์หลายค่าความยาวคลื่น ดังกล่าวแล้วในบทที่ 2 ซึ่งปรากฏว่า รังสีเอกซ์ K_{α} มีความเข้มสูงสุดจึงเหมาะกับการนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงเลือกใช้รังสีเอกซ์ K_{α} ซึ่งมีความยาวคลื่นเฉลี่ย 0.71075 \AA [18]

สำหรับการคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์นั้นทำได้โดยการจัดแนวของรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผลึกที่รู้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ซึ่งในที่นี้ใช้ผลึกกราฟาไฟต์ที่มีค่า $d_{002} = 3.357 \text{ \AA}$ แล้วทำการหมุนผลึกให้มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เป็นไปตามกฎของแบร็กกิง จาก การคำนวณโดยใช้ $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ และ $d = 3.357 \text{ \AA}$ พบว่า มุมของแบร็กกิง (θ) มีค่าประมาณ 6.1° แต่เนื่องจากรังสีเอกซ์ที่ออกมาจากช่องเปิดนั้นเอียงทำมุมประมาณ 6° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ และผลึกหลังการติดตั้งจะเอียงประมาณ 10° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ ดังนั้นจึงต้องหมุนผลึกให้ระนาบเอียงทำมุมประมาณ 10° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ ส่งผลทำให้แนวของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนจากผลึกกราฟาไฟต์ทำมุมประมาณ 10.1° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ (หรือแนวระดับ) ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 3.7 แผนภาพการติดตั้งผลึกกราฟาไฟต์เพื่อคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกมาจะมีความยาวคลื่น 0.7107 \AA และเอียงทำมุมประมาณ 10.1° กับแนวระดับ

3.1.5 การปรับแนวการวางอุปกรณ์

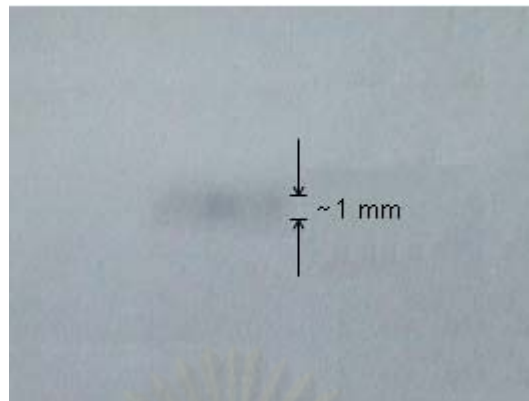
ในการทดลองนั้น มีความจำเป็นต้องจัดให้รังสีเอกซ์ตกกระทบกับสารตัวอย่างที่บรรจุอยู่ในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ในแนวตั้งฉากกับระนาบของปะเก็นโลหะ และแนวของรังสีเอกซ์ก็ต้องตั้งฉากกับระนาบของอิมเมจเพลตด้วย เพื่อให้ได้แถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเป็นวงกลมโดยสมบูรณ์ ดังนั้นการจัดแนววางอุปกรณ์ให้ตรงและตั้งฉากกับแนวที่รังสีเอกซ์ผ่านจึงมีความสำคัญมาก

เนื่องจากรังสีเอกซ์ที่ได้จากตัวทำแสงเอกกรงค์ (monochromator) มีทิศทางเอียงทำมุมประมาณ 10^0 กับแนวระดับ ดังนั้นจึงต้องติดตั้งพื้นเอียงทำมุม 10^0 กับแนวระดับ เพื่อยกระดับของฐานวางอุปกรณ์ให้ขนานกับแนวของรังสีเอกซ์ ซึ่งในที่นี้ใช้อลูมิเนียมอัลลอยด์ความหนาประมาณ 2 cm ทำเป็นพื้นเอียง โดยยึดวางแสง (optical bench) ไว้กับพื้นเอียงด้วยสกรู ในการจัดแนววางอุปกรณ์นั้นจะใช้รอยดำที่ปรากฏบนกระดาษไวแสงเมื่อได้รับรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 3.8 มาเป็นตัวแทนตำแหน่งของรังสีเอกซ์ที่ระยะต่าง ๆ กัน สำหรับวิธีการจัดแนววางอุปกรณ์ได้แสดงไว้ในภาพที่ 3.9 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

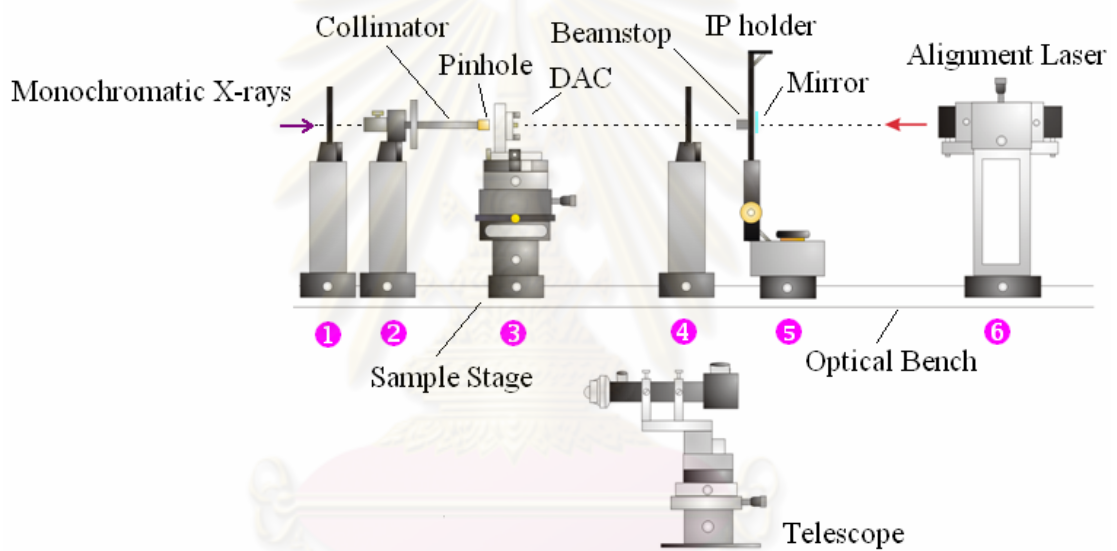
- 1) ฉายรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระดาษไวแสงในตำแหน่งที่ 4
- 2) ฉายรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระดาษไวแสงในตำแหน่งที่ 1
- 3) ใช้เข็มขนาดเล็กเจาะรูบนกระดาษไวแสงตรงตำแหน่งกลางของรอยดำ ณ ตำแหน่งที่ 1 และ 4 ตามลำดับ ซึ่งรูบนกระดาษที่เจาะนี้จะเป็นตัวแทนของตำแหน่งที่ลำของรังสีเอกซ์ผ่าน
- 4) นำเลเซอร์มาติดตั้ง ณ ตำแหน่งที่ 6 แล้วปรับแนวของเลเซอร์ จนกระทั่งลำของเลเซอร์สามารถส่องผ่านรูบนกระดาษทั้งสองตำแหน่งได้ดีที่สุด แสดงว่าลำของเลเซอร์เป็นตัวแทนของลำรังสีเอกซ์
- 5) นำตัวทำขนาน (collimator) มาติดตั้ง ณ ตำแหน่งที่ 2 แล้วปรับแนวของตัวทำขนาน จนกระทั่งลำของเลเซอร์ผ่านรูบนกระดาษในตำแหน่งที่ 1 ได้มากที่สุด
- 6) นำแผ่นทังสเตนที่เจาะรู (pinhole) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $100 \mu\text{m}$ มาสวมเข้าที่ปลายของตัวทำขนาน แล้วปรับแนวของตัวทำขนานจนกระทั่งลำของเลเซอร์ผ่านรูบนกระดาษในตำแหน่งที่ 1 ได้มากที่สุด แสดงว่าลำของรังสีเอกซ์จะผ่านตัวทำขนานในลักษณะเดียวกันกับลำของเลเซอร์
- 7) นำอุปกรณ์ ณ ตำแหน่งที่ 4 และ 1 ออก แล้วนำฐานวางสารตัวอย่าง (sample stage) มาวาง ณ ตำแหน่งที่ 3 ติดกระจกเงาราบบนระนาบแนวตั้ง

ด้านหลังของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แล้วปรับความเอียงและระนาบของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบแนวตั้งของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จากนั้นนำกระจกออก

- 8) นำกระดาษไวแสงติดกับที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ โดยให้ตำแหน่งของกระดาษอยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกันกับตำแหน่งของสารตัวอย่าง
- 9) ฉายรังสีเอกซ์ไปยังกระดาษไวแสงในตำแหน่งที่ 3 ผลที่ได้จะปรากฏเป็นจุดสีดำบนกระดาษ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $100 \mu\text{m}$
- 10) นำกล้องเทเลสโคปมาติดตั้งยังตำแหน่งที่ 4 ติดกระจกเงาราบบนระนาบแนวตั้งด้านหลังของกล้องเทเลสโคป แล้วปรับความเอียงและระนาบของกล้องเทเลสโคป จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบแนวตั้งของกล้องเทเลสโคป จากนั้นนำกระจกออก
- 11) ปรับเลื่อนตำแหน่งของกล้องเทเลสโคปจนกระทั่งสังเกตเห็นจุดศูนย์กลางของจุดสีดำตรงกับตำแหน่งกลางของสเกล แสดงว่าตำแหน่งกลางของสเกลเป็นตัวแทนของตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์
- 12) นำไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ มาติดตั้งยังตำแหน่งที่ 3 แล้วมองผ่านกล้องเทเลสโคป ปรับระดับแนวตั้งและแนวนอนที่ฐานวางไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จนกระทั่งสังเกตเห็นตำแหน่งกลางของสเกลอยู่ตรงกลางของรูที่บรรจุสารตัวอย่างพอดี แสดงว่าตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์จะผ่านตำแหน่งกลางของสารตัวอย่างพอดี (ข้อควรระวัง : ตำแหน่งของสารตัวอย่างต้องตรงกับตำแหน่งของจุดสีดำบนกระดาษ)
- 13) นำอิมเมจเพลตพร้อมที่ยึดจับอิมเมจเพลต (IP holder) มาวางยังตำแหน่งที่ 5 ติดกระจกเงาราบบนด้านหลังของกล้องอิมเมจเพลต ปรับความเอียงและระนาบของที่ยึดจับอิมเมจเพลต จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบของอิมเมจเพลต



ภาพที่ 3.8 รอยดำที่เกิดจากรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระดาษไวแสง

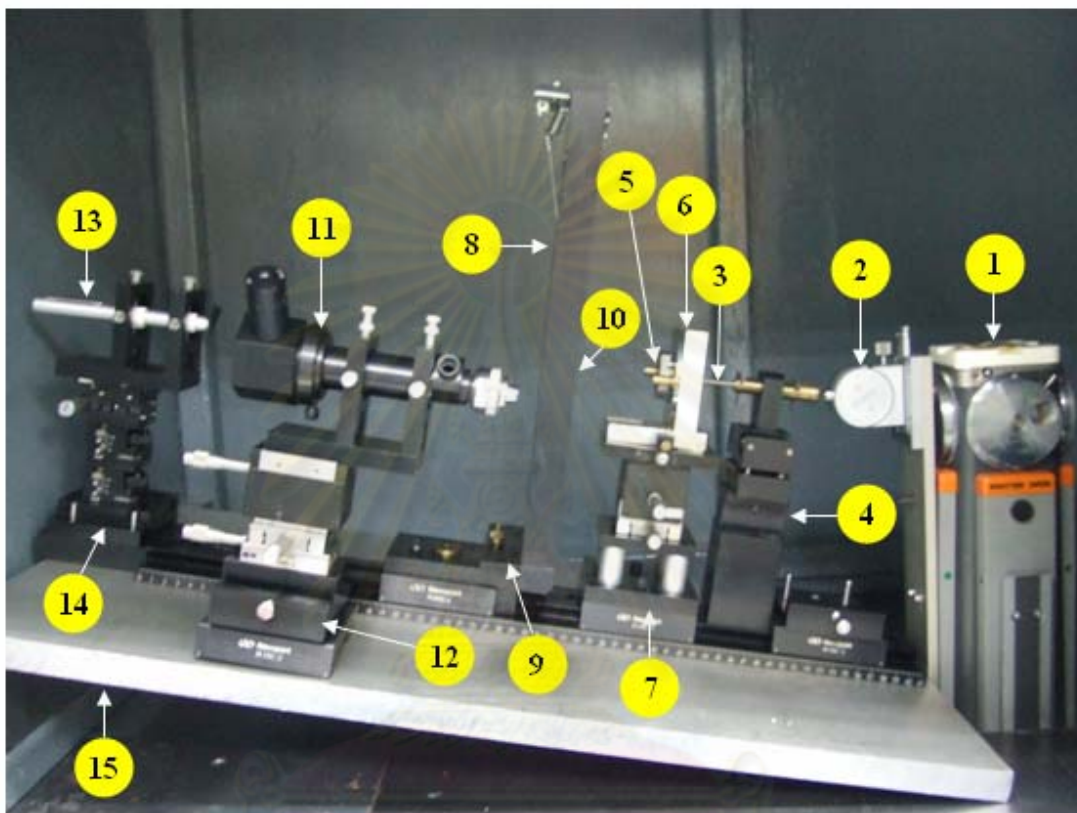


ภาพที่ 3.9 แผนภาพการจัดวางอุปกรณ์สำหรับการปรับแนว

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.6 การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลอง

หลังจากการปรับแนววางอุปกรณ์เรียบร้อยแล้ว การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จะมีลักษณะดังภาพด้านล่าง



ภาพที่ 3.10 การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยมีส่วนร่วมในการพัฒนาเครื่องมือและเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมโดยใช้โดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ที่ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์ 1918/1 อาคารมหามกุฏ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำหรับอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังปรากฏในภาพที่ 3.10 มีลักษณะการใช้งานดังนี้

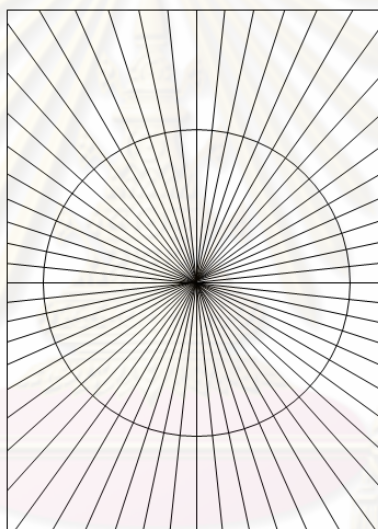
- 1) หลอดโมลิบดีนัม (Mo) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ โดยใช้ความต่างศักย์ 45 kV และกระแสไฟฟ้า 35 mA รังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมาจากหลอดโมลิบดีนัมนี้จะมีหลายค่าความยาวคลื่น ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2

- 2) ตัวทำแสงเอกกรงค์ เป็นผลึกกราไฟต์ (d_{002}) ใช้คัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าที่ต้องการ ซึ่งในที่นี้จะคัดเลือกเฉพาะความยาวคลื่น 0.7107 Å เท่านั้น ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.4
- 3) ตัวทำขนาน (collimator) ทำจากทังสเตน คาร์ไบด์ มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอก ความยาว 10 cm มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1 mm ที่ปลายของตัวทำขนานมีแผ่นทังสเตนรูเข็ม (pinhole) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 μm สวมอยู่ ซึ่งทำให้ลำของรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกไปมีขนาดเล็กลง ลดการกระจายของลำรังสีเอกซ์
- 4) ฐานยึดจับตัวทำขนาน เป็นอุปกรณ์สำหรับยึดจับตัวทำขนาน ซึ่งสามารถปรับระดับได้
- 5) ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์สำหรับเพิ่มความดันให้กับผงผลึกของสารตัวอย่าง ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.1
- 6) ตัวยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ทำจากอะลูมิเนียม สามารถล็อกตำแหน่งของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ได้คงที่
- 7) ฐานวางสารตัวอย่าง (sample stage) เป็นอุปกรณ์สำหรับวางตัวยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สองทิศทาง
- 8) อิมเมจเพลต มีขนาด 20 x 25 cm เป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2
- 9) ตัวยึดจับอิมเมจเพลต (IP holder) เป็นอุปกรณ์สำหรับยึดจับอิมเมจเพลต สามารถรับความเอียงของระนาบอิมเมจเพลตได้
- 10) ตัวหยุดลำแสง (beam stop) ทำจากแผ่นตะกั่ว ความหนาประมาณ 2.7 mm ใช้สำหรับกั้นลำของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านสารตัวอย่างออกมาโดยไม่มีการเลี้ยวเบน
- 11) กิ่งองเทเลสโคป เป็นอุปกรณ์สำหรับระบุตำแหน่งกลางของสารตัวอย่าง ใช้ในการปรับแนววางอุปกรณ์
- 12) ฐานยึดจับกิ่งองเทเลสโคป เป็นอุปกรณ์ยึดจับกิ่งองเทเลสโคป สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สามทิศทาง
- 13) เลเซอร์ เป็นเลเซอร์ไดโอด ใช้ในการปรับแนววางอุปกรณ์
- 14) ฐานยึดจับเลเซอร์ เป็นอุปกรณ์ยึดจับเลเซอร์ สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สองทิศทาง
- 15) พื้นเอียง ทำจากอลูมิเนียมอัลลอยด์ ใช้สำหรับวางอุปกรณ์ให้อยู่ในแนวขนานกับลำของรังสีเอกซ์

3.1.7 การแปลงข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ

ข้อมูลที่ได้จากอิมเมจเพลตนั้นมีลักษณะเป็นข้อมูลสองมิติ แต่ในการหาโครงสร้างผลึกนั้นมีความจำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่เป็นหนึ่งมิติ ดังนั้นจึงต้องทำการแปลงข้อมูลจากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรม EDIPUS [39]

โดยปกติแล้ว อิมเมจเพลตไม่ได้วางตั้งฉากกับลำของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบอย่างแท้จริง ทำให้วงแหวนเดออร์บาย เซอเรอร์ (Debye Scherrer ring) ที่ปรากฏบนอิมเมจเพลตมีลักษณะเป็นวงรี แทนที่จะเป็นวงกลม ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนไม่ถูกต้องตามความเป็นจริง สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรม EDIPUS ในการปรับแต่งมุมเอียงของอิมเมจเพลต โดยการแบ่งข้อมูล (sector data) จากอิมเมจเพลตออกเป็น 60 ส่วน รอบจุดศูนย์กลาง ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 3.11 การแบ่งข้อมูลจากอิมเมจเพลตออกเป็น 60 ส่วน เพื่อแปลงข้อมูลให้เป็นหนึ่งมิติ

โดยปกติแล้วจุดศูนย์กลางดังกล่าวจะเป็นตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับอิมเมจเพลตนั่นเอง ผลจากการแบ่งข้อมูลออกเป็น 60 ส่วน จะได้ข้อมูลที่มีลักษณะ 60 แบบในหนึ่งมิติ ถ้าอิมเมจเพลตไม่ได้ตั้งฉากกับลำของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ จะทำให้แถบการเลี้ยวเบนของข้อมูลทั้ง 60 แบบ ไม่อยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 3.12 จึงต้องทำการเฉลี่ยตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนจากข้อมูลทั้ง 60 แบบ โดยการปรับมุมเอียงของอิมเมจเพลตจนกระทั่งได้คู่ของข้อมูลที่มีระยะทางจากตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์ตรงกัน ดังแสดงในภาพที่ 3.13 ซึ่งสามารถหามุมเอียงของอิมเมจเพลตในแต่ละส่วนได้จากสมการ

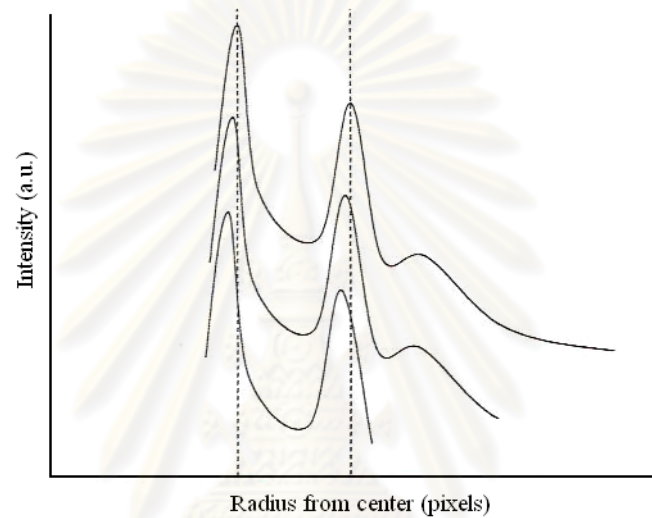
$$R' = R_{\max} \cos \phi \quad (3.2)$$

โดยที่ R' คือ ค่าของข้อมูลตำแหน่งนั้น

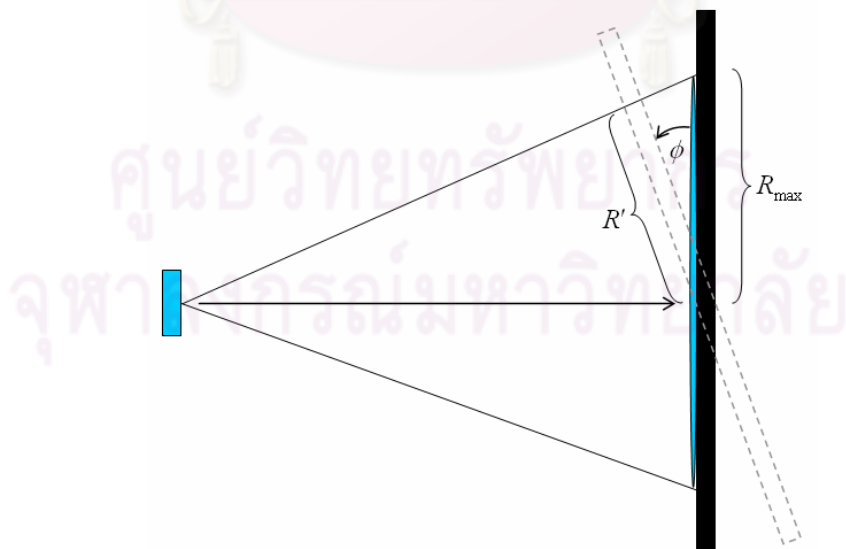
R_{\max} คือ ค่าของข้อมูลที่มีค่ามากที่สุด

ϕ คือ มุมเอียงของอิมเมจเฟลต

เมื่อได้ค่ามุมเอียงของอิมเมจเฟลตแต่ละส่วนแล้ว จะสามารถปรับแก้ข้อมูลแต่ละส่วนได้ ทำให้ได้ข้อมูลตำแหน่งที่ถูกต้อง สำหรับค่าความเข้มที่ระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีนั้น ได้จากการนำค่าความเข้มที่รัศมีเดียวกันมาเฉลี่ยกัน ผลจากการปรับแก้มุมเอียงนี้ จะได้ข้อมูลในหนึ่งมิติที่แสดงถึงความเข้มของแต่ละพิกเซลตามแนวรัศมี [39,40]



ภาพที่ 3.12 กราฟระหว่างความเข้มและระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี ซึ่งได้จากการรวมข้อมูลแต่ละส่วนบนอิมเมจเฟลตในลักษณะหนึ่งมิติ [40]

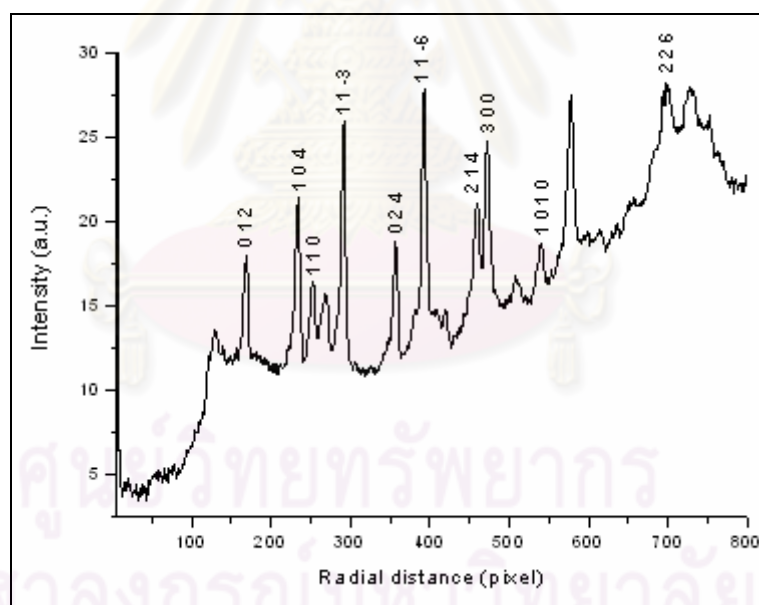


ภาพที่ 3.13 การปรับแต่งมุมเอียงของอิมเมจเฟลตซึ่งไม่ได้ตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบ [40]

3.1.8 การเปรียบเทียบข้อมูลมาตรฐาน

ข้อมูลได้จากโปรแกรม EDIPUS นั้น เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ ซึ่งอยู่ในรูปของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องแปลงข้อมูลดังกล่าวให้อยู่ในรูปของความเข้มกับมุม 2θ เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกต่อไป

ในการแปลงข้อมูลในรูปของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีไปเป็นความเข้มกับมุม 2θ นั้น จะต้องรู้ว่ามุม 2θ มีความสัมพันธ์กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีอย่างไร ซึ่งจะได้จากการเปรียบเทียบข้อมูลมาตรฐาน (Data calibration) ในงานวิจัยนี้ จะใช้ผงผลึกของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นสารมาตรฐาน ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบไตรโกนัล มีหมู่สมมาตรเป็น $R\bar{3}c$ และมีค่าคงที่แลตทิซ $a = b = 4.763 \text{ \AA}$ และ $c = 13.000 \text{ \AA}$ [41] โดยทำการบั่นที่รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สำหรับ Al_2O_3 ภายใต้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลาประมาณ 3 วัน โดยกำหนดระยะทางระหว่างสารมาตรฐานกับอิมเมจเพลตเท่ากับ 81 mm ผลปรากฏว่าได้ข้อมูลในรูปแบบของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี ดังแสดงในภาพด้านล่างนี้

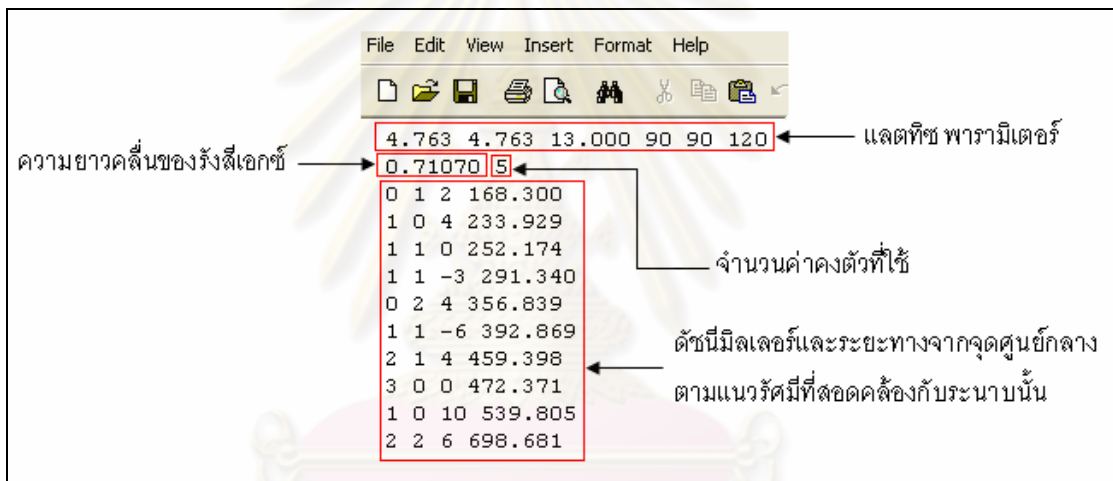


ภาพที่ 3.14 กราฟระหว่างความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีของสารมาตรฐาน (Al_2O_3) พร้อมทั้งระบุดัชนีมิลเลอร์

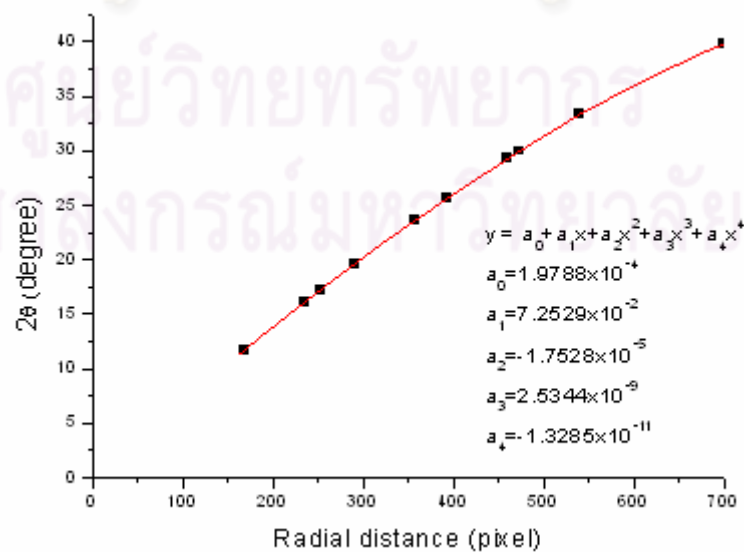
จากกราฟดังกล่าวที่ 3.14 สามารถหาตำแหน่งของยอดได้โดยการฟิตยอด (peak fitting) ด้วยฟังก์ชันกูโด-วอยซ์เซียน ซึ่งตำแหน่งของแต่ละยอดที่ได้นี้เป็นระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีของวงแหวนเดอริบาย เซอเรอร์แต่ละวง สำหรับมุม 2θ ของแต่ละยอดที่ได้จากการทดลองนั้น สามารถคำนวณหาได้จากสมการ

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}} \right] \quad (3.3)$$

โดยที่ระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีและมุม 2θ ที่ได้นี้ สามารถหาความสัมพันธ์ได้โดยการปัดข้อมูลด้วยฟังก์ชันพหุนามดีกรี 3 หรือ 4 ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Calib ในการแปลงระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีไปเป็นมุม 2θ ตามวิธีการดังกล่าว แล้ว สำหรับการใช้งานโปรแกรม Calib นั้น จะต้องใส่ข้อมูล แลตทิซ พารามิเตอร์ ความยาวคลื่น จำนวนค่าคงตัวที่ใช้ในการปัดข้อมูล ดัชนีมีลเลอร์และระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีในหน่วยพิกเซลที่สอดคล้องกับระนาบนั้น ดังแสดงในภาพที่ 3.15 จากการประมวลผลด้วยโปรแกรม Calib สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีได้ดังแสดงในภาพที่ 3.16 และผลของการแปลงข้อมูลแสดงดังภาพที่ 3.17



ภาพที่ 3.15 หน้าต่างของข้อมูลที่ใช้กับโปรแกรม Calib ในการแปลงระยะทางไปเป็นมุม 2θ



ภาพที่ 3.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี

```

File Edit Format View Help
Lattice params:
a = 4.7630, b = 4.7630, c = 13.0000,
alpha = 90.0000, beta = 90.0000, gamma = 120.0000
wavelength (angstroms): 0.7107

Results of fitting polynomial of degree 4
-----
c[0] = 0.000197879896796
c[1] = 0.0725290013141
c[2] = -1.75283210096e-005
c[3] = 2.53437359813e-009
c[4] = -1.32846723065e-011

Chi-squared = 0.000213543373

  h k l pixels Two-theta(obs) Two-theta(calc) (obs-calc)
-----
  0 0 0 0 0.00 0.000000 0.000198 -0.000198
  1 0 1 2 168.30 11.712202 11.711765 0.000438
  2 1 0 4 233.93 16.003002 16.000297 0.002705
  3 1 1 0 252.17 17.162605 17.162389 0.000216
  4 1 1 -3 291.34 19.606073 19.609974 -0.003900
  5 0 2 4 356.84 23.549046 23.549180 -0.000135
  6 1 1 -6 392.87 25.620998 25.626368 -0.005370
  7 2 1 4 459.40 29.285913 29.274596 0.011317 *
  8 3 0 0 472.37 29.955502 29.955323 0.000179
  9 1 0 10 539.80 33.309029 33.314816 -0.005787
 10 2 2 6 698.68 39.817535 39.817003 0.000533
-----

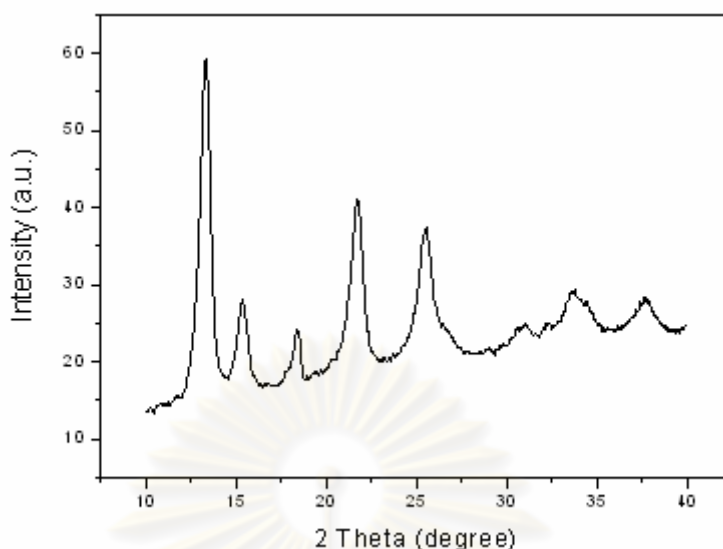
Asterisks mark points that have an absolute misfit of greater than 0.01 degrees.

```

ภาพที่ 3.17 ผลที่ได้จากการประมวลผลด้วยโปรแกรม Calib โดยที่เครื่องหมาย * แสดงถึง ยอดที่มีผลต่างมากกว่า 0.01 องศา

จากภาพที่ 3.17 จะเห็นได้ว่า มุม 2θ จากการทดลองคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่คำนวณจากทฤษฎีมากที่สุดเท่ากับ 0.011317° โดยทั่วไปแล้วถ้าค่ามุมที่ได้จากการทดลองมีค่าประมาณ 0.01° จัดว่ามีการแยกชัด (resolution) ที่ดี ดังนั้นผลที่ได้จากการปรับเทียบมาตรฐานในงานวิจัยนี้ถือได้ว่ามีความแม่นยำค่อนข้างสูง [40] โดยผลของการปรับเทียบมาตรฐานนี้จะได้ข้อมูลในรูปของความเข้มและมุม 2θ ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในภาพที่ 3.18 ซึ่งจะนำไปใช้ในการหาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 3.18 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งได้จากการ
เปรียบเทียบข้อมูลกับสารมาตรฐาน Al_2O_3

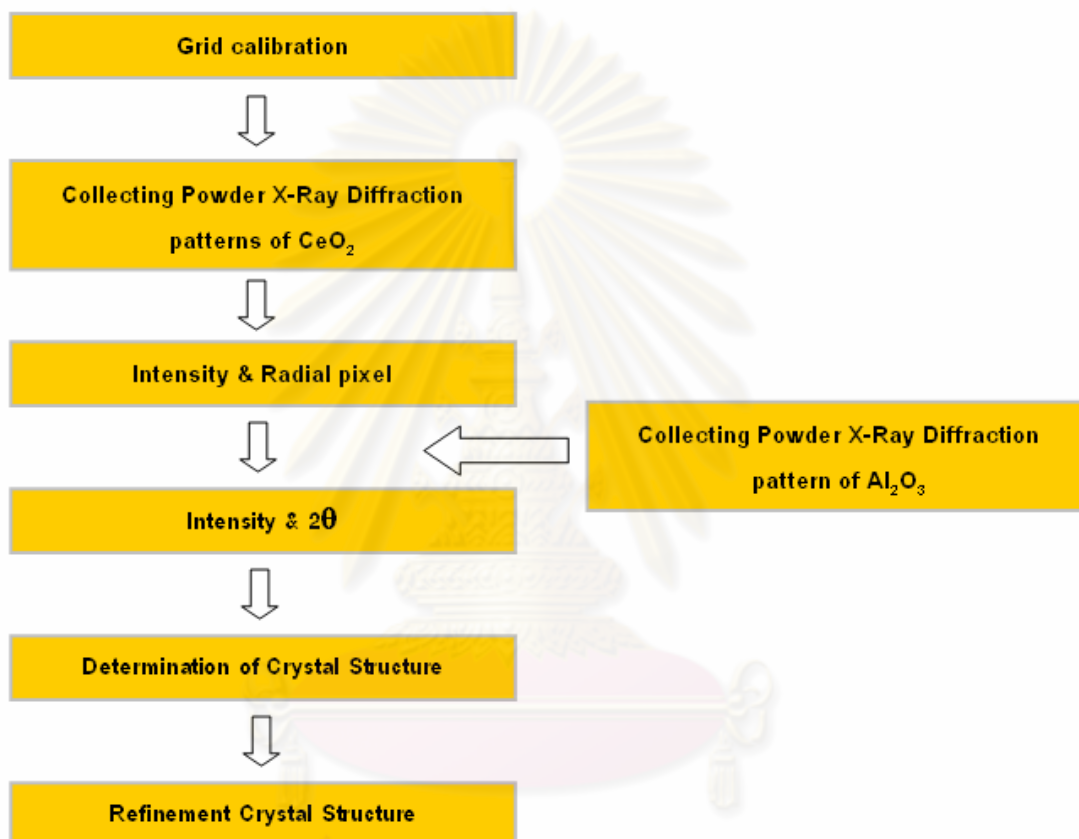
3.1.9 ขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึกของ CeO_2

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง โดยใช้อิมเมจเพลตบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ระยะทางห่างจากสารตัวอย่างคงที่คือ 81 mm เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10.5 nm 36.8 nm และ 53.2 nm ตามลำดับ

ในการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนนั้น จะใช้เวลาประมาณ 3 วันต่อการทดลองหนึ่งครั้ง สำหรับการวัดความดันได้ใช้เทคนิคการฟลูออเรสเซนซ์ของผลึกทับทิมโดยจะทำการวัดความดันก่อนและหลังการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนแล้วคิดเป็นความดันเฉลี่ย ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนภายใต้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องนั้นได้ส่งสารตัวอย่างไปบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับขั้นตอนการทดลองหลังจากบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนแล้วนั้น มีดังนี้

- 1) นำอิมเมจเพลตไปอ่านด้วยเครื่อง STORM รุ่น 820 จะได้ไฟล์ข้อมูล *.gel แล้วลบอิมเมจเพลตทุกครั้งหลังการอ่าน ด้วยเครื่องลบอิมเมจเพลต
- 2) ทำการแปลงข้อมูลจากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ และเปรียบเทียบข้อมูลดังกล่าวกับสารมาตรฐาน Al_2O_3 โดยใช้โปรแกรม EDIPUS เพื่อแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของความเข้มและมุม 2θ ด้วยวิธีการที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.7 และ 3.1.8

- 3) ใช้โปรแกรม XRDA [42] พิสูจน์เพื่อหาตำแหน่งของยอด แล้วใช้โปรแกรม DICVOL04 หาโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 ในเบื้องต้น
 - 4) ใช้โปรแกรม UNITCELL หาค่าคงที่แลตทิซและขนาดของเซลล์หน่วย
 - 5) ใช้โปรแกรม GSAS ปรับแก้โครงสร้างให้มีความถูกต้อง
- โดยสามารถสรุปขั้นตอนการทดลองเป็นแผนภาพดังแสดงในภาพด้านล่างนี้



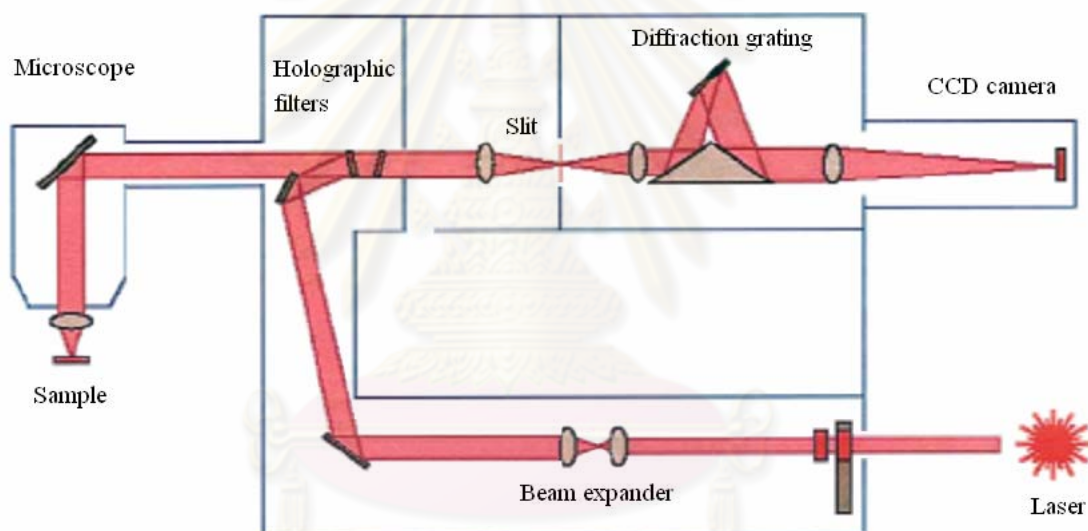
ภาพที่ 3.19 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึกในงานวิจัยนี้

3.2 เทคนิคการศึกษาการกระเจิงแบบรามานภายใต้ความดันสูง

ในงานวิจัยนี้นอกจากการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงแล้ว ยังได้ศึกษาผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงอีกด้วย ในการทดลองนั้นใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดันให้กับสารตัวอย่าง และวัดความดันโดยใช้เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิมเมื่อถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์อาร์กอนไอออน ที่มีความยาวคลื่น 514.5 nm โดยเทคนิคดังกล่าวได้แสดงรายละเอียด

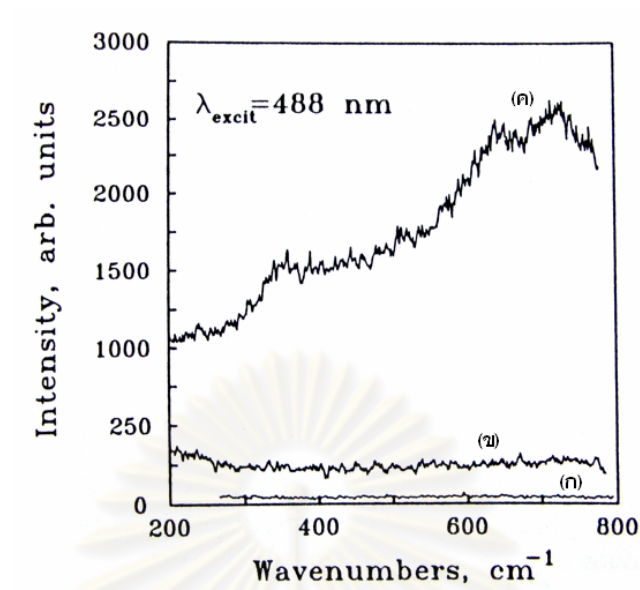
ไว้ในหัวข้อ 3.1.1 และ 3.1.2 แล้ว ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเฉพาะเทคนิคการวัดการกระเจิงแบบรามานเท่านั้น

ในการวัดการกระเจิงแบบรามานได้ทำการทดลองที่สถาบันวิจัยและพัฒนา อัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) โดยใช้เครื่องวัดสเปกตรัมรามาน ชื่อเครื่อง Renishaw-1000 ซึ่งใช้เลเซอร์อาร์กอนไอออน กำลัง 50 mW ความยาวคลื่น 514.5 nm เป็นแหล่งกำเนิดแสง และโฟกัสเลเซอร์บนสารตัวอย่างด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ กำลังขยาย 50X โดยบันทึกสเปกตรัมรามานด้วย CCD เป็นเวลา 50 วินาที ต่อการทดลองหนึ่งครั้ง ในช่วง $250 - 700 \text{ cm}^{-1}$ และมีการแยกขีด 1.7 cm^{-1} โดยที่เครื่อง Renishaw-1000 มีหลักการทำงานดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 3.20 แผนภาพแสดงหลักการการทำงานของเครื่องวัดสเปกตรัมรามาน Renishaw -1000 [34]

เนื่องจากในการทดลองนี้ต้องการศึกษาการกระเจิงแบบรามานภายใต้ความดัน จึงมีความจำเป็นต้องใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน ซึ่งเลเซอร์จะไปกระตุ้นผลึกของเพชรทำให้เพชรเกิดการเปล่งแสง (luminescence) ด้วย ดังนั้นสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างที่วัดได้จึงปรากฏความเข้มพื้นหลังสูงกว่าปกติ ซึ่งจะมีลักษณะดังแสดงในภาพที่ 3.21 แต่อย่างไรก็ตามในการทดลองนี้ได้เลือกใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ที่ใช้เพชรชนิด IIa ซึ่งมีการเปล่งแสงค่อนข้างต่ำ



ภาพที่ 3.21 สเปกตรัมการเปล่งแสงของเพชรไนโดมอนด์ แอนวิล เซลล์ (ก) มีการเปล่งแสงต่ำ (ข) มีการเปล่งแสงปานกลาง และ (ค) มีการเปล่งแสงมาก ซึ่งได้จากการกระเจิงแบบรามานโดยการกระตุ้นด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 488 nm [35]

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ในการศึกษาผลของอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และการศึกษาด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน

ผงผลึกของ CeO_2 ทั้งสามขนาดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท Nanostructured & Amorphous Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา จากการวัดขนาดอนุภาคของผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm 36.8 ± 16.0 nm และ 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดันบรรยากาศของผงผลึก CeO_2 ทั้งสามขนาดด้วยเครื่องบันทึกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดผง (powder x-ray diffractometer) โดยทำการทดลองที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการศึกษา CeO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมนั้นได้ทำการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 36 GPa และสำหรับการศึกษา CeO_2 ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามานได้ทำการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 30 GPa ทั้งนี้ผลการทดลองจะแยกกล่าวเป็นหัวข้อ ดังต่อไปนี้

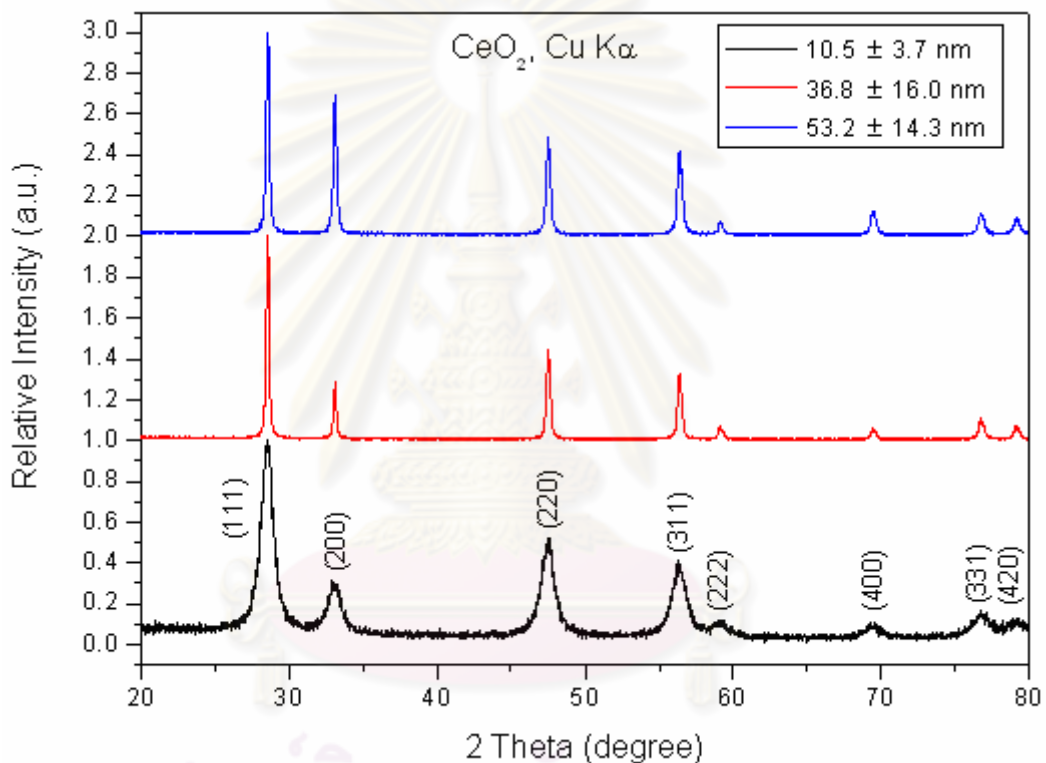
4.1 ผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

4.1.1 โครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ผลึกเดี่ยวของ CeO_2 มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ และมีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ โดยที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.411 \text{ \AA}$ [14] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง โดยใช้รังสีเอกซ์จากหลอดทองแดงที่มีความยาวคลื่นเฉลี่ย 1.54187 \AA [18] ซึ่งได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ดังแสดงในภาพที่ 4.1 ซึ่งพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm มีฟูลล์ วิดท์ ฮาล์ฟ แมกซิมัม (Full Width Half Maximum, FWHM) มากกว่าเมื่อเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบน

ของรังสีเอกซ์ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm

จากการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม UNITCELL พบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคทั้งสามขนาด มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.415 \text{ \AA}$ $a = 5.411 \text{ \AA}$ และ $a = 5.411 \text{ \AA}$ ตามลำดับ โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระยะห่างระหว่างระนาบจะเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง



ภาพที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค

10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm

ที่ความดันบรรยากาศ โดยที่แต่ละยอดระบุดัชนีของมิลเลอร์ไว้

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม UNITCELL ระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์

hkl	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)								
	CeO_2 (10.5 ± 3.7 nm)			CeO_2 (36.8 ± 16.0 nm)			CeO_2 (53.2 ± 14.3 nm)		
	d_{obs}	d_{calc}	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$	d_{obs}	d_{calc}	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$	d_{obs}	d_{calc}	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$
111	3.12731	3.12658	0.00073	3.12463	3.12429	0.00034	3.12442	3.12408	0.00034
200	2.70811	2.70770	0.00041	2.70573	2.70572	0.00001	2.70509	2.70553	-0.00044
220	1.91453	1.91463	-0.00010	1.91313	1.91323	-0.00010	1.91302	1.91310	-0.00008
311	1.63228	1.63280	-0.00052	1.63154	1.63161	-0.00007	1.63141	1.63150	-0.00009
222	1.56234	1.56329	-0.00095	1.56229	1.56215	0.00015	1.56196	1.56204	-0.00008
400	1.35391	1.35385	0.00006	1.35271	1.35286	-0.00015	1.35273	1.35277	-0.00004
331	1.24212	1.24238	-0.00026	1.24142	1.24147	-0.00005	1.24151	1.24138	0.00013
420	1.21159	1.21092	0.00067	1.21014	1.21003	0.00011	1.20994	1.20995	-0.00001

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์ โดยระบุโครงสร้างแบบฟลูออไรต์และกำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 และผลที่ได้จากการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า จะมีค่าคงที่แลตทิซมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของเฉาและคณะ [16] และงานวิจัยของชานและคณะ [17]

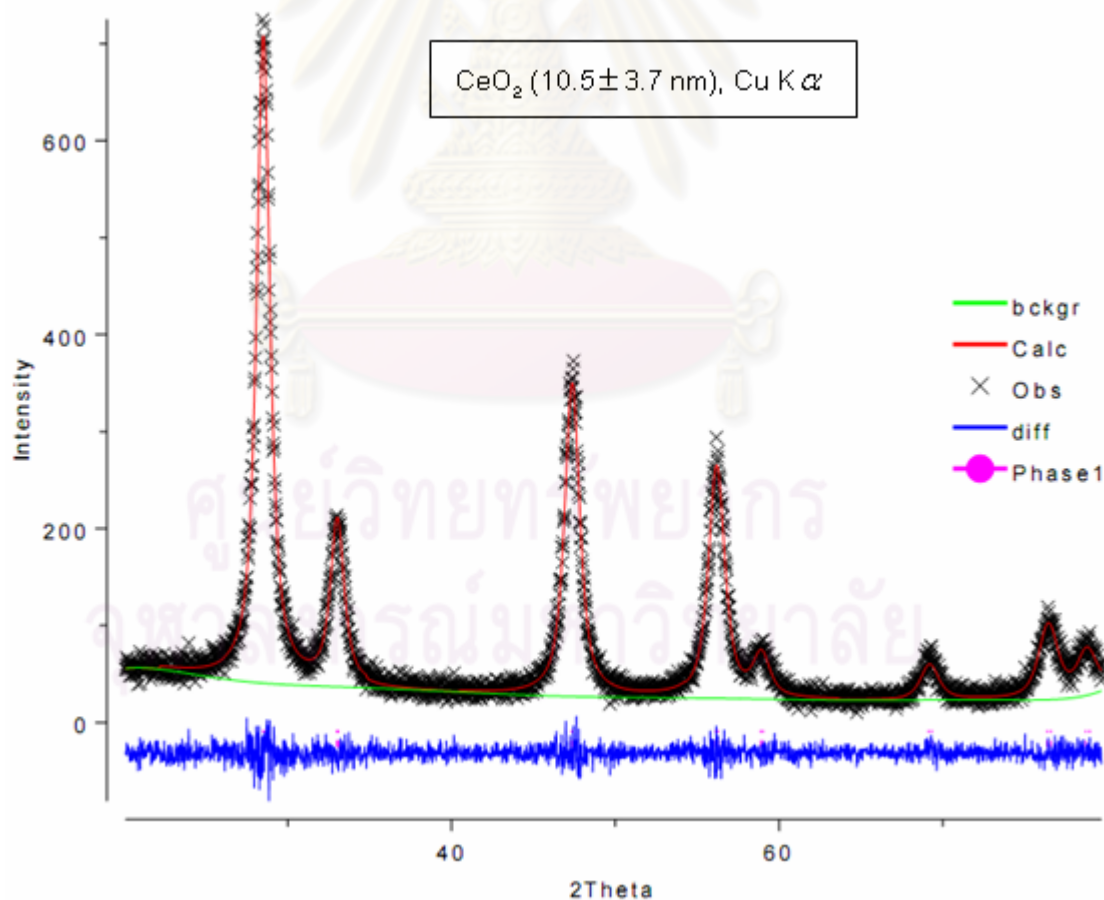
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			occupancy
	X	Y	Z	
Ce	0.00	0.00	0.00	1.0
O	0.25	0.25	0.25	1.0

ตารางที่ 4.3 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลดส์สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ

ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (\AA) $a = b = c$	ปริมาตร (\AA^3)	แฟคเตอร์ อะกรีเมนต์		
			R_p	R_{wp}	χ^2
10.5 ± 3.7	5.43425(0)	160.47(9)	8.02%	11.23%	0.9087
36.8 ± 16.0	5.43159(5)	160.24(4)	7.82%	11.25%	0.9847
53.2 ± 14.3	5.43157(5)	160.24(2)	7.37%	10.79%	0.9407

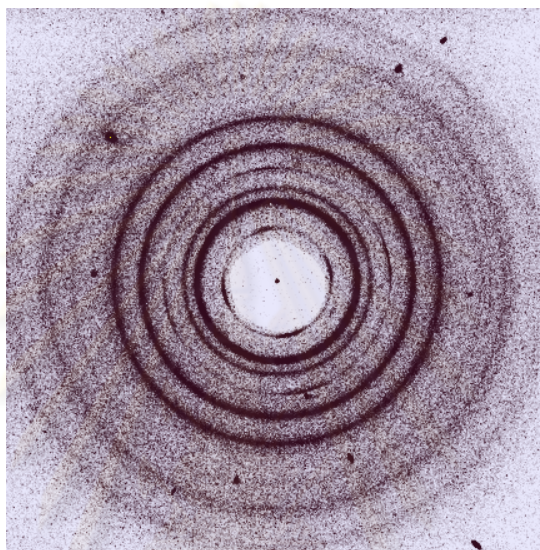
ทั้งนี้ได้แสดงผลเชิงกราฟจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลดส์สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศไว้ในภาพด้านล่าง



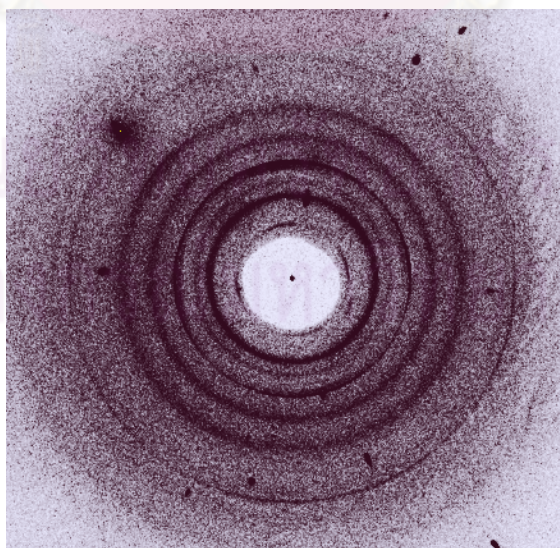
ภาพที่ 4.2 ผลเชิงกราฟจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลดส์ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ

4.1.2 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง

จากการเพิ่มความดันให้กับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติ ที่ความดันต่าง ๆ สำหรับที่ความดัน 8.73 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏผลดังแสดงในภาพด้านล่าง

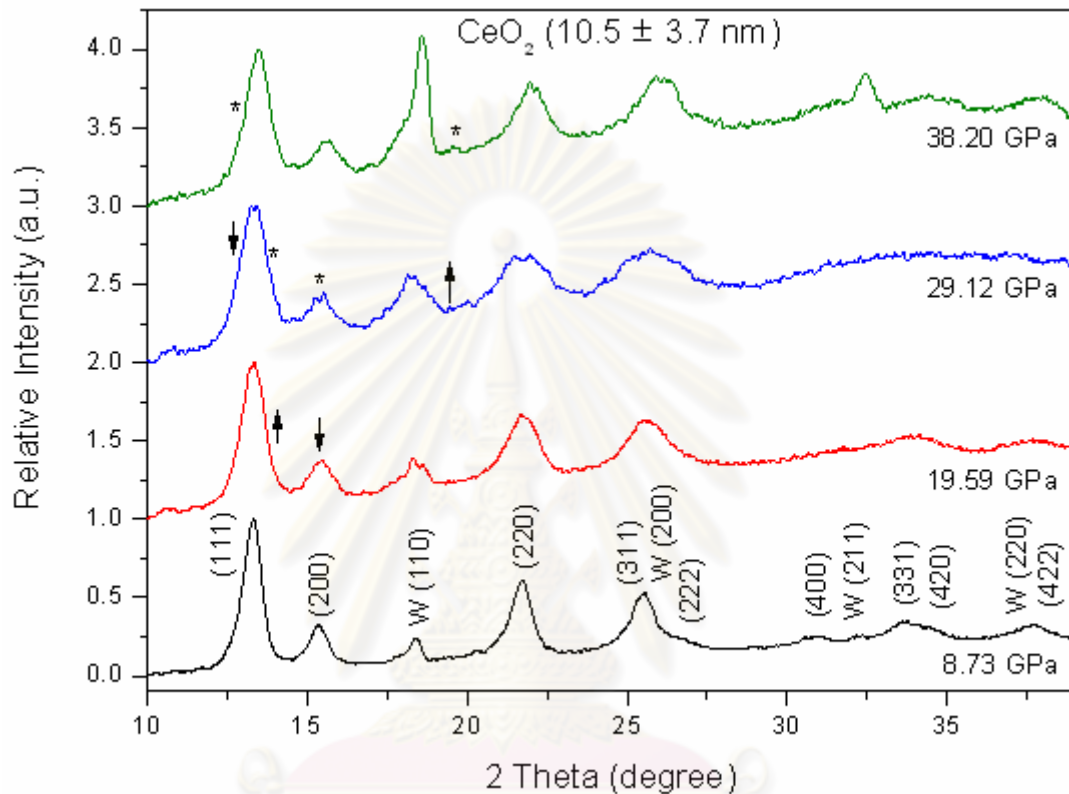


ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดัน 8.73 GPa และอุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดัน 38.20 GPa และอุณหภูมิห้อง

หลังจากทำการแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ และทำการเปรียบเทียบข้อมูลดังกล่าวกับสารมาตรฐาน Al_2O_3 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

จากภาพที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า จากความดัน 8.73 GPa ถึงความดัน 19.59 GPa รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกยอดจะเลื่อนไปทางด้านที่มุม 2θ มีค่ามากขึ้น แสดงว่าระยะห่างระหว่างระนาบลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น จากการใช้โปรแกรม UNITCELL คำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 8.73 GPa และความดัน 19.59 GPa ตามลำดับ ผลปรากฏดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระยะห่างระหว่างระนาบลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa และความดัน 19.59 GPa โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์

<i>hkl</i>	ระยะห่างระหว่างระนาบ (\AA)					
	ความดัน 8.73 GPa			ความดัน 19.59 GPa		
	d_{obs}	d_{calc}	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$	d_{obs}	d_{calc}	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$
111	3.07892	3.10324	-0.02432	3.06373	3.07145	-0.00772
200	2.67145	2.68748	-0.01603	2.65505	2.65995	-0.00490
220	1.89588	1.90034	-0.00446	1.87964	1.88087	-0.00124
311	1.61899	1.62061	-0.00162	1.60369	1.60401	-0.00032
222	1.55045	1.55162	-0.00117	1.53526	1.53572	-0.00047
400	1.34418	1.34374	0.00044	1.33021	1.32998	0.00024
331	1.23419	1.23310	0.00109	1.22070	1.22047	0.00023
420	1.20322	1.20188	0.00134	1.19006	1.18957	0.00049
422	1.09883	1.09716	0.00167	1.08636	1.08592	0.00044

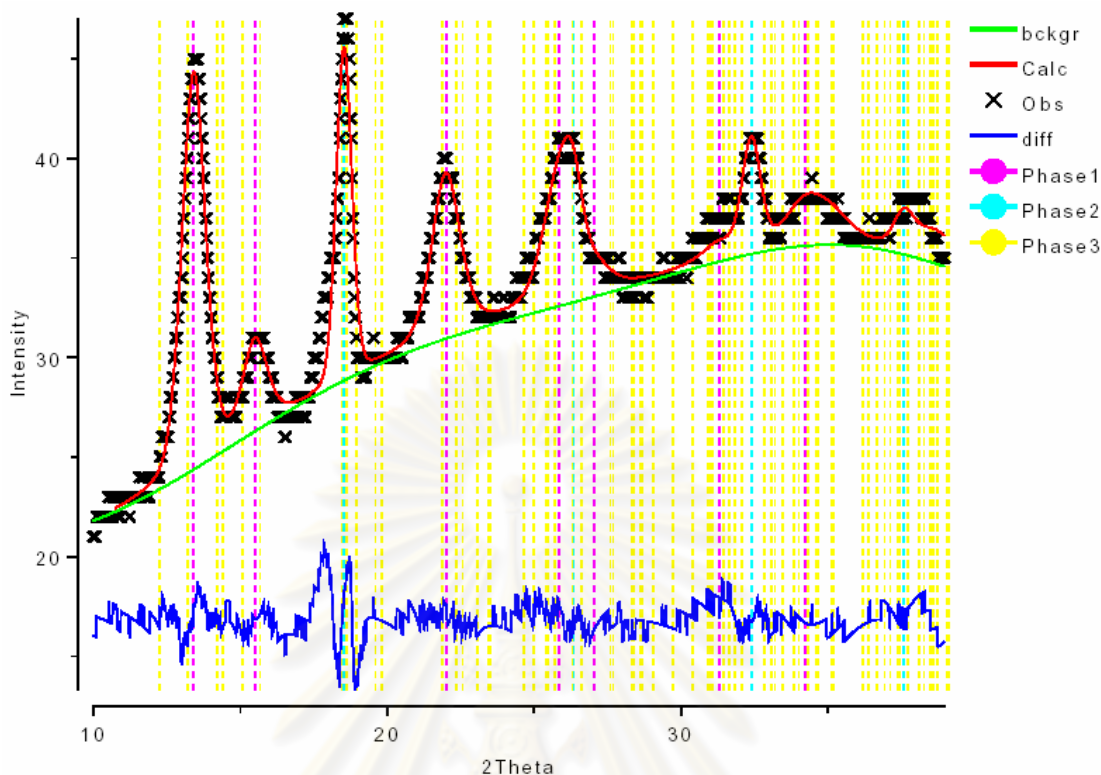
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa พบว่าทุกยอดมีอสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากที่ความดัน 29.12 GPa ปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุม 2θ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 38.20 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 19.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 19.59 – 29.12 GPa ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ [12] ที่พบว่าผลึก CeO_2 ที่มี

ขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 22.3 GPa

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa

ความดัน	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			โครงสร้างผลึก
	a	b	c	
1 atm	5.415	5.415	5.415	ลูกบาศก์
8.73 GPa	5.375	5.375	5.375	
19.59 GPa	5.320	5.320	5.320	
29.12 GPa	5.702	6.754	3.540	ออร์โทโรมบิก
38.20 GPa	5.662	6.658	3.484	



ภาพที่ 4.6 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 38.20 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทังสเตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก

จากภาพที่ 4.6 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ตามงานวิจัยของเลเจอร์และคณะ [43] ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งอะตอมของ CeO₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α -PbCl₂

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	X	Y	Z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

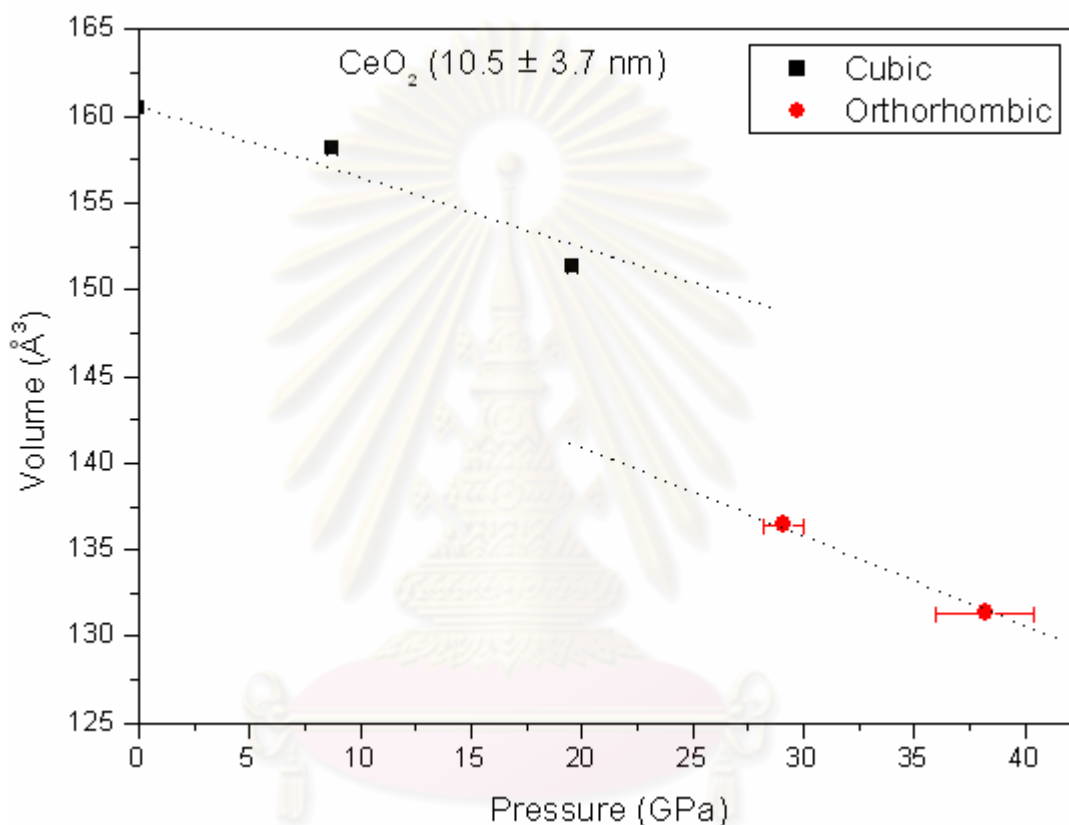
จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 4.7 ทั้งนี้ได้ลองพิจารณาว่า ถ้าไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 19.59 – 29.12 GPa แสดงว่าที่ความดัน 29.12 GPa ควรจะมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่จากการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์โดยระบุโครงสร้างที่ความดัน 29.12 GPa เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพียงอย่างเดียว พบว่า $R_p = 1.91\%$ $R_{wp} = 2.54\%$ และ $\chi^2 = 0.1640 \times 10^{-1}$ ซึ่งมีความน่าเชื่อถือน้อยกว่าการพิจารณาว่า ที่ความดัน 29.12 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก

ตารางที่ 4.7 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa

ความดัน (GPa)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ปริมาตร (Å ³)	แฟคเตอร์ อะกรีเมนต์		
	a	b	c		R_p	R_{wp}	χ^2
8.73	5.408(1)	5.408(1)	5.408(1)	158.17(1)	2.19%	2.75%	0.1819×10^{-1}
19.59	5.329(0)	5.329(0)	5.329(0)	151.33(3)	1.29%	1.59%	0.8731×10^{-2}
29.12	5.703(1)	6.755(4)	3.541(4)	136.44(1)	1.71%	2.24%	0.1275×10^{-1}
38.20	5.661(2)	6.657(5)	3.485(4)	131.36(3)	1.69%	2.39%	0.1952×10^{-1}

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังภาพที่ 4.7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็น

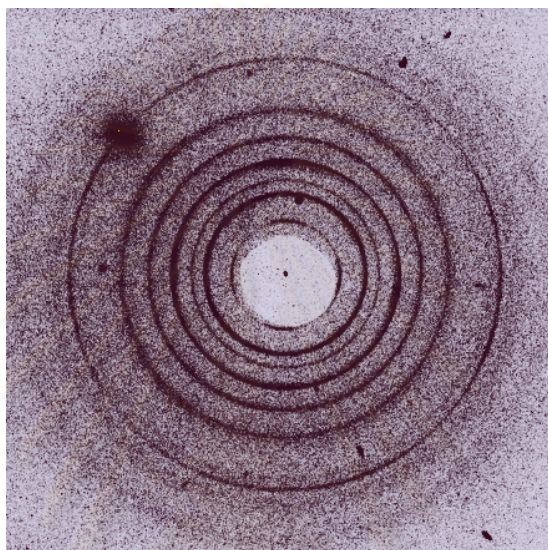
โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 19.59 – 29.12 GPa หรือที่ความดัน 24.36 ± 4.76 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ถ้าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเป็นแบบเชิงเส้น เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %



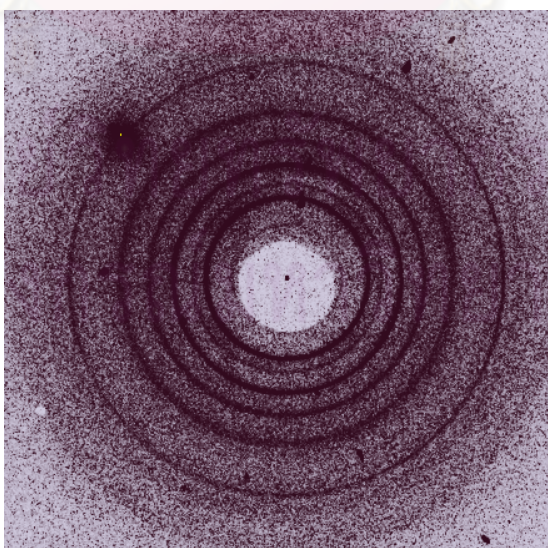
ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

4.1.3 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง

จากการเพิ่มความดันให้กับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติ ที่ความดันต่าง ๆ สำหรับที่ความดัน 23.43 GPa และความดัน 36.23 GPa ปรากฏผลดังแสดงในภาพด้านล่าง

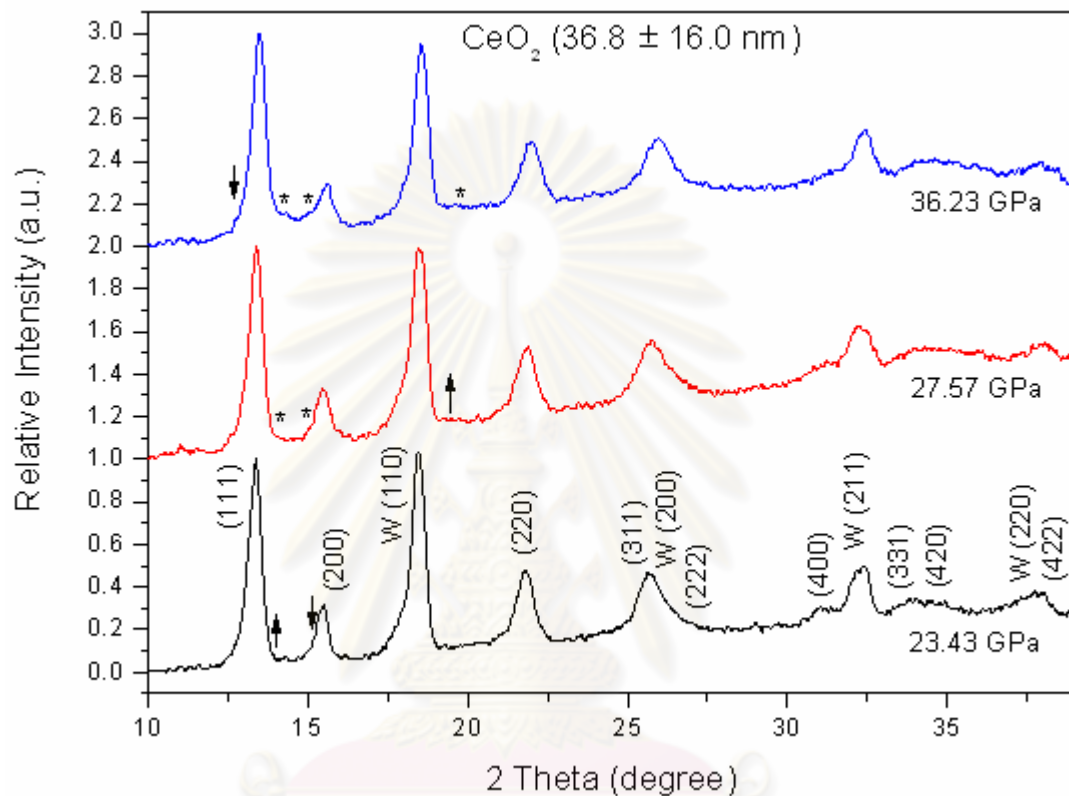


ภาพที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดัน 23.43 GPa และอุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ภายใต้ความดัน 36.23 GPa และอุณหภูมิห้อง

หลังจากทำการแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ และทำการเปรียบเทียบข้อมูลดังกล่าวกับสารมาตรฐาน Al_2O_3 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

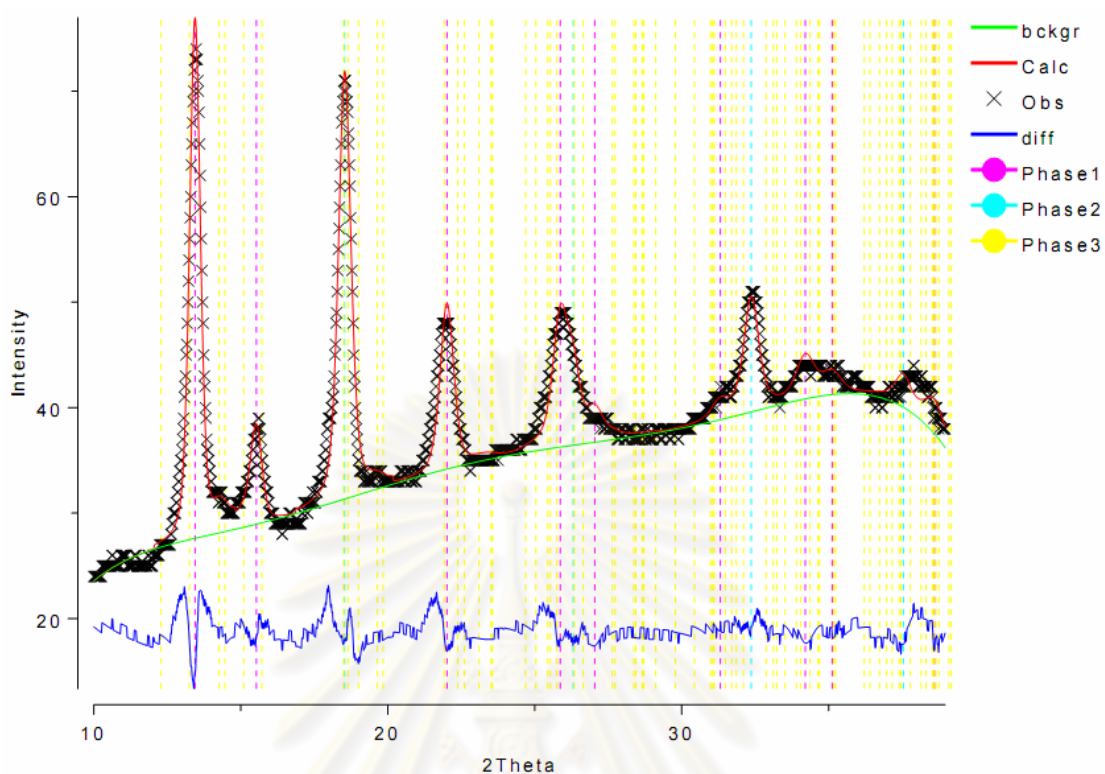
จากภาพที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และพบว่าทุกยอดมีอสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏ

ยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุม 2θ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 36.23 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 23.43 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 23.43 – 27.57 GPa ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ [12] ที่พบว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดัน 22.3 GPa [12]

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

ความดัน	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			โครงสร้างผลึก
	a	b	c	
1 atm	5.411	5.411	5.411	ลูกบาศก์
23.43 GPa	5.335	5.335	5.335	
27.57 GPa	5.697	6.758	3.541	ออร์โทโรมบิก
36.23 GPa	5.658	6.654	3.483	



ภาพที่ 4.11 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 36.23 GPa โดยที่เส้นสีชมพู แสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

จากภาพที่ 4.11 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ตามงานวิจัยของเลเจอร์และคณะ [43] ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ตำแหน่งอะตอมของ CeO₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α -PbCl₂

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	X	y	Z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 4.10 ทั้งนี้ได้ลองพิจารณาว่า ถ้าไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 23.43 – 27.57 GPa แสดงว่าที่ความดัน 27.57 GPa ควรจะมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่จากการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์โดยระบุโครงสร้างที่ความดัน 27.57 GPa เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพียงอย่างเดียว พบว่า $R_p = 1.93\%$ $R_{wp} = 2.66\%$ และ $\chi^2 = 0.2563 \times 10^{-1}$ ซึ่งมีความน่าเชื่อถือน้อยกว่าการพิจารณาว่า ที่ความดัน 27.57 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าที่ความดัน 27.57 GPa ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

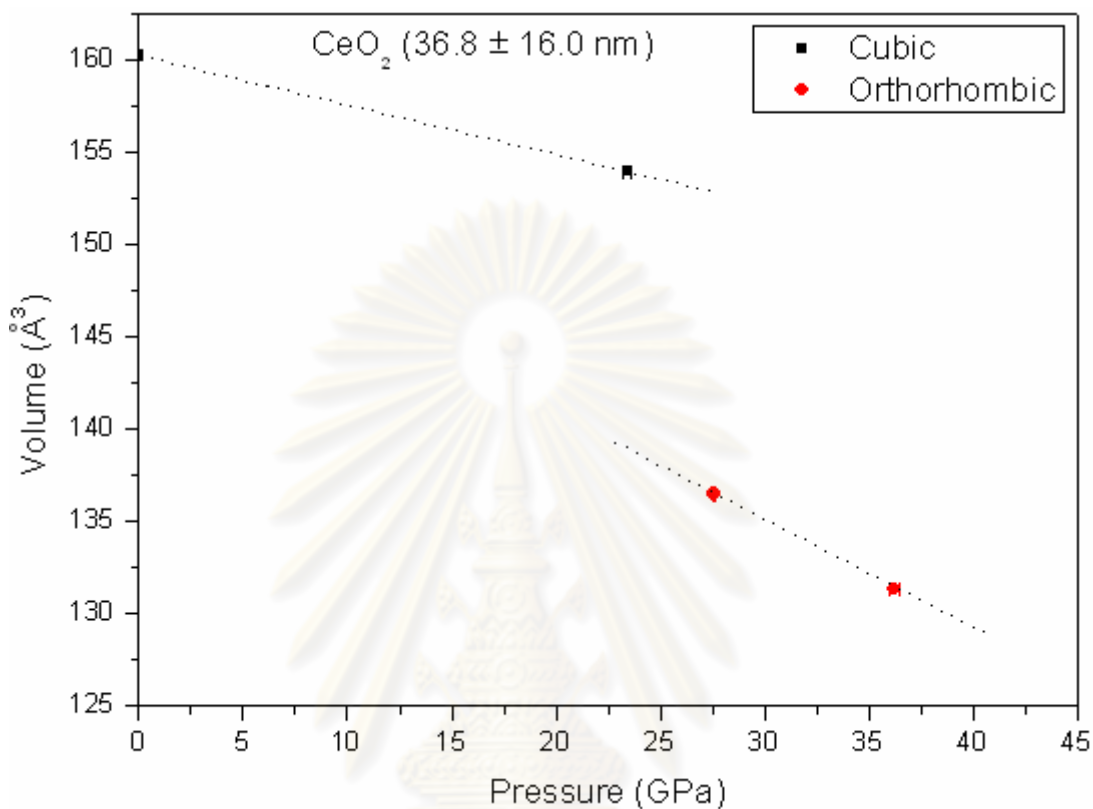
ตารางที่ 4.10 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์สำหรับ

ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

ความดัน (GPa)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ปริมาตร (Å ³)	แฟคเตอร์ อะกรีเมนต์		
	a	b	c		R_p	R_{wp}	χ^2
23.43	5.360(3)	5.360(3)	5.360(3)	154.01(2)	2.94%	4.07%	0.2911 × 10 ⁻¹
27.57	5.699(1)	6.759(7)	3.544(0)	136.52(8)	1.74%	2.44%	0.2161 × 10 ⁻¹
36.23	5.661(2)	6.657(5)	3.485(4)	131.36(3)	2.16%	2.87%	0.3182 × 10 ⁻¹

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังภาพที่ 4.12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 23.43 – 27.57 GPa หรือที่ความดัน 25.50 ± 2.07 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ถ้าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเป็นแบบเชิงเส้น เมื่อ

พิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 5 %

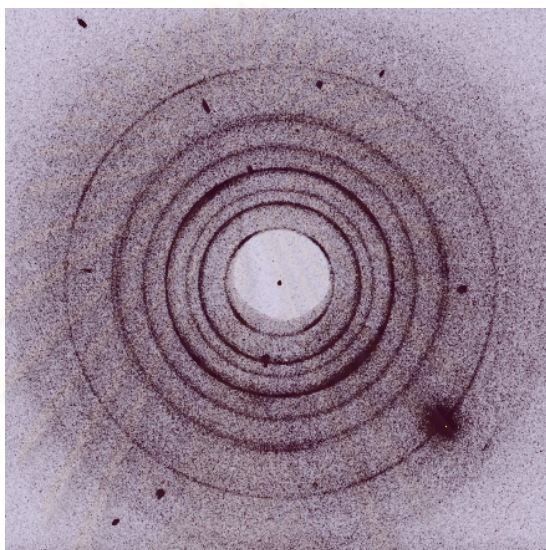


ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

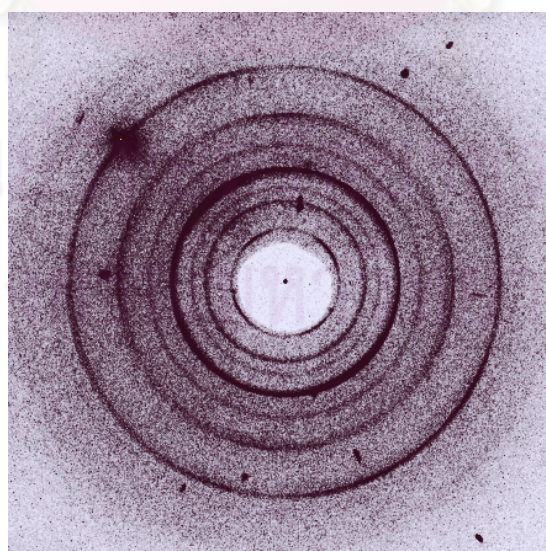
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง

จากการเพิ่มความดันให้กับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติ ที่ความดันต่าง ๆ สำหรับที่ความดัน 22.59 GPa และความดัน 37.05 GPa ปรากฏผลดังแสดงในภาพด้านล่าง

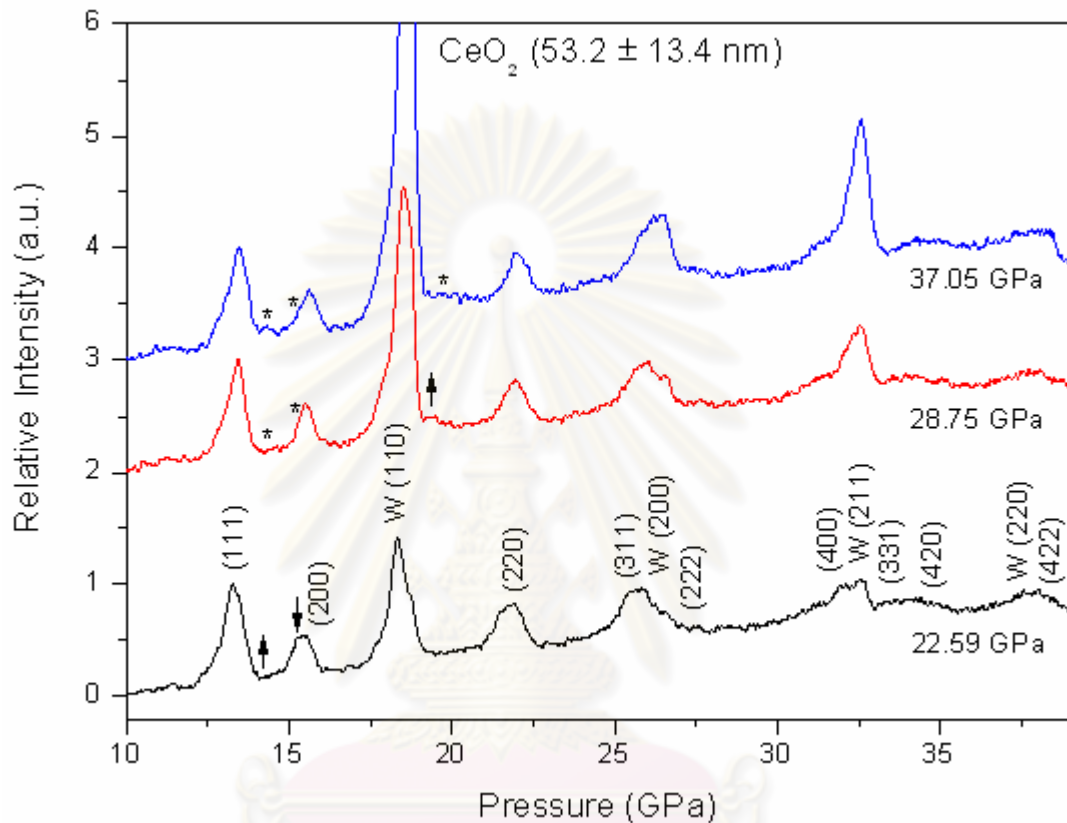


ภาพที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดัน 22.59 GPa และอุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสองมิติของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดัน 37.05 GPa และอุณหภูมิห้อง

หลังจากทำการแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ และทำการเปรียบเทียบข้อมูลดังกล่าวกับสารมาตรฐาน Al_2O_3 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

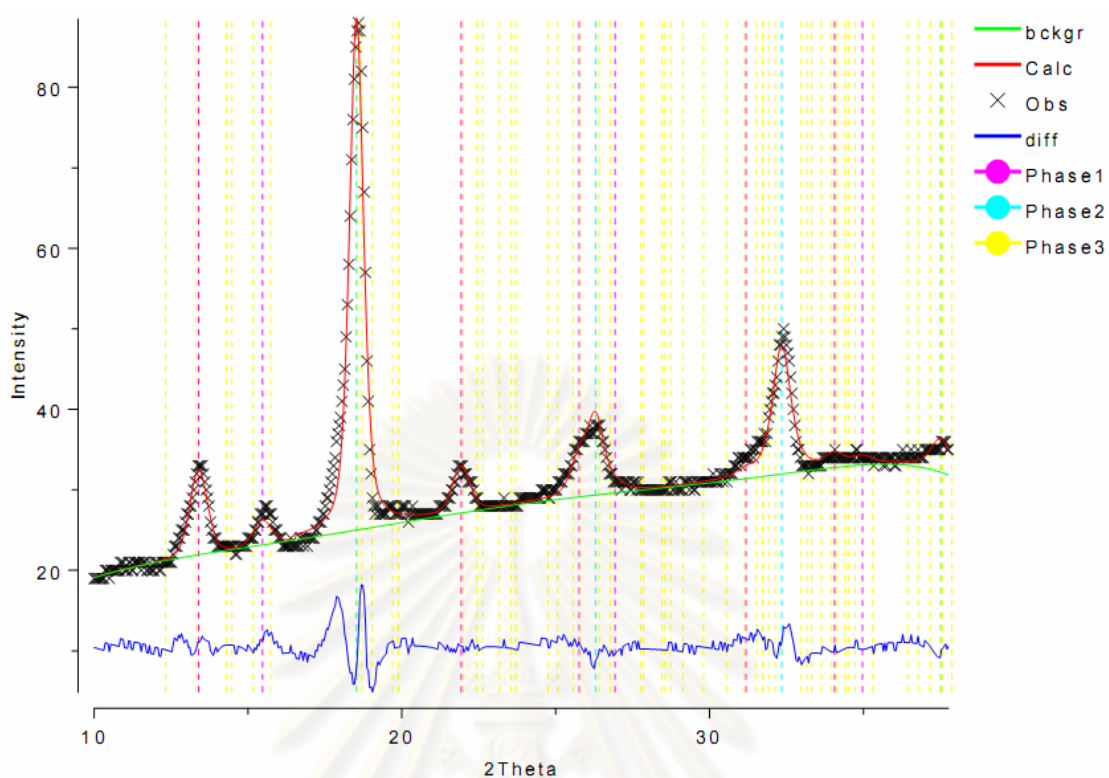
จากภาพที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และพบว่าทุกยอดมีอสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏ

ยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุมของแบร์ริกต์ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 37.05 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 22.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 22.59 – 28.75 GPa ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ [12] ที่พบว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดัน 22.3 GPa [12]

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 4.11 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

ความดัน	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			โครงสร้างผลึก
	a	b	c	
1 atm	5.411	5.411	5.411	ลูกบาศก์
22.59 GPa	5.340	5.340	5.340	
28.75 GPa	5.690	6.724	3.540	ออร์โทโรมบิก
37.05 GPa	5.659	6.646	3.467	



ภาพที่ 4.16 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 37.05 GPa โดยที่เส้นสีชมพู แสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก

จากภาพที่ 4.16 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ตามงานวิจัยของเลเจอร์และคณะ [43] ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ตำแหน่งอะตอมของ CeO₂ ที่มีโครงสร้างแบบ α -PbCl₂

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	X	Y	Z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 4.13 ทั้งนี้ได้ลองพิจารณาว่า ถ้าไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 22.59 – 28.75 GPa แสดงว่าที่ความดัน 28.75 GPa ควรจะมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่จากการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์โดยระบุโครงสร้างที่ความดัน 28.75 GPa เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์พบว่า $R_p = 2.30\%$ $R_{wp} = 3.00\%$ และ $\chi^2 = 0.2002 \times 10^{-1}$ ซึ่งมีความน่าเชื่อถือน้อยกว่าการพิจารณาว่า ที่ความดัน 28.75 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าที่ความดัน 28.75 GPa ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ปรากฏโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

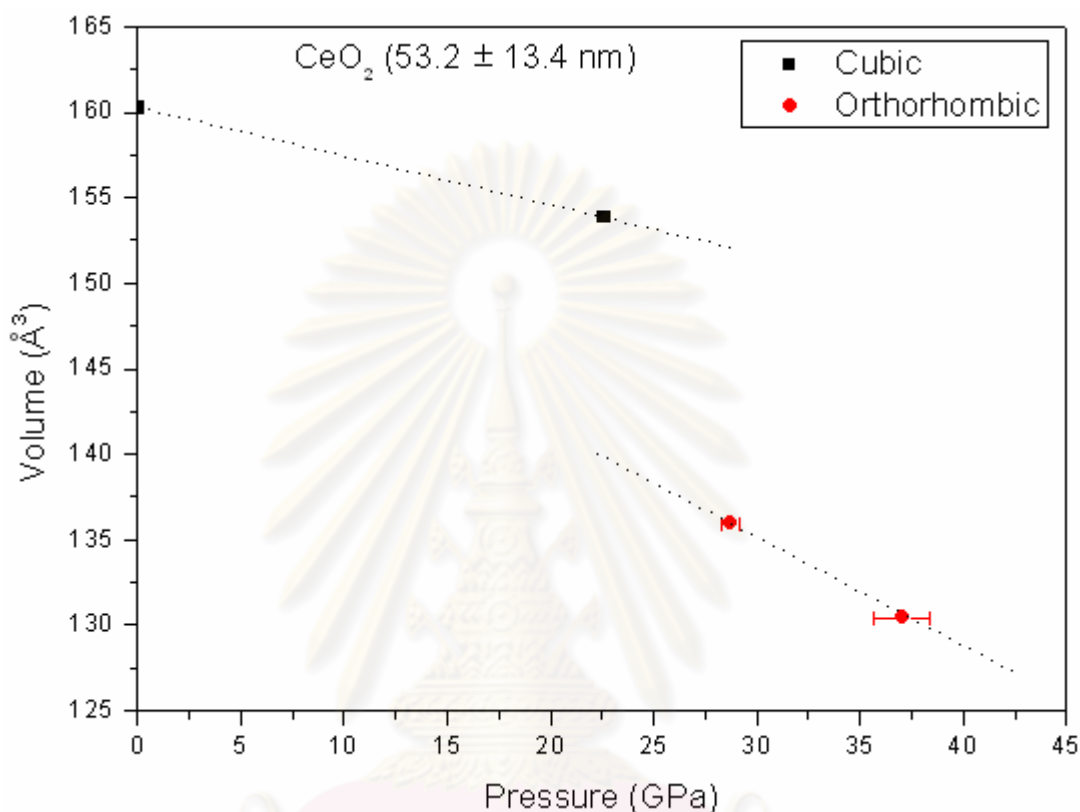
ตารางที่ 4.13 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดส์สำหรับ

ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

ความดัน (GPa)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ปริมาตร (Å ³)	แฟคเตอร์ อะกรีเมนต์		
	a	b	c		R_p	R_{wp}	χ^2
22.59	5.358(0)	5.358(0)	5.358(0)	153.81(6)	1.63%	2.11%	0.1234 × 10 ⁻¹
28.75	5.696(2)	6.733(8)	3.544(3)	135.95(0)	2.13%	2.79%	0.1743 × 10 ⁻¹
37.05	5.659(8)	6.645(7)	3.468(0)	130.44(4)	2.56%	3.79%	0.4539 × 10 ⁻¹

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังภาพที่ 4.17 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 22.59 – 28.75 GPa หรือที่ความดัน 25.67 ± 3.08 GPa เนื่องจากมีความไม่

ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ถ้าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเป็นแบบเชิงเส้น เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 4 %



ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

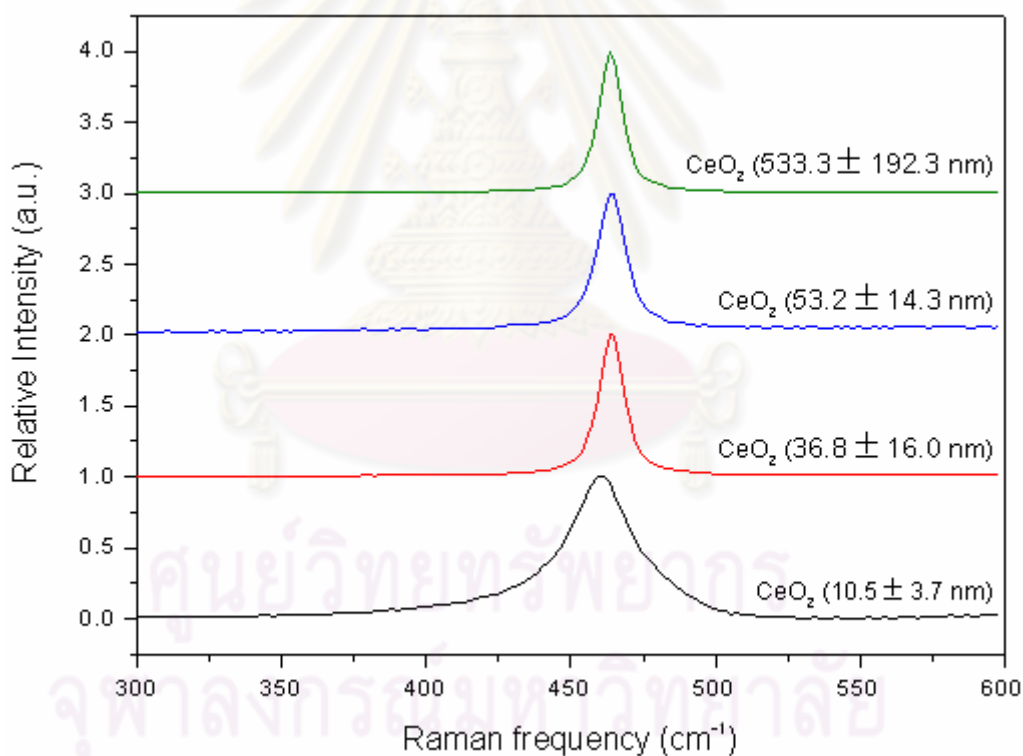
4.2 ผลที่ได้จากเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน

4.2.1 ผลของขนาดอนุภาคต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO_2

ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

จากงานวิจัยของเคาเรคคิสและคณะ [9] พบว่า การกระเจิงแบบรามานของผลึก CeO_2 ปรากฏยอดรามานลำดับที่ 1 (first-order Raman peak) โดยที่มีความถี่รามาน (Raman frequency) เท่ากับ 465 cm^{-1} ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองวัดความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 โดยใช้ผลึกที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

โดยทำการทดลองที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยวัดการกระเจิงแบบรามานด้วยเครื่อง NTEGRA Spectra ที่มีการแยกชัด (resolution) 1.6 cm^{-1} ซึ่งใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 632.8 nm และกำลัง 50 mW เป็นแสงกระตุ้น และปรับเทียบ (calibrate) ตำแหน่งยอดด้วยซิลิกอน โดยกำหนดช่วงเวลาการวัดสเปกตรัมรามาน ครั้งละ 300 วินาที จำนวน 3 ครั้งต่อสารตัวอย่าง ผลที่ได้ปรากฏในภาพที่ 4.18 จากการฟิตยอดด้วยฟังก์ชันชูโด-วอยจ์เซียน (Pseudo-Voigtian) พบว่า ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก มีค่าต่ำกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก มีค่ามากกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.14 สอดคล้องกับงานวิจัยของเฮอร์แมนและคณะ [44] ซึ่งพบว่า ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าลดลงเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดลดลง และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดลดลง



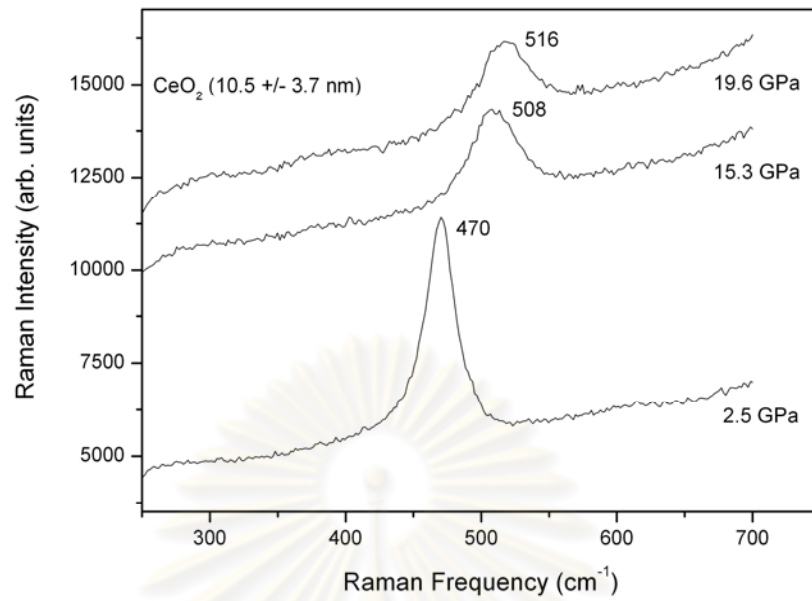
ภาพที่ 4.18 สเปกตรัมรามานของยอดรามานลำดับที่ 1 ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ ขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ ขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ และขนาดอนุภาค $533.3 \pm 192.3 \text{ nm}$ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.14 ความถี่รามานและ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm ซึ่งได้จากการฟิตยอดด้วยฟังก์ชันกูโด-วอยซ์เซียน

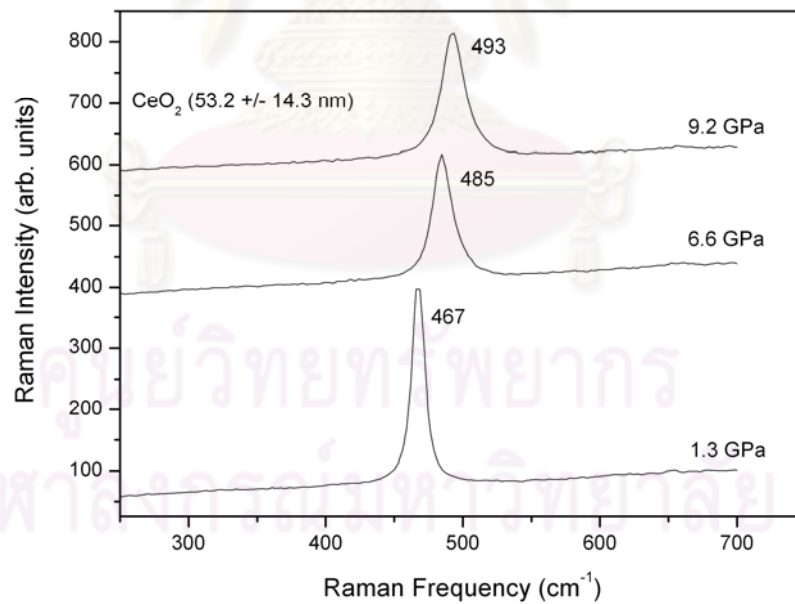
ขนาดอนุภาค (nm)	ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
10.5 ± 3.7	460.62	59.37
36.8 ± 16.0	464.06	34.63
53.2 ± 14.3	464.01	37.32
533.3 ± 192.3	464.13	15.24

4.2.2 ผลของขนาดอนุภาคต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO₂ ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง

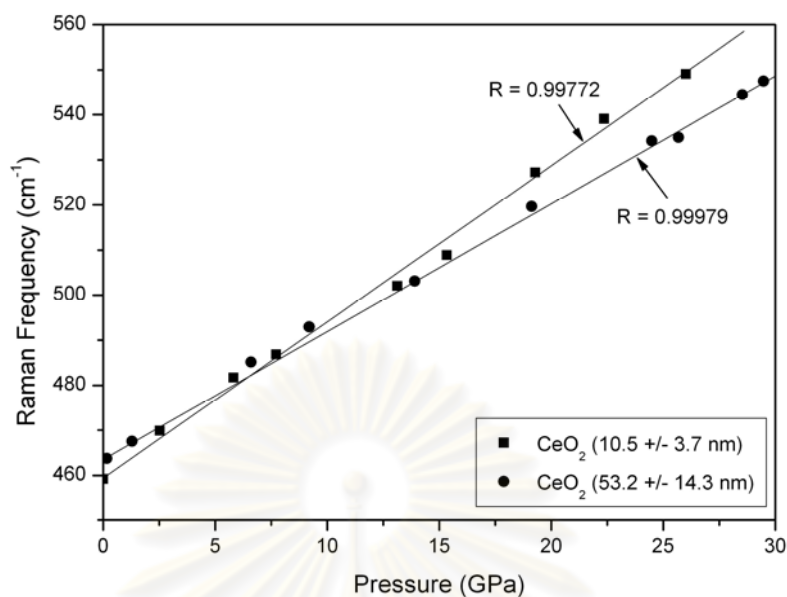
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองวัดความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึกที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดันต่าง ๆ ตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 30 GPa โดยใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดันและวัดความดันด้วยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิม ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับการวัดสเปกตรัมรามานของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ได้ทำการทดลองที่สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) โดยวัดการกระเจิงแบบรามานด้วยเครื่อง RENISHAW-1000 ที่มีการแยกขีดความถี่รามาน 1.7 cm⁻¹ ซึ่งใช้เลเซอร์อาร์กอนไอออนที่มีความยาวคลื่น 514.5 nm และกำลัง 50 mW เป็นแสงกระตุ้น และปรับเทียบตำแหน่งยอดด้วยซิลิกอน โดยกำหนดช่วงการวัดความถี่รามาน 250 – 700 cm⁻¹ สำหรับการวัดสเปกตรัมรามานของผงผลึกที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ได้ส่งสารตัวอย่างไปทำการทดลองที่มหาวิทยาลัยแห่งเอดินบะระ (University of Edinburgh) สหราชอาณาจักร โดยวัดการกระเจิงแบบรามานด้วยเครื่อง Horriba JOBIN YVON ที่มีการแยกขีดความถี่รามาน 1.0 cm⁻¹ ซึ่งใช้เลเซอร์ฮีเลียม-นีออนที่มีความยาวคลื่น 632.8 nm และกำลัง 50 mW เป็นแสงกระตุ้น และปรับเทียบตำแหน่งยอดด้วยซิลิกอน โดยกำหนดช่วงการวัดความถี่รามาน 250 – 700 cm⁻¹



ภาพที่ 4.19 ยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 2.5 GPa ความดัน 15.3 GPa และความดัน 19.6 GPa โดยใช้ เวลาในการวัดสเปกตรัมรามาน 300 s



ภาพที่ 4.20 ยอดรามานลำดับที่ 1 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 1.3 GPa ความดัน 6.6 GPa และความดัน 9.2 GPa โดยใช้ เวลาในการวัดสเปกตรัมรามาน 80 s



ภาพที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 กับความดันของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ซึ่งพิตได้ดีกับฟังก์ชันเชิงเส้น โดยที่ R คือ ตัวประกอบการถดถอยเชิงเส้น (linear regression factor)

จากภาพที่ 4.19 และภาพที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มความดันให้กับผงผลึก CeO₂ ยอดรามานลำดับที่ 1 มีความถี่รามานเพิ่มขึ้นและมี FWHM เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของเคาเราคิลิสและคณะ [9] และงานวิจัยของสักเซนาและคณะ [11] ที่พบว่าความถี่รามานและ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันให้กับ CeO₂

จากภาพที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 กับความดัน ของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เป็นแบบเชิงเส้น โดยที่เส้นกราฟของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm มีความชันมากกว่าเส้นกราฟของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของเคาเราคิลิสและคณะ [9] และงานวิจัยของสักเซนาและคณะ [11] ที่พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 กับความดันของ CeO₂ เป็นแบบเชิงเส้น

บทที่ 5

สรุปผลและอภิปรายผลการวิจัย

การศึกษาผลของอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในงานวิจัยนี้ได้ใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.7107 \AA โดยใช้เดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันใช้เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิม เมื่อถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ และใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งนี้ได้ทำการศึกษาผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการกระเจิงแบบรามานภายใต้ความดันบรรยากาศและความดันสูงด้วย ซึ่งสามารถแยกสรุปผลและอภิปรายผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

การศึกษาผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ ขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ และขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าที่ความดันบรรยากาศ ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มี FWHM ของแต่ละยอดมากกว่าของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ และขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ แสดงว่ามีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมมากกว่ามุมของแบร์ริกต์เล็กน้อยและที่มุมน้อยกว่ามุมของแบร์ริกต์เล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนระนาบของผลึกไม่ได้เป็นรังสีขนานอย่างแท้จริง โดยถ้าผลึกมีขนาดใหญ่มากจะมีจำนวนชั้นของระนาบมาก รังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนแต่ละชั้นระนาบของผลึกด้วยมุมที่มากกว่าหรือน้อยกว่ามุมของแบร์ริกต์เล็กน้อยนี้ ทำให้ผลรวมของคลื่นที่เกิดการกระเจิงจากแต่ละชั้นระนาบของผลึกสามารถหักล้างกันได้อย่างสมบูรณ์ จึงปรากฏว่ายอดของการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต์นั้นมี FWHM น้อยมาก แต่ถ้าผลึกมีขนาดเล็กมากจะมีจำนวนชั้นของระนาบเพียงไม่กี่ชั้น ทำให้ผลรวมของคลื่นที่เกิดการกระเจิงจากแต่ละชั้นระนาบของผลึกไม่สามารถหักล้างกันได้อย่างสมบูรณ์ จึงปรากฏว่า FWHM ของยอดการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต์นั้นมีค่ามาก

ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์พบว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยทั้งสามขนาด มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ โดยที่มีค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm
ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm

ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (\AA) $a = b = c$	ตำแหน่งอะตอม	
		ซีเรียม	ออกซิเจน
10.5 ± 3.7	5.434(2)	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)
36.8 ± 16.0	5.431(6)		
53.2 ± 14.3	5.431(6)		

จากตารางที่ 5.1 แสดงให้เห็นว่า ค่าคงที่แลตทิซมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง เนื่องจากผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคลดลงจะเกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) มากขึ้น ส่งผลให้ Ce^{4+} เปลี่ยนไปเป็น Ce^{3+} มากขึ้น ทำให้แรงทางไฟฟ้าสถิตลดลง เซลล์หน่วยจึงมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้น [15,16,17] สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ [12] งานวิจัยของเฉาและคณะ [16] และงานวิจัยของชานและคณะ [17] ซึ่งพบว่าที่ความดันบรรยากาศ ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะมีค่าคงที่แลตทิซมากกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

ทั้งนี้จากผลการศึกษาด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามานที่ความดันบรรยากาศพบว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm มีความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 5.2 ความถี่รามาน และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มี
ขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ขนาดอนุภาค
 53.2 ± 14.3 nm และขนาดอนุภาค 533.3 ± 192.3 nm

ขนาดอนุภาค (nm)	ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
10.5 ± 3.7	460.62	59.37
36.8 ± 16.0	464.06	34.63
53.2 ± 14.3	464.01	37.32
533.3 ± 192.3	464.13	15.24

จากตารางที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่า ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีแนวโน้มลดลงเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง และ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง ที่เป็นเช่นนั้นเพราะผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคลดลงจะมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้น เมื่อเกิดการกระเจิงแบบรามาน การสั่นของโครงผลึกจะลดลงจึงปรากฏว่าความถี่รามานลดลง สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก ความบิดเบี้ยวที่เกิดขึ้นบริเวณผิวชั้นบนของผงผลึกจะทำให้การสั่นของโครงผลึกปรากฏความถี่ที่เบี่ยงเบนไปจากความถี่หลักร่วมด้วย และการสั่นของโครงผลึกจะปรากฏความถี่ที่เบี่ยงเบนไปจากความถี่หลักมากขึ้นเมื่อผงผลึกมีขนาดเล็กลง ดังนั้นจึงปรากฏความถี่รามานที่เบี่ยงเบนไปจากความถี่รามานหลักร่วมด้วย จึงทำให้ FWHM ของยอดรามานลำดับที่ 1 เพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดอนุภาคลดลง

สอดคล้องกับงานวิจัยของชานและคณะ [17] และงานวิจัยของเฮอร์แมนและคณะ [44] ซึ่งพบว่าที่ความดันบรรยากาศ ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก มีความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 น้อยกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

5.2 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง

การศึกษาผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าผงผลึก CeO_2 ทั้งสามขนาด เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ในช่วงความดันที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 5.3 ความดันที่ทำให้ผงผลึก CeO_2 แต่ละขนาดเริ่มการเปลี่ยนโครงสร้าง และร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง

ขนาดอนุภาค (nm)	ความดันที่เริ่มการเปลี่ยนโครงสร้าง (GPa)	ร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ
10.5 ± 3.7	24.36 ± 4.76	ประมาณ 7
36.8 ± 16.0	25.50 ± 2.07	ประมาณ 5
53.2 ± 14.3	25.67 ± 3.08	ประมาณ 4

จากตารางที่ 5.3 พบว่า ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 มีแนวโน้มลดลงเมื่อผงผลึก CeO_2 มีขนาดลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ

[12] ที่พบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดัน 22.3 GPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับผลึกเดี่ยว CeO_2 ที่เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันประมาณ 31 GPa แสดงให้เห็นว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่ำกว่า

เมื่อพิจารณาถึงแนวโน้มของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ พบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็กเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ปริมาตรจะลดลงมากกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องจากผงผลึกที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีพลังงานผิวมาก ดังนั้นเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก จึงมีปริมาตรลดลงมากกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ สอดคล้องกับงานวิจัยของหวังและคณะ [12] ที่พบว่า การเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm มีปริมาตรลดลง 9.4 % ในขณะที่การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 มีปริมาตรลดลง 7.5 % [10]

เมื่อพิจารณาความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก ZnO ที่มีขนาดอนุภาคนาโน จากงานวิจัยของคุมาและคณะ [2] และงานวิจัยของเจียงและคณะ [3] พบว่าผงผลึก ZnO ที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันสูงกว่าเมื่อเทียบกับผงผลึก ZnO ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นแนวโน้มที่แตกต่างกับ CeO_2 ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก พบว่าความแตกต่างระหว่างความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในผงผลึกที่มีขนาดอนุภาคนาโนกับความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในผลึกเดี่ยวของสารชนิดเดียวกัน ขึ้นกับอัตราส่วนของปริมาตรที่ลดลง ความแตกต่างของพลังงานผิว และความแตกต่างของพลังงานภายใน [45] ทั้งนี้พบว่าอัตราส่วนของปริมาตรที่ลดลงเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่ความดันต่ำกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

5.3 ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อการกระเจิงแบบรามานของ CeO_2 ภายใต้ความดันสูง และอุณหภูมิห้อง

การศึกษาผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามานโดยการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 30 GPa พบว่าความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น และสัมพันธ์กันแบบเชิงเส้น โดยที่ความชันของเส้นกราฟสำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm มีค่ามากกว่าความชันของเส้นกราฟสำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาด

อนุภาค 53.2 ± 14.3 nm การที่ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันนั้น เป็นผลมาจากการเพิ่มความดันทำให้ปริมาตรลดลง เมื่อเกิดการกระเจิงแบบรามาน โคจรผลึกจะ สั่นด้วยความถี่เพิ่มขึ้นจึงทำให้ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของเคาเราคิสและคณะ [9] ทั้งนี้ความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 กับความดัน มีความเกี่ยวข้องกับมอดูลัสเชิงปริมาตร โดยถ้าความชันมีค่ามากแสดงว่า การเพิ่มความดันทำให้ความถี่ของยอดรามานลำดับที่ 1 เพิ่มขึ้น เร็วกว่าเมื่อเทียบกับความชันที่มีค่าน้อย แต่การเพิ่มความดันทำให้ปริมาตรลดลง ดังนั้นค่ามอดูลัส เชิงปริมาตรจะมีค่าน้อยถ้าความชันมีค่ามาก



คุนยวิทยทรพยากร
จุพาลงกรณมหาวิทยาฬย

รายการอ้างอิง

- [1] Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Materialia 48(2000): 1-29.
- [2] Kumar, R. S., Cornelius, A. L., and Nicol, M. F. Structure of nanocrystalline ZnO up to 85 GPa. Current Applied Physics 7(2007): 135-138.
- [3] Jiang, J. Z., Olsen, J. S., Gerward, L., Frost, D., Rubie, D., and Peyronneau, J. Structural stability in nanocrystalline ZnO. Europhysics Letter 50(2000): 48-53.
- [4] Jiang, J. Z., Olsen, J. S., Gerward, L., and Mørup, S. Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -Fe₂O₃ nanocrystals. Europhysics Letter 44(1998): 620-626.
- [5] Mamontov, E., and Egami, T. Structural defects in a nano-scale powder of CeO₂ studied by pulsed neutron diffraction. Journal of Physics Chemistry Solids 61(2000): 1345-1356.
- [6] Tschöpe, A., Ying, J. Y., and Chiang, Y. M. Processing and structural evolution of nanocrystalline Cu-CeO_{2-x} catalysts. Materials Science and Engineering A 204(1995): 267-271.
- [7] Stambouli, A. B., and Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6(2002): 433-455.
- [8] Shinryo Yabe, and Tsugio Sato. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. Journal of Solid State Chemistry 171(2003): 7-11.
- [9] Kourouklis, G. A., Jayaraman, A., and Espinosa, G. P. High-pressure Raman study of CeO₂ to 35 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. Physical Review B 37(1988): 4250-4253.
- [10] Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L., Jayaraman, A., and Espinosa, J. P. High-pressure x-ray diffraction study of CeO₂ to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. Physical Review B 38(1988): 7755-7758.

- [11] Rekhi, S., Saxena, S. K., and Lazor, P. High-pressure Raman study on nanocrystalline CeO₂. Journal of Applied Physics 89(2001): 2968-2971.
- [12] Wang, Z. W., Saxena, V. S., Pischedda, K., Liermann, H. P., and Zha, C. S. In situ x-ray diffraction study of the pressure-induced phase transformation in nanocrystalline CeO₂. Physical Review B 64(2001): 012102.
- [13] Takenori Yamamoto, Hiroyoshi Momida, Tomoyuki Hamada, Tsuyoshi Uda, and Takahisa Ohno. First-principles study of dielectric properties of cerium oxide. Thin Solid Films 486(2005): 136-140.
- [14] Harwood, M. G. Variation in density and colour of cerium oxide. Nature 64(1949): 787-787.
- [15] Tsunekawa, S. K., Ishikawa, Z. Q., Kawazoe, L. Y., and Kasuya, A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. Physical Review Letters 85(2000): 3440-3443.
- [16] Zhou, X. D., and Huebner, W. Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles. Applied Physics Letters 79(2001): 3512-3514.
- [17] Feng Zhang, et al. Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. Applied Physics Letters 80(2002): 127-129.
- [18] Pecharsky, V. K., and Zavalij, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer, 2005.
- [19] Heyes, S. J. Structures of simple inorganic solids[Online].
Available from: <http://www.chem.ox.ac.uk> [2010, January 18]
- [20] Cullity, B. D., and Stock, S. R. Elements of x-rays diffraction. 3rd ed. New Jersey: Prentice, 2001.
- [21] Eric Gullikson. X-ray transmission of a solid[Online].
Available from: http://henke.lbl.gov/optical_constants [2010, January 18]
- [22] Thiti Bovornratanaraks, X-ray crystallography[Computer file]. Chulalongkorn University. Available from E-mail: thiti.b@chula.ac.th [2008, May 17]
- [23] McMahon, M. I. High pressure diffraction and structure determination from powders[Computer file]. School of Physics & Centre for Science at Extreme Conditions, University of Edinburgh [2008, July 22]

- [24] Fujifilm Corporation. Image plate[Online]. Available from: <http://www.fujifilm.com>
[2008, May 17]
- [25] Suchart Kiatwattanacharoen. Computed radiography[Computer file].
Department of Radiologic Technology, Chiangmai University [2008, May 17]
- [26] Varalak Saengsuwan. Crystal structure of CuInSe₂ under high pressure. Master's Thesis, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2004.
- [27] Boulton, A., and Louër, D. DICVOL04[Computer program]. 2004. Available from:
<http://www.ccp14.ac.uk> [2008, May 17]
- [28] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.
Journal Applied Crystallography 2(1969): 65-71.
- [29] Komsilp Kotmool. Structural phase transitions of AgGaTe₂ and AgInTe₂ under high pressure. Master's Thesis, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2008.
- [30] Larson, A. C., and Von Dreele, R. B. General structure analysis system (GSAS)
[Computer program]. 1994. Available from:
<http://www.ccp14.ac.uk> [2008, May 17]
- [31] Huang, K. Statistical mechanics. 2nd ed. Singapore: John Wiley&Sons, 1987.
- [32] Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. Physical Review 71(1947): 809-824.
- [33] Wikimedia Foundation. Raman scattering[Online]. 2010. Available from:
<http://en.wikipedia.org> [2010, March 4]
- [34] Thanong Leelawatanasuk. Relationship between magnesium and iron content in some olivine and Raman spectroscopy. Master's Thesis, Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2004.
- [35] Eremets, M. I. High pressure experimental method. New York: Oxford University Press, 1996.
- [36] Lorenzana, H. E., Bennahmias, M., Radousky, H., and Kruger, M. B. Producing diamond anvil cell gaskets for ultrahigh-pressure applications using an inexpensive electric discharge machine. Rev. Sci. Instrum. 65 (1994): 3540-3543.

- [37] Merrill, L., and Bassett, W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. Review of Scientific Instrument 45 (1974): 290-294.
- [38] Thiti Bovornratanaraks. High-pressure structural studies of strontium. Ph.D.'s Thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Edinburgh, (2001).
- [39] Belmonte, S. A. 2-D data analysis in high-pressure powder diffraction. Ph.D.'s Thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Edinburgh, (1998).
- [40] Rut Manotum. Conventional image-plate area detector calibration for two dimensional x-rays powder diffraction. Master's Thesis, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2009.
- [41] FIZ Karlsruhe GmbH. ICSD Collection Code 24851[Computer file]. 1997. Available from: Retrieve program [2009, April 2]
- [42] Desgreniers, S., and Lagarec, K. XRDA[Computer program]. 1994. Available from: <http://www.ccp14.ac.uk> [2008, July 19]
- [43] Leger, J. M., Haines, J., and Atouf, A. The high pressure behaviour of the cotunnite and post-cotunnite phases of PbCl_2 and SnCl_2 . Journal of Physics and Chemistry of Solids 57(1996): 7-16.
- [44] Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S.-W., and Herman, I. P. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. Physical Review B 64(2001): 245407.
- [45] Jiang, J. Z. Phase transformations in nanocrystals. Journal of Materials Science 39(2004): 5103-5110.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ก

ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซ พารามิเตอร์ และดัชนีมิลเลอร์
สำหรับเซลล์หน่วยแบบต่าง ๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซ พารามิเตอร์ และดัชนีมิลเลอร์
สำหรับเซลล์หน่วยแบบต่าง ๆ

$$\text{ลูกบาศก์} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{เททระโกนัล} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{เฮกซะโกนัล} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{ออร์โธโรมบิก} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{ไตรโกนัล} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

$$\text{มอนอคลินิก} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

$$\text{ไตรคลินิก} \quad \frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

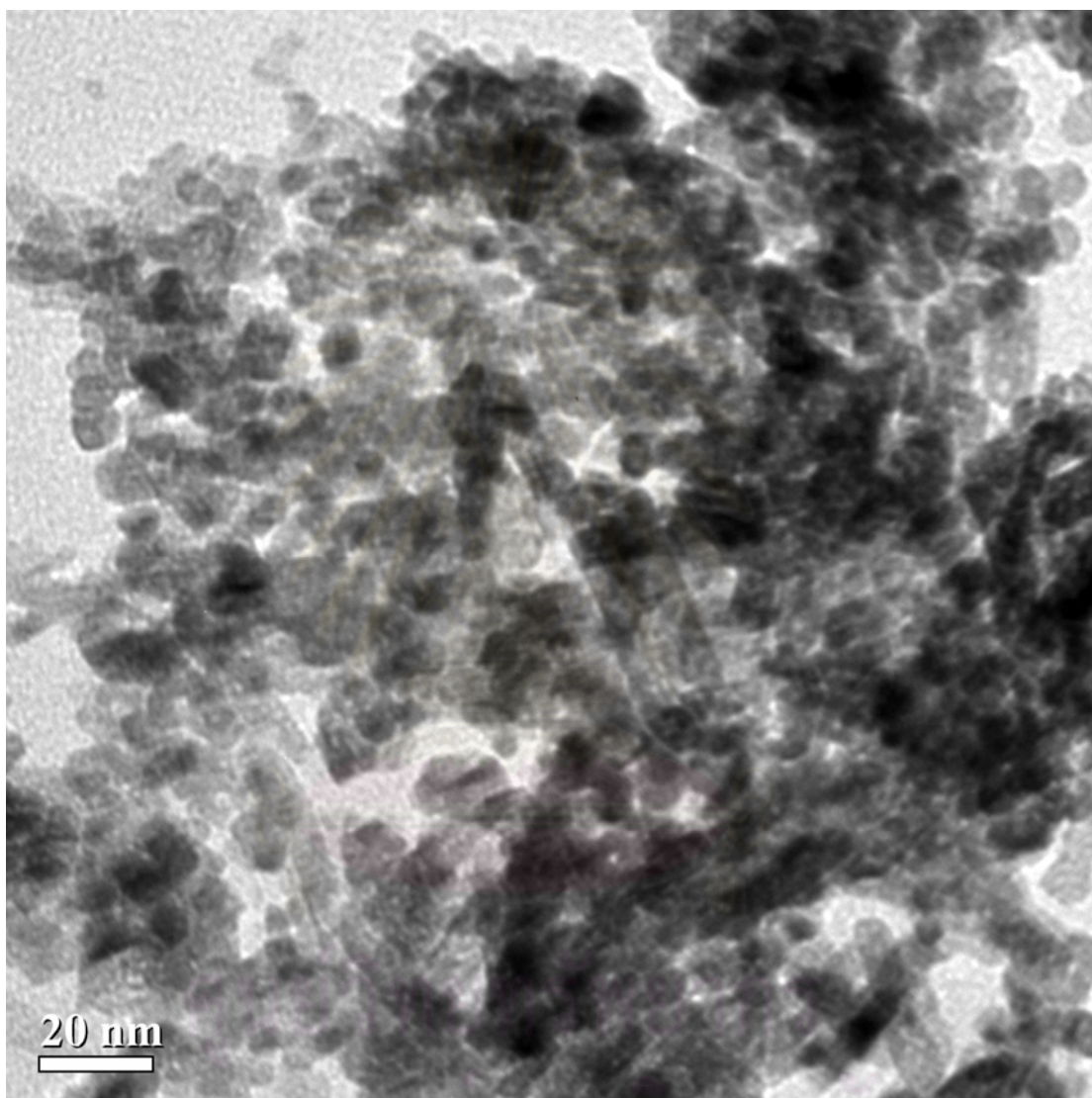


ภาคผนวก ข

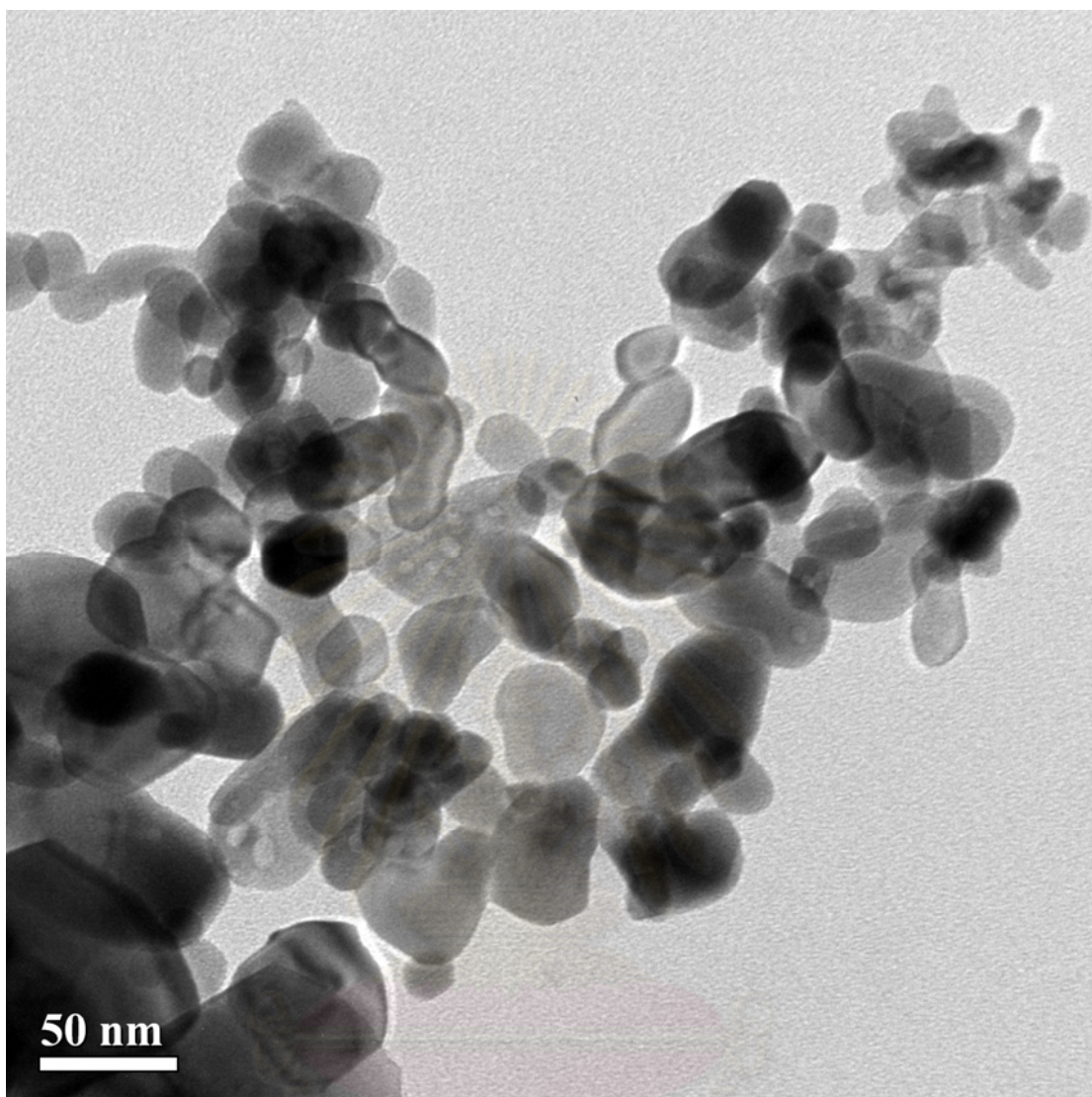
ภาพถ่ายของผงผลึก CeO_2 จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
สำหรับการวัดขนาดของผงผลึก

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุพาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาพถ่ายของผงผลึก CeO_2 จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
สำหรับใช้ในการวัดขนาดของผงผลึก

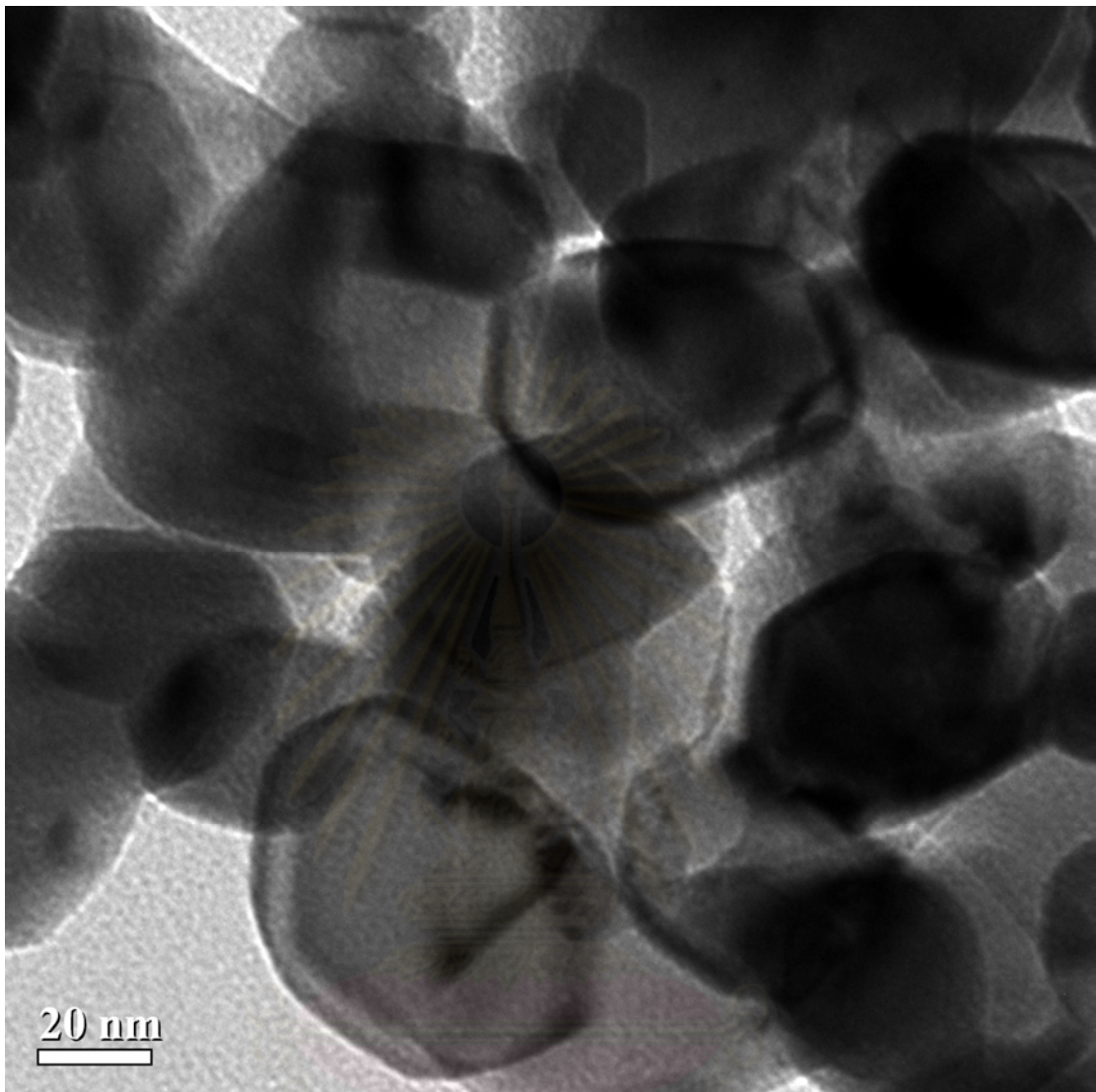


ภาพที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก CeO_2
ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก CeO_2
ที่มีขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก CeO_2
ที่มีขนาดอนุภาค $53.2 \pm 13.4 \text{ nm}$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ค

ภาพเครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

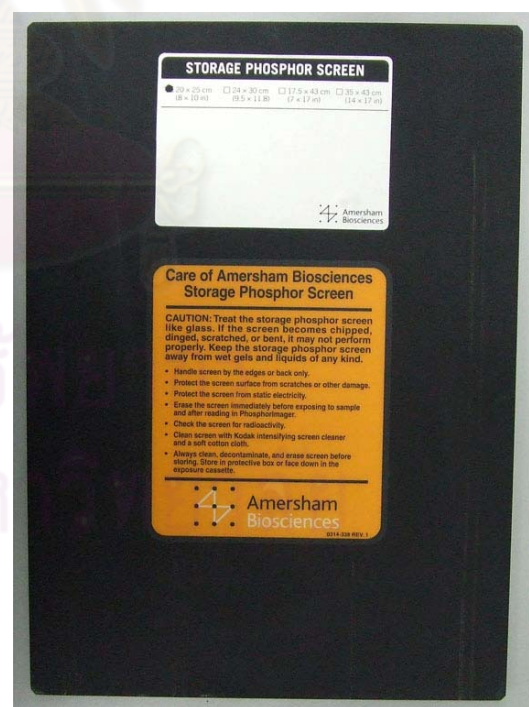
ภาพเครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย



ภาพที่ 4 ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-แบสเสทท์



(ก) ด้านหน้า



(ข) ด้านหลัง

ภาพที่ 5 อิมเมจเพลต



ภาพที่ 6 เครื่องอ่านอิมเมจเพลต STORM รุ่น 820



ภาพที่ 7 เครื่องลบอิมเมจเพลต Amersham Biosciences



ภาพที่ 8 กล้องจุลทรรศน์ LEICA รุ่น MS5 สำหรับใช้เตรียมสไลด์ตัวอย่าง



ภาพที่ 9 เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ PHILIPS รุ่น 1729



ภาคผนวก ง

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสาร

International Journal of Modern Physics B

ศูนย์วิทยพัทยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ใน International Journal of Modern Physics B

International Journal of Modern Physics B
© World Scientific Publishing Company



EFFECT OF NANO PARTICLE SIZES ON HIGH PRESSURE RAMAN SCATTERING IN NANOCRYSTALLINE CERIUM DIOXIDE

P. JIMLIM, T. BOVORNRATANARAKS¹

*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand / ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Ratchathewi, Bangkok, 10400
thiti.b@chula.ac.th*

W. CHAIMAYO

SUPA, School of Physics and Astronomy, and Centre for Science at Extreme Conditions, University of Edinburgh, Mayfield Road, Edinburgh, EH9 3JZ, U.K.

S. PRATONTEP

*KMITL College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand
kpsirapa@kmitl.ac.th*

Received Day Month Day

Revised Day Month Day

Nanocrystalline CeO₂ with different particle sizes has been studied under high pressure using Raman spectroscopy techniques and diamond anvil cell at room temperature. The pressure shift of the first-order Raman frequency for each particle sizes was measured. Linear dependence of the first order Raman frequency on pressure for each particle sizes has been observed. We found that the first order Raman frequency decreases with the decreasing particle sizes under ambient condition and the lattice constant increases with the decreasing particle size. The lattice expansion can be explained by increasing molar fraction of oxygen vacancies with decreasing particle size.

Keywords: Nanocrystalline; Raman scattering; Cerium dioxide; High pressure

1. Introduction

Cerium dioxide (CeO₂) has been widely investigated because of its multiple technological applications. It has potentially used in automotive three-way catalytic converters,¹ catalytic oxidation reactions,² solid oxide fuel cell electrolyte material,³ gas sensors,⁴ optical coatings,⁵ sunscreen cosmetics,⁶ insulating layer on silicon substrates,⁷ and high storage capacitor devices.⁸ Kourouklis *et al.*⁹ have studied high-pressure Raman spectroscopy on CeO₂ crystals up to 35 GPa. They have found that the first order Raman

¹Corresponding author. Present address: Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.

peak shifts to higher frequency with the increasing pressure. They reported a phase transition around 31 GPa from fluorite to the orthorhombic PbCl_2 like structure, which has also been confirmed by high pressure x-ray studies.¹⁰ Saxena *et al.*¹¹ have studied the high-pressure Raman spectroscopy on nanocrystalline CeO_2 up to 36 GPa.

They found that the frequency of the first order Raman peaks increases with an increase in pressure. They reported the transition pressure around 26.5 GPa, which is less than that reported for the bulk CeO_2 (31 GPa). Thus it is essential to study the effect of nano particle sizes on the structural phase transition under high pressure in nanocrystalline CeO_2 , which is very important key to understand their high-pressure phenomenon. In this study we have investigated nanocrystalline CeO_2 under high pressure up to 30 GPa at room temperature by Raman scattering.

2. Experiments

The nanocrystallines CeO_2 used in this experiment were commercial nanosized CeO_2 , with the average particle size 10.5 nm, 36.8 nm, 53.2 nm, and 533.3 nm (produced by Sigma-Aldrich and Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.). They were identified as the cubic fluorite structure ($Fm\bar{3}m$, 225) by using x-ray diffraction.

Pressure was generated using a Merrill-Bassette type diamond anvil cell.¹² Diamond anvils with a 300 μm culet were used in a gasketed diamond anvil cell. The gasket consisted of a tungsten 270- μm thick, preindented to 30 μm . The hole of diameter 150 μm was drilled on the gasket by electric discharge machine (EDM).¹³ The sample chamber is the loaded with the nano- CeO_2 powder and a single crystal of ruby chip (~5-10 μm) and flooded with pressure transmitting medium. The pressure transmitting medium is a mixture of 4:1 methanol: ethanol. A tungsten sheet is compressed between two diamond culets. High pressures are generated in the pressure cell by applying force to the diamond culets using screws to drive two beryllium supporting discs together.¹⁴ Pressures were measured with the R_1 fluorescence shift of the ruby crystal using calibration of Mao *et al.*¹⁵ The Raman microscope (RENISHAW) with efficient gratings equipped with CCD detector was employed to collect Raman spectras. The Raman spectra of 250-700 cm^{-1} with a spectral resolution of 1.7 cm^{-1} were recorded by using the 514.5 nm line from an Ar-ion laser with an average power of 50 mW.

3. Results and Discussion

Nanocrystalline CeO_2 has a cubic fluorite structure and belongs to the space group O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). It has one triply degenerate Raman active optical phonon (F_{2g}) and two infrared-active phonons, corresponding to the LO and TO modes. Therefore the first order Raman spectrum of CeO_2 is consists of only one Raman line. In the second order Raman spectrum, overtones of this and the zone-boundary phonons, as well as combinations and difference frequencies at each wave vector q are allowed. With nine phonon branches there are 45 two-phonon modes possible. The second order Raman peaks and their designations are 580, 660, 880, 1030, and 1160 cm^{-1} for $\omega_{\text{TO}}(X) + \text{LA}(X)$, $\omega_{\text{R}}(X) + \text{LA}(X)$, $\omega_{\text{LO}} + \omega_{\text{TO}}$, $2\omega_{\text{R}}(X)$ and $2\omega_{\text{LO}}$, respectively.⁹

Figure 1 shows the Raman spectrum of nano-CeO₂ with the particle size 10.5 nm at three different pressures under room temperature. It shows the first order Raman peak (F_{2g}) shift to higher frequency with increasing pressure. The effect of pressure on the first order Raman spectra with different particle sizes are shown in figure 2 and 3. We observed that the frequency of the first order Raman peaks increases with increasing pressure which is in a good agreement with the linear fitting. This also caused by the pressure induced decrease of lattice constant. Additionally, we found that the first order Raman peak depend on the particle size under ambient condition as shown in table 1. Figure 4 and 5 show the observed and calculated powder diffraction patterns of CeO₂ (10.5 nm and 53.2 nm) at ambient condition after the completion of the combined Rietveld refinement. When the particle size is decrease, the lattice constant increase (strain relative to the bulk) and the frequency of the first order Raman peak decrease. This is in agreement with Zhang *et al.*¹⁶, the lattice parameter increases with decreasing particle size when the particle size is smaller than 20 nm. Changes in the lattice parameter with particle size can affect the Raman peak position. Within each particle the strain is taken to be uniform. The change in lattice parameter Δa under a hydrostatic pressure P is $\Delta a/a_0 = -P/3B$ where B is the bulk modulus. Therefore, the peak position of the Raman mode centered at ω_i changes by $\Delta\omega_i(q,x) = -3\gamma_i(q)\omega_i(q) \times [\Delta a/a_0]$, where ω_i is the phonon dispersion for the selected mode, the mode Grüneisen parameter is $\gamma_i = -d \ln\omega_i / d \ln V = (B/\omega_i)(d\omega_i/dP)$. The value of γ_i for the 464 cm⁻¹ mode of 1.24, based on Ref. 18. The increasing lattice constant (strain relative to the bulk) with decreasing particle size explains this Raman shift well. Using this shifted frequency gives the effect of this average strain alone.¹⁹ However, Herman *et al.*¹⁹ reported that the strain plays the most significant role.

The reason for lattice expansion in small particles has been studied by Tsunekawa *et al.* and Zhou *et al.* Tsunekawa *et al.*²⁰ studied the influence of particle size on the Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio in CeO₂ nanoparticles. In their work, a higher concentration of Ce³⁺ was present in the finer particle sizes. They explained this increase in terms of an associated reduction in the valence of the Ce⁴⁺ ions to Ce³⁺ ions caused by an increasing molar fraction of oxygen vacancy. Zhou *et al.*²¹ studied the size-induced lattice relaxation in nanocrystalline CeO₂ was observed by x-ray diffraction and TEM lattice images. They explained the expansion of the lattice with decreasing particle size was assumed to be due to the formation of oxygen vacancies and the associated Ce³⁺.

Ceria has been used as a solid oxide electrolyte in fuel cells. The large lattice parameter in nanocrystalline ceria implies the migration enthalpy of oxygen vacancy is smaller, resulting in a higher ionic conductivity and more efficient fuel cell.^{16, 22} The systematic increase in lattice with decreasing particle provides specific control of the surface oxygen spacing and will impact ceria catalysis of the water-gas shift and three-way auto exhaust clean-up reactions.^{16, 23}

4 *P. Jimlām, T. Bovornratanaraks, W. Chaimayo, and S. Pratontep*

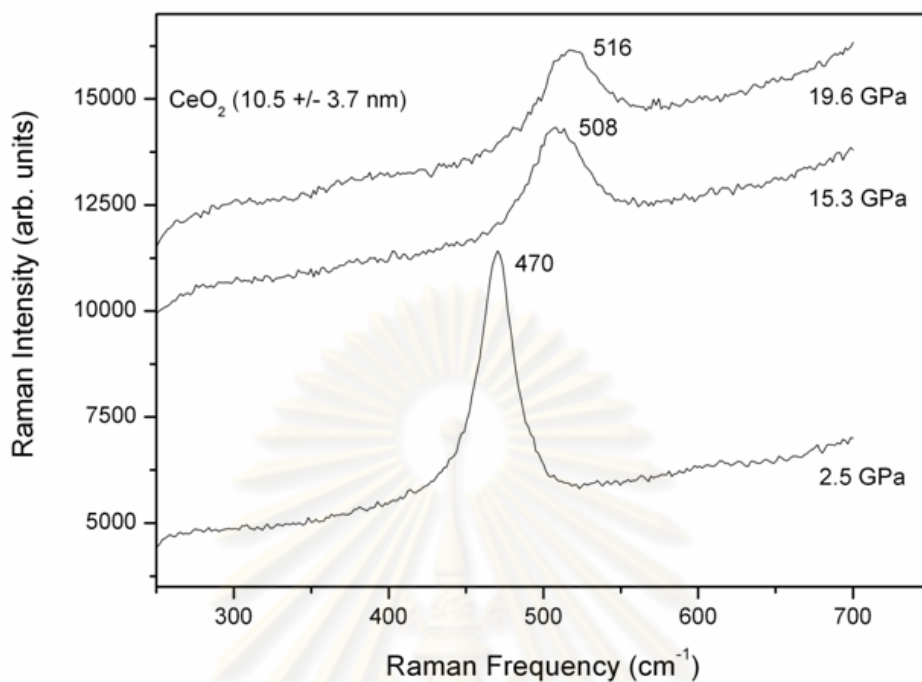


Fig. 1. The first order Raman peaks of CeO_2 (10.5 ± 3.7 nm) at three different pressures under room temperature. The Raman spectra were excited with the 514.5 nm line of an Ar-ion laser. (Integration time of 300 seconds)

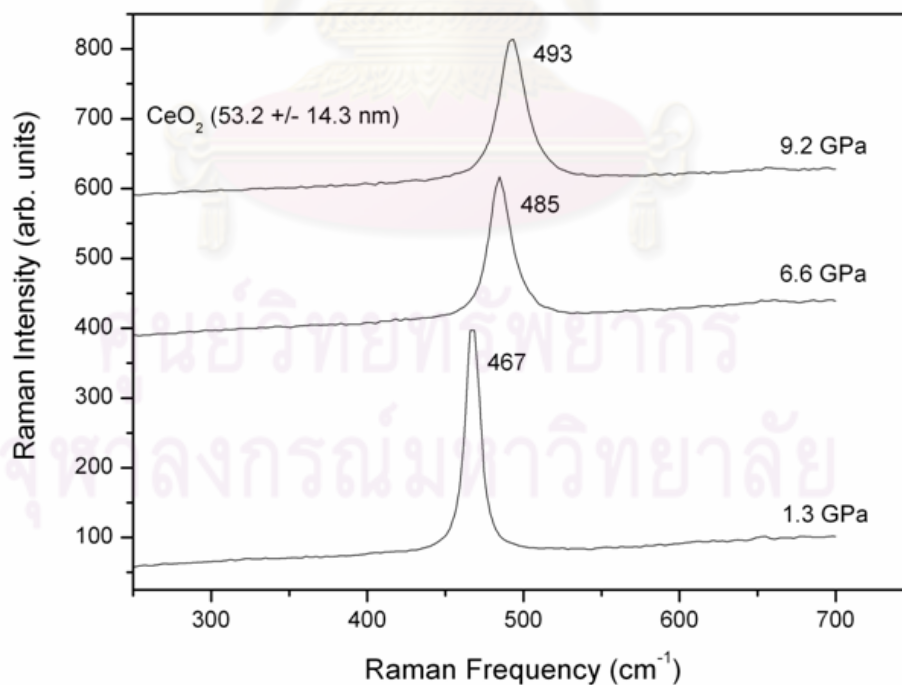


Fig. 2. The first order Raman peaks of CeO_2 (53.2 ± 14.3 nm) at three different pressures under room temperature. The Raman spectra were excited with the 632.8 nm line of an He-Ne laser. (Integration time of 80 seconds)

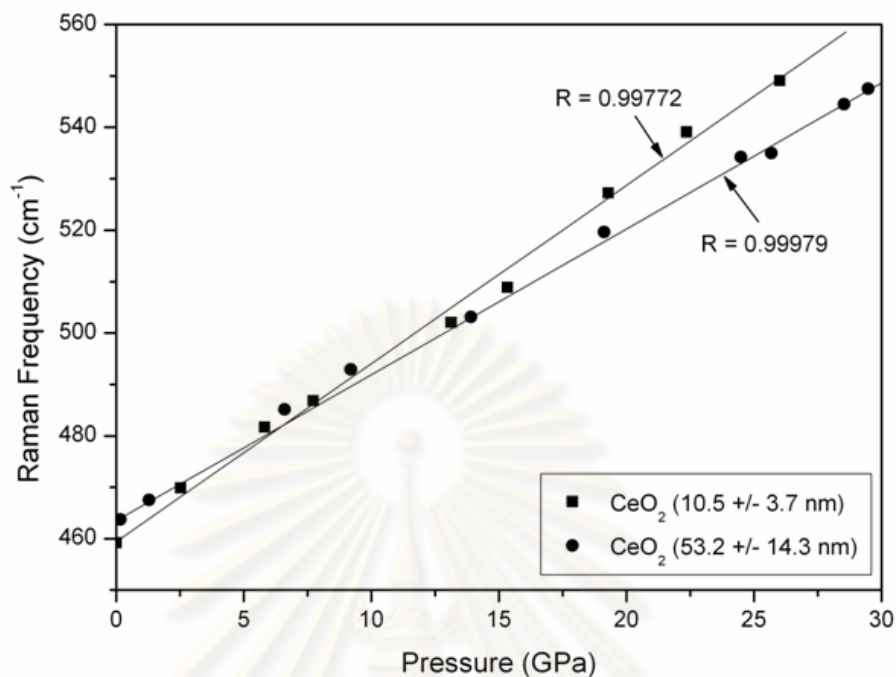


Fig. 3. The pressure dependence of the first order Raman peak in CeO₂ with particle size 10.5 nm and 53.2 nm at room temperature. R is the linear regression factor.

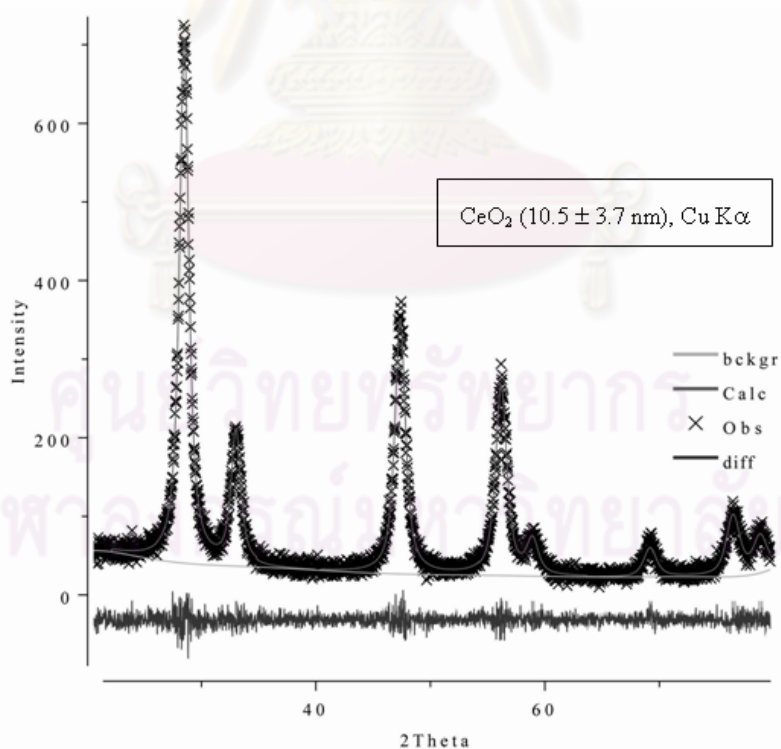


Fig. 4. The observed and calculated powder diffraction patterns of CeO₂ (10.5 ± 3.7 nm) after the completion of the combined Rietveld refinement. The data were collected from Bruker x-ray diffractometer in a step scan mode with a step $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ at ambient condition.

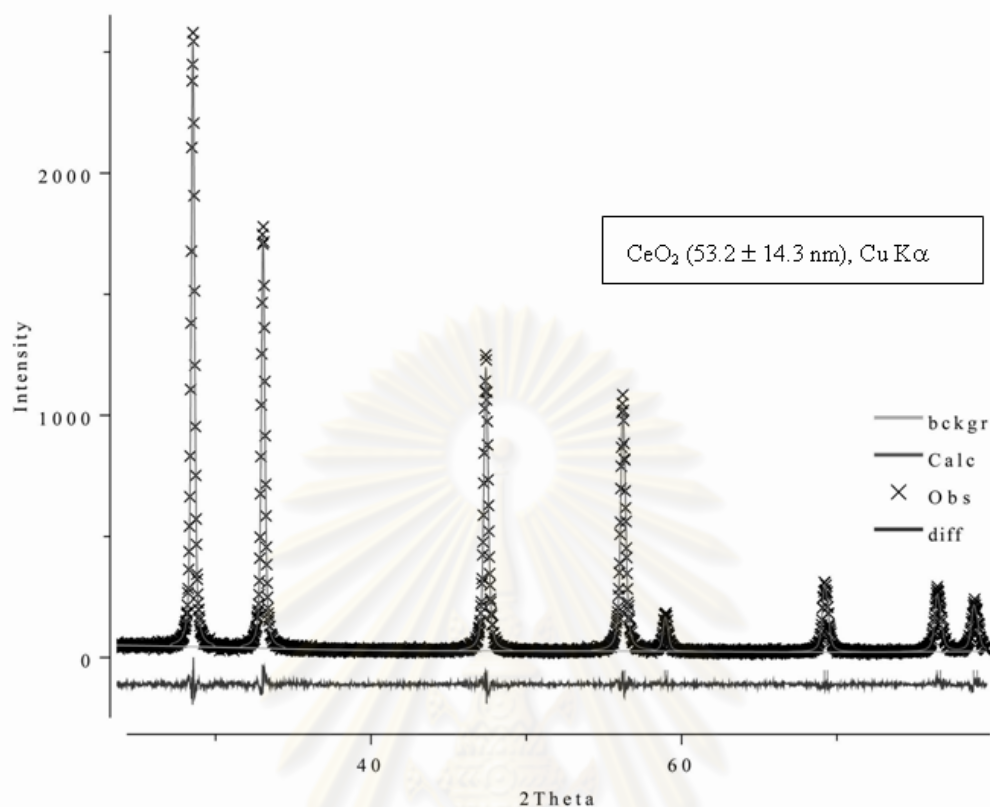


Fig. 5. The observed and calculated powder diffraction patterns of CeO_2 (53.2 ± 14.3 nm) after the completion of the combined Rietveld refinement. The data were collected from Bruker x-ray diffractometer in a step scan mode with a step $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ at ambient condition.

Table 1. The first order Raman peak with difference particle sizes at ambient condition.

Average particle size	The first order Raman peak (cm^{-1})	Lattice constant (\AA)	R_p	R_{wp}	R_{exp}
10.5 ± 3.7 nm ^a	460.62 ± 0.26 ^b	$5.43425(0)$ ^c	8.02%	11.23%	11.78%
36.8 ± 16.0 nm ^a	464.06 ± 0.03 ^b	$5.43159(5)$ ^c	7.82%	11.25%	11.34%
53.2 ± 14.3 nm ^a	464.01 ± 0.07 ^b	$5.43157(5)$ ^c	7.37%	10.79%	11.12%
533.3 ± 192.3 nm ^a	464.13 ± 0.01 ^b	$5.43053(5)$ ^c	8.23%	11.87%	10.89%
Bulk	465 ^d	5.411 ^e	-	-	-

^aThe average particle sizes were measured by using TEM.

^bThe first order Raman peak was obtained by fitting peaks with Pseudo-Voigtian function. They were collected by using Raman spectroscopy (NT-MDT, NTEGRA Spectra) at National Nanotechnology Center.

^cX-ray diffraction patterns were collected by using x-ray diffractometer (Bruker, D8-Discover) at Scientific and Technological Research Equipment Centre. They were refined by using Rietveld Refinement.

^dreference [9]

^ereference [17]

4. Conclusions

We studied the effect of nano particle sizes on high pressure Raman scattering in nanocrystalline CeO₂. The first order Raman frequency increases with increasing pressure. We found the first order Raman frequency decreases with decreasing particle size under ambient condition. The lattice constant increases with decreasing particle size. It is also caused by the decreasing particle size induced decrease of the first order Raman frequency. The lattice expansion can be explained by increasing molar fraction of oxygen vacancies with decreasing particle size.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Office of the National Research Council of Thailand, for financial support. X-ray diffraction facilities have been provided by Scientific and Technological research Equipment Centre and The National Synchrotron Light Research Institute (Public Organization). Raman Spectroscopy have been carried out at The National Nanotechnology Center and also at The Gem and Jewelry Institute of Thailand (Public Organization). T.B. acknowledges financial support from Thailand Research Fund contract number DBG5280002 and The Asahi Glass foundation. We are special thank to Dr. Wantana Klysubun, Ms. Valarak Saengsuwan, Mr. Komkilp Kotmool, and Mr. Rut Monotum for technical assistance.

References

1. E. Mamontov and T. Egami, *J. Phys. Chem. Solid* **61**, 1345 (2000).
2. T. Tschope, J. Y. Ying, and Y. M. Chiang, *Mater. Sci. Eng.* **A204**, 267 (1995).
3. M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **127**, 63 (2000).
4. R. Bene, I. V. Perczel, F. Reti, F. A. Meyer, M. Fleisher, and H. Meixner, *Sens. Actuator B71*, 36 (2000); U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner, *ibid.* **7**, 787 (1992).
5. G. Haas, J. B. Ramsey, and R. Thun, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 324 (1957).
6. S. Yabe, and T. Sato, *J. Solid. State. Chem.* **171**, 7 (2003).
7. L. Tye, and N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3081 (1994).
8. A. H. Morshed, M. Tomita, N. El-Masry, P. McLarty, N. P. Parikh, and S. M. Bedair, in *Epitaxial Oxide Thin Films II*, edited by D. K. Fork, J. S. Speck, I. Shiosaki, and R. M. Wolf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **401** (Material Research Society, Pittsburgh, 1996).
9. G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.* **B37**, 4250 (1988).
10. S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. B* **38**, 7755 (1988).
11. S. Rekhi and S. K. Saxena, *J. Appl. Phys.* **89**, 2968 (2001).
12. A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
13. H. E. Lorenzana, M. Bennahmias, H. Radousky, and M. B. Kruger, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3540 (1994).
14. V. Saengsuwan, Postgraduate Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, 2004.
15. H. K. Mao, P. M. Bell, J. Shaner, and D. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
16. F. Zhang, S. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 127 (2002).

17. Power Diffraction File, edited by W. F. McClune (JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1980).
18. W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride, *Phys. Rev. B* **48**, 178 (1993).
19. J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **64**, 245407 (2001).
20. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3440 (2000).
21. X. D. Zhou, and W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3512 (2001).
22. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **12**, 391 (1984).
23. A. Tschöpe, D. Schaadt, R. Birringer, and J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **9**, 423 (1997).



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จดหมายอิเล็กทรอนิกส์จากบรรณาธิการของ IJMPB ต้อนรับการตีพิมพ์ผลงานวิจัย

Date: Feb 23, 2010
To: "Thiti Bovornratanaraks" thiti.b@chula.ac.th
From: "Int. J. Mod. Phys. B (IJMPB)" ijmpb@wspc.com.sg
Subject: Your Submission

Ref.: Ms. No. JPB20072165R1
 EFFECT OF NANO PARTICLE SIZES ON HIGH PRESSURE RAMAN SCATTERING IN NANOCRYSTALLINE CERIUM DIOXIDE
 International Journal of Modern Physics B

Dear Dr. Bovornratanaraks,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in International Journal of Modern Physics B.

It was accepted on Feb 23, 2010

Comments from the Editor and Reviewers can be found below.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards

Editor IJMPB
 Journal Office
 International Journal of Modern Physics B

Comments from the Editors and Reviewers:

Reviewer #1:
 Although the authors misunderstood my comments, by

" However, there are some points raised by the reviewer which is not practical in our case (using Diamond anvil cell) to perform measurement and/or discuss with our existing data such as surface reconstruction. We hope that our revised manuscript is now provide sufficient details as well as physics behind our results."

In fact, compared with the bulk phase, surfaces of nano-crystals are normally different and play an important role in deciding the electronic and structural properties.

However, considering they have revised their manuscript by adding the explanation of this phenomenon, the comparison with some other reports, and some applications.

I suggest publishing their revised version.

Editor: Accept the article. Please also read the referee's comments.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพรมงคล จิมลิ้ม เกิดเมื่อวันที่ 1 ธันวาคม พ.ศ. 2520 ภูมิลำเนาอยู่ที่จังหวัดราชบุรี ปี พ.ศ. 2543 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เกียรตินิยมอันดับสอง) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปี พ.ศ. 2543 ถึง 2547 ทำงานตำแหน่งพนักงานวิชาการ บริษัท แกมมาโก้ (ประเทศไทย) จำกัด ปี พ.ศ. 2547 ถึง ปัจจุบัน ทำงานตำแหน่งครูวิชาการ สาขาวิชาฟิสิกส์ โรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์ (องค์การมหาชน) จังหวัดนครปฐม ทั้งนี้ได้ลาศึกษาต่อหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2549

การตีพิมพ์ผลงาน

P. Jimlim, T. Bovornratanaraks, W. Chaimayo, S. Pratontep.
Effect of nano particle sizes on high pressure Raman scattering in nanocrystalline cerium dioxide. International Journal of Modern Physics B. 2010 (to be published).

การนำเสนอผลงาน

25-27 เมษายน 2553

P. Jimlim, T. Bovornratanaraks, W. Chaimayo, S. Pratontep. Effect of nano particle sizes on high pressure Raman scattering and x-ray diffraction in nanocrystalline cerium dioxide. Siam Physics Congress 2010.

การฝึกอบรม

23 เมษายน – 4 พฤษภาคม 2550

Asean training course on using synchrotron radiation. National Synchrotron Radiation Center. Nakhon Ratchasima. 2007.