

รหัสโครงการ SUT1-105-58-12-22



รายงานการวิจัย

การศึกษาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด
Characterization of ferroelectrics materials with scanning probe
microscopy

ได้รับทุนอุดหนุนวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT1-105-58-12-22



รายงานการวิจัย

การศึกษาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Characterization of ferroelectrics materials with scanning probe microscopy

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ดร.วรสุม กุณทีกาญจน์

สาขาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นายปณิธาน ศรีบริบูรณ์

ได้รับทุนอุดหนุนวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2560

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2558 เป็นการเริ่มต้นการนำเครื่องมือวัดประเภทกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดมาใช้ศึกษาโดเมนฟอโรอิเล็กทริกของสารบิสมันส์ฟอร์ไรท์ ในเบื้องต้นผู้วิจัยใช้เวลาส่วนมากในการเตรียมอุปกรณ์ และหาปรากฏการณ์ที่น่าสนใจเพื่อนำมาศึกษาต่อ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจากผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลือ ดูแลเอาใจใส่เป็นอย่างดีจากหลาย ๆ ฝ่าย โอกาสนี้ ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.รัตติกอ ยิ้มนิรัญ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม่นศิริ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวัฒน์ มีวาสนา อ.ดร. สาโรช รุจิรวรรณ สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้กรุณาให้ข้อเสนอแนะ แก้ไข และให้แนวคิด ต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่สนับสนุนงบประมาณ และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิจัย

ดร. วรสม กุณทีกาญจน์

บทคัดย่อภาษาไทย

บิสมัทเพอร์ไรท์ (BiFeO_3) เป็นวัสดุ Multiferroic ที่มีสมบัติ Piezoelectric แต่ทว่ามี Polarization ค่าเพราะมีสารประกอบเจือปนและกระแสรั่วไหลสูง การเพิ่มขนาดของ Polarization ทำได้โดยการปรับปรุงโครงสร้างของผลึกด้วยการเจือโลหะหนักเข้าไปปรับกวมนโครงสร้างเดิมและลดโครงสร้างเจือปน งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างผลึก BiFeO_3 และคุณสมบัติ Piezoelectric ที่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณการเจือโลหะซามาเรียม สารตัวอย่าง $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 30$) ถูกเตรียมโดยวิธี Simple Co-Precipitation การทดลองนี้ใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ศึกษาโครงสร้างของผลึกและวิเคราะห์โครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวอย่าง BiFeO_3 ผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อเจือ Sm จะทำให้สารประกอบเจือปน $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ที่มีปะปนอยู่แล้วในตัวอย่าง BiFeO_3 ลดลง แต่เมื่อเจือ Sm มากจนถึง Morphotropic Phase Boundary (MPB) $\approx \text{Sm}15\text{mol}\%$ พบว่าโครงสร้างของ BiFeO_3 จะเปลี่ยนจาก Rhombohedral ($R3c$) ไปเป็น Orthorhombic ($Pnma$) ผลการศึกษา Ferroelectric Domain โดยใช้เทคนิค Piezoresponse Force Microscopy (PFM) ที่ผิววัสดุชี้ให้เห็นว่า โครงสร้าง Rhombohedral ($R3c$) ของ BiFeO_3 ทำให้เกิด Spontaneous Ferroelectric Domain และจากการหาค่าเฉลี่ย PFM-Amplitude ($\sim d_{33}$) โดยใช้เทคนิค PFM พบว่าบริเวณใกล้เคียงกับจุด MBP ค่า PFM Amplitude มีค่าเฉลี่ยมากที่สุดเท่ากับ $52\mu\text{V}$

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Bismuth ferrite (BFO) polycrystalline is one of the most studied and attractive multiferroic material; however low electrical polarization and sizable leakage current prevents its from realizing device applications. In this project, samarium (Sm) substituted BFO ceramics BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, prepared by a simple co-precipitation method is studied. The X-ray diffraction (XRD) patterns show that secondary phase, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, is suppressed when Sm doping amount is higher than 10%. A structural phase transition at 15% Sm-doping was confirmed by XRD and Le Bail refinement. The Piezoresponse Force Microscopy (PFM) is used to acquire an image of polarization amplitude and phase of ferroelectric domains. PFM images analysis demonstrated that average out of plane polarization amplitude increases as the Sm-doped into the material before diminishing at the phase transition at doping level 15% corresponding to the ferroelectric rhombohedral ($R3c$) phase transition to a orthorhombic phase ($Pnma$).

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	1
บทคัดย่อภาษาไทย	2
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	3
สารบัญ	4
สารบัญภาพ	6
สารบัญตาราง	7
บทที่ 1 บทนำ	1
ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
ขอบเขตของงานวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
สมมุติฐานของ SPALDIN (HILL)	4
โครงสร้างของ BiFeO_3	5
การเกิด PHASE TRANSITION ของ BiFeO_3 เนื่องจากอุณหภูมิ	5
PHASE TRANSITION ของโครงสร้าง BiFeO_3 เนื่องจากความดันและการเจือโลหะหนัก	6
งานวิจัยที่ศึกษาการเจือโลหะหนักใน BiFeO_3	6
FERROELECTRIC DOMAIN ของ BiFeO_3	8
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	10
ตัวอย่าง BiFeO_3 เจือโลหะหนัก SM	10
วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูล	10
วิธีการวิเคราะห์ข้อมูล	12
บทที่ 4 ผลการวิจัย	13

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	17
บรรณานุกรม	18
ประวัตินักวิจัย.....	21



สารบัญภาพ

รูปที่ 1 (a) – (b) รูปภาพแสดงเทคนิค Piezoresponse Force Microscopy (PFM)	11
รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์หัตถ์อย่างด้วยเทคนิค XRD (a) คือ XRD pattern ของสาร BiFeO ₃ ที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (Sm 0-15%mol) ผลการทดลองแสดงให้เห็น XRD Peak ของสารประกอบเจือปน Bi ₂ Fe ₄ O ₉ ที่ลดลงเมื่อเจือ Sm มากขึ้น ตัวเลขแสดงระนาบต่าง ๆ ของโครงสร้างหลักของ BiFeO ₃ สังเกตระนาบ 104 และ 110 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง Rhombohedral ที่มีอยู่ชัดเจนจนถึง 12.5% แต่ไม่พบที่ Sm 15% เพราะโครงสร้างเปลี่ยนไปเป็น Orthorhombic (b) แสดงการเลื่อนของพีค XRD เนื่องจาก “Chemical Pressure” จากการเจือ Sm แสดงให้เห็นว่า Strain ของผลึกเพิ่มขึ้น (c) แสดงขนาดของ Primitive cell ของโครงสร้างหลัก BiFeO ₃ ที่เป็นโครงสร้าง Rhombohedral ลดลงตามปริมาณของ Sm เจือเข้าไป	13
รูปที่ 3 ภาพผลการทดลองจาก PFM โดยแถบแสดงภาพ Topography เส้นประสีฟ้าเป็นเส้นที่ถูกวาดขึ้นเพื่อแสดงขอบเขตของ grain เพื่อใช้เปรียบเทียบกับภาพ PFM-Amplitude ภายใน grain จะมีโดเมนย่อยที่ถูกแบ่งด้วย Domain walls โดยโดเมนเหล่านี้เป็นโดเมนที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous Domain) นอกจากนั้นภาพ PFM-Amplitude ยังแสดงให้เห็นขนาดของ Polarization ของ Spontaneous Domain เหล่านี้ที่สูงขึ้นจากการเจือ Sm สังเกตว่า Spontaneous Domain ไม่เกิดขึ้นเมื่อโครงสร้างของ BiFeO ₃ เปลี่ยนจาก Rhombohedral (Space group R3c) เป็น Orthorhombic (Space group Pnma).....	15
รูปที่ 4 รูป (a) แสดง Normalized Intensity XRD-Peak แสดงให้เห็นความเข้มของระนาบ 104 และ 110 ที่สัมพันธ์กับปริมาณของผลึก BiFeO ₃ ที่เป็นโครงสร้าง Rhombohedral (Space group R3c)ที่กำลังลดลงและหายไปเกิดเป็นระนาบ 220 ของ Orthorhombic (Space group Pnma) (b) ค่าเฉลี่ยค PFM-Amplitude ซึ่งแปรผันตรงกับค่า d ₃₃ ของวัสดุ สถิติถูกเก็บจากการผลการเก็บภาพ PFM-Amplitude โดยเลือกพื้นที่แบบสุ่ม Error bar ที่แสดงในกราฟเป็นค่า Standard Error (SE) ที่คำนวณจากค่า Root Mean Square จากผลการเฉลี่ยนี้สังเกตว่า PFM-Amplitude เพิ่มขึ้นสูงถึง 52 μV ก่อนจะลดลงเหลือ 15 μV เมื่อโครงสร้างเปลี่ยนไป	16

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 แสดงผล Le Bail refinement, cell parameters, โครงสร้าง และ Space group ของโครงสร้างหลักและสารประกอบเจือปนที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง	14
--	----



บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

BiFeO_3 เป็นวัสดุ Multiferroic ที่แสดงสมบัติสองอย่างพร้อมกันคือ Ferromagnetic และ Ferroelectric สิ่งที่ทำให้ BiFeO_3 เป็นวัสดุที่น่าสนใจมากขึ้นไปอีกคือสมบัติเหล่านั้นเกิดที่อุณหภูมิห้อง แต่ทว่าวัสดุนี้เป็น Paraelectric และ Antiferromagnetic ทำให้การนำไปประยุกต์ใช้งานไม่เป็นที่ต้องการ นักวิจัยจึงพยายามศึกษาเกี่ยวกับเรื่องการปรับปรุงสมบัติของสารให้ BiFeO_3 มีสมบัติ Ferroelectric และ Ferromagnetic ในปี 1958 งานวิจัยของ Smolenskii's group (Optics, Allowance, and Spatial n.d.; Ozhagin et al. n.d.) ศึกษา BiFeO_3 แล้วพบว่าพวกเขาไม่สามารถปลูกผลึกให้มีความบริสุทธิ์ และนำไฟฟ้าต่ำสำหรับใช้ในการประยุกต์ใช้งานได้ สาเหตุของการนำไฟฟ้าของวัสดุมาจาก Oxygen vacancies และสารประกอบเจือปนที่เกิดจากโครงสร้างที่มี Fe แต่ด้วยความพยายามที่จะเอาชนะปัญหานี้ จึงมีแนวความคิดที่จะแก้ปัญหาเรื่องการนำไฟฟ้าด้วยการเจือไอออนเข้าไปแทนที่อะตอมในโครงสร้าง เพื่อลดสภาพนำไฟฟ้าและกำจัด Oxygen vacancies

ปัจจุบันมีงานวิจัยที่กำลังดำเนินไปอย่างต่อเนื่องและให้ความสนใจเรื่องการปรับปรุงสมบัติของ BiFeO_3 ดังนี้ รายงานจาก Ramesh's group ในปี 2003 แสดงให้เห็นว่าสามาถเตรียมวัสดุ BiFeO_3 ที่มีค่า Remnant Polarization, P_r สูงกว่าที่เคยพบมาก่อนหน้าถึง 15 เท่า (Wang et al. 2003) อีกทั้งยังมีสมบัติ Ferromagnetism ที่ดีขึ้นอีกด้วย (1.0 Bohr magneton per unite cell) ช่วงปี 2006-2007 มีรายงานการวิจัยที่ประสบความสำเร็จในการการเตรียมตัวอย่าง BiFeO_3 แบบคริสตัล (ปลูกผลึก) ใน (Lebeugle et al, 2007)(Lobo et al. 2007)(Cazayous et al. 2007) โดยตัวอย่างมี Intrinsic Polarization ที่สูงและมี Intrinsic Magnetization ที่ต่ำจนแทบจะเป็นศูนย์ งานวิจัยที่กล่าวมา เป็นส่วนหนึ่งที่สำคัญซึ่งผลักดันเรื่องการนำ BiFeO_3 ไปประยุกต์ใช้งานมีความเป็นไปได้มากขึ้น อีกทั้งงานวิจัยที่เกี่ยวกับ BiFeO_3 กลับมาเป็นที่สนใจอีกครั้งหนึ่ง

สมบัติ Piezoelectric ของ BiFeO_3 เป็นที่ต้องการในการนำไปใช้ในอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือวัสดุสามารถยืดหดตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกได้ การยืดหดนั้นเกิดจาก Polarization ของ Ferroelectric domain ที่ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอก ดังนั้นการยืดหดของวัสดุ จึงสามารถควบคุมได้โดยการใช้สนามไฟฟ้าภายนอก สมบัตินี้มีประโยชน์อย่างมากในการนำไปสร้าง อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ควบคุมระยะยืดหดในระดับนาโนเมตร ประสิทธิภาพการยืดหดของวัสดุเหล่านี้

นี้ชี้วัดได้ด้วยค่า d_{33} ซึ่งเป็นค่า Tensor ของวัสดุ วัสดุที่มีค่า d_{33} สูงและนิยมนำมาใช้ก่อนหน้าเป็น วัสดุที่มีตะกั่วผสมอยู่ (Pb-based) เช่น $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT และ $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ หรือ PMN-PT แต่ทว่าวัสดุที่มีตะกั่วผสมอยู่นั้นเป็นอันตราย ต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นคือเหตุผลหนึ่ง ที่ทำให้นักวิจัยพยายามผลักดันและพยายามปรับปรุงให้ BiFeO_3 มีสมบัติใกล้เคียงและสามารถนำมาทดแทน วัสดุแบบเดิมที่มีตะกั่วเจือปน อย่างไรก็ตามนักวิจัยพบว่า BiFeO_3 ที่เตรียมได้มักจะไม่บริสุทธิ์ และมีโครงสร้างเจือปนทำให้มีค่า d_{33} ต่ำ ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าจึงดำเนินต่อไปเพื่อปรับปรุงโครงสร้างของผลึก BiFeO_3 ให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น วิธีการหนึ่งที่สามารถทำได้คือ การเจือโลหะเข้าไปปรับกวณโครงสร้าง เดิมซึ่งจะทำให้พบเฟสเจือปนน้อยลง แต่การเจือโลหะหนักเข้าไปใน ปริมาณมากจะทำให้เกิด การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยสมบูรณ์และสูญเสียสมบัติการ Polarization จุดเปลี่ยนนั้นเรียกว่า Morphotropic Phase Boundary (MPB)

ในการเตรียมตัวอย่าง BiFeO_3 การเกิดโครงสร้างแปลกปลอมต่าง ๆ ที่ไม่ต้องการนั้นจะถูกศึกษา ควบคู่กับสมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้า โดยการเตรียมตัวอย่างโดยจะเริ่มจากสารตั้งต้นบริสุทธิ์สองตัวคือ Bi_2O_3 และ Fe_2O_3 ขั้นตอนที่สำคัญในการเตรียมสารตัวอย่างคืออุณหภูมิในการเผาให้เกิดโครงสร้าง ที่ต้องการ อุณหภูมิที่ใช้เผาจะสัมพันธ์กับโครงสร้างที่จะเกิดขึ้นระหว่าง Bi Fe และ O โดยแสดงออกมา เป็น Phase Diagram ของ Composition และ Impurities (Palai et al. 2007) อีกนัยหนึ่งของ Phase Diagram แสดงให้เห็นว่า Bismuth Ferrite มีแนวโน้มที่จะมีโครงสร้างเจือปนอยู่แม้จะน้อยแต่ ก็ยังไม่หมดไปและ โครงสร้างเจือปนเหล่านั้นจะกำหนดสมบัติของ Ferroelectric grain boundary อีกด้วย และ Impurities เหล่านี้สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Valant et al. 2007) และการวัดสมบัติทาง ฟอโรอิเล็กทริกไปพร้อม ๆ กับถ่ายภาพ Impurities เหล่านี้จะได้โดยใช้เทคนิค กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอย่างเช่น Piezoresponse Force Microscopy

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ต้องการวัดค่าเฉลี่ยของ Piezoresponse Force Amplitude ของ Ferroelectric Domain ที่ผิวของ Bulk ที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือโลหะหนัก Samarium (Sm)
2. ต้องการศึกษารูปร่างของ Polycrystalline BFO ที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) แลสังเกตการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction
3. อธิบายความสัมพันธ์ของ Piezoresponse Force Amplitude กับโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณการเจือโลหะหนัก Samarium (Sm)

ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาโครงสร้างของ Polycrystalline BFO ที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) และวัดค่า d_{33} โดยใช้เทคนิค Piezoresponse Force Microscopy (PFM) และใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึกและวิเคราะห์โครงสร้างหลักและสารประกอบเจือปน โดยจะมุ่งศึกษาโดเมนทางไฟฟ้าที่ระดับนาโนเมตร ด้วยการใช้เทคนิค PFM และเทคนิค XRD ควบคู่กันเพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของ Ferroelectric Domain และ Polarization ที่เปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างผลึกของ BiFeO_3

ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1. วัดค่าเฉลี่ยของ Piezoresponse Force Amplitude ของ Ferroelectric Domain ที่ผิวของ Bulk ที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือโลหะหนัก Samarium (Sm) และมีค่ามากที่สุดก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
2. สังเกตการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโครงสร้างของ Polycrystalline BFO ที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction และพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเนื่องจาก Chemical Pressure ของการเจือที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) ที่ปริมาณ Sm = 15mol%
3. Piezoresponse Force Amplitude สัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction และปริมาณการเจือโลหะหนัก Samarium (Sm) มีผลต่อโครงสร้าง Orthorhombic ($R3c$) ที่กำหนดขนาดของ Piezoresponse

บทที่ 2

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้อธิบายเนื้อหาเรื่องวัสดุ ferroelectric และสมบัติโดยทั่วไปของสาร BiFeO_3 เริ่มจากงานวิจัยเชิงคำนวณที่เปรียบเสมือนจุดเริ่มต้นของความสนใจในสมบัติ multiferroic ของวัสดุจำพวกออกไซด์ จนกลายมาเป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยเกี่ยวกับ BiFeO_3 และการเจือโลหะหนักเพื่อปรับปรุงโครงสร้าง จากนั้นจะกล่าวถึงผลที่ตามมาของการเจือโลหะหนัก โดยจะอธิบายเรื่องโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลังจากเจือโลหะหนัก และสิ่งที่กำหนดสมบัติ ferroelectric ของ BiFeO_3 ในส่วนสุดท้ายจะกล่าวถึงความสำคัญของ ferroelectric domain ที่กำหนดสมบัติของวัสดุ

สมมุติฐานของ Spaldin (Hill)

นักวิจัย Nicola Hill (ปัจจุบันเปลี่ยนชื่อเป็น Spaldin) ได้ตั้งข้อสังเกตเกี่ยวกับวัสดุที่มีสมบัติ Ferroelectric และ Magnetic ในวัสดุตัวเดียวกันว่าพบได้น้อยมากตามธรรมชาติ โดยปกติจะพบในวัสดุที่เป็น Transition-metal Oxide ที่มีโครงสร้างแบบ Perovskite (ABO_3) จากข้อสังเกตนี้ Spaldin จึงศึกษาโดยใช้วิธีคำนวณแบบ First-Principle เกี่ยวกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Perovskite ที่มีสมบัติ Ferroelectric (ตัวอย่างจำพวกเช่น Titanates) จากการคำนวณพบว่าอะตอมในตำแหน่ง B-site มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^0 (Filippetti and Hill 2002) และ Spaldin ตั้งสมมุติฐานว่าหากต้องการให้มีสมบัติ Magnetic ร่วมด้วยนั้นจะต้องทำให้อิเล็กตรอนในตำแหน่ง B-site มีการจัดเรียงแบบ d^j เมื่อ j มีค่าไม่เท่ากับ 0 ความคิดนี้ชี้ให้เห็นว่ามีสารประกอบออกไซด์อีกมากมาย ที่สามารถเปลี่ยนให้มีสมบัติแบบ Multiferroic ได้ ผลของการตั้งสมมุติฐานของ Spaldin(Hill) นั้นจึงผลักดันให้เกิดงานวิจัยหลายชิ้น ที่ต้องการจะปรับปรุงโครงสร้าง Perovskite (ABO_3) ของวัสดุจำพวกออกไซด์เพื่อเปลี่ยนให้มีคุณสมบัติ Multiferroic มาจนถึงปัจจุบัน

ในตอนแรกเริ่มของการเลือกศึกษาวัสดุ Ferroelectric แบบใดแบบหนึ่ง ควรต้องเริ่มจากการพิจารณา Mechanism ของการเกิดสมบัติ Ferroelectric ในวัสดุนั้นเสียก่อน เพราะสมบัติดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอมในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่นใน BaTiO_3 มี Ti เป็นอะตอม B-site และ Ba เป็นอะตอม A-site ในการเกิดสมบัติ Ferroelectric นั้น Ti ที่ B-site จะมีอิทธิพลต่อการ Polarization มากกว่า แต่ใน PbTiO_3 มี Ti เป็นอะตอม B-site และ Pb เป็นอะตอม A-site ในโครงสร้างนี้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของ Pb จะมีอิทธิพลต่อ Polarization มากกว่า (Cohen 1992) เช่นเดียวกันกับใน BiFeO_3 ที่อะตอม Bi ในตำแหน่ง A-site ซึ่งมีอิทธิพลต่อ Polarization มากกว่าเพราะ

อะตอม Bi มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ของ s^2 -orbital จากไอออน Bi^{3+} ดังนั้น BiFeO_3 จึงเกิด Polarization จากไอออนที่ตำแหน่ง A-site (Bi^{3+}) และเกิด Magnetization จากไอออนที่ตำแหน่ง B-site (Fe^{3+}) จากการคำนวณของ Spaldin สามารถใช้กับวัสดุที่มี Mechanism คล้ายๆกันตัวอื่นอีกเช่น $\text{Bi}(\text{Cr,Fe})\text{O}_3$ และ BiMnO_3

โครงสร้างของ BiFeO_3

โครงสร้างของ BiFeO_3 ที่อุณหภูมิห้องนั้นคือ Rhombohedral (Space group $R3c$) ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ perovskite ซึ่งมี unit cell parameter $a_{\text{rh}} = 3.965 \text{ \AA}$ และ มุม α_{rh} ประมาณ 89.3 - 89.4 องศา ที่อุณหภูมิห้อง และมีแกน Polarization ในแนว $[111]_{\text{pseudocubic}}$ (Moreau et al. 1971) ในอีกแง่หนึ่งโครงสร้างของ BiFeO_3 สามารถอธิบายได้โดยใช้ Reference Frame เป็นโครงสร้าง Hexagonal โดยมองว่า c-axis ของ Hexagonal ขนานกับเส้นทแยงมุมของโครงสร้างลูกบาศก์ Perovskite ยกตัวอย่างเช่น แกน $[001]_{\text{hexagonal}}$ ขนานกับ แกน $[111]_{\text{pseudocubic}}$ ดังนั้นก็จะได้ cell parameter ของ Hexagonal คือ $a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$ และ $c_{\text{hex}} = 13.90 \text{ \AA}$ เมื่อพิจารณาโครงสร้างในระดับ Unit cell และสังเกต Rotation angle ของ Oxygen ในโครงสร้าง Octahedral โดยปกติถ้าเป็น cubic perovskite ที่สมบูรณ์มุมนี้ควรมีค่าเป็น 0 องศา ในการวัดว่าอะตอมแต่ละตัวนั้นอยู่ในโครงสร้าง BiFeO_3 ได้ในสถานะเหมาะสมเพียงใดนั้นจะทำได้โดยอาศัยหลักการคำนวณของ Goldschmidt tolerance factor (Goldschmidt 1926) ซึ่งให้สมการว่า $t = (r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}}) / \sqrt{2}(r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}})$ เมื่อคำนวณออกมาแล้วจะพบว่า $t = 0.88$ เมื่ออัตราส่วนนี้น้อยกว่า 1 นั้นแสดงว่า Oxygen จะถูกบีบรัดให้อยู่ในโครงสร้าง ตำแหน่งของออกซิเจนที่ไม่สมดุลนี้เองทำให้มี Rotational angle รอบแกน $[111]$ ประมาณ 11-14 องศา และในพันธะ Fe-O-Fe มีมุมองประมาณ 154-156 องศา (Moreau et al. 1971) พันธะ Fe-O-Fe งอและหมุนได้ที่มุมน้อยๆนี้เองจะทำให้เกิดสภาพแม่เหล็กเพราะเกิดการซ้อนทับกันของ Orbital ของ Fe-O และยังเป็นที่มาของสมบัติแม่เหล็ก รวมถึงกำหนดทิศทางของโดเมนแม่เหล็กอีกด้วย

การเกิด Phase Transition ของ BiFeO_3 เนื่องจากอุณหภูมิ

การเตรียมสารประกอบ BiFeO_3 ทำได้โดยใช้สารตั้งต้นบริสุทธิ์สองตัวคือ Bi_2O_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วนที่เท่ากัน การเปลี่ยน Phase จาก α -Phase (Ferroelectric) ไปเป็น β -Phase (Paraelectric) ของ BiFeO_3 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 825°C โดย Phase Transition ของ BiFeO_3 ที่เกิดขึ้นเพราะอุณหภูมินี้มีสิ่งสำคัญที่เกิดขึ้นตามมาคือสมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปด้วย มีงานวิจัยที่ศึกษาปรากฏการณ์อย่างนี้ที่กล่าวมาข้างต้นใน BiFeO_3 โดยทำการทดลองเตรียมสารตัวอย่าง

จากการผสมสารตั้งต้น Bi_2O_3 และ Fe_2O_3 ในปริมาณที่เท่ากันและสังเกดผลลัพท์ที่ได้เมื่อเผาด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ผลการทดลองที่ได้เป็น Phase Diagram ของ BiFeO_3 และอภิปรายว่าในการเตรียมสารตัวอย่างมีแนวโน้มที่จะเกิด Parasitic Phase ขึ้นสูงเช่น BiFe_4O_9 หรือ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ซึ่ง Parasitic Phase ที่เกิดขึ้นจะทำให้อุณหภูมิที่ทำให้เกิด Phase Transition นั้นเปลี่ยนแปลงไปด้วย (Filippetti and Hill 2002) งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของการมีอยู่ของโครงสร้างเจือปน (Parasitic phase) ที่ส่งผลต่อสมบัติ Phase Transition

Phase Transition ของโครงสร้าง BiFeO_3 เนื่องจากความดันและการเจือโลหะหนัก

Pashkin (Pashkin et al. 2007) รายงานการเกิด Phase Transition เนื่องจากความดันที่อุณหภูมิห้องที่ความดัน 7.5-10 GPa จากการทดลองของเขารายงานว่าเกิด Pressure- induced Transition ของ BiFeO_3 ที่ประมาณ 10 GPa ทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไปจาก Rhombohedral($R3c$) ไปเป็น Orthorhombic- $Pnma$ ($Pbnm$) ต่อมา Palai et al (Palai et al. 2007) เสนอว่าการเกิด phase transition จากความดันนี้เป็นสิ่งเดียวกันที่เกิดขึ้นจากผลของอุณหภูมิ และสิ่งที่พบหลังจากเกิด Phase Transition นั้นคือควรจะเป็น β -phase BiFeO_3 (Paraelectric) อย่างไรก็ดีตามการเกิด Phase Transition ที่มาจากความดันนี้ไม่ได้ถูกยืนยันและเชื่อถือจนกระทั่ง Redfern et al (Redfern et al. 2009) ทำการทดลองและยืนยันการเกิด Phase transition ที่ 10 GPa อีกครั้งในเวลาต่อมา

วิธีการอื่นที่เสมือนการเพิ่มความดันให้กับโครงสร้างสามารถทำได้โดยการเจือโลหะเข้าไปในโครงสร้างนี้เป็นวิธีการแทนที่อะตอมภายในโครงสร้างด้วยไอออนที่มีประจุเท่ากันแต่มีขนาดอะตอมต่างกัน หรืออาจจะเรียกวิธีการนี้ว่าเป็นการสร้าง “Chemical Pressure” ไอออนที่นิยมนำมาแทนที่คือ La^{3+} สำหรับแทนที่ Bi^{3+} อย่างไรก็ดีตามขนาดของ La นั้นไม่ส่งผลทำให้เกิด Distortion Structure ชัดเจนมากนักเพราะมีขนาดใกล้เคียงกับ Bi มาก (1.16 และ 1.17 Å ตามลำดับ) แต่เมื่อแทนที่เข้าไปแล้วสิ่งที่ส่งผลชัดเจนคืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่แตกต่างกันและเหตุผลนี้เองการเจือ La จึงเสมือนกับการ “turn off” อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ในทำนองเดียวกันก็เสมือนการ “turn off” Ferroelectricity ด้วยเช่นกัน (Polomska, Kaczmarek, and Pajak 1974)

งานวิจัยที่ศึกษาการเจือโลหะหนักใน BiFeO_3

การเจือโลหะหนัก (Rare Earth) เข้าไปแทนที่อะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง A ของโครงสร้าง Perovskite (ABO_3) เมื่อโลหะที่ถูกเจือเข้าไปแทนที่ Bismuth (Bi) ด้วยขนาดอะตอมที่เปลี่ยนไป จะทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยว (Distorted-Perovskite) โดยคาดหวังว่าจะส่งผลให้ค่า Piezoelectric

Coefficient เปลี่ยนแปลง แต่ทว่าการเจือโลหะหนักเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติให้โครงสร้างหลัก BiFeO_3 ยังทำให้เกิดโครงสร้างแปลกปลอมที่ไม่พึงประสงค์เช่น $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, รวมถึงโครงสร้างแบบอื่นที่ไม่อยู่ในรูป Perovskite (ABO_3) เกิดขึ้น ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Hiroshi Uchida (Uchida et al. 2006) ที่ศึกษาผลการเจือโลหะหนักสองชนิดคือ La และ Nd ใน BiFeO_3 ซึ่งผลการทดลองพบว่าวัสดุมีค่า Piezoelectric Coefficient มากขึ้นและยังก่อให้เกิดสารประกอบแปลกปลอมในสารตัวอย่าง

งานวิจัยของ Diguez (Diguez et al. 2011) ใช้วิธีคำนวณศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับโครงสร้างของ BiFeO_3 ที่เกิดขึ้นได้เมื่อเจือโลหะหนัก โดยการจำลองผลึกของ BiFeO_3 แบบต่าง ๆ ที่เป็นไปได้เมื่อเจือ Sm และคำนวณหา Piezoelectric Coefficient ของโครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นได้เหล่านั้น พบว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นนั้นจะมีสมบัติ Ferroelectric ที่ต่างกัน เพราะฉะนั้นจึงให้ขนาดของ Polarization ที่ต่างกัน ยกตัวอย่างเช่น Polarization Magnitude ของ Space group $R3c = 90 \text{ C/m}^2$ และ Space group $Pnma = 0 \text{ C/m}^2$ จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าความบริสุทธิ์ของตัวอย่างจะส่งผลต่อ Piezoelectric Coefficient ของวัสดุ

ปริมาณการเจือโลหะหนักนั้นมีผลกับโครงสร้างที่เกิดขึ้นได้ของ Bi, Fe, และ O ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยที่ศึกษาปริมาณการเจือโลหะ Dysprosium(Dy) ใน BiFeO_3 ของ Khomchenko (Khomchenko et al. 2010) พบว่าการเจือโลหะหนักช่วยลดสารประกอบแปลกปลอม $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือเป็น 20 mol% เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ BiFeO_3 จาก Rhombohedral ($R3c$) ไปเป็น Orthorhombic ($Pnma$) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้ถูกเรียกว่าการเปลี่ยนโครงสร้างของเฟส (Phase-Morphotropic)

งานวิจัยของ Nalwa และ Garg (Nalwa, Garg, and Upadhyaya 2008) รายงานเกี่ยวกับสมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้าของ BiFeO_3 ที่เปลี่ยนไปเมื่อเจือโลหะหนัก Sm (Samarium) เน้นศึกษาวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อกำจัดโครงสร้างเจือปนที่ทำให้สมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้าแย่ง โดยทดลองเตรียมสารตัวอย่าง $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ โดยวิธี Solid-state-reaction จากสารประกอบตั้งต้น Fe_2O_3 , Bi_2O_3 และ Sm_2O_3 และมีการปรับเปลี่ยนค่าอุณหภูมิที่ใช้เผาสารตัวอย่างแบบ Calcination ซึ่งเป็นการเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่ไม่ต้องการออกไป ตัวอย่างที่ต้องการเตรียมขึ้นในการทดลองนี้มีสองกลุ่มคือ BiFeO_3 และ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ เพื่อเปรียบเทียบสมบัติก่อนและหลังการเจือ Sm วิธีการทดลองคือจะทำการเผาที่อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 250 จนถึง 800 องศาเซลเซียสเพื่อพิจารณาผลที่เกิดขึ้นต่อโครงสร้างแปลกปลอมในตัวอย่าง จากผลการทดลองพบว่า BiFeO_3 ที่ใช้อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเผาสารตัวอย่างแบบ Calcination เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ที่ใช้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเผาสารตัวอย่างแบบ Calcination เวลา 1 ชั่วโมง โดยหลังจากการเผาไม่พบสารประกอบเจือปนเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค

X-ray Diffraction จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าถ้าหากต้องการโครงสร้างที่บริสุทธิ์จะต้องพิจารณาการเตรียมตัวอย่างเป็นอย่างดี

งานวิจัยของ Ken *et al* (Kan *et al.* 2010) ศึกษาเรื่องการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตัวอย่าง BiFeO_3 ในรูปแบบฟิล์มบางเมื่อเจือโลหะหนักต่างชนิด (Sm, Gd, Dy) ผลการทดลองพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (Phase Transition) เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือโลหะไปจนถึงปริมาณหนึ่งซึ่งเรียกจุดเปลี่ยนนี้ว่า Morphotropic Phase Boundary (MPB) และยืนยันว่าสมบัติ Phase Transition ที่เกิดขึ้นจากการเจือโลหะหนักนี้เป็นสมบัติสากล (Universal Behavior) ของ BiFeO_3 และยังรายงานอีกว่าที่จุด MPB จะมีค่า Piezoelectric Coefficient ที่สูงก่อนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

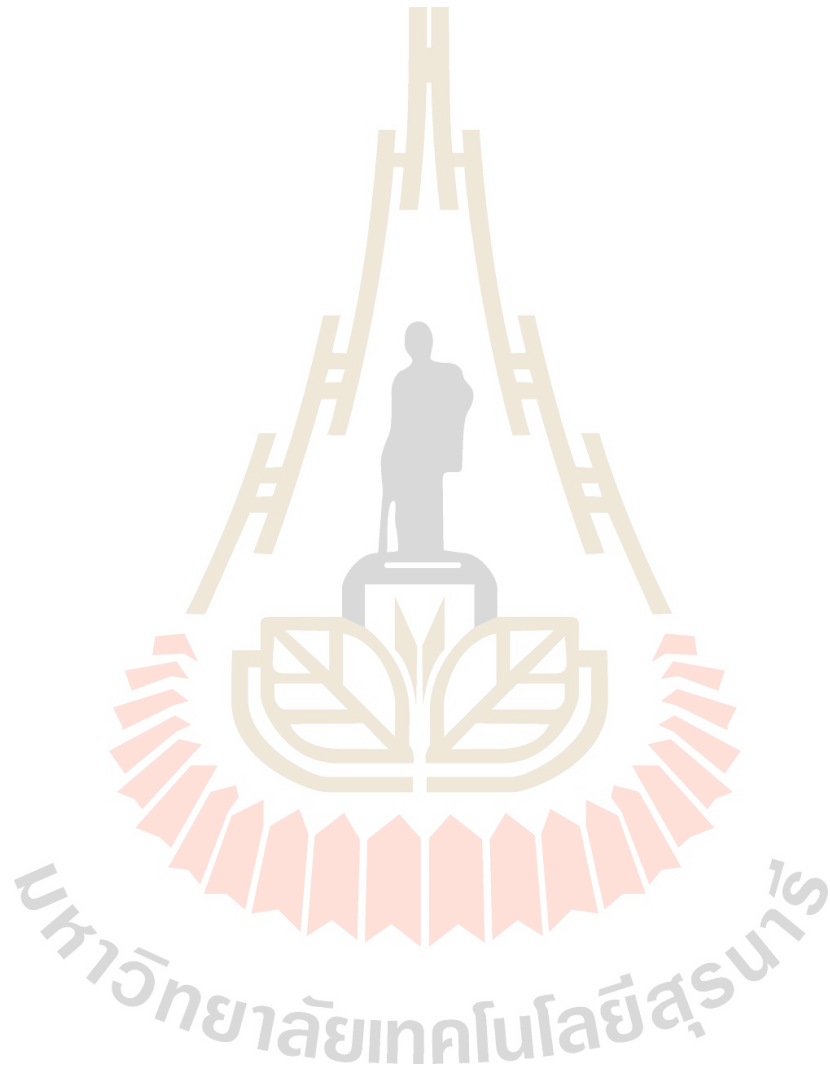
Ferroelectric Domain ของ BiFeO_3

สมบัติของวัสดุ Ferroelectric นั้นเปลี่ยนไปตามทิศทางการ Polarization ของโดเมนซึ่งสามารถควบคุมได้โดยสนามไฟฟ้าภายนอก เมื่อพิจารณา Ferroelectric Domain ขนาดของโดเมนนั้นขึ้นกับรูปแบบของวัสดุอีกด้วย เช่นใน Thin film โดเมนจะมีขนาดเล็ก ดังนั้นจะมีความหนาแน่นของโดเมนจะมากกว่าในรูปแบบ Bulk เมื่อ BiFeO_3 จึงให้ค่า Polarization ที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามในการทดลองนี้สนใจรูปแบบ Bulk ที่เป็น Polycrystalline เท่านั้น

เมื่อ BiFeO_3 มีโครงสร้าง Rhombohedral พิจารณา Polarization ของมันจะพบว่าสามารถชี้ไปตามแนวแท่งมุมทั้งแปดด้านของโครงสร้าง (Polarization ตามแกน $[111]_{\text{presudocubic}}$) ดังนั้นมีความเป็นไปได้ทั้งหมด 8 ทิศทาง แต่เมื่อพิจารณาเทียบตาม domain wall ที่แบ่งระหว่างโดเมนแล้วจะแบ่งออกได้เป็นสามแบบ ซึ่งเรียกตามมุมที่ทิศทางของ Polarization กระทบต่อกันระหว่าง domain wall คือ 71 109 และ 180 องศา

ขนาดของโดเมนใน Thin film นั้นจะแปรผันตามความหนาของ film ขนาดของโดเมนนั้นถูกศึกษา และพบว่าเป็นตัวกำหนดสมบัติวัสดุอย่างมากเช่น Ferroelectric (Mitsui and Furuichi 1953), Ferroelastic (Zheng 2004) และ Multiferroic (Daraktchiev, Catalan, and Scott 2008) จากการศึกษาเกี่ยวกับโดเมนพบว่าขนาดของโดเมนนั้นเป็นผลจากการแข่งขันกันระหว่างพลังงานที่ผิว (strain, depolarization, demagnetization) และยังส่งผลต่อสมบัติของ Domain wall ด้วย พลังงานของ Domain wall เป็นอัตราส่วนต่อขนาดของโดเมนและความหนาของวัสดุ มีความสัมพันธ์หนึ่งที่น่าสนใจจากการสังเกต Domain width, w และความหนาของ Thin film, d ซึ่งพบว่าเป็นไปตามสมการ $w=A\sqrt{d}$ เมื่อ A เป็นค่าคงที่ สมการนี้มาจากการทดลองของ (Chen *et al.* 2007) สามารถชี้ให้เห็นว่า

ความหนาของวัสดุนั้นส่งผลต่อ Domain ที่เกิดขึ้น ดังนั้นในการทดลองนี้ความหนาของ Bulk จึงเป็นตัวแปรควบคุม



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ตัวอย่าง BiFeO_3 เจือโลหะหนัก Sm

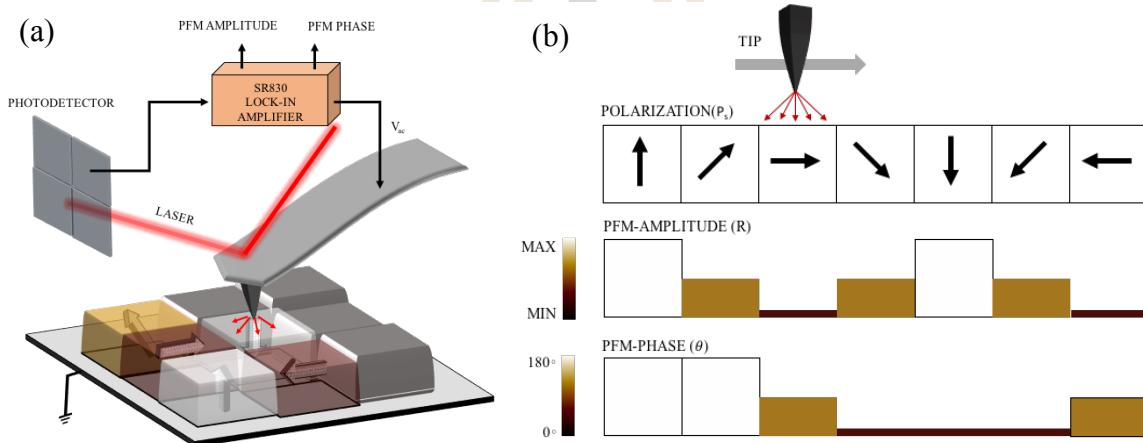
ผงนาโนของบิสมัทเพไรท์ที่เจือโลหะ Samarium, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 30$) ถูกเตรียมโดยวิธี Simple Co-Precipitation โดยเตรียมจากสารตั้งต้นสองชนิดคือ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ตามอัตราส่วนที่ต้องการ ขึ้นตอนแรก สารประกอบจะถูกผสมกันในน้ำปลอดประจุ (Deionization water) ที่อุณหภูมิห้องเพื่อเตรียมพร้อมสำหรับเป็นสารตั้งต้น จากนั้นเติม Nitric acid และ Poly-Ethylene Glycol (PEG) ลงในสารละลายตั้งต้น ในขณะที่ Stirring จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารละลายมีความหนืดคล้ายเจล ขึ้นต่อไปคือเติมแอมโมเนียให้เกิดการตกตะกอนและเติมจนกว่าการตกตะกอนจะเสร็จสมบูรณ์ จากนั้นล้างด้วยน้ำปลอดประจุประมาณ 5-6 ครั้งเพื่อชะล้างสารจำพวก Amine ออก ต่อมานำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นเผาแบบ Calcination ในอากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารที่เป็นผงละเอียด จากนั้นนำสารไปขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก (Bulk) โดยกำหนดความหนาของเม็ดสารเป็น 10 มิลลิเมตร และกดด้วยความดัน 200 MPa แล้วนำไปเผาขึ้นรูป (Sinter) ในอากาศปกติที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูล

การวิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างทำโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) โดยการทดลองนี้ใช้เครื่อง Bruker D2 ซึ่งมีแหล่งกำเนิดเป็น $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ในการวัดค่าดังต่อไปนี้ วัดมุมระนาบในช่วง 20-70 องศา ขยับมุมครึ่งละ 0.02 องศา จากนั้นนำผลการทดลองมาทำ Le-Bail refinement โดยใช้โปรแกรม TOPAS เพื่อหาค่า Cell parameters ของโครงสร้างต่าง ๆ ในตัวอย่างที่เตรียมได้

การศึกษา Ferroelectric Domains ที่ผิวของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปเป็นเม็ดจะใช้เทคนิค Piezoresponse Force Microscopy (PFM) ในการทดลองนี้ใช้เครื่องมือจาก Park AFM model XE-120 (รูปที่ 1) แสดงหลักการทำงานของ PFM ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีพื้นฐานอยู่บนกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด หรือ Scanning Probe Microscopy (SPM) ซึ่งเครื่องมือนี้ใช้หัวสแกนที่เรียกว่าแคนทิลิวเวอร์ (Cantilever) สแกนบนผิวตัวอย่างเพื่อเก็บข้อมูล แคนทิลิวเวอร์ที่ใช้ในเทคนิค PFM จะต้องมีสมบัตินำไฟฟ้าเพราะจะทำหน้าที่ปล่อยสนามไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ (Vac) ที่ความถี่ดำเนินการ (operating

frequency) ศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับที่ทราบความถี่แน่นอนจะถูกจ่ายจากเครื่อง Lock-in Amplifier ในขณะเดียวกันความถี่ดำเนินการก็ถูกใช้เป็นความถี่อ้างอิง (reference frequency) เพื่อตรวจจับการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าของ Ferroelectric domains ที่ผิววัสดุเช่นกัน การตอบสนองของ Ferroelectric domains คือเกิด Polarization และจะส่งผลให้ผิววัสดุยืดหดที่ความถี่ ดำเนินการการยืดหดส่งผ่านการสั่นของผิวตัวอย่างหรือเรียกว่า Piezo-response ไปยังแคนทิลิวอร์ ระบบแสงและตัวตรวจจับการสั่นของแคนทิลิวอร์จะส่งสัญญาณกลับไปให้ Lock-in Amplifier ความถี่ดำเนินการจะถูกตรวจจับและเก็บเป็นข้อมูลภาพที่เรียกว่า PFM-Amplitude และ PFM-Phase (b) แสดงการตีความสัญญาณภาพของ PFM ซึ่งสีของภาพ PFM-Amplitude และ PFM-Phase เมื่อเทียบกับแกนสีที่กำกับอยู่จะบ่งบอกขนาดและทิศทางของ Polarization ในแนว Out-of-plan (OOP) ตามลำดับ



รูปที่ 1 (a) – (b) รูปภาพแสดงเทคนิค Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

การทดลองนี้ใช้แคนทิลิวอร์ที่ทำจากซิลิกอนเคลือบด้วย แพลตตินัม (Pt-coated) มีค่าคงที่สปริง 17 N/m และมี Resonance Frequency 70 kHz สำหรับเครื่อง Lock-in Amplifier โดยใช้โมเดล SR830 Lock-in Amplifier และตั้งค่าการทดลองดังต่อไปนี้ ให้ความต่างศักย์กับแคนทิลิวอร์ $V_{ac} = 2.5$ V มุมเฟส $\Phi=0$ องศา ที่ความถี่ดำเนินการ 17 kHz การเก็บข้อมูลของ Lock-in Amplifier ใช้ค่า Time constant (τ) = 10 ms ตัวอย่างจะถูกติดอยู่กับแผ่นโลหะด้วยกาวเงิน (กาวนำไฟฟ้า) และต่อกับ ground การวิเคราะห์ข้อมูลภาพ ที่ได้จากเทคนิค PFM จะใช้โปรแกรม XEI ซึ่งมาจาก ParkAFM เพื่อเก็บสถิติและหาค่าเฉลี่ยต่าง ๆ ข้อมูลภาพที่ได้จากการสแกนจะมีสามภาพ คือ Topography, PFM-Amplitude และ PFM-Phase โดยเราทราบว่าเมื่อโดเมนเกิด Polarization ในแนว Out of plan

ผิวของวัสดุจะยึดออกเป็นระยะ $\Delta z = d_{33}|V_{ac}|$ (Kalinin, Rar, and Jesse 2006) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะแสดงผลในภาพ Topography ส่วน Ferroelectric Domain จะแสดงในภาพ PFM ทั้งสองภาพ ซึ่ง PFM-Amplitude จะแสดงขนาดของ Polarization ของโดเมนทางไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับ $|d_{33} \cos(1\phi)|$ ส่วนภาพ PFM-Phase จะแสดงทิศทางของ Polarization โดยจะแสดงในช่วง 0-180 องศา สังเกตค่า PFM-Amplitude จะแปรผันตรงกับค่า d_{33} ของวัสดุ ซึ่งกำหนดสมบัติ Piezoelectricity

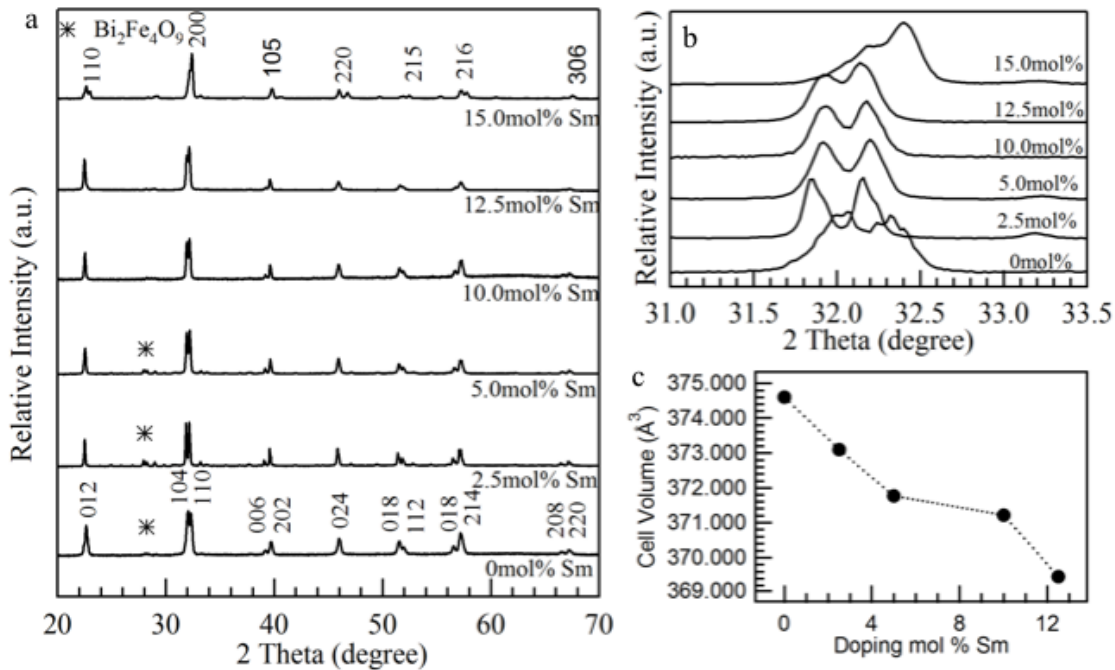
วิธีการวิเคราะห์ข้อมูล

ในการทดลองนี้จะใช้วิธีการเชิงสถิติ (Cumming, Fidler, and Vaux 2007) เรื่องการสุ่มสำรวจพื้นที่ตัวอย่างในทางชีววิทยามาใช้กับการเก็บข้อมูลของเทคนิค PFM เพื่อหาค่า d_{33} ของวัสดุ โดยถือว่าข้อมูลที่สุ่มวัดมาได้เป็นตัวแทนของพื้นที่ผิวทั้งหมดของวัสดุ การเก็บข้อมูล PFM-Amplitude จะเป็นไปแบบสุ่มบนผิวของวัสดุเพื่อหาค่าเฉลี่ย d_{33} ดังจะยกตัวอย่างต่อไปนี้ อาทิเช่นตัวอย่าง BiFeO_3 ที่เจือ Sm 10% จะถูกสุ่มสแกนจำนวน 10 ภาพโดยแต่ละภาพจะถูกคำนวณค่าเฉลี่ย PFM-Amplitude โดยใช้วิธีค่าเฉลี่ยกำลังสอง (Root Mean Square หรือ RMS) โดยใช้โปรแกรม XEI ดังนั้นจากภาพจำนวนสิบภาพ ($n=1,2,3,\dots,10$) จะได้ค่าเฉลี่ยเป็น $V_{\text{rms},1} V_{\text{rms},2} V_{\text{rms},3} \dots V_{\text{rms},10}$ จะนำมาหาค่า Standard Error (SE) เพื่อใช้เป็น Confident Interval ของข้อมูล ดังนั้นเงื่อนไขที่ใช้พิจารณาจำนวนการสุ่มก็คือจะหาค่าเพิ่มจำนวนการสุ่มเมื่อการสุ่มครั้งใหม่ให้ค่าเฉลี่ยของ PFM-Amplitude อยู่ในช่วง Confident Interval ($\pm SE$)

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 2 XRD-pattern บ่งบอกโครงสร้างที่เกิดขึ้นใช้ยืนยันว่าสารตัวอย่างคือ BiFeO_3 และมีสารประกอบเจือปนคือ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ รูปที่ 2(a) แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างหลักของ BiFeO_3 และ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ เมื่อเจือ Sm 2.5-12.5% ($x=0.25$ จนถึง $x=0.125$) นั้นมีโครงสร้างเป็น Rhombohedral (space group $R3c$) แต่เปลี่ยนโครงสร้างเป็น Orthorhombic (space group $Pnma$) เมื่อเจือ Sm 15% ($x=0.15$) และสารประกอบเจือปน $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ลดลงเมื่อเพิ่มการเจือ Sm รูปที่ 2(b) แสดงภาพขยายบริเวณระนาบ 104 และ 110 ของโครงสร้าง Rhombohedral (space group $R3c$) ให้เห็นการเลื่อนตำแหน่งของ XRD-pattern ไปทางซ้ายเมื่อมีการเจือ Sm เข้าไปแสดงว่ามี Compressive-Stress เกิดขึ้น เป็นผลมาจาก Sm ซึ่งมีขนาดเล็กเข้าไปแทนที่ Bi ที่มีขนาดใหญ่กว่า อีกทั้งยังส่งผลให้ Primitive cell มีขนาดเล็กลงดังที่แสดงในรูปที่ 2(c)



รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD (a) คือ XRD pattern ของสาร BiFeO_3 ที่เจือโลหะหนัก Samarium (Sm) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (Sm 0-15%mol) ผลการทดลองแสดงให้เห็น XRD Peak ของสารประกอบเจือปน $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ที่ลดลงเมื่อเจือ Sm มากขึ้น ตัวเลขแสดงระนาบต่าง ๆ ของโครงสร้างหลักของ BiFeO_3 สังเกตระนาบ 104 และ 110 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง

Rhombohedral ที่มีอยู่ชัดเจนจนถึง 12.5% แต่ไม่พบที่ Sm 15% เพราะโครงสร้างเปลี่ยนไปเป็น Orthorhombic (b) แสดงการเลื่อนของพีค XRD เนื่องจาก “Chemical Pressure” จากการเจือ Sm แสดงให้เห็นว่า Strain ของผลึกเพิ่มขึ้น (c) แสดงขนาดของ Primitive cell ของโครงสร้างหลัก BiFeO₃ ที่เป็นโครงสร้าง Rhombohedral ลดลงตามปริมาณของ Sm เจือเข้าไป

ผลการทำ Le Bail refinement แสดงใน

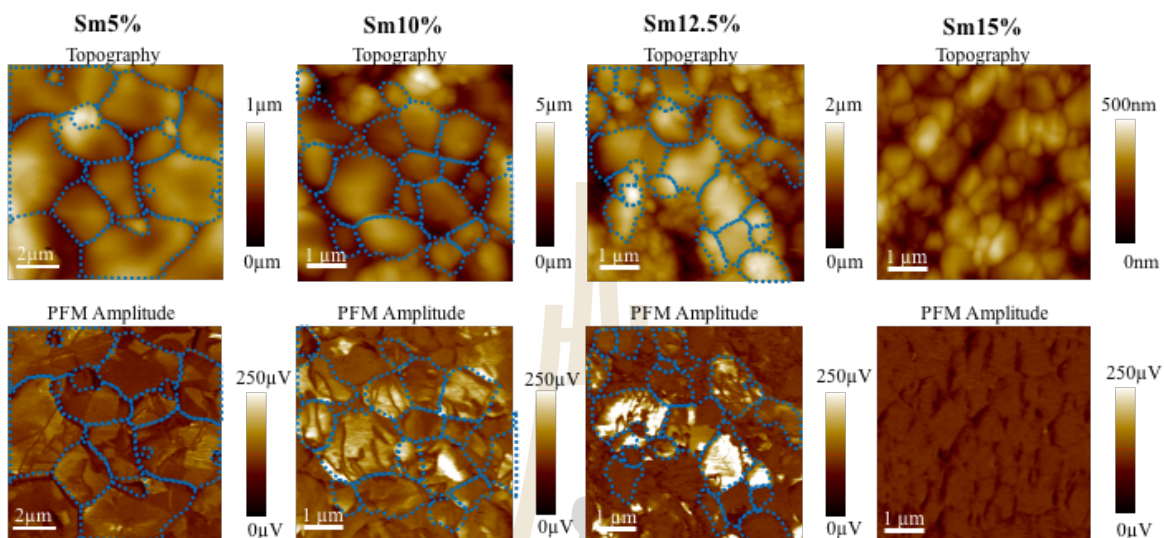
ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นโครงสร้างทั้งหมดที่พบใน สารตัวอย่าง สูตรโครงสร้าง, cell parameter และ Space-group ของโครงสร้าง ซึ่งสารประกอบเจือปน Bi₂Fe₄O₉ ยังคงมีอยู่ สังเกตว่าเมื่อปริมาณการเจือ Sm เพิ่มขึ้น BiFeO₃ เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง จะเห็นว่ามีผลลดลงของ cell parameter a, b และ c ส่งผลให้ Primitive cell volume ลดลงจนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและ Space group

ตารางที่ 1 แสดงผล Le Bail refinement, cell parameters, โครงสร้าง และ Space group ของโครงสร้างหลักและสารประกอบเจือปนที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง

Sample	Formula	Phase	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
BiFeO ₃ (Sm0%)	BiFeO ₃	Rhombohedral	<i>R3c</i>	5.5828	5.5828	13.8784	374.6032
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.9534	8.4534	6.124	411.7374
Bi _{0.75} Sm _{0.025} FeO ₃ (Sm2.5%)	BiFeO ₃	Rhombohedral	<i>R3c</i>	5.5764	5.5764	13.8544	373.0983
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.9659	8.4424	6.0035	403.7449
Bi _{0.75} Sm _{0.050} FeO ₃ (Sm5.0%)	BiFeO ₃	Rhombohedral	<i>R3c</i>	5.5719	5.5719	13.8271	371.767
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.955	8.4371	6.006	403.1072
	BiFeO ₃	Cubic	<i>I23</i>	10.1115	10.1115	10.1115	1033.8281
Bi _{0.75} Sm _{0.100} FeO ₃ (Sm10.0%)	BiFeO ₃	Rhombohedral	<i>R3c</i>	5.5716	5.5716	13.8084	371.2156
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.9843	8.3674	6.0697	405.50654
Bi _{0.75} Sm _{0.125} FeO ₃ (Sm12.5%)	BiFeO ₃	Rhombohedral	<i>R3c</i>	5.5643	5.5643	13.7788	369.4564
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.8807	8.4318	6.0062	399.1025
	BiFeO ₃	Cubic	<i>I23</i>	10.1754	10.1754	10.1754	1053.5464
Bi _{0.75} Sm _{0.150} FeO ₃ (Sm15.0%)	BiFeO ₃	Orthorhombic	<i>Pnma</i>	5.5421	7.6997	4.3771	229.4543
	BiFeO ₃	Orthorhombic	<i>Cmc21</i>	8.9331	11.0065	5.5383	544.5441
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombic	<i>Pbam</i>	7.8708	8.2785	6.0437	393.8022

ผลการทดลองจากเทคนิค PFM แสดงในรูปที่ 3 รูปภาพ PFM-Amplitude แสดงการเปลี่ยนแปลงของ Ferroelectric Domain บนผิววัสดุเมื่อปริมาณการเจือ Sm เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองหากสังเกตภายใน Domain wall จะพบว่าก่อนการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจะมี โดเมนย่อยที่อยู่ภายใน grain ปรากฏอยู่ ซึ่งเป็นโดเมนที่ให้ค่า PFM Amplitude สูงและโดเมนย่อยนี้

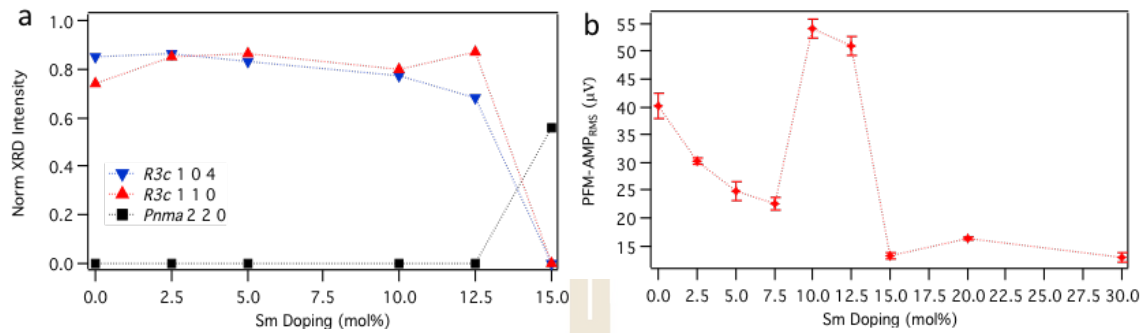
หายไปพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก Rhombohedral (Space group $R3c$) ไปเป็น Orthorhombic (Space group $Pnma$)



รูปที่ 3 ภาพผลการทดลองจาก PFM โดยแถวบนแสดงภาพ Topography เส้นประสีฟ้าเป็นเส้นที่ถูกวาดขึ้นเพื่อแสดงขอบเขตของ grain เพื่อใช้เปรียบเทียบกับภาพ PFM-Amplitude ภายใน grain จะมีโดเมนย่อยที่ถูกแบ่งด้วย Domain walls โดยโดเมนเหล่านี้เป็นโดเมนที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous Domain) นอกจากนั้นภาพ PFM-Amplitude ยังแสดงให้เห็นขนาดของ Polarization ของ Spontaneous Domain เหล่านั้นที่สูงขึ้นจากการเจือ Sm สังเกตว่า Spontaneous Domain ไม่เกิดขึ้นเมื่อโครงสร้างของ BiFeO_3 เปลี่ยนจาก Rhombohedral (Space group $R3c$) เป็น Orthorhombic (Space group $Pnma$)

ผลการวัดค่าเฉลี่ย PFM-Amplitude แสดงในรูปที่ 4(b) โดยค่าเฉลี่ยนี้คิดจากการสุ่มพื้นที่สแกน และหาค่าเฉลี่ยของ PFM Amplitude การเฉลี่ยจะใช้เป็นค่าเฉลี่ยแบบ RMS เพราะการสั้นของ Piezoresponse เป็นการตอบสนองแบบเดียวกันกับไฟฟ้ากระแสสลับ ผลการทดลองแสดงค่า PFM-Amplitude สูงที่ Sm10% และ Sm12% และลดน้อยลงมากอย่างมีนัยสำคัญที่ Sm 15% รูปที่ 4(a) แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดโดยการพล็อต XRD-Peak Intensity ของระนาบเมื่อเพิ่มการเจือจาก Sm 12mol% ไปเป็น Sm 15mol% ดังนั้น Morphological Phase Boundary (MPB) ของ

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ จึงมีค่าประมาณ 15mol%



รูปที่ 4 รูป (a) แสดง Normalized Intensity XRD-Peak แสดงให้เห็นความเข้มของระนาบ 104 และ 110 ที่สัมพันธ์กับปริมาณของผลึก BiFeO_3 ที่เป็นโครงสร้าง Rhombohedral (Space group $R3c$) ที่กำลังลดลงและหายไปเกิดเป็นระนาบ 220 ของ Orthorhombic (Space group $Pnma$) (b) ค่าเฉลี่ยค PFM-Amplitude ซึ่งแปรผันตรงกับค่า d_{33} ของวัสดุ สถิติถูกเก็บจากการผลการเก็บภาพ PFM-Amplitude โดยเลือกพื้นที่แบบสุ่ม Error bar ที่แสดงในกราฟเป็นค่า Standard Error (SE) ที่คำนวณจากค่า Root Mean Square จากผลการเฉลี่ยนี้สังเกตว่า PFM-Amplitude เพิ่มขึ้นสูงถึง $52\mu\text{V}$ ก่อนจะลดลงเหลือ $15\mu\text{V}$ เมื่อโครงสร้างเปลี่ยนไป

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าสารประกอบ BiFeO_3 ที่เตรียมได้มีโครงสร้าง Rhombohedral (R3c) และมีสารประกอบเจือปน คือ BiFe_4O_9 เมื่อเพิ่มการเจือ Sm ทำให้สารประกอบเจือปน BiFe_4O_9 ลดลง และ Primitive cell มีปริมาตรลดลง จนกระทั่งที่ Sm 15mol% โครงสร้างของ BiFeO_3 เปลี่ยนจาก Rhombohedral (R3c) เป็น Orthorhombic (Pnma) ดังนั้นสรุปว่า MBP \approx 15mol% ผลการศึกษา Ferroelectric Domain ที่ผิววัสดุโดยเทคนิค PFM พบว่า Spontaneous Domain เกิดขึ้นและหายไปพร้อมกับ Rhombohedral (R3c) และจากการคำนวณ Normalized XRD Intensity พบว่าการมีอยู่ของ Rhombohedral (R3c) ทำให้ PFM-amplitude มีค่าสูง ดังนั้นจึงทำนายว่าค่า d_{33} ของวัสดุจะมีค่าสูงเช่นกัน และจากการวัดค่าเฉลี่ยบริเวณใกล้จุด MBP พบว่าค่า PFM-Amplitude มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 52 μV

บรรณานุกรม

- Cazayous, M., D. Malka, D. Lebeugle, and D. Colson. 2007. Electric Field Effect on BiFeO₃ Single Crystal Investigated by Raman Spectroscopy. Applied Physics Letters 91(7):1-4.
- Chen, Y. B. et al. 2007. Ferroelectric Domain Structures of Epitaxial (001) BiFeO₃ Thin Films. Applied Physics Letters 90(7): 72907.
- Cohen, Ronald E. 1992. Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. Nature 358(6382):
- Cumming, Geoff, Fiona Fidler, and David L. Vaux. 2007. Error Bars in Experimental Biology. Journal of Cell Biology 177(1): 7–11.
- Daraktchiev, M., G. Catalan, and J. F. Scott. 2008. Landau Theory of Ferroelectric Domain Walls in Magnetolectrics. Ferroelectrics 375(1): 122–31.
- Diaguez, Oswaldo, O. E. Gonzalez-Vazquez, Jacek C. Wojde, and Jorge iguez. 2011. First-Principles Predictions of Low-Energy Phases of Multiferroic BiFeO₃. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 83(9): 1–13.
- Filippetti, Alessio, and Nicola A. Hill. 2002. Coexistence of Magnetism and Ferroelectricity in Perovskites. Physical Review B 65(19): 195120.
- Goldschmidt, V. M. 1926. Die Gesetze Der Krystallochemie. Die Naturwissenschaften 14(21): 477–85.
- Kalinin, Sergei V., Andrei Rar, and Stephen Jesse. 2006. A Decade of Piezoresponse Force Microscopy: Progress, Challenges, and Opportunities. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 53(12): 2226–51.
- Kan, Daisuke et al. 2010. Universal Behavior and Electric-Field-Induced Structural Transition in Rare-Earth-Substituted BiFeO₃. Advanced Functional Materials 20(7): 1108–15.
- Khomchenko, V. A. et al. 2010. Rhombohedral-to-Orthorhombic Transition and Multiferroic Properties of Dy-Substituted BiFeO₃. Journal of Applied Physics 108(7).
- Lebeugle, D. et al. 2007. Room-Temperature Coexistence of Large Electric Polarization and Magnetic

- Order in BiFeO_3 Single Crystals. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 76(2): 1–8.
- Lobo, R. P.S.M., R. L. Moreira, D. Lebeugle, and D. Colson. 2007. Infrared Phonon Dynamics of a Multiferroic BiFeO_3 Single Crystal. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 76(17): 1–4.
- Mitsui, Toshito, and Jiro Furuichi. 1953. Domain Structure of Rochelle Salt and KH_2PO_4 . Physical Review 90(2): 193–202.
- Moreau, J. M., C. Michel, R. Gerson, and W. J. James. 1971. Ferroelectric BiFeO_3 X-Ray and Neutron Diffraction Study. Journal of Physical Chemistry C 32: 1315–20.
- Nalwa, K. S., A. Garg, and A. Upadhyaya. 2008. Effect of Samarium Doping on the Properties of Solid-State Synthesized Multiferroic Bismuth Ferrite. Materials Letters 62(6–7): 878–81.
- Optics, Crystal, With Allowance, and F O R Spatial. Progress in Ferroelectricity. Science.
- Ozhogin, V I et al. “Ferroelectromagnets. Science.
- Palai, R. et al. 2007. The Beta Phase of Multiferroic Bismuth Ferrite and Its Beta-Gamma Metal-Insulator Transition. ArXiv: 1–11.
- Pashkin, a et al. 2007. “Pressure-Induced Phase Transitions in the Multiferroic Perovskite BiFeO_3 Studied by Far-Infrared Micro-Spectroscopy.” ArXiv.
- Polomska, M, W Kaczmarek, and Z Pajak. 1974. Electric and Magnetic Properties of $(\text{B}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ Solid Solutions. Phys. Stat. Sol. 23: 567.
- Redfern, S. A. T. et al. 2009. Structural Origin of the Metal-Insulator Transition of Multiferroic BiFeO_3 . ArXiv.
- Uchida, Hiroshi, Risako Ueno, Hiroshi Funakubo, and Seiichiro Koda. 2006. “Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Rare-Earth Substituted BiFeO_3 Thin Films.” Journal of Applied Physics 100(1).
- Valant, Matjaz, Anna-karin Axelsson, Neil Alford, and Polycrystalline Bifeo. 2007. Peculiarities of a

Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic. Society 19(October): 5431–36.

Wang, J et al. 2003. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. Science 299(5613): 1719–22.

Zheng, H. 2004. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. Science 303(5658): 661–63.



ประวัตินักวิจัย

ชื่อ **ดร. วรสม กุณทีกาญจน์**

Email: worasom@g.sut.ac.th

การศึกษา/คุณวุฒิ: ปริญญาเอก : 2556 Ph.D. Applied Physics, Stanford University, USA
 ปริญญาโท : 2552 M.Sc Applied Physics, Stanford University, USA
 ปริญญาตรี : 2549 Sc.B Physics with Magna Cum Laude, Brown University, USA

ตำแหน่งปัจจุบัน: อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติการทำงาน: 2556 - ปัจจุบัน

อาจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ชื่อ **นายปณิธาน ศรีบริบูรณ์**

การศึกษา/คุณวุฒิ: ปริญญาตรี : 2559 B.Sc. in Physics (Honors Program)
 Suranaree University of Technology, Thailand
 ปริญญาโท : 2559 M.Sc Physics
 Suranaree University of Technology, Thailand

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี