

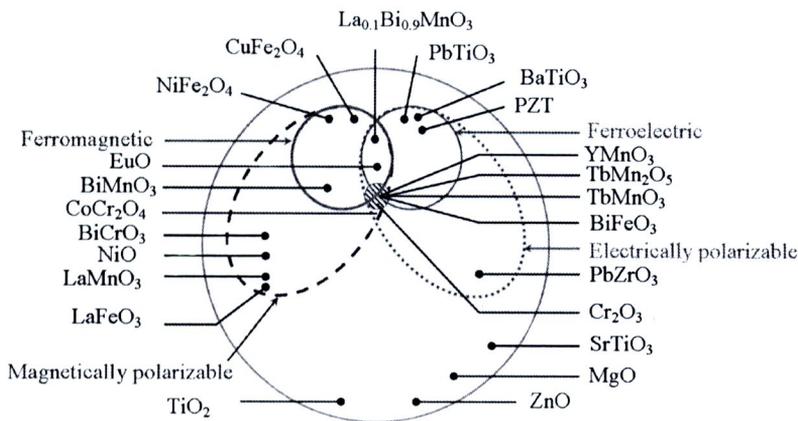
บทที่ 2

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก BiFeO_3 ที่รายงานในบทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วย ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก โครงสร้างวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก BiFeO_3 การศึกษาการเตรียมวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก BiFeO_3 ของกลุ่มวิจัยที่น่าสนใจ รวมทั้งรายละเอียดของการศึกษาการสมบัติทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก BiFeO_3

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกและวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร BiFeO_3

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic) เป็นวัสดุที่แสดงสมบัติควบคู่ (coupling) ภายในเฟสเดียว เช่น เฟอร์โรอิกอิเล็กทริก (ferroelectric) และแอนติเฟอร์โรอิกอิเล็กทริก (antiferroelectric) เฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) และแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetic) ซึ่งความสัมพันธ์ของวัสดุเหล่านี้แสดงดังภาพที่ 2.1 (Hill, 2000) จากสมบัติพื้นฐานที่น่าสนใจเหล่านี้ทำให้มีความสนใจที่จะนำเอาวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น Spintronics, Ferroelectric random access memories (FRAM), recoding devices และ magnetoelectric sensors (Eerenstein et al., 2006) เป็นต้น วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกชนิดแรกที่ได้รายงานเป็นวัสดุในกลุ่ม Boracites คือ $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ (Ascher et al., 1966) แต่เนื่องจากวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกมีน้อยในธรรมชาติ ภายหลังได้มีการเจือสารแม่เหล็กในวัสดุเพอโรสเฟอิตต์ เฟอร์โรอิกอิเล็กทริก เช่น Pb_2CoWO_6 และ $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$ (Brixel et al., 1988) เป็นต้น



ภาพที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างวัสดุเฟอร์โรอิกอิเล็กทริก และ เฟอร์โรแมกเนติก (ดัดแปลงจาก Scott et al., 2008)

แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุที่เจือด้วยสารแม่เหล็กเหล่านี้ยังมีสมบัติทางแม่เหล็กไม่ดีและแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ ทำให้มีงานวิจัยมากมายพยายามค้นหาวัสดุที่สามารถแสดงพฤติกรรมแบบคู่อวและสามารถแสดงพฤติกรรมได้ที่อุณหภูมิต้อง ซึ่งในปัจจุบันได้มีการค้นพบวัสดุที่สามารถแสดงพฤติกรรมแบบวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกหลายชนิด โดยสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มด้วยกันคือกลุ่มแรกคือกลุ่มของ RMnO_3 (เมื่อ R คือ Ho ถึง Lu และ Y เป็นต้น) เช่น HoMnO_3 มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีอุณหภูมิคู่อวเท่ากับ 875 K และอุณหภูมินีลเท่ากับ 72 K (Vajk et al., 2006) กลุ่มที่สองคือกลุ่มของ RMn_2O_5 (เมื่อ R คือ Pr ถึง Lu Bi และ Y เป็นต้น) เช่น TbMn_2O_5 มีโครงสร้างแบบบรอมโบฮีตรอลมีอุณหภูมิคู่อวเท่ากับ 36 K และอุณหภูมินีลเท่ากับ 41 K (Hur et al., 2004) และกลุ่มสุดท้ายคือกลุ่มของ BiBO_3 (เมื่อ B คือ Cu, Fe, Mn, Ni และ V เป็นต้น) เช่น BiMnO_3 และ BiFeO_3 เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่มี Mn^{3+} และ Fe^{3+} ทำหน้าที่แสดงสมบัติทางแม่เหล็กและมีไอออนของ Bi มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดแบบ $6s^2$ มีอิเล็กตรอนคู่เดี่ยวที่สามารถบิดตัวได้สูงภายในหน่วยเซลล์ (unit cell) ทำหน้าที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิกเล็กทริก (Mazumder et al., 2006)

ในปัจจุบันงานวิจัยส่วนใหญ่ได้มุ่งความสนใจไปที่วัสดุ BiFeO_3 เนื่องจากวัสดุนี้มีลักษณะที่น่าสนใจคือ อุณหภูมิคู่อวเท่ากับ 1123 K และ อุณหภูมินีลเท่ากับ 650 K ซึ่งสูงมากกว่าวัสดุที่สามารถแสดงพฤติกรรมแบบวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกอื่น ๆ ดังแสดงเปรียบเทียบในตารางที่ 2.1 โดยนักวิจัยได้คาดว่าวัสดุดังกล่าวนี้จะสามารถแสดงพฤติกรรมทางเฟอร์โรอิกเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกที่สูงด้วยเช่นกัน และจากรายงานวิจัยของ Wang et al. (2003) ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง BiFeO_3 ที่เตรียมโดยวิธี pulsed laser deposition (PLD) บน SrTiO_3 (100) มีค่า P_r เท่ากับ $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ที่ความถี่ 15 kHz และพบว่าสภาพแม่เหล็กตกค้าง (remanent magnetization, M_r) มีค่าสูงประมาณ $75 \text{ emu}/\text{cm}^3$ จากการรายงานพฤติกรรมดังกล่าวสามารถช่วยสนับสนุนแนวคิดข้างต้นของนักวิจัยได้เป็นอย่างดี และนอกจากนี้ยังมีงานวิจัยในกลุ่มของ Gao et al. (2007) ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่า วัสดุ BiFeO_3 สามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalytic material) เนื่องจากวัสดุ BiFeO_3 มีช่องว่างพลังงาน (band gap) ที่ต่ำประมาณ 2.5 eV ซึ่งสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนด้วยแสงเลเซอร์หรือแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ง่าย ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวนี้ ทำให้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งทางด้านการศึกษาสมบัติพื้นฐานและด้านการนำไปประยุกต์ใช้ด้านต่าง ๆ

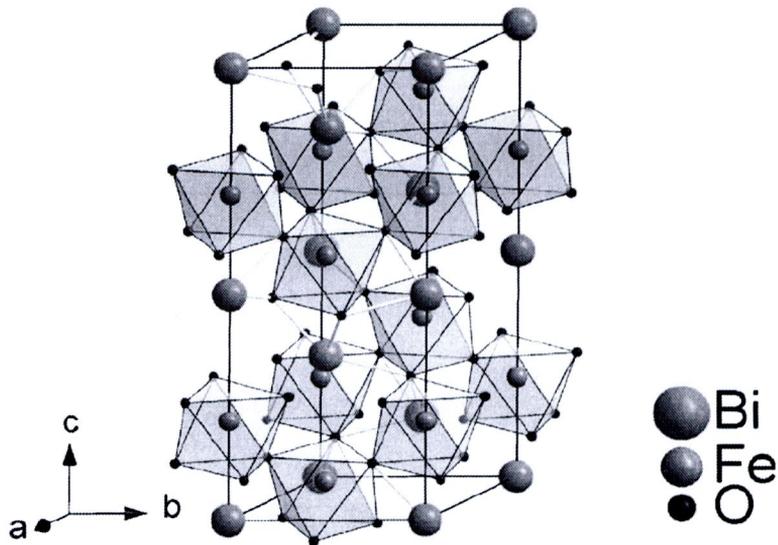
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างวัสดุที่สามารถแสดงพฤติกรรมแบบมัลติเฟอร์โรอิก

T_C = Transition (Curie) temperature, T_N = Neel temperature

| วัสดุ | สมบัติทางไฟฟ้า | สมบัติทางแม่เหล็ก | อุณหภูมิคูรี T_C (K) | อุณหภูมิเนล T_N (K) |
|--|----------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 178 | 363 |
| $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 387 | 143 |
| $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ | Ferroelectric | Weak ferromagnetic | 68 | 9 |
| $Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O_3$ | Antiferroelectric | Antiferromagnetic | 473 | 203 |
| $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 233 | 180 |
| BiFeO₃ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 1123 | 650 |
| BiMnO ₃ | Antiferroelectric | Ferromagnetic | 773 | 103 |
| YMnO ₃ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 913 | 80 |
| YbMnO ₃ | Ferroelectric | Antiferromagnetic/ Weak ferromagnetic | 983 | 87.3 |
| HoMnO ₃ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 873 | 76 |
| ErMnO ₃ | Ferroelectric | Antiferromagnetic | 833 | 79 |
| Ni ₃ B ₇ O ₁₃ I | Ferroelectric | Weak ferromagnetic | 64 | 64 |

(ดัดแปลงจาก Smolenskii et al., 1982)

วัสดุ BiFeO_3 เป็นวัสดุเฟสเดียวชนิดหนึ่งที่สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง วัสดุ BiFeO_3 ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1957 โดย Royen และ Swars จากผลการศึกษาโครงสร้างของ BiFeO_3 แบบผลึกเดี่ยวโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุ BiFeO_3 มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่บิดเบี้ยวเป็นรอมโบฮีดรอล (rhombohedrally distorted perovskite structure) มี space group เป็น $R3c$ โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters, a_c) เท่ากับ 5.63 \AA และมุมระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ α เท่ากับ 59.35° โดยค่าเหล่านี้คำนวณได้ที่ภายใต้อุณหภูมิห้อง ดังภาพที่ 2.2 (Lebeugle et al., 2007)

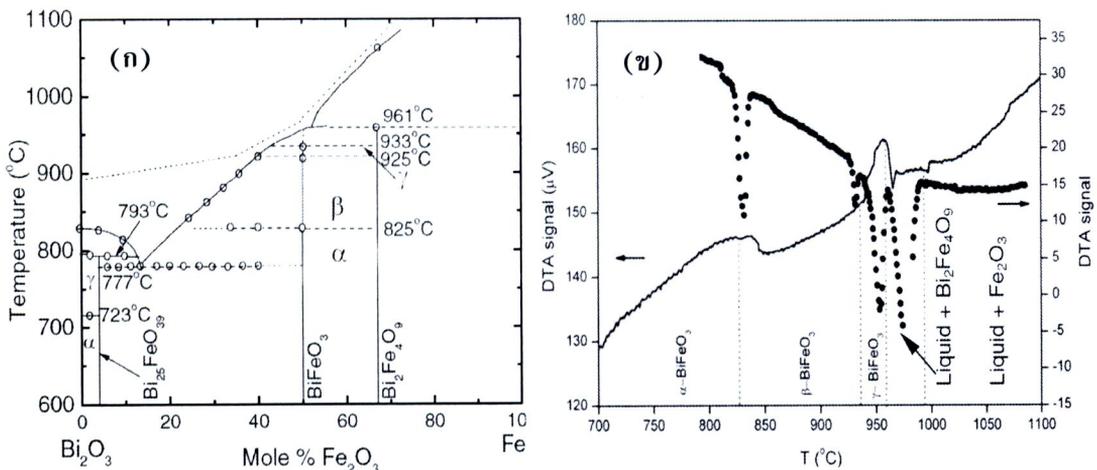


ภาพที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของ BiFeO_3 (Lebeugle et al., 2007)

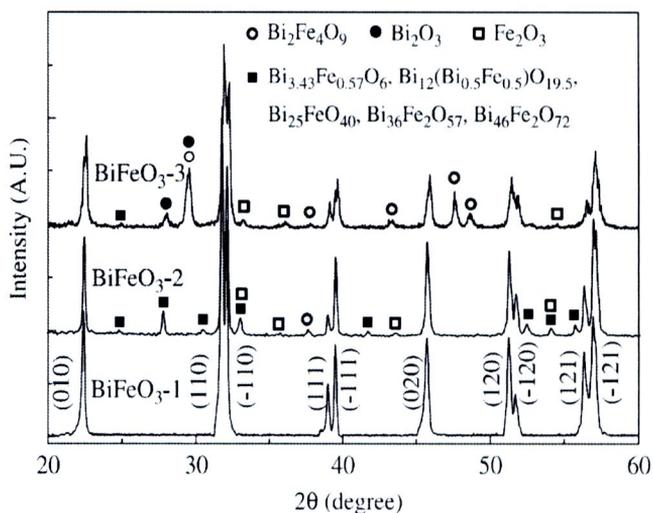
2.2 การศึกษาการเตรียมวัสดุ BiFeO₃

หลังจากที่ได้มีการค้นพบสาร BiFeO₃ ประมาณปี ค.ศ. 1957 ได้มีการพัฒนาประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ BiFeO₃ ให้มากยิ่งขึ้นตามลำดับ ซึ่งในการสังเคราะห์วัสดุผงวัสดุ BiFeO₃ สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น กระบวนการแบบปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction, SSR) กระบวนการซินเตอร์แบบรวดเร็ว (rapid liquid phase sintering, RLPS) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) กระบวนการแบบโซล-เจล (sol-gel) และกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salt) กระบวนการที่ได้รับความนิยมมากคือ กระบวนการโซล-เจล ซึ่งอาศัยเครื่องมือพื้นฐานที่สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบที่บริสุทธิ์และสัญญาณวิทยาที่ควบคุมได้ โดยมีตัวแปรที่ต้องควบคุมได้แก่ ตัวทำละลาย อัตราการผสม และ อุณหภูมิระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมี

Palai et al. (2008) ได้ทำการศึกษาสมดุลเฟสของระบบ Bi₂O₃ กับ Fe₂O₃ พบว่า ที่อัตราส่วนระหว่าง Bi₂O₃/Fe₂O₃ น้อยกว่า 1 สาร Bi₂O₃ ส่วนเกินทำให้เกิดเฟส Bi₄₀Fe₂O₆₃ แยกออกมา และหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า 820 °C ดังภาพที่ 2.3(ก) และจากกราฟ DTA (ดังภาพที่ 2.3(ข)) พบว่า ที่อัตราส่วนระหว่าง Bi₂O₃/Fe₂O₃ มากกว่า 1 สาร Bi₂O₃ ช่วยให้เกิดเฟส α -BiFeO₃ (แบบรอมโบฮีดรอล) และเปลี่ยนไปเป็น β -BiFeO₃ (แบบออร์โธโรมบิก) ระหว่างอุณหภูมิ 825-940 °C และเปลี่ยนไปเป็น γ -BiFeO₃ (แบบลูกบาศก์) ระหว่างอุณหภูมิ 940-960 °C และที่อุณหภูมิสูงกว่า 960 °C เกิดเฟส Bi₂Fe₄O₉ และหลอมเหลวสูงขึ้นไปดังภาพที่ 2.3(ข)



ภาพที่ 2.3 (ก) แผนภาพเฟสของระบบ Bi₂O₃ กับ Fe₂O₃ (ข) กราฟ DTA ของ BiFeO₃ (Palai et al., 2008)

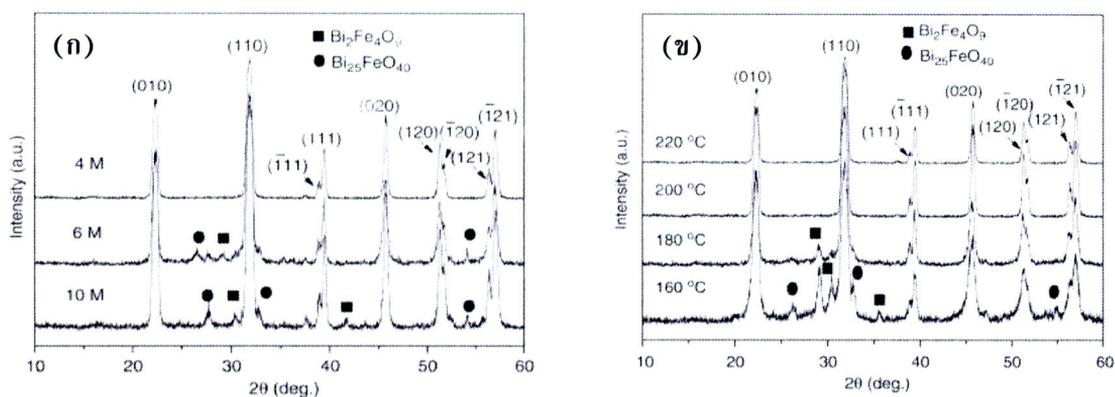


ภาพที่ 2.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BiFeO_3 เผาฉีกที่อุณหภูมิ 855°C เป็นเวลา 5 นาที (Yuan et al., 2006)

Yuan et al. (2006) ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนเฟสของ BiFeO_3 เตรียมด้วยวิธี RLPS โดยใช้ Bi_2O_3 และ Fe_2O_3 ที่มีขนาดเล็กและใหญ่กว่า $1\ \mu\text{m}$ ความบริสุทธิ์สูง (99.9 %) เป็นสารตั้งต้น เผาฉีกที่อุณหภูมิ 855°C เป็นเวลา 5 นาที อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ $100^\circ\text{C}/\text{s}$ โดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มคือ กลุ่ม BiFeO_3 -1 สารตั้งต้นที่ใช้มีขนาดเล็กกว่า $1\ \mu\text{m}$ ทั้งคู่ ซึ่งผลจากศึกษาด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าวัสดุ BiFeO_3 ที่สังเคราะห์ ไม่มีเฟสปลอมปนเกิดขึ้นเลยดังภาพที่ 2.4 และพบว่าสภาพความต้านทานของสารตัวอย่างมีค่าประมาณ $5 \times 10^{12}\ \Omega\text{cm}$ และกลุ่ม BiFeO_3 -2 สารตั้งต้นที่ใช้มีขนาดเล็กและใหญ่กว่า $1\ \mu\text{m}$ สลับกัน ซึ่งผลจากศึกษาด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าวัสดุ BiFeO_3 ที่สังเคราะห์ มีเฟสปลอมปนของเฟสเพอโรฟสไกต์อื่นๆ เช่น Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ และ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ และพบว่าสภาพความต้านทานของสารตัวอย่างมีค่าลดต่ำลงประมาณ $1 \times 10^{12}\ \Omega\text{cm}$ และสุดท้ายกลุ่ม BiFeO_3 -3 สารตั้งต้นที่ใช้มีขนาดใหญ่กว่า $1\ \mu\text{m}$ ทั้งคู่ ซึ่งผลจากศึกษาด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าวัสดุ BiFeO_3 มีลักษณะเช่นเดียวกับกลุ่ม BiFeO_3 -2 จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าวัสดุ BiFeO_3 ที่บริสุทธิ์สามารถเตรียมโดยวิธี RLPS ได้อย่างดีเยี่ยมและวัสดุที่ได้มีสภาพความต้านทานสูง แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าการเตรียมโดยวิธี RLPS นั้นยังขึ้นกับปัจจัยหลาย ๆ อย่างเช่น อนุภาคต้องมีขนาดเล็กมากกว่า $1\ \mu\text{m}$ และ อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ต้องมีค่าสูงมากกว่า $100^\circ\text{C}/\text{s}$

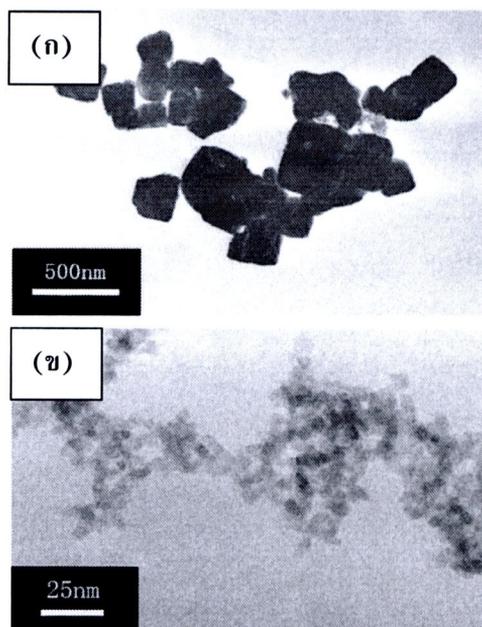
สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้มีการศึกษาดังนี้ Chen et al. (2006) ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 โดยใช้บิสมัทไนเตรด ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ไอรอนไนเตรด ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวมิเนอรัลไลเซอร์ (Mineralizer) โดยทำการผสมสารละลายในน้ำกลั่นปราศจาก

ไอออนปริมาณ 40 mL และเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสม ความเข้มข้น 4M, 6M และ 10M เติสละลายลงในเทปลอนและทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง นำตะกอนที่ได้กรองและล้างด้วยน้ำกลั่นผสมกรดแอสติก (acetic acid) เพื่อกำจัดเกลือที่ตกค้างอยู่ในตะกอน ทำการกรองตะกอนและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C ในอากาศ นำผงละเอียดที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยา ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 ที่ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ มีโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอลซึ่งสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS ไฟล์ เลขที่ 73-0548 ซึ่งผง BiFeO_3 ที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 6M และ 10M มีเฟสปลอมปนของเฟสเพอรอฟสไคต์อื่นๆ เช่น $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ และ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ขณะที่ผง BiFeO_3 ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 4M ได้เฟสเพอรอฟสไคต์ที่บริสุทธิ์ สำหรับขนาดของอนุภาคของทั้งสามความเข้มข้นมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดมากกว่า $5 \mu\text{m}$ และเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็น 160, 180, 200 และ 220 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เฉพาะที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 4M พบว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำ (160 และ 180 °C) มีเฟสปลอมปนของเฟสเพอรอฟสไคต์อื่นๆ เกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น (200 และ 220 °C) เฟสปลอมปนของเฟสเพอรอฟสไคต์อื่นๆ จะหายไปดังภาพที่ 2.5(ก)-(ข) และเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงเวลาของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2.5, 6 และ 25 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 200 °C พบว่า ที่เวลาในการสังเคราะห์ 2.5 ชั่วโมง จะมีเฟสปลอมปนของเฟสเพอรอฟสไคต์อื่นๆ แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น (6 และ 25 ชั่วโมง) เฟสปลอมปนของเฟสเพอรอฟสไคต์อื่นๆ จะหายไป



ภาพที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 (ก) ที่ความเข้มข้นของ KOH ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 220 °C และ (ข) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความเข้มข้นของ KOH เท่ากับ 4M (Chen et al., 2006)

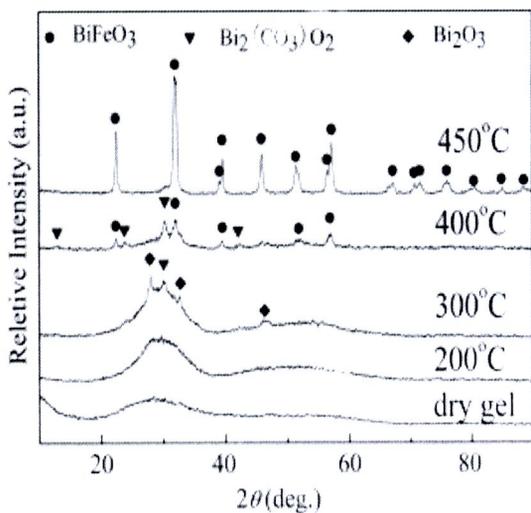
Wang et al. (2007) ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้บิสมาทไนเตรต, ไอรอนไนเตรต, โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารตั้งต้น โดยบิสมาทไนเตรตและไอรอนไนเตรตถูกทำละลายด้วยกรดไนตริก (nitric acid) เจือจาง ทำการตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 40 mL ความเข้มข้น 12M เติสละลายลงในเทปลอนและทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง ได้ตะกอนสีน้ำตาล กรองและล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเพื่อกำจัด NO_3^- และ K^+ และทำตามขั้นตอนเริ่มต้นอีกครั้ง แต่เติมโพแทสเซียมไนเตรตลงไปปริมาณ 0.01 mol เป็นตัวมีเนอราลไลเซอร์ แล้วนำผงละเอียดที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 ที่บริสุทธิ์ที่เตรียมโดยการเติมและไม่เติมโพแทสเซียมไนเตรตที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS ไฟล์ เลขที่ 86-1518 สำหรับผลการศึกษาขนาดของผง BiFeO_3 พบว่า ผงที่เตรียมโดยไม่เติมโพแทสเซียมไนเตรตมีขนาดของอนุภาคกว้างประมาณ 200 nm และหนาประมาณ 100 nm ส่วนผง BiFeO_3 โดยใช้โพแทสเซียมไนเตรตจะมีขนาดของอนุภาคเล็กลงเหลือประมาณ 5 nm ดังภาพที่ 2.6(ก)-(ข)



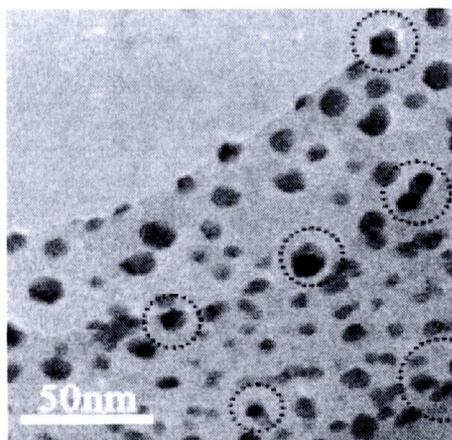
ภาพที่ 2.6 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน BiFeO_3 ที่เตรียมโดย
 (ก) ไม่เติมโพแทสเซียมไนเตรต (ข) เติมโพแทสเซียมไนเตรต
 (Wang et al., 2007)



Xu et al. (2007) ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยวิธี โซล-เจล จากปฏิกิริยาระหว่างบิสมีทไนเตรต, ไอร์รอนไนเตรต และพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol) เป็นสารตั้งต้น กรดอะซิติกและเอทานอล (ethanol) เป็นตัวทำละลาย โดยที่บิสมีทไนเตรต และไอร์รอนไนเตรต แยกกันทำละลาย แล้วนำสารละลายมารวมกันและปรับความเข้มข้น 0.05-0.2M ด้วยกรดอะซิติกและเอทานอล ทำการละลายอย่างสม่ำเสมอและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 1 สัปดาห์ จนเจลแห้ง นำผงละเอียดที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400-450^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ จะได้ออกไซด์ผสมตามที่ต้องการ นำผงละเอียดที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยา ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิ 200°C มีลักษณะเป็นอสัณฐานและเริ่มมีเฟสของสารประกอบเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ $300-400^\circ\text{C}$ เช่น BiFeO_3 , $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ และ Bi_2O_3 เป็นต้น และเมื่อทำการเผาอบที่อุณหภูมิ 450°C เฟสปลอมปนเหล่านั้นหายไปเหลือเฟส BiFeO_3 เพียงเฟสเดียวและมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลซึ่งสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS ไฟล์ เลขที่ 73-0548 ดังภาพที่ 2.7(ก) อนุภาคที่ได้มีลักษณะกระจายตัวกันดีและขนาดเล็กกว่า 50 nm ดังภาพที่ 2.7 (ข)



(ก)

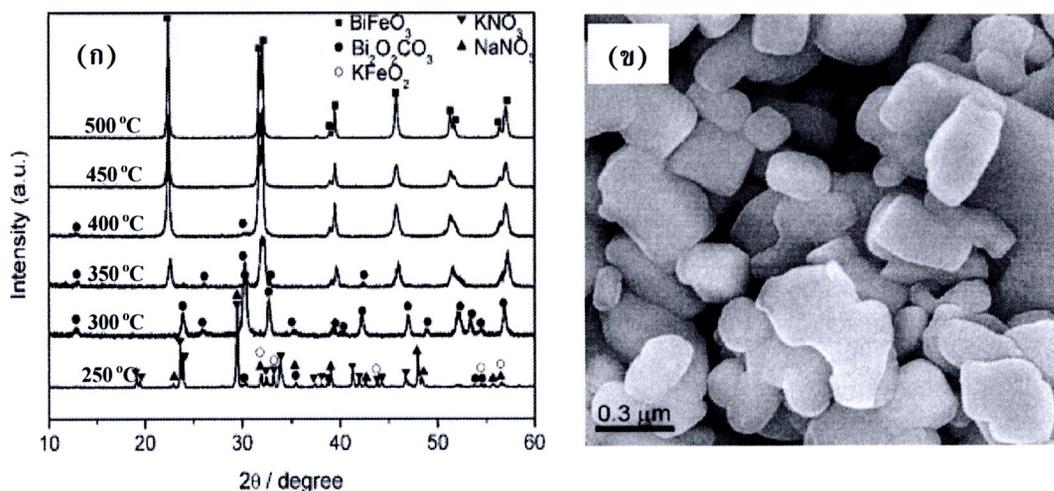


(ข)

ภาพที่ 2.7 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 ที่อุณหภูมิ $200-450^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ข) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน BiFeO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C (จุดวงกลมคือ เฟสปลอมปน) (Xu et al., 2008)



He et al. (2007) ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาค BiFeO_3 ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว จากปฏิกิริยาระหว่างบิสมีทไนเตรต, ไอร์รอนไนเตรต, โพแทสเซียมไนเตรตและโซเดียมไนเตรต (NaNO_3) เป็นสารตั้งต้น และกรดไนตริกและน้ำกลั่นปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยที่บิสมีทไนเตรต และไอร์รอนไนเตรต ทำละลายร่วมกันด้วย กรดไนตริก และ น้ำกลั่นปราศจากไอออน ทำการละลายอย่างสม่ำเสมอและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 1 สัปดาห์จนเจลแห้ง นำผงละเอียดที่ได้ไปรวมกับสารละลายเกลือที่มีส่วนผสมระหว่างโพแทสเซียมไนเตรตและโซเดียมไนเตรตในอัตราส่วน ผงสารตั้งต้นต่อสารละลายเกลือ 4/1 แล้วนำส่วนผสมที่ได้บดรวมกันในถ้วยอะลูมินาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำส่วนผสมที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $250\text{--}500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ จะได้ออกไซด์ผสมตามที่ต้องการ นำผงละเอียดที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างและสัณฐานวิทยา ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 2.8(ก)) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 2.8(ข)) พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิ $200\text{--}450^\circ\text{C}$ วัสดุผงยังมีเฟสปลอมปนของ $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ กับ Bi_2O_3 และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ $450\text{--}500^\circ\text{C}$ เฟสปลอมปนหายไปเหลือเฟส BiFeO_3 เพียงเฟสเดียวและมีโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอล สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS ไฟล์ เลขที่ 73-0548 ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่า $0.3\ \mu\text{m}$ ดังภาพที่ 2.8 (ก) - (ข)

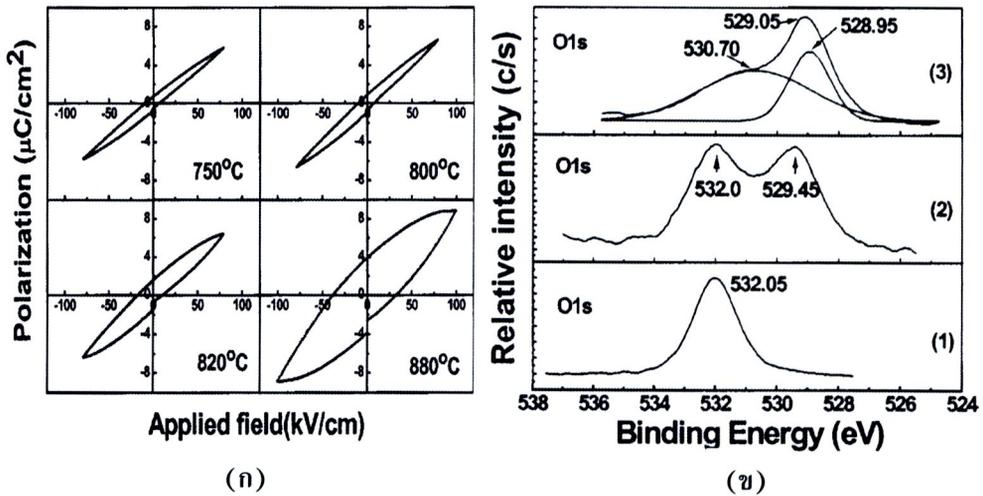


ภาพที่ 2.8 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 ที่อุณหภูมิ $250\text{--}500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ (ข) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค BiFeO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C (He et al., 2007)

2.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็กวัสดุผลึกเฟอร์โรอิก BiFeO_3

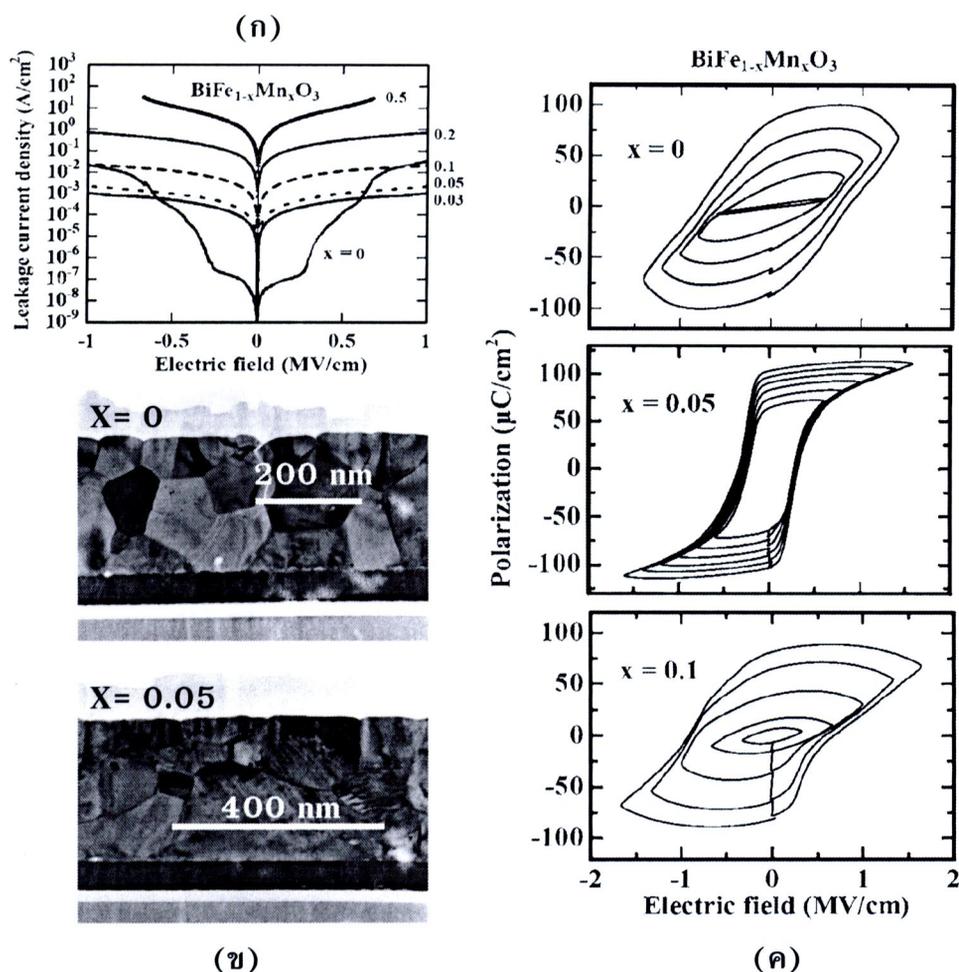
การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ BiFeO_3 ได้รายงานครั้งแรกในปี ค.ศ. 1970 โดยคณะวิจัยของ Teague et al. (1970) พบว่า วัสดุ BiFeO_3 แบบผลึกเดี่ยวมีค่า P_r เท่ากับ $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ในทิศทาง (100) และ $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ในทิศทาง (111) ภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำประมาณ 80 K จะเห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้มีค่าต่ำมากและต้องทำการวัดที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่ง Teague et al. (1970) ได้เสนอว่า การที่วัสดุที่เตรียมได้มีค่า P_r ต่ำนั้นเป็นผลอันเนื่องมาจากการรบกวนของกระแส ข้อบกพร่อง(defects) ของสารตัวอย่างและปริมาณสัมพัทธ์ไม่เหมาะสมเกิดขึ้นในวัสดุ ทำให้นักวิจัยในปัจจุบันมุ่งเน้นศึกษาการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์และช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็กให้สูงขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปนิยมแทนที่ด้วยธาตุต่างๆ ในตำแหน่ง Bi หรือ Fe และการผสมด้วยวัสดุเพอโรฟสไกต์อื่นๆ เช่น PbTiO_3 และ BaTiO_3 เป็นต้น

Wang et al. (2004) ได้ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของออกซิเจน โดยเปรียบเทียบการเตรียมวัสดุเซรามิก BiFeO_3 โดยวิธี SSR เผาผนึกที่อุณหภูมิ 880°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิธี RLPS เผาผนึกที่อุณหภูมิ 880°C เป็นเวลา 450 วินาที โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ $100^\circ\text{C}/\text{s}$ และใช้ Bi_2O_3 และ Fe_2O_3 บริสุทธิ์ 99.99% เป็นสารตั้งต้น พบว่า วัสดุที่เตรียมโดยวิธี SSR ไม่สามารถสังเกตเห็นวงวนฮีสเทอรีซิสสภาพอ้อมตัวที่อุณหภูมิห้องได้ ในขณะที่การเตรียมโดยวิธี RLPS สามารถสังเกตเห็นวงวนฮีสเทอรีซิสสภาพอ้อมตัวที่อุณหภูมิห้องได้โดยมีค่า P_r และ spontaneous polarization (P_s) เท่ากับ $8.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ และมีค่าสนามไฟฟ้าหักล้าง (coercive field, P_c) เท่ากับ $15 \text{ kV}/\text{cm}$ ดังภาพที่ 2.9(ก) ซึ่ง Wang et al. (2004) ได้เสนอว่า การที่วัสดุที่เตรียมโดยวิธี SSR ไม่สามารถสังเกตเห็นวงวนฮีสเทอรีซิสสภาพอ้อมตัวที่อุณหภูมิห้องได้นั้น มีสาเหตุเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนระหว่างการเผาผนึก ซึ่งยืนยันโดยใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนระหว่างการเผาผนึก ซึ่งแสดงให้เห็นได้โดยการสังเกตจำนวนยอดกราฟของพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่ง 532.0, 529.45 และ 528.95 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากวัสดุที่เตรียมโดยวิธี SSR พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนในระหว่างการเผาผนึก ที่แถบ $\text{O}1s$ มีหนึ่งยอดกราฟที่ตำแหน่ง 532.0 eV ดังภาพที่ 2.9(ข) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang et al. (2004) ซึ่งได้เสนอว่า การที่วัสดุที่เตรียมโดยวิธี RLPS สามารถลดปัญหาการสูญเสียออกซิเจนระหว่างการซินเตอร์ซึ่งเป็นสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสถานะประจุของเหล็กได้ ซึ่งยืนยันโดยใช้เทคนิค XPS พบว่า มีเปลี่ยนแปลงของยอดกราฟของพลังงานยึดเหนี่ยวทั้งออกซิเจนและเหล็กเกิดน้อยลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมโดยวิธี RLPS ช่วยลดปัญหาการสูญเสียออกซิเจนระหว่างการซินเตอร์ซึ่งเป็นสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสถานะประจุของเหล็กได้



ภาพที่ 2.9 (ก) แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสของ BiFeO_3 ที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) แสดงสเปกตรัมของการเปลี่ยนสถานะประจุในวัสดุเซรามิก BiFeO_3 โดยเทคนิค XPS (1) 800°C (RPLS) (2) 820°C (RPLS) (3) 880°C (SSR) (Wang et al., 2004)

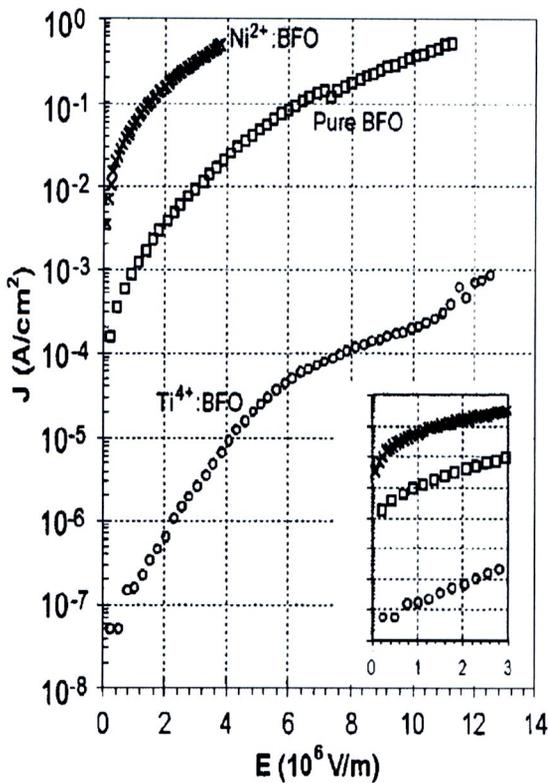
สำหรับการเจือด้วยไอออนที่มีประจุเท่ากันในวัสดุ BiFeO_3 มุ่งเน้นเพื่อเพิ่มความต้านทานให้ดีขึ้น ซึ่งมีรายงานผลการวิจัยหลายชิ้นได้รายงานไว้ เช่น Singh et al. (2006) ได้ศึกษาผลของการแทนที่ Fe ด้วย Mn จากการศึกษพบว่า ผลของการเจือด้วย Mn สามารถช่วยให้การรั่วไหลของกระแสภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีความเสถียรมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการรั่วไหลของกระแสยังคงมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือ Mn มากขึ้น และพบว่า การเจือ Mn ในปริมาณ 0.05 โมล สามารถพัฒนาสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุให้สูงขึ้นจาก P_r เท่ากับ $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เป็น $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และวงวนฮีสเทอรีซิสมีสภาพอ้อมตัวสูงขึ้นดังภาพที่ 2.10 ซึ่ง Singh et al. (2006) แสดงให้เห็นว่าการที่วัสดุมี P_r สูงขึ้นอันเนื่องจากการเจือด้วย Mn ทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นจาก 200 nm เป็น $1.4 \mu\text{m}$ ทำให้สามารถโพลาริซกับสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเจือ Mn ปริมาณมากขึ้น พบว่าวงวนฮีสเทอรีซิสมีสภาพอ้อมตัวน้อยลงด้วยเช่นกัน



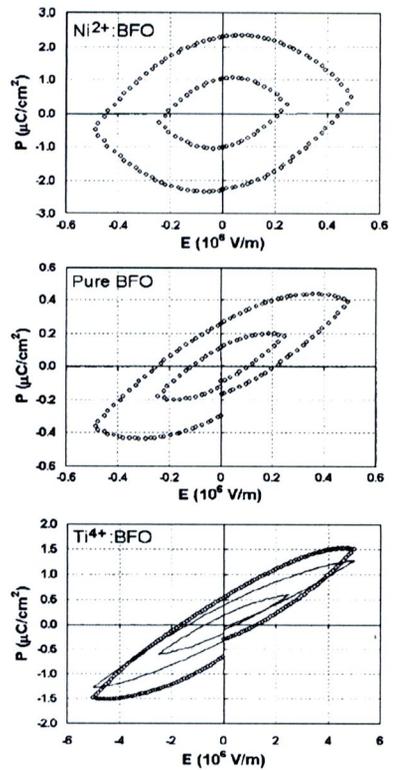
ภาพที่ 2.10 (ก) สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ BiFeO_3 (ข) ลักษณะและขนาดเกรนของฟิล์ม (ค) แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสของ BiFeO_3 เจือด้วย Mn ที่อุณหภูมิห้อง (Singh et al., 2006)

การแทนด้วยไอออนที่มีประจุแตกต่างจากประจุที่ถูกแทนที่ (aliovalent ion) ซึ่งโดยทั่วไป ถ้าสารที่เจือในวัสดุเพอรอฟสไกต์เป็น สารเจือตัวให้ (donor dopant) คือ สารที่มีประจุมากกว่า ไอออนที่ถูกแทนที่ที่จะต้องมีการชดเชยด้วยช่องว่างของแคทไอออน (cations vacancies) ในขณะที่ สารเจือตัวรับ (acceptor dopant) นั้นจะเป็นการแทนด้วยสารที่มีจำนวนประจุน้อยกว่าไอออนที่ถูกแทนที่และมีการชดเชยด้วยตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) (Moulson & Herbert, 2003) และจากรายงานของ Qi et al. (2008) ซึ่งศึกษาผลการเจือไอออนของธาตุ Ni^{2+} (0.69 \AA) และ Ti^{4+} (0.68 \AA) ในวัสดุ BiFeO_3 แบบฟิล์มบางโดยแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Fe^{3+} (0.64 \AA) ในโครงสร้าง พบว่า การเจือด้วย Ni^{2+} ในปริมาณ 0.02 โมล ทำให้การ

รั่วไหลของกระแสมีค่าสูงขึ้นประมาณ 2 เท่าของวัสดุ BiFeO_3 ที่ยังไม่มี การเจือภายใต้สนามไฟฟ้า 10 kV/cm ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนการเจือด้วย Ti^{4+} ในปริมาณที่เท่ากันสามารถลดการรั่วไหลของ กระแสลงประมาณ 3 เท่าของวัสดุ BiFeO_3 ที่ยังไม่มี การเจือภายใต้เงื่อนไขเดียวกันดังภาพที่ 2.11(ก) นั้นหมายความว่า การแทนด้วยธาตุที่มีประจุน้อยกว่าทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน มากขึ้น ในทางตรงกันข้ามการแทนด้วยธาตุที่มีประจุมากกว่าทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนลดลง ซึ่งสามารถสังเกตได้จากวงวนฮีสเทอรีซิสของวัสดุที่เจือด้วย Ni^{2+} พบว่ามีสภาพไม่อิมิตัวเมื่อ เปรียบเทียบกับวัสดุ BiFeO_3 ที่ยังไม่มี การเจือและเจือ Ti^{4+} ดังภาพที่ 2.11(ข)



(ก)



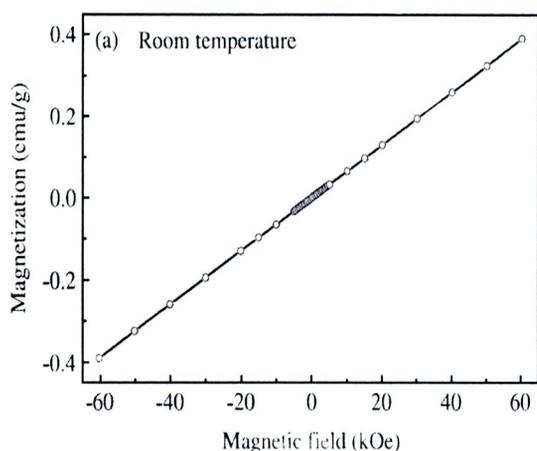
(ข)

ภาพที่ 2.11 (ก) สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ BiFeO_3

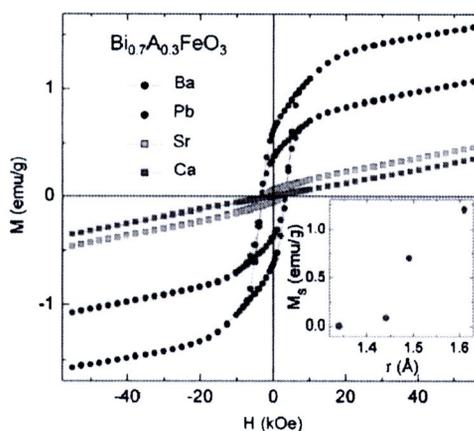
(ข) แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสของ BiFeO_3 เจือด้วย Ni^{2+} และ Ti^{4+} ที่อุณหภูมิห้อง

(Qi et al., 2008)

โดยทั่วไปวัสดุ BiFeO_3 แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Yuan et al., 2004) ดังภาพที่ 2.12(ก) ซึ่งไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์สปินทรอนิกส์ ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติทางแม่เหล็กให้ดียิ่งขึ้น จึงมักพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่นิยมเจือด้วยธาตุที่มีประจุต่างที่แตกต่างจากประจุที่ถูกแทนที่ในตำแหน่ง Bi ในวัสดุ BiFeO_3 ดังรายงานของ Wang et al. (2006) ได้รายงานการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ (เมื่อ x เท่ากับ 0.15, 0.25 และ 0.35) พบว่า การเจือด้วย Ba แทนที่ตำแหน่งของ Bi ในวัสดุ BiFeO_3 นั้นทำให้เกิดการก่อตัวของ Fe^{4+} ที่ตำแหน่งออกตะฮีดรอล (Octahedral) และ ช่องว่างของออกซิเจน ซึ่งการก่อตัวของ Fe^{4+} ที่ตำแหน่งออกตะฮีดรอลซึ่งโดยปกติมี Fe^{3+} ครอบครองอยู่ จึงทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง $\text{Fe}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ ซึ่งมีสปินแม่เหล็กสุทธิไม่เป็นศูนย์ส่งผลให้วัสดุ BiFeO_3 เจือด้วย Ba แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน ซึ่งเรียกอันตรกิริยานี้ว่า superexchange interaction ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Khomchenko et al. (2008) ที่ได้รายงานการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ BiFeO_3 เจือด้วย Ba, Pb, Sr และ Ca ที่มีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่า Bi โดยพบว่า วัสดุทั้งหมดแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน และมีค่ามากขึ้นเมื่อรัศมีไอออนใหญ่ขึ้นดังภาพที่ 2.12(ข)



(ก)



(ข)

ภาพที่ 2.12 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกเนไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ

(ก) แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกของวัสดุ BiFeO_3

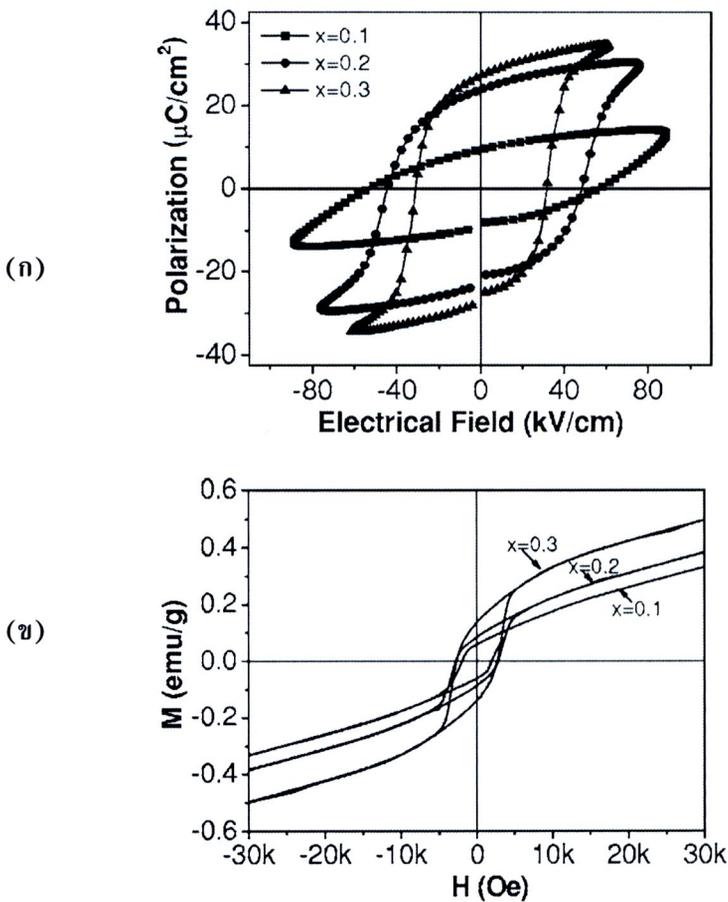
(Yuan et al., 2004)

(ข) แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกอย่างอ่อนของวัสดุ

$\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ภาพแทรกแสดงค่าแมกเนไทเซชันมีค่าสูงขึ้นเมื่อรัศมีไอออน

ใหญ่ขึ้น (Khomchenko et al., 2008)

การผสมด้วยวัสดุเพอโรฟสไกต์ชนิดอื่น ๆ เป็นอีกวิธีที่นิยมใช้ปรับปรุงพฤติกรรมทางไฟฟ้าและแม่เหล็กดังรายงานของ Cheng et al. (2006) ซึ่งได้รายงานการศึกษาวัสดุเซรามิก $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3-0.55\text{PbTiO}_3$ (เมื่อ x คือ 0.1, 0.2, และ 0.3) พบว่า การผสม PbTiO_3 สามารถช่วยพัฒนาสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกของวัสดุได้ดีและมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือของ La มากขึ้นมีค่า P_r เท่ากับ 15, 30, 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่า m_r เท่ากับ 0.32, 0.39, 0.5 emu/g สำหรับ x เท่ากับ 0.1, 0.2 และ 0.3 ตามลำดับ และวงวนฮิสเตอร์รีซิสมีสภาพอ้อมตัวสูงขึ้นดังภาพที่ 2.13 แต่อย่างไรก็ตามสารประกอบเหล่านี้มีส่วนผสมของตะกั่ว (Pb) ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม



ภาพที่ 2.13 (ก) การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกเนโตเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3-0.55\text{PbTiO}_3$
 (ข) แสดงวงวนฮิสเตอร์รีซิสของ BiFeO_3 เจือ Ni^{2+} และ Ti^{4+} ที่อุณหภูมิห้อง (Cheng et al., 2004)

จากรายงานการวิจัยของ Kamba et al. (2007) พบว่า นอกเหนือจากสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติกของวัสดุ BiFeO_3 แล้ว สมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุดังกล่าวนี้ยังแสดงสมบัติการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (High-dielectric property) อีกด้วย โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 10^3 ที่ความถี่ 1 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 123–400 K ซึ่งมีสาเหตุเนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าที่สูง ซึ่งเป็นสมบัติที่ไม่พึงประสงค์สำหรับการประยุกต์ใช้งานเมื่อต้องอาศัยสมบัติทางเฟอร์โรอิก ซึ่ง Kamba et al. (2007) ได้เสนอว่าวัสดุ BiFeO_3 แสดงสมบัติการมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง เกิดจากพฤติกรรมแบบ Maxwell-Wagner ซึ่งเป็นผลจากเกรนและขอบเกรนส่งผลให้วัสดุ BiFeO_3 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง โดยทั่วไปวัสดุที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกจัดเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำ การมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูงในวัสดุประเภทนี้จะส่งผลเสียโดยตรงต่อสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นปัญหาในการนำวัสดุชนิดนี้ไปประยุกต์ใช้งานจริง สำหรับการมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงในวัสดุเซรามิกและฟิล์มบางของ BiFeO_3 นั้น อาจเกิดได้ 2 กรณี คือ (1) สถานะไอออนที่มีความสมดุลของ Fe^{3+} บางตัวในแลตทิซของโครงสร้างผลึก เปลี่ยนสถานะเป็น Fe^{2+} ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าภายนอก คู่ประจุของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} สามารถเปลี่ยนสถานะไป-กลับได้โดยการกระโดด (hopping) ของอิเล็กตรอนระหว่างสองตำแหน่งนี้ ส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุดังกล่าวนี้ลดต่ำลง (2) การมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงของ BiFeO_3 อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างของวัสดุ โดยที่ความเป็นไปได้ทั้งสองกรณีนี้อาจเกิดขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาผนึกสูงและใช้เวลาเผาผนึกนาน ซึ่งมักเกิดขึ้นในวัสดุทั่วไปที่มีธาตุที่สามารถเปลี่ยนสถานะไอออนได้หลายค่าอยู่รวมกันในวัสดุเซรามิก เช่น Fe^{3+} กับ Fe^{2+} (LuFe_2O_4 , YFeO_3) Ti^{3+} กับ Ti^{2+} และ Cu^{2+} กับ Cu^+ ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) เป็นต้น ดังรายงานวิจัยของ Liu et al. (2007) ซึ่งได้ศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เหมือนกับวัสดุ BiFeO_3 และมี Fe เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างด้วย โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 623 K ที่ความถี่ 5 Hz ถึง 1 MHz จากภาพที่ 2.14(ก) พบว่า พฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ เป็นแบบรีแลกซ์ (relaxor) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่ 123 K ถึง 400 K และในช่วงอุณหภูมิสูงที่ 400 K ถึง 600 K พบว่า ในช่วงอุณหภูมิต่ำนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าประมาณ 50 และสูงขึ้นอย่างฉับพลันในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 300 K มีค่าประมาณ 10^4 ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการที่อุณหภูมิต่ำไดโพลถูกตรึงตัวให้อยู่กับที่ ทำให้ไม่สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ได้อย่างเต็มที่ และการตรึงตัวนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงขึ้นอย่างฉับพลันในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 300 K และพบว่าเมื่อความถี่ที่ให้มากขึ้นจาก 5 Hz ถึง 1 MHz ยอดกราฟไดอิเล็กทริกจะลดต่ำลงและเคลื่อนไปยังทิศทางที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งพฤติกรรมการรีแลกซ์ชันคล้ายแบบเดอบาย (Debye-like relaxation) ซึ่งเป็นการรีแลกซ์ชันเนื่องจากไดโพลไฟฟ้าถาวร และปรากฏอย่างเด่นชัดมากจากการทดลองดังภาพที่ 2.14(ข) การตอบสนองต่อความถี่ของ

ไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(f)$ กับ $1000/T$ หรือที่เรียกว่า Arrhenius plot ซึ่งพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากของค่า f กับอุณหภูมิ โดยค่า f มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของไดโพลไฟฟ้าและการเกิดโพลาริเซชันอย่างรวดเร็วและจากความชันของกราฟดังกล่าวนี้สามารถนำมาคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของการเกิดรีแลกเซชัน (Activation energy, E_a) และพบว่ามีความเท่ากับ 0.38 eV ได้ดังสมการที่ 2.1

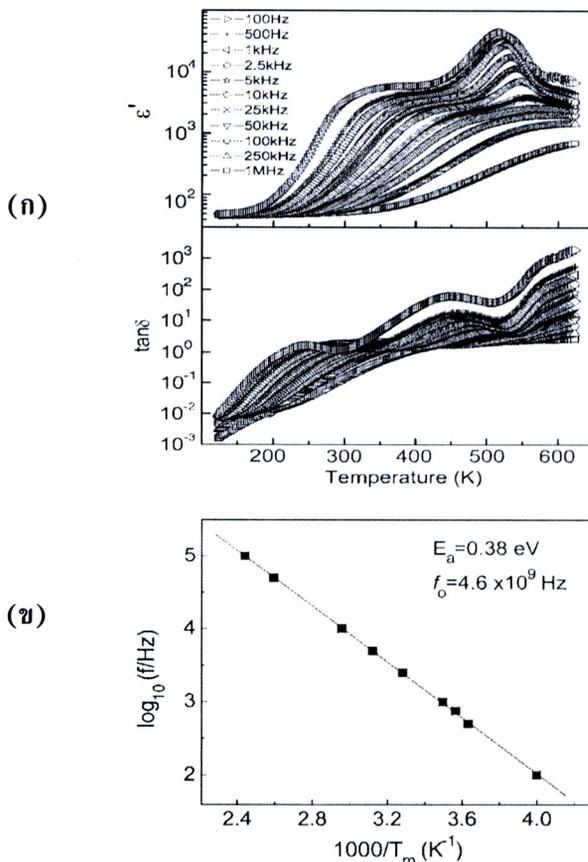
$$f = f_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (2.1)$$

เมื่อ f_0 คือ preexponential term,

E_a คือ พลังงานกระตุ้น

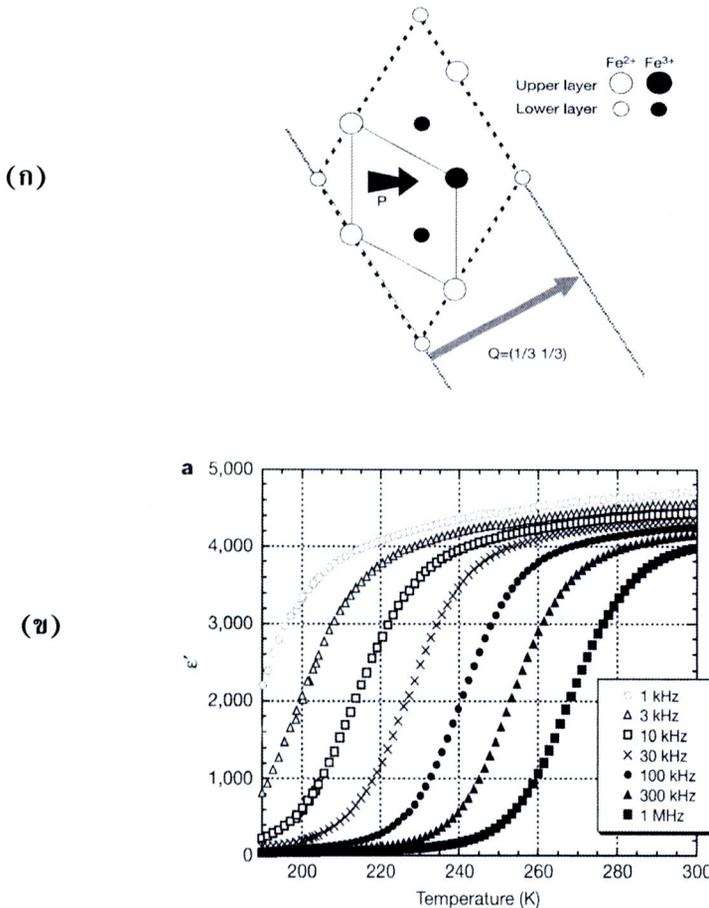
k_B คือ ค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann constant) และ

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)



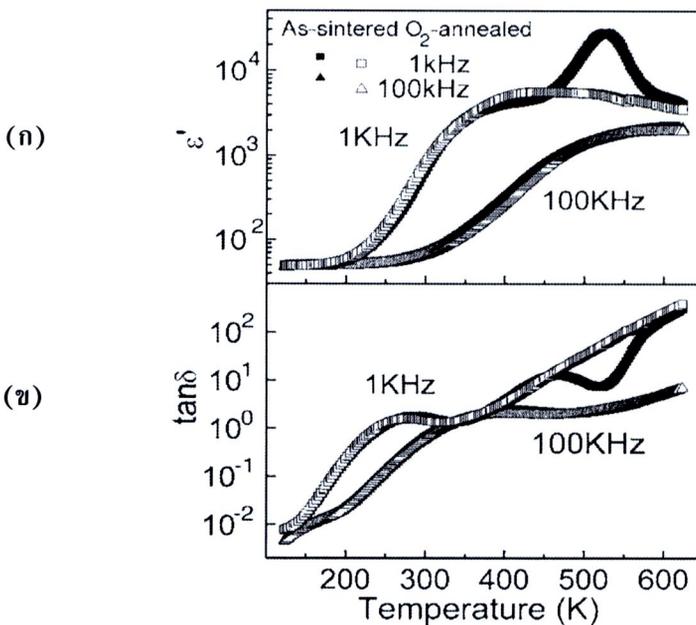
ภาพที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 623 K ที่ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz และ (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(f/\text{Hz})$ กับ $1000/T$ (Liu et al., 2004)

ผลการวิจัยของ Liu et al. (2004) สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Ikeda et al. (2005) ได้ศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก LuFe_2O_4 ในช่วงอุณหภูมิ 190 K ถึง 300 K ที่ความถี่ 1 kHz ถึง 1 MHz ดังภาพที่ 2.15 ซึ่งพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าประมาณ 2200 ที่อุณหภูมิ 210 K ที่ความถี่ 1 kHz และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นอย่างฉับพลันในช่วงอุณหภูมิ 210 K ถึง 220 K โดยมีค่าประมาณ 4000 และค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไปจนถึง 300 K และจุดเริ่มต้นการลดลงอย่างฉับพลันของค่าไดอิเล็กทริกจะขยับไปที่อุณหภูมิสูงมากขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้นถึง 1 MHz ซึ่งเป็นพฤติกรรมการรีแลกเซชันคล้ายแบบเดอบาย (Debye-like relaxation) สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นจากสมการของ Arrhenius ได้ค่าเท่ากับ 0.29 eV พฤติกรรมการรีแลกเซชันดังกล่าวนี้ เกิดจากการกระโดดของประจุพาหะ (carriers hopping process) ระหว่าง Fe^{3+} กับ Fe^{2+} ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าภายนอก



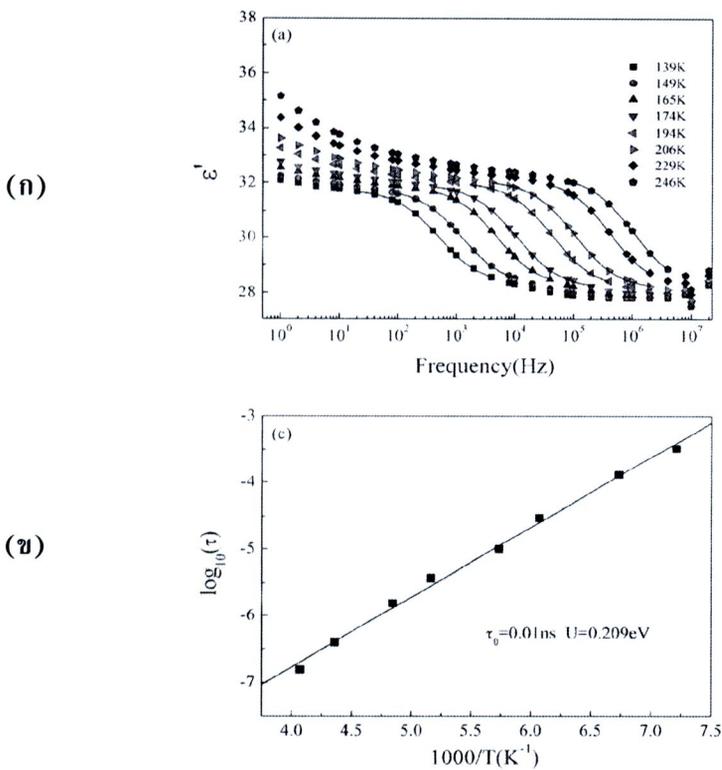
ภาพที่ 2.15 (ก) การโพลาไรเซชันของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ภายในโครงสร้างผลึก
(ข) การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ LuFe_2O_4 ในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 623 K ที่ความถี่ 1 kHz และ 1 MHz (Ikeda et al., 2005)

เพื่อยืนยันว่าพฤติกรรมการรีแลกเซชัน ที่อุณหภูมิต่ำเกิดเนื่องจากสมบัติภายในตัววัสดุเอง (intrinsic properties) Liu et al. (2007) ได้ศึกษาผลของปริมาณออกซิเจนต่อพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ โดยทำการอบวัสดุที่ผ่านการเผาผืนึกในบรรยากาศออกซิเจน สมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุทั้งก่อนและหลังการอบแสดงดังภาพที่ 2.16 พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400K ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก่อนและหลังการอบไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 K ผลการทดลองพบว่า สมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ มีการเปลี่ยนแปลงหลังการอบในบรรยากาศออกซิเจน กล่าวคือ ยอดกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ที่อุณหภูมิประมาณ 525 K ที่ความถี่ 1 kHz) ไม่ปรากฏหลังจากการอบในบรรยากาศออกซิเจน ผลการทดลองดังกล่าวนี้บ่งชี้ได้อย่างชัดเจนว่าปริมาณของออกซิเจนมีผลอย่างมากต่อสมบัติการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง ในทางตรงกันข้าม การรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับปริมาณของออกซิเจนในโครงสร้าง ดังนั้น การรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำน่าจะมีสาเหตุเนื่องจากสมบัติภายในตัววัสดุเอง เช่น การเปลี่ยนสถานะของประจุภายในแลตทิซของโครงสร้างผลึก การไม่ปรากฏยอดกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 kHz มีสาเหตุจากการเลื่อนตำแหน่งของยอดกราฟไปในทิศทางที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น

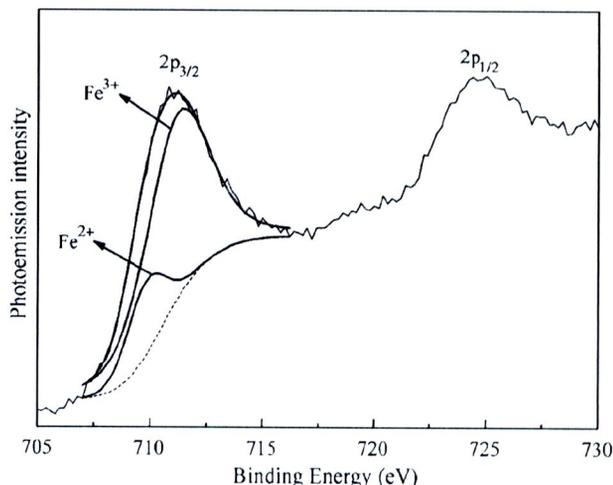


ภาพที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ(ข) ค่า $\tan \delta$ ของ $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 123 K ถึง 623 K ที่ความถี่ 1 kHz และ 1 MHz (Liu et al., 2007)

Ma et al. (2008) ได้ศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของ YFeO_3 ในช่วงอุณหภูมิ 100 K ถึง 600 K ที่ความถี่ 1 kHz ถึง 1 MHz ดังภาพที่ 2.17 พบว่า สมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุชนิดนี้แสดงพฤติกรรมแบบผกผันคล้ายทางไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง โดยพฤติกรรมที่เกิดขึ้นนี้คล้ายกับพฤติกรรมการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ และ LuFe_2O_4 ผลการวิเคราะห์พบสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ พลังงานกระตุ้นที่ใช้สำหรับการเกิดการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกในวัสดุเซรามิก YFeO_3 มีค่าประมาณ 0.209 eV โดยค่าพลังงานนี้มีค่าใกล้เคียงกับวัสดุ $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (0.38 eV) และ LuFe_2O_4 (0.29 eV) และเกิดจากการเปลี่ยนสถานะไอออนของ Fe ในโครงสร้าง แต่ความแตกต่างของสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุทั้งสามชนิดนี้มีค่าที่แตกต่างกัน นั้น Ma et al. (2008) ได้เสนอว่าสาเหตุที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เท่ากัน เนื่องจากอัตราส่วนระหว่าง Fe^{3+} และ Fe^{2+} มีค่าที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 2.17 การเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของ (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุ YFeO_3 ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ที่อุณหภูมิ 139 K ถึง 246 K และ (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log_{10}(\tau)$ กับ $1000/T$ (Ma et al., 2008)



ภาพที่ 2.18 แสดงสเปกตรัมของการเปลี่ยนสถานะประจุในวัสดุเซรามิก YFeO_3 โดยเทคนิค XPS (Ma et al., 2008)

เพื่อเป็นการยืนยันการเปลี่ยนสถานะไอออนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในเนื้อสาร Ma et al. (2008) ได้ศึกษาการเกิดสถานะไอออนของ Fe ในวัสดุเซรามิก YFeO_3 โดยเทคนิค XPS ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 2.18 จากผลการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยใช้เทคนิคทางคณิตศาสตร์ของ Gaussian-Lorentzian บ่งชี้ได้ว่าสถานะไอออนของ Fe มีสองสถานะ คือ $2+$ และ $3+$ (สถานะสมดุล) และพบว่าอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ ในวัสดุเซรามิก YFeO_3 คือ 1:4 แต่จากรายงานของ Ikeda et al. (2005) พบว่าอัตราส่วนดังกล่าวนี้ในวัสดุเซรามิก LuFe_2O_4 คือ 1:1 ดังนั้น ความแตกต่างกันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกระหว่างวัสดุทั้งสองชนิดนี้ (ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก YFeO_3 และ LuFe_2O_4 มีค่าอยู่ในระดับของ 10^2 และ 10^3 ตามลำดับ) อาจเกิดจากความแตกต่างกันของปริมาณ Fe^{2+} ที่เกิดขึ้นในวัสดุตัวอย่าง จากผลการศึกษาสมบัติทางการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกทั้งหมดที่กล่าวมานี้ สามารถสรุปได้ว่า การแลกเปลี่ยนสถานะทางไอออนของ Fe ระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} นอกจากจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางการนำไฟฟ้าแล้ว ยังสามารถเห็นยวนำให้เกิดพฤติกรรมแบบพ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกได้อีกด้วย ดังนั้นกลไกทางไฟฟ้าต่างๆ ที่อาจเกิดในวัสดุเซรามิกสามารถอธิบายได้โดยการศึกษาสมบัติการรีแลกเซชันทางไดอิเล็กทริกของวัสดุนั้นๆ ได้